



Emballages plastiques : intérêts et potentiels des bio-sourcés

De la société Capgemini Engineering (dans le cadre du mécénat de compétence)

- Rédacteurs : Mathieu FUENTES-EXPOSITO, Alan JEAN-MARIE,
- Contributeurs / relecteurs : Elodie MARTIN, Christian JOUBERT, Jean-Paul GOMEZ,

Résumé:

Le secteur de l'emballage représente pratiquement 50 % de la production de matières plastiques essentiellement issues du pétrole. Du fait des procédés utilisés, cette production engendre des émissions de gaz carbonique dans l'atmosphère ayant un impact sur le réchauffement climatique. Les déchets plastiques constituent également un problème majeur : ils se retrouvent dans les océans et impactent les écosystèmes, se détériorent en microparticules susceptibles d'être absorbées par le vivant et, en bout de chaîne alimentaire, peuvent se retrouver dans le corps humain. Les deux enjeux majeurs de l'"emballage plastique" se situent donc à la fois au niveau des ressources, de la production et des produits de sa fin de vie d'usage. Le recyclage des matières plastiques est un des éléments de la solution déjà mis en œuvre. La biomasse¹, nouvelle matière première par définition renouvelable à l'échelle d'une vie humaine, peut devenir une solution de substitution sur ces deux enjeux. La biomasse désigne l'ensemble des matières organiques d'origine végétale, animale, fongique... et s'est déclinée en quatre générations successives. Les progrès technologiques issus de la recherche ont permis la production d'intermédiaires chimiques ("molécules plateformes" ou synthons) pour la synthèse de bio-polymères. Cet article présente les modes de production successifs des principaux polymères bio-sourcés² du domaine de l'emballage puis présente le potentiel industriel des développements et opportunités applicables en France. L'accent est mis sur le caractère de recyclabilité³ et de bio-dégradabilité⁴ de ces polymères bio-sourcés ainsi que sur les avantages et inconvénients de ces derniers.

¹ Inclut l'ensemble des matières d'origine biologique, à l'exclusion des matières fossilisées comme le pétrole ou le charbon. Les végétaux terrestres, les algues, les animaux, les microorganismes, les bio-déchets constituent ou produisent ces biomasses. Elles sont directement ou indirectement issues de la photosynthèse et sont renouvelables.

² Entièrement ou partiellement issu de biomasse (tels que végétaux, animaux, algues...). Il est normalement caractérisé par sa teneur en carbone bio-sourcé ou par sa teneur en biomasse. Un produit peut être un matériau de construction, un produit chimique intermédiaire, un produit prêt à être utilisé au quotidien, etc.

³ Capacité d'un produit, d'un emballage ou d'un composant associé qui peut être prélevé sur le flux des déchets par des processus et des programmes disponibles, et qui peuvent être collectés, traités et remis en usage sous la forme de matières premières ou de produits.

⁴ Décomposition d'un matériau sous l'action de micro-organismes (bactéries, champignons, algues...). Le résultat est la formation d'eau, de CO₂ et/ou de méthane et éventuellement de sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement. Un produit peut se revendiquer « bio-dégradable » dans des conditions spécifiques de compostage s'il respecte des normes en vigueur (notamment la norme NF EN 13432 ou NF T51800) mais ne signifie en aucun cas qu'il l'est dans la nature

Table des matières

| | | |
|-----|---|------------------------------------|
| 1 | Introduction | 4 |
| 2 | Les constituants bio-sourcés des emballages plastiques | 6 |
| 2.1 | Les 4 générations de plastiques bio-sourcés | 6 |
| 2.2 | Le marché des plastiques bio-sourcés | 6 |
| 2.3 | Les plastiques bio-sourcés de génération 1 issus de source agro-alimentaire | 9 |
| - | L'acide poly(lactique) (PLA) | 9 |
| - | Le bio-poly(éthylène) (Bio-PE) | 10 |
| - | Le poly(furanoate d'éthylène) (PEF) | 10 |
| - | Le poly(succinate de butyle) (PBS) | 11 |
| - | Le poly(adipate-co-téréphtalate de butyle) (PBAT) | 11 |
| 2.4 | Les plastiques bio-sourcés de génération 2 issus de déchets cellulosiques | 12 |
| - | Le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) | 13 |
| 2.5 | Les plastiques bio-sourcés de génération 3 issus de micro-algues | 14 |
| - | Les poly(hydroxyalcanoates) (PHA) | 14 |
| 2.6 | Les plastiques bio-sourcés de génération 4 issus de déchets "animaux" | 15 |
| - | La caséine | 15 |
| - | Le lactosérum | 16 |
| - | La chitine | 16 |
| - | Le chitosane | 17 |
| 3 | Potentiel de développement et opportunités d'industrialisation en France | 18 |
| 4 | Filières de valorisation des plastiques bio-sourcés en fin de vie et enjeux environnementaux | 21 |
| 4.1 | Valorisation des plastiques | 21 |
| - | Présentation du recyclage secondaire (mécanique) | Erreur ! Signet non défini. |
| 4.2 | Valorisation des principaux polymères utilisés dans l'emballage | 22 |
| - | Principales valorisations du PLA | 22 |
| - | Principales valorisations du PE | 23 |
| - | Principales valorisations du PET | 23 |
| - | Principales valorisations des PHAs | 24 |
| 4.3 | Bio-dégradation | Erreur ! Signet non défini. |
| - | Le PLA | 26 |
| - | Les PHAs | 27 |
| - | Le chitosane | 27 |
| - | Le PBS | 27 |
| 5 | Bilan et perspectives du bio-sourcé dans le secteur de l'emballage | 27 |
| 5.1 | Concurrence de l'usage des terres et des productions et indépendance en ressources | 27 |
| 5.2 | Impacts économiques et sociaux | 29 |
| 6 | Conclusion | 30 |
| 7 | Tableau récapitulatif | 31 |

8 Références 32

1 Introduction

Représentant aujourd'hui environ la moitié des produits issus de la pétrochimie, soit environ 5 % de la consommation annuelle de produits pétroliers (évaluée dans son ensemble à environ 4700 MT), le « plastique » représente d'une certaine façon un usage « noble » des ressources d'hydrocarbures car son empreinte carbone « de production » est relativement faible pour un matériau qui a révélé des propriétés remarquables.

Les plastiques ont vu leur usage croître d'une façon très importante au cours du XX^{ème} siècle du fait de ses caractéristiques intéressantes (légèreté, facilité de mise en œuvre, résistance à l'eau, faibles couts) qui en font des matériaux très utiles et prisés aussi bien pour la construction, l'automobile, l'électroménager que pour l'emballage.

Les industriels trouvent, dans les plastiques une solution pratique et "satisfaisante" dans l'état des connaissances actuelles. Les consommateurs en sont demandeurs car peu sensibles aux questions et problèmes qui se posent quant aux impacts durables des plastiques sur nos écosystèmes naturels générés essentiellement par leur fin de vie d'usage.

Si des filières sont progressivement mises en place pour le recyclage (ou l'incinération avec l'inconvénient d'une empreinte carbone qui rejoint celle du pétrole consommé pour l'énergie) des déchets « massifs », il n'en n'est pas de même pour le secteur de « l'emballage » qui bien que représentant environ la moitié de l'usage des plastiques n'atteint qu'un taux de **collecte pour recyclage réel** ne dépassant pas 10 %.

En parallèle de cela, la durée de vie d'un emballage est relativement courte et engendre beaucoup de déchets plastiques en plus de ceux provenant des autres secteurs.

La France est un des principaux consommateurs de plastique en Europe. Elle en utilise près de 5 millions de tonnes par an, soit 70 kilogrammes par habitant. Comme ailleurs, les emballages constituent le premier secteur consommateur de plastique (45,5 % de la totalité des plastiques produits, Figure 1). Par conséquent, ils sont responsables de près de 60 % des 3,5 millions de tonnes de déchets plastiques générés chaque année, en France, alors que leur taux de recyclage n'est que de 26 %. L'emballage plastique est le résultat de transformations particulières de matières plastiques dont la nature peut différer selon la spécificité de l'utilisation.

La production de plastiques représente entre 4 et 6 % de la consommation totale du pétrole et du gaz naturel ou entre 1,8 et 2,7 % si l'on raisonne en production d'emballages.^[1] Environ, 400 millions de tonnes de plastiques ont été produites en 2016 dans le monde générant 2 milliards de tonnes équivalent CO₂.^[2] Cet équivalent CO₂ ne tient pas compte de la mise en forme du produit (par injection ou soufflage par exemple) dont l'équivalent CO₂ n'a pas pu être déterminé dans la littérature existante.

Par conséquent, si l'emballage représente 45,5 % de la consommation de plastique en France, il correspond environ à 2,3 millions de tonnes par an soit 11,5 millions de tonnes équivalent CO₂ par an (extrapolation à partir des données mondiales du précédent paragraphe). Après utilisation, le plastique est recyclé ou incinéré. Il a été estimé que le recyclage (émissions des centres de tri et des procédés de régénération des matières) émet 11,6 millions de tonnes équivalent CO₂. L'incinération (émissions de CO₂ « fossiles », consommation d'énergie et de produits de traitement des fumées) émet, quant à elle, 7,51 millions de tonnes équivalent CO₂. Ces données doivent être mises en parallèle avec la proportion de matières recyclées (supérieure) par rapport à celle des matières incinérées, la gestion des déchets, permettant d'éviter l'émission de 40 millions de tonnes équivalent CO₂.^[3]

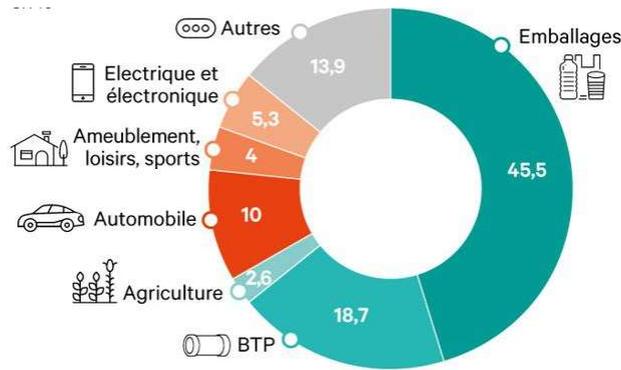


Figure 1 : La consommation de plastique en France répartie par secteur (2017) en %

L'emballage plastique assure plusieurs fonctions comme le conditionnement, le transport et la protection. Plusieurs emballages sont nécessaires pour un seul et même produit. En effet, un emballage « standard » est constitué d'une première couche en contact avec le produit, d'une deuxième, visible du consommateur (image du produit, caractéristiques) et d'une dernière, permettant son transport vers les zones d'approvisionnement. La pluralité de ces emballages contribue à consommer davantage de plastiques pétro-sourcés. En conséquence de l'augmentation des cours du baril de pétrole, du tarissement des ressources et des impacts sur la biosphère, de plus en plus de recherches s'orientent vers la production de biopolymères en prenant en compte leur cycle de vie.

Les biopolymères sont des polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire provenant des organismes vivants. Par conséquent, ces filières de production représentent une opportunité économique intéressante de développement industriel pour le pays.

Les ressources renouvelables végétales font l'objet de nombreux travaux, mais les ressources animales offrent, elles aussi, des possibilités. Le pétrole fossile permet de créer toutes sortes de plastiques, alors que chaque ressource différente, biosourcée, va cibler spécifiquement certains types de plastiques. Nous présenterons au cours de l'article les différents procédés de production des plastiques d'emballage à partir de différents types de biomasse avec leurs caractéristiques de recyclabilité ou biodégradabilité.

Concernant le recyclage et malgré l'amélioration de la collecte et du traitement, les emballages plastiques ne sont pas tous collectés et représentent un taux de fuite d'environ 1 % de déchets émis, soit environ un million de tonnes d'emballages plastiques, au niveau mondial, qui sortiraient du système de collecte et seraient déversés dans la nature chaque année.^[4]

Deux solutions sont à envisager :

- Améliorer les filières de recyclage actuelles depuis la collecte des déchets jusqu'à sa transformation en produits de valorisation, ce qui revient à augmenter la valeur du déchet plastique
- Augmenter la production de nouveaux plastiques conçus dans une approche d'éco-conception⁵

Ce document propose d'évaluer l'utilisation de ressources renouvelables issues de la biomasse pour produire des emballages plastiques dits biosourcés, puis de réaliser un état des lieux sur la faisabilité d'une production biosourcée des principaux plastiques utilisés dans l'emballage. Celle-ci implique d'être encadrée par des normes et des moyens financiers pour la R&D pour passer à l'échelle industrielle. Si ces plastiques biosourcés permettent la diminution des émissions des gaz à effet de serre, il est nécessaire d'accorder une attention particulière à leur gestion de fin de vie. Actuellement, le recyclage mécanique est la méthode principalement utilisée mais d'autres sont en train d'émerger comme le recyclage chimique, permettant de retrouver le composé de départ à partir du polymère, et la biodégradation / compostage. Ce dernier type de valorisation soulève néanmoins des questions sur sa mise en application (conditions strictes à respecter) et sur les sous-produits formés, issus de la dégradation, pouvant présenter des toxicités variables selon le matériau de départ.

⁵ Eco-conception : conception d'un produit tenant compte de la totalité de son cycle de vie

2 Les constituants biosourcés des emballages plastiques

Dans ce chapitre, les différentes générations de bioplastiques seront présentées dans un premier temps. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à leur marché. Ensuite, les paragraphes 2.3 à 2.6 expliciteront les méthodes d'obtention des bioplastiques pour chaque génération. Pour une lecture rapide, ces paragraphes peuvent ne pas être consultés ; cela ne perturbera pas la compréhension de cet article.

2.1 Les 4 générations de plastiques biosourcés

Les bioplastiques se sont développés en 4 générations :

- 1^{ère} génération : Les végétaux sont cultivés dans le but de produire du bioplastique ou du bio-carburant. L'inconvénient majeur de cette génération est la compétition directe entre usages des produits cultivés :
 - o En ressources alimentaires
 - o En bioproduits tels que les bio-carburants ou les bioplastiques
- 2^{ème} génération : Les bioplastiques sont issus des déchets agricoles. Dans cette génération, on exploite la partie ligno-cellulosique des plantes. L'inconvénient dans ce cas est la compétition entre usages de ces déchets. Par exemple, la paille de blé pourrait aussi être utilisée comme fertilisant et la sciure de bois comme combustible.
- 3^{ème} génération : le bioplastique est fabriqué à partir de la matière grasse issue des microalgues. La difficulté majeure réside dans le passage à plus grande échelle de la production. En effet, il peut être difficile de pourvoir le procédé en CO₂ et en lumière.

Actuellement, la 4^{ème} génération de bioplastique connaît un développement récent et prometteur : il s'agit de valoriser des sous-produits d'origine animale pour les transformer en bioplastiques; nous la présentons ici en quelques mots, les générations 1 à 3 ayant déjà fait l'objet de nombreux articles.

Les connaissances actuelles concernant cette génération ouvrent de nombreuses perspectives d'exploitation, vu la grande variété de produits alimentaires d'origine animale :

- Les sous-produits de l'industrie fromagère, comme le lactosérum (petit lait) utilisé pour la fabrication de film plastique.
- Les déchets issus de l'élevage, tel que le lisier de porc utilisé pour la fabrication de polyuréthane, employé notamment pour le textile.
- Les arthropodes peuvent également fournir un précurseur de fabrication de bioplastique : la chitine.

2.2 Le marché des plastiques biosourcés

Avec 2,1 millions de tonnes produites en 2020, les plastiques bio-sourcés représentent environ 0,55 % du marché mondial des polymères^[5] (Figure 2).

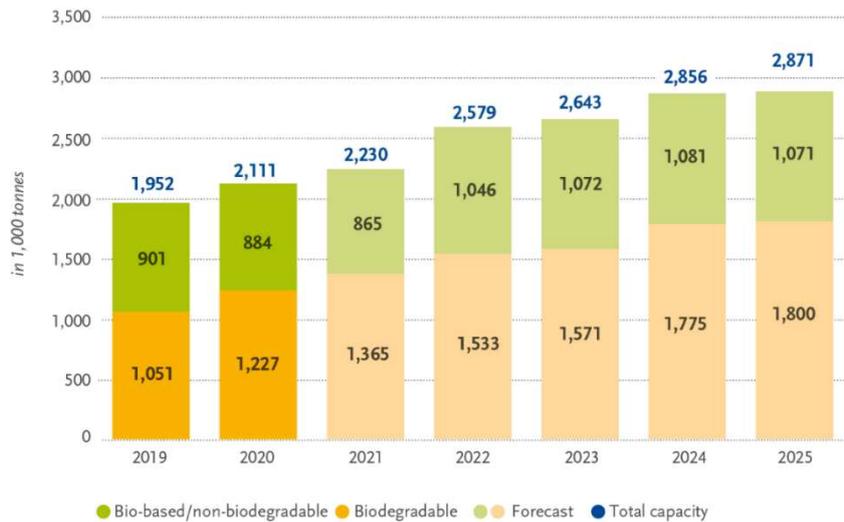


Figure 2 : Evolution de la production mondiale de bio-plastiques (2020)^[6]

La production de biopolymères est partagée en deux catégories :

- Les polymères biosourcés mais non biodégradables comme le poly(éthylène) (PE) et le poly(amide) (PA) par exemple
- Les polymères à la fois biosourcés et biodégradables comme l'acide poly(lactique) (PLA) ou les polymères à base d'amidon (*starch blends*).

Les données pour 2020 et les prédictions pour 2025 sont détaillées sur la Figure 3.^[6]

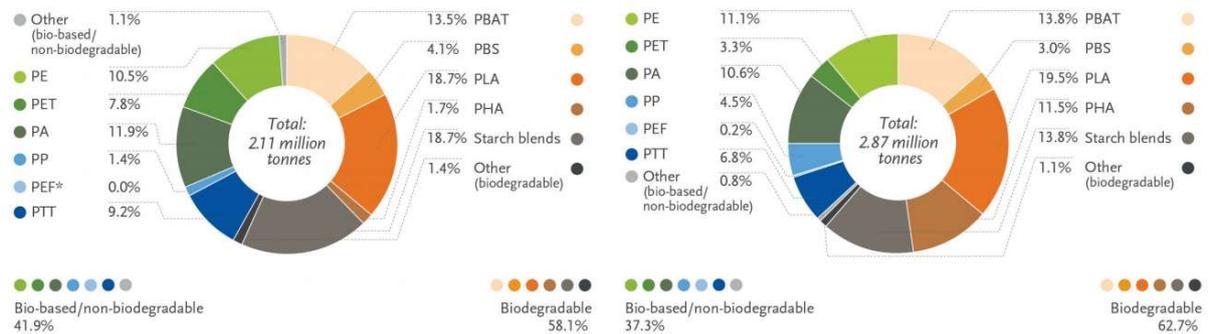


Figure 3 : Production mondiale de bio-plastiques par type de matériau, données pour 2020 versus prédiction pour 2025

Les bioplastiques sont de plus en plus utilisés dans différentes applications, telles que l'emballage, les produits de consommation, l'électronique, l'automobile et le textile (Figure 4).^[6]

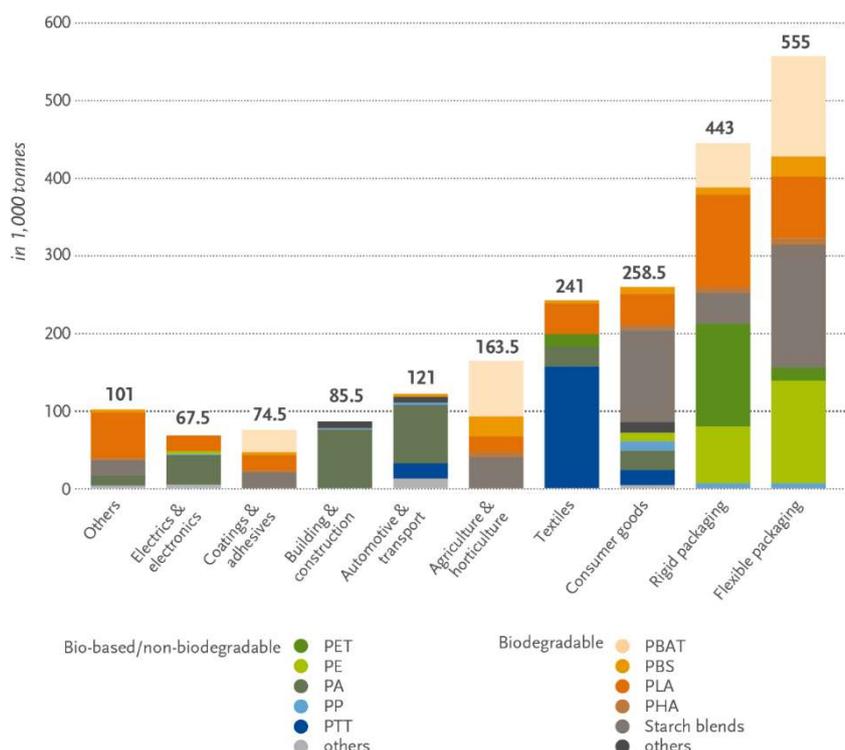


Figure 4 : Production mondiale de bio-plastiques par type de marché (2020)

L'emballage est un domaine vaste et transverse qui recouvre un certain nombre de catégories listées dans la Figure 4, notamment tous les contenants pour le marché de la cosmétique (flacons, pots...), de l'agroalimentaire (briques, bouteilles, barquettes...), les sacs plastiques en général, etc.

De nombreux efforts sont consacrés à la commercialisation de nouveaux biopolymères. Ils sont dotés de nouvelles fonctionnalités ou propriétés utiles aux films et revêtements d'emballage ainsi qu'à certaines applications textiles. L'emploi de polymères biosourcés dans le domaine de l'emballage doit répondre à des exigences, notamment une similarité de propriétés, aspects, filière de transport, etc... pour ne pas bouleverser les procédés établis de mise en œuvre des plastiques pour la préservation des aliments. Dans le Tableau 1,^[7] les biopolymères utilisés dans le domaine de l'emballage sont présentés en fonction de leur biodégradabilité.

Tableau 1 : Répartition des polymères biosourcés utilisés dans le domaine de l'emballage en fonction de leur caractère de biodégradabilité

| Origine / Fin de vie | Issus de la biomasse |
|---|---|
| Biodégradable (au minimum en conditions de compost industriel) | - PHA - PLA - Bio-PBAT - Bio-PBS |
| Non biodégradable | - Bio-PE - Bio-PET - Bio-PEF |

La production mondiale de bioplastiques devrait passer d'environ 2,1 millions de tonnes en 2020 à environ 2,9 millions de tonnes en 2025 (Figure 2). La production des biopolymères, tels que le PLA et les PHA (polyhydroxycarboxylates) continue de croître de façon régulière. Les PHA constituent une importante famille de polymères dont la production devrait augmenter au cours des quatre prochaines années. Ces polyesters (PLA et PHA) :

- sont 100 % biosourcés et biodégradables
- présentent un large spectre de propriétés physiques et mécaniques en fonction de leur composition chimique

Actuellement, ces plastiques biodégradables (PLA, PHA ou autres polymères à base d'amidon) représentent 60 % de la production mondiale de bioplastiques. Leur production devrait passer à 1,8 million en 2025, notamment en raison des taux de croissance importants de PHA et des nouveaux investissements dans la production de PLA aux États-Unis et en Europe. En revanche, la production de PET (poly(téréphtalate d'éthylène)) devrait décroître au profit de celle du PEF (poly(éthylène furanoate)). En effet, le PEF :

- est similaire au PET
- possède de meilleures propriétés d'isolation thermique et de barrière aux agents externes comparé à celle du PET

Ces augmentations de production devraient notamment profiter à l'Europe qui passerait ainsi en 2025 de 26 à 28 % des volumes mondiaux produits.^[6]

En parallèle à cela, le législateur pourrait inciter, grâce à des subventions, au développement des bioplastiques biodégradables. Par exemple, le gouvernement français a fait passer toute une série de lois visant à interdire ou restreindre l'utilisation du plastique à usage unique. Adoptée et mise en application en 2020, la *Loi relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire*^[8] présente de nombreuses mesures visant à réguler l'utilisation de tous les types de plastiques (pétro- et biosourcés) à usage unique d'ici 2040. Pour cela, des objectifs de réduction, de réutilisation, de réemploi et de recyclage fixés par décret auront pour but une interdiction progressive de leur utilisation. De plus, cette loi prévoit un objectif de 100 % de plastique recyclé d'ici le 1er janvier 2025. Ce choix institutionnel de prioriser le recyclage est un indicateur fort et trouve sa justification dans son haut potentiel de valorisation. Les législations actuelles et à venir devront être accompagnées d'un effort de R&D des industriels concevant des bioplastiques, sur le plan de leur biodégradabilité ou de leur recyclabilité, dans une logique de développement durable.^[9]

2.3 Les plastiques biosourcés de génération 1 issus de source agro-alimentaire

L'amidon et les sucres constituent les chaînes carbonées les plus intéressantes pour générer les bioplastiques. Elles peuvent être extraites de la pomme de terre, de la canne à sucre, de la betterave, du maïs, du blé, du riz, etc. Quant aux huiles végétales, elles peuvent provenir par exemple du tournesol, du lin, du soja, voire du palmier ou de l'olivier. A titre d'information, il a été estimé qu'un hectare de céréales permettrait de produire jusqu'à 10 tonnes de bioplastiques et que le marché potentiel s'élèverait à environ 70 000 tonnes de résines bioplastiques.^[10]

- L'acide poly(lactique) (PLA)

L'acide poly(lactique) (PLA) est un polyester aliphatique (chaîne macromoléculaire linéaire ou ramifiée) pouvant être obtenu à partir de plusieurs matières premières comme l'amidon de maïs, la betterave ou la canne à sucre. Les sucres extraits tels que les monosaccharides (e.g. glucose) et disaccharides (e.g. saccharose, lactose) participent ensuite à la fermentation lactique conduisant à la formation d'acide lactique. A partir de ce monomère, le PLA pourra être synthétisé selon deux procédés (polycondensation directe^[11] ou polymérisation par ouverture de cycle^[12]) en fonction de la variété énantiomérique (configuration spatiale des différents atomes d'une molécule) du monomère utilisé.^[13] Il est à noter que la production industrielle de PLA à haut poids moléculaire sera obtenue directement à partir du lactide^[13] représenté dans la Figure 5.

La polymérisation par ouverture de cycle, une des voies de synthèse du PLA, s'effectue à partir du lactide et d'un catalyseur.^[14]

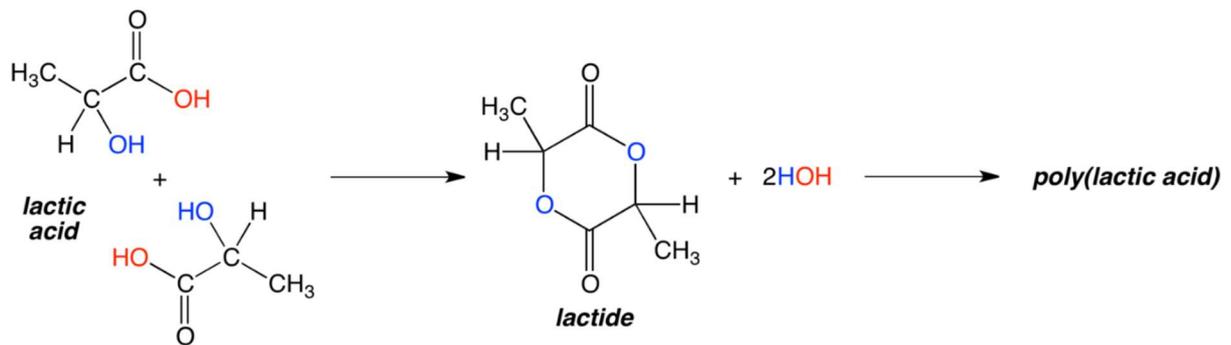


Figure 5 : Réaction de polymérisation par ouverture de cycle pour obtenir le PLA

Le PLA peut être produit suivant différentes configurations spatiales appelés isomères qui peuvent être contrôlés par le procédé de synthèse. De cette manière, il est possible par exemple de modifier la cristallinité du matériau ou sa température de fusion en fonction de l'application visée. Il est ainsi possible d'obtenir des films de PLA transparents et amorphes^[13] (cristallinité faible) pour les emballages.

- Le bio-poly(éthylène) (Bio-PE)

Le bio-poly(éthylène) (bio-PE) est produit industriellement mais représente encore une très faible part (0,2 %) de la production totale de PE. Le monomère est obtenu à partir de ressources renouvelables. La première étape consiste en la fermentation transformant un sucre simple extrait de plantes, le glucose, en éthanol. Il est ensuite transformé en éthylène par déshydratation (substitution d'une molécule d'eau) puis en poly(éthylène) par polymérisation catalytique appelée « catalyse Ziegler-Natta »⁶. Les différentes étapes de l'obtention du PE à partir de la biomasse sont représentées dans la Figure 6.

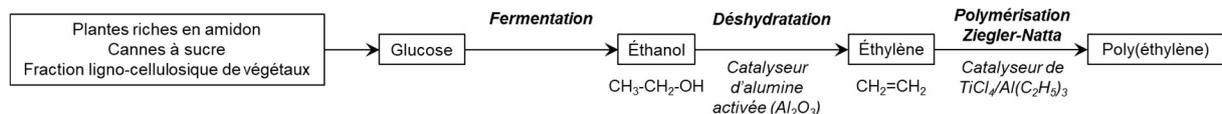


Figure 6 : Schéma d'obtention du poly(éthylène) à partir de glucose issu de la biomasse

- Le poly(furanoate d'éthylène) (PEF)

Le poly(furanoate d'éthylène) (PEF) est un polyester 100 % biosourcé qui est polymérisé à partir d'un diacide (le 2,5-furandicarboxylique - FDCA) et d'un diol (éthylène glycol) (Figure 7). Le FDCA est un monomère dérivé de sucres par fermentation (à partir du maïs ou de blé).^[13] L'éthylène glycol peut quant à lui, être obtenu par fermentation du bio-éthanol.

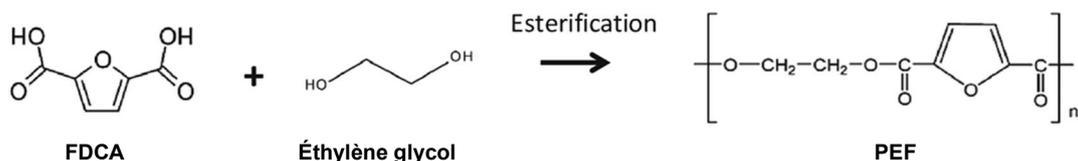


Figure 7 : Schéma d'obtention du PEF

Le PEF a des propriétés de barrière (aux gaz) et de résistance thermique comparables à celles du PET^[13]. Le PEF offre une barrière à la vapeur d'eau deux fois plus élevée que le PET qu'il pourrait, à terme, remplacer dans le secteur des bouteilles plastiques alimentaires.

⁶ Découverte et mise au point par Karl Ziegler et Giulio Natta au début des années 1950 et qui leur ont valu le prix Nobel de chimie en 1963.

- Le poly(succinate de butyle) (PBS)

Le poly(succinate de butyle) (PBS) est un polyester formé par polycondensation d'un diacide (acide succinique, que l'on retrouve dans l'ambre, le lignite ou même l'urine) et d'un polyol (butane-1,4-diol) (Figure 8). Alors que ce polyester a longtemps été produit à l'aide de matières pétrochimiques, la synthèse d'acide bio-succinique par des levures ou des bactéries comme *Anaerobiospirillum succiniciproducens* a été brevetée.^[15] Quant au butane-1,4-diol, il peut être obtenu soit à partir d'acide succinique réduit chimiquement^[16] soit à partir de fermentation de sucres par un organisme génétiquement modifié (*E. coli*).^[17]

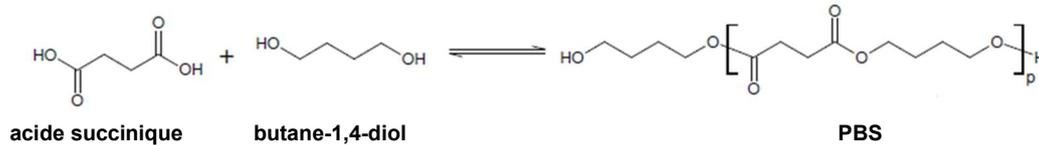


Figure 8 : Schéma d'obtention de PBS

Le PBS a une cristallinité élevée et de bonnes propriétés thermiques, avec des propriétés mécaniques similaires à celles du poly(propylène) (PP), un polymère pétro-sourcé conventionnel, qu'il peut donc substituer^[18] (moyennant étude du surcoût). Ainsi, il pourrait remplacer les polyoléfines (notamment PE ou PP) utilisées dans le domaine de l'emballage ou l'automobile.

- Le poly(adipate-co-téréphtalate de butyle) (PBAT)

Le poly(adipate-co-téréphtalate de butyle) (PBAT) est un co-polyester synthétisé à partir de deux polyesters du même type que le PET (Figure 11). Ces derniers sont tous deux obtenus à partir d'un diacide ou d'un diester (le téréphtalate de diméthyle), produits de manière biosourcée à partir de terpènes (que l'on retrouve notamment dans les conifères), et du même diol que pour le PBS (Figure 9 et Figure 10).^[19]

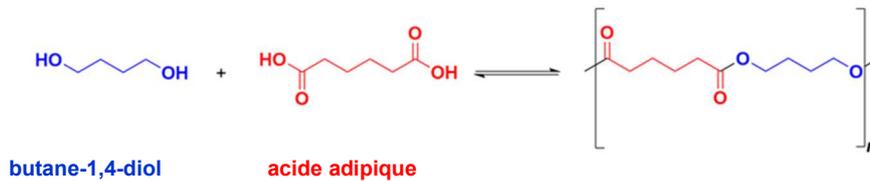


Figure 9 : Schéma d'obtention du premier polyester

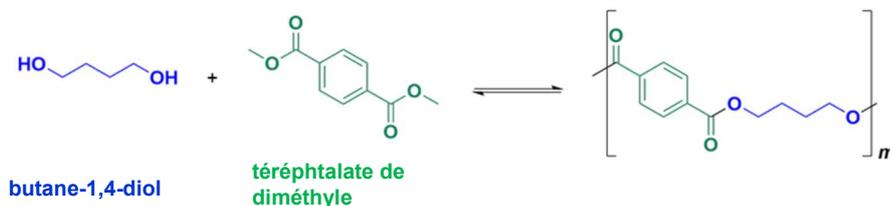


Figure 10 : Schéma d'obtention du second polyester

Ce polymère présente l'avantage d'être entièrement biodégradable.^[16] Le PBAT peut être utilisé pour la fabrication de films plastiques d'emballage alimentaire ou de revêtement résistant à l'eau (papier ou

carton) ou bien pour la fabrication de sacs plastiques compostables⁷. Ainsi, il pourrait remplacer les films en PE.

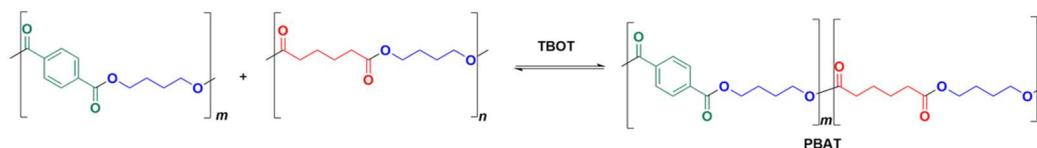


Figure 11 : Schéma d'obtention du PBAT à partir des deux polyesters précédemment formés

Cette génération permet d'obtenir des polymères diversifiés répondant à de nombreux besoins d'emballage. Cette génération tend à diminuer la pression sur la ressource pétrolière pour fabriquer des plastiques grâce à l'utilisation de ressources alimentaires. Le danger de cette génération est donc la concurrence alimentaire. Cette problématique a suscité l'intérêt pour de nouvelles recherches qui ont abouti aux générations présentées ci-après.

2.4 Les plastiques biosourcés de génération 2 issus de déchets cellulosiques

Des fibres naturelles, telles que le coton, le jute, le chanvre et le bois, peuvent également être utilisées pour fabriquer des plastiques biosourcés.

La cellulose est la matière organique la plus abondante, durable, compostable, biodégradable et réutilisable sur Terre. Elle a de nombreuses applications connues (pâte à papier, feuilles à rouler, ...). Ce polysaccharide est l'un des biopolymères les plus utilisés pour les matériaux d'emballage. C'est un polymère entièrement constitué d'unités glucosiques liées entre elles par des ponts osidiques (liaison entre sucres simples). Sa structure est représentée dans la Figure 12.

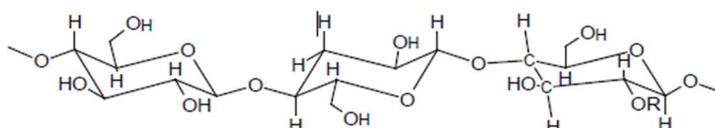


Figure 12 : Structure chimique de la cellulose

Les liaisons hydrogène qui s'établissent entre les chaînes macromoléculaires sont fortes par nature. Elles confèrent donc à la fibre résultante une bonne résistance mécanique à la déformation d'une part et une faible solubilité dans la plupart des solvants. La cellulose est également hygroscopique c'est-à-dire qu'elle a la capacité d'absorber l'eau sans se dissoudre. Cependant, la solubilité est essentielle pour la plastification, la modification de surface ou l'enrobage dans la production des films d'emballage ou des fibres pour le textile.^[20]

Les fibres de nanocellulose peuvent être obtenues par dissolution de cellulose dans un acide ou par broyage mécanique.^[21] Elles offrent une stabilité mécanique et une transparence optique élevées. À partir de fibres d'environ 15 à 20 nm d'épaisseur, des films et des composites peuvent être produits sans utilisation de charges inorganiques.^[13] L'incorporation de nanofibres à une matrice polymère peut aussi améliorer les propriétés de barrière contre l'humidité (l'eau est captée par la cellulose sans affecter sa biodégradabilité).^[22] Ainsi, le papier et le carton, excellents mécaniquement mais perméables aux gaz et à la vapeur d'eau, peuvent être enduits d'une fine couche de plastique synthétique requise pour l'emballage alimentaire. On peut de plus rendre ce composite antimicrobien par modification de surface.^[23]

⁷ Un produit peut être qualifié de « compostable » s'il respecte les normes en vigueur, notamment la norme NF EN 13432 pour le compostage industriel des emballages, dans des installations aux conditions contrôlées (notamment de température), ou la norme technique NF T51800 pour le compostage domestique.

Le PLA et le PEF peuvent également être synthétisés à partir de matières premières de 2^{ème} génération. Celles qui sont les plus fréquemment utilisées sont la tige de maïs, la paille de blé, la bagasse de canne à sucre ou la coque de riz.^[13]

- Le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET)

Les propriétés physiques et mécaniques du poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) en font le polyester le plus utilisé comme fibre textile (65 %) ou d'emballage (35 %). Cette dernière catégorie recouvre les bouteilles (76 %), les contenants (11 %) et les films (13 %).^[24] Le PET est constitué de 70 % d'acide téréphtalique (TA) et de 30 % de monoéthylène glycol (MEG).^[25] Pour obtenir ce polyester, l'estérification du MEG et du TA est réalisée directement à pression modérée (2,7 à 5,5 bar) et à haute température (220 à 260 °C). L'eau est éliminée dans la réaction et elle doit être plus éliminée en continu par distillation.

Pour synthétiser du bio-TA, on utilise la biomasse lignocellulosique issue de résidus forestiers. Les micro-organismes de levure peuvent être employés pour convertir ce type de biomasse en isobutanol (IBA). Ce dernier est ensuite transformé en paraxylène (PX), qui par oxydation produit le TA.^[24]

Il est désormais possible de produire du MEG biosourcé à partir de matières premières renouvelables au lieu d'utiliser des ressources fossiles. La base de ce MEG biosourcé est l'éthanol fabriqué à partir de canne à sucre. En effet, il peut être synthétisé à partir de l'hydrolyse de l'oxyde d'éthylène, obtenu par oxydation du bio-éthylène issu de fermentation de glucose, suivie de déshydratation.^[24]

L'obtention du bio-PET est représentée dans la Figure 13.

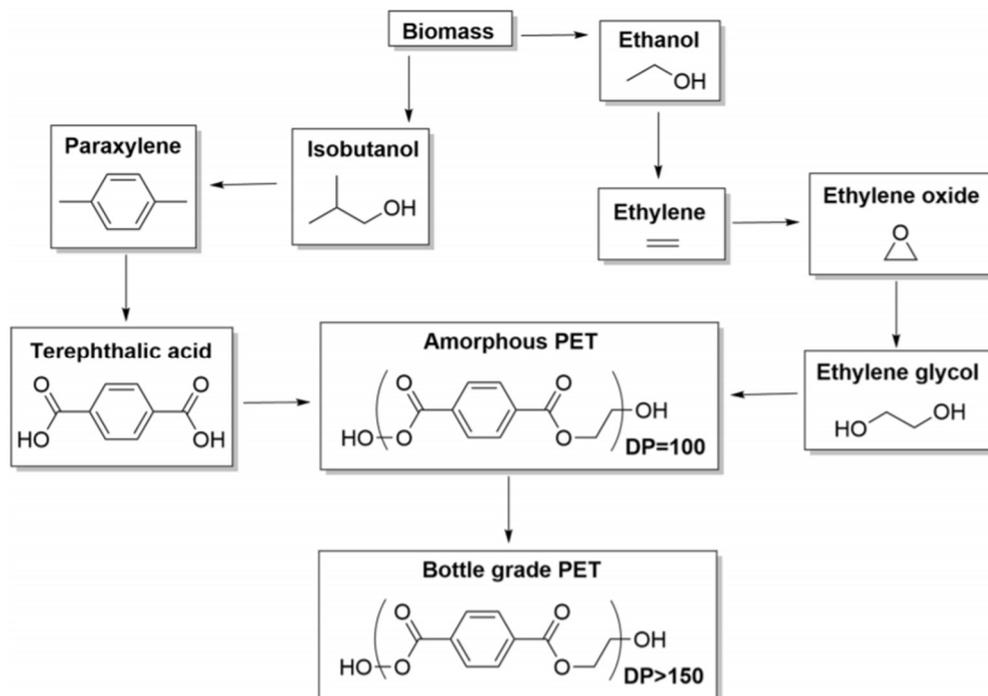


Figure 13 : Obtention du PET à partir de biomasse^[26]

Cette génération n'utilise pas de ressources alimentaires pour la production de plastiques biosourcés. Cependant, elle présente, elle aussi, des inconvénients dans la compétition des usages et dans l'appauvrissement des sols en nutriments. En effet, les déchets lignocellulosiques peuvent être utilisés comme fertilisants, combustibles ou encore dans la production de carburant. Des recherches ont alors été réalisées sur d'autres générations.

2.5 Les plastiques biosourcés de génération 3 issus de microalgues

Pour cette génération, il faut différencier les alcanoloates des monomères oléagineux. En effet, la première famille est produite à partir de micro-organismes présents, notamment, dans les micro-algues. La seconde famille est produite à partir d'huile issue des microalgues. Il est alors, théoriquement possible de synthétiser tous les composés nécessaires à la production de plastiques. Cependant, cela implique une dépense énergétique considérable et constitue un non-sens pour le développement des biosourcés. C'est pourquoi, les poly(hydroxyalcanoates) sont uniquement présentés ci-après.

- Les poly(hydroxyalcanoates) (PHA)

Certains polymères produits naturellement par des micro-organismes sont d'intérêt pour l'industrie chimique. La famille qui suscite le plus d'intérêt actuellement est celle des polyhydroxyalcanoates (PHA). Ces polymères de réserve (*i.e.* qui constituent une réserve de carbone et d'énergie dans le cytoplasme de la bactérie) qui s'accumulent dans les micro-organismes, sont des polyesters linéaires 100 % biodégradables et compostables produits dans la nature, dans des conditions de stress nutritionnel, par fermentation bactérienne de sucres ou de lipides. Ils sont produits par des bactéries stockant du carbone et de l'énergie. Certains types de PHAs sont déjà ainsi produits industriellement : le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) et le poly(hydroxybutyrate-co-valérate) (PHBV). Les propriétés thermiques et mécaniques de ces polyesters peuvent couvrir une large plage de valeurs en fonction de leur composition chimique, du substrat et des conditions de fermentation.^[13] Les progrès du génie moléculaire et génétique ont conduit à la sélection de plusieurs souches bactériennes capables de produire des PHAs en grande quantité, comme *Ralstonia Eutropha* ou *Alcaligenes Latus*.^[13] Les PHAs regroupent plus de 150 monomères différents qui conduisent à des propriétés thermoplastiques (déformation du matériau sans retour à l'état initial) ou élastiques (déformation du matériau avec mémoire de forme limitée). Ces polymères peuvent être représentés de la manière suivante :

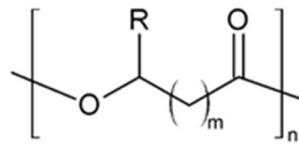


Figure 14 : Représentation du PHA

De nombreux types de PHAs ont été identifiés aujourd'hui mais le premier d'entre eux avait été découvert dès 1926 dans la bactérie *Bacillus megaterium*. Les PHA sont synthétisés et stockés dans le cytoplasme des cellules bactériennes grâce à une enzyme : la PHA synthase. C'est vers les années 1990 que les scientifiques s'intéressent à ces polymères en raison de leur caractère biodégradable. Depuis, plus de 300 souches bactériennes capables de produire des PHAs ont été recensées dans le monde. Une telle variété permet d'optimiser le choix du couple bactérie-substrat carboné afin d'obtenir le meilleur rendement.

Jusqu'à présent, l'application des PHAs est limitée par leur coût relativement élevé (de 2,2 à 5,0 €.kg⁻¹).^[13] Ainsi, les PHAs sont principalement utilisés pour des applications à haute valeur ajoutée telles que les produits pharmaceutiques. La diminution du coût de ce polymère est une préoccupation pour le rendre attractif économiquement. De ce fait, l'ajout de charges naturelles ou inorganiques devrait permettre d'atteindre cet objectif grâce à la diminution du taux de PHA dans le plastique fini. En plus de cela, la production industrielle croissante de PHAs (*e.g.* en Chine) pourrait permettre de participer à la diminution du coût. Ainsi les PHAs pourront être utilisés dans des produits à usage unique (*e.g.* emballage et agriculture) où leur biodégradabilité dans le compost, le sol et l'eau de mer représenteraient un avantage majeur. Les PHAs peuvent être produits avec une masse molaire élevée ou faible selon l'application ciblée. Pour le thermoformage ou le moulage par soufflage, les PHAs de masse molaire élevée sont préférés en raison de leur résistance mécanique supérieure. En comparaison, les PHAs de faible masse molaire se sont avérés préférables pour les applications de moulage par injection. Les PHAs peuvent être produits sous forme d'homopolymères ou de

copolymères. Ces produits à l'échelle industrielle sont principalement composés de PHB et d'un autre PHA en tant que co-monomère.^[13]

Bien que cette génération ne présente pas de concurrence des usages, elle nécessite un aménagement du territoire car la culture de micro-algues, à grande échelle, requiert de grands espaces. De plus, elle est tributaire à l'apport du CO₂ et de la lumière. Une dernière génération de bioplastiques, issue de la valorisation des déchets et sous-produits d'origine "animale" permet d'entrevoir de nombreuses voies d'exploration, vu la grande variété des débouchés de la valorisation des déchets et sous-produits d'origine animale. Elle est présentée ci-après.

2.6 Les plastiques biosourcés de génération 4 issus de déchets "animaux"

Les protéines et les lipides provenant du monde animal, comme la caséine, le lactosérum, les matières grasses ou la gélatine sont aussi utilisés pour fabriquer des plastiques bio-sourcés. Nous nous intéresserons ici à la caséine, au lactosérum, à la chitine et au chitosane. Il est important de préciser que cette 4^{ème} génération n'a pas vocation à remplacer les plastiques pétro-sourcés par leurs équivalents biosourcés mais de proposer un nouveau type de matériau dont les propriétés se rapprochent des plastiques.

- La caséine

Essentiellement issue du lait de vache et des céréales, la caséine permet de fabriquer des bioplastiques entièrement biodégradables. Les entités de recherche indiquées ci-après ont permis d'améliorer ce matériau naturel grâce à de nouveaux procédés. La caséine représente 80 % des protéines du lait et sont structurées en superstructures sphériques volumineuses formant des micelles (particules en suspension) de caséine.^[27] Deux voies permettent d'obtenir la caséine : la voie humide et la voie sèche. La caséine est biodégradable, antiallergique, antistatique, pratiquement incombustible, possède une grande résistance à la chaleur ainsi que des propriétés d'isolation électrique et peut être colorée.

Le chimiste David Schiraldi, de l'université Case Western Reserve de l'Ohio a perfectionné son procédé dans le but d'améliorer les propriétés de biodégradabilité du produit obtenu. Le matériau est alors suffisamment résistant pour des applications commerciales, le tiers du matériau étant biodégradable en 30 jours. Le matériau alvéolaire obtenu dont les qualités rivalisent avec celles du polystyrène expansé issu du pétrole permet la fabrication de barquettes alimentaires qui partent usuellement dans la poubelle.

Le laboratoire de recherche en Ingénierie des Matériaux Polymères de l'université de Saint-Etienne (IMP@UJM) a mis au point un nouveau produit pour fabriquer du bioplastique. Ce produit est constitué de granulés thermoplastiques à base de caséine ou de caséinate ainsi que d'un agent plastifiant, d'au moins un polyester biodégradable si nécessaire, d'eau et d'autres additifs tels que des colorants. Ces granulés obtenus peuvent alors être aisément transformés par les procédés classiques de la plasturgie (*i.e.* l'extrusion cast, l'extrusion-soufflage, l'extrusion-gonflage, le calandrage ou l'injection). A partir de ce produit, les chercheurs ont réussi à produire, sur la base du procédé d'extrusion, un matériau plastique baptisé LACTINOV permettant de faire des emballages.^[28] Le procédé consiste à mélanger à température ambiante (généralement aux alentours de 20 °C), dans une extrudeuse, la formulation précédemment décrite, pour obtenir une pâte après des étapes de mélangeage et de cisaillement. La température est ensuite augmentée jusqu'à 130 °C et les différents constituants sont de nouveau mélangés et malaxés. Les joncs obtenus en sortie de filière sont refroidis dans un bac puis sont extrudés.

Des machines de transformation permettent de compresser et donner une forme d'objet à la matière brute par le biais d'un moule. Des machines d'extrusion-gonflage permettent aussi d'insuffler de l'air dans une bulle de polymère fondu et d'obtenir un film plastique. Mais, à la différence des matières plastiques traditionnelles telles que le polyéthylène ou le polystyrène, le LACTINOV permet de fabriquer un plastique biodégradable, entièrement ou partiellement hydrosoluble voire comestible dans certains cas. Des applications dans l'emballage alimentaire sont donc possibles.

- Le lactosérum

Les protéines du lactosérum se sont avérées efficaces pour des applications d'emballage (revêtement ou film).^[29] Dans les anciens projets européens WHEYLAYER^[30] et THERMOWHEY,^[31] des revêtements barrière à l'oxygène à base de protéine de lactosérum ont été développés. Le lactosérum reste un sous-produit largement disponible et sous-utilisé dans la fabrication de fromage contenant environ 13 % de protéines sur matière sèche. Les revêtements à base de protéines de lactosérum sont formulés en utilisant un isolat de protéines de lactosérum (WPI) ainsi que des plastifiants biosourcés ou des additifs réactifs, tels que l'urée, pour améliorer le processus de thermoformage.^[13] La formulation de lactosérum est déposée comme un enduit, puis séchée, sur un substrat en plastique. Dans cette étape, la protéine est dénaturée pour former un réseau réticulé. Le film obtenu est stratifié et des processus de conversion supplémentaires, tels que le thermoformage, le scellage, etc., peuvent être réalisés pour produire des articles d'emballage. Les films résultants ont d'excellentes propriétés mécaniques, barrières aux gaz et aux UV. Ainsi l'enrobage de lactosérum est-il à la fois biosourcé et biodégradable.^[13]

- La chitine

La chitine est le deuxième biopolymère le plus abondant dans la nature. C'est un polysaccharide, principal polymère (20 – 25 %) de l'exosquelette des arthropodes (crustacés et insectes) et des endosquelettes des céphalopodes (seiches, calmars,...).^[32] Il présente d'excellentes propriétés mécaniques tout en étant biodégradable, hydrophile et perméable à l'oxygène (cosmétique, matériaux composites).

Ces cuticules sont constituées de chitine, protéines et minéraux (essentiellement le carbonate de calcium). Leurs proportions dépendent de l'espèce animale considérée (Tableau 2). Les ressources traditionnellement exploitées pour extraire la chitine, sont composées de 15 à 40 % de chitine, 20 à 40 % de protéines et 20 à 50 % de carbonate de calcium (en poids sec).^[33]

Tableau 2 : Pourcentage de chitine et de carbonate de calcium (CaCO₃) selon la source de matières premières

| Source | Chitine (%) | CaCO ₃ (%) |
|------------------------------|-------------|-----------------------|
| Cuticule de crabe | 15-30 | 40-50 |
| Cuticule de crevette | 30-40 | 20-30 |
| Cuticule de bouquet | 20-30 | 20-25 |
| Plume de calmar | 20-40 | Négligeable |
| Coquille d'huître / palourde | 3-6 | 85-90 |
| Cuticule d'insecte | 5-25 | Négligeable |
| Paroi de cellule fongique | 10-25 | Négligeable |

Un kilogramme de carapaces fraîches fournit environ 40 grammes de chitine sèche. Après traitement chimique, broyage et tamisage pour obtention d'une chitine homogène, la perte est d'environ 40 %. Le rendement final est de 2,5 %, soit 25 grammes de chitine par kilogramme de carapace.^[32]

La chitine peut être produite par voie chimique, fermentaire ou enzymatique. Cette dernière présente de nombreux avantages dont celui de conférer à la chitine une meilleure qualité.

Le laboratoire de science et technologie de la biomasse marine à Nantes (IFREMER - Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer) a identifié des enzymes capables de travailler avec efficacité en milieu acide, permettant ainsi de combiner la dissolution des minéraux et des protéines dans une seule étape, alors qu'il en fallait deux dans le processus chimique. Cette fusion des deux étapes offre l'intérêt de réduire les pertes de matières liées au rinçage entre les deux étapes, mais également de réduire de manière conséquente les effluents chargés en réactifs chimiques ; ces deux aspects diminuent le coût du processus. Ce procédé met en œuvre un acide faible de qualité alimentaire (donc compatible avec un usage alimentaire ou cosmétique) : aujourd'hui le procédé s'opère à des pH de 2 à

4 et l'équipe de l'IFREMER espère pouvoir remonter à pH 5, ce qui faciliterait la neutralisation des effluents.

L'enzyme, la pepsine (protéase dont l'activité protéolytique est optimale à pH acide), est alors introduite dans le milieu réactionnel. Cette phase correspond au démarrage de l'hydrolyse enzymatique. La protéolyse acide est un mécanisme de lyse des liaisons peptiques. Par conséquent, elle induit une modification de la conformation des protéines et une réduction de leur taille en peptides et acides aminés.^[33]

- Le chitosane

Le chitosane (appelé également chitosan) est un dérivé de la chitine. Il est soluble en milieu acide contrairement à la chitine.^[34]

Il est obtenu par conversion chimique (désacétylation ou retrait du groupement acétyle) de la chitine et n'en diffère que par la présence de groupes aminés (-NH₂) (Figure 15).

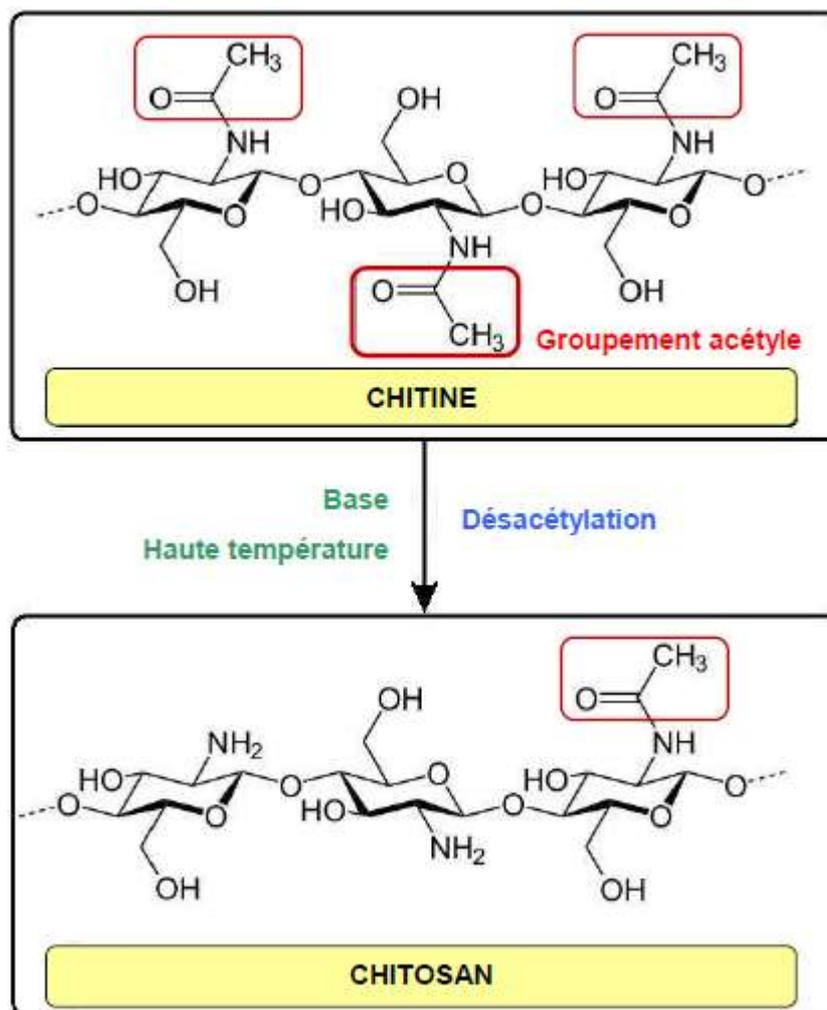


Figure 15 : Représentation de la structure de la chitine et du chitosan^[34]

Parmi les diverses méthodes de désacétylation utilisées, la plus courante met en jeu l'hydroxyde de sodium. Le degré de désacétylation dépend de la concentration de l'agent alcalin, de la température et du temps de réaction. De nombreuses méthodes sont proposées dans la littérature pour obtenir du chitosane avec des degrés de désacétylation élevés (90 – 96 %). La présence des groupements acétyle dans le chitosane entraîne des impacts sur de nombreuses propriétés du polymère comme la solubilité, l'absorption d'eau et la bio-dégradation du chitosane.^[33]

Les films de chitine et de chitosane s'obtiennent par leur dissolution dans une solution acide. La teneur en humidité du polysaccharide doit être faible pour synthétiser correctement le film.^[33]

Du point de vue de leurs caractéristiques mécaniques, les films de chitine ne peuvent pas subir d'élongation. Ceux à base de chitosane peuvent être étirés deux fois seulement. Ces propriétés mécaniques peuvent être améliorées par modification du chitosane (par ramification) ou par des ajustements de formulation.

Les films alimentaires à base de dérivés de chitine sont à la fois une barrière physique et biologique contre les flores d'altération et les contaminations extérieures. Il est possible de réaliser des films alimentaires comestibles grâce au chitosane.^[33] Ces films alimentaires sont également antioxydants.^[35] Plusieurs études ont montré que l'incorporation du chitosane dans les aliments permet d'éviter l'oxydation lipidique et la dégradation microbienne des viandes et des poissons et permet également de modifier la texture des saucisses et des hamburgers.^[33,36] Le chitosane permet de prolonger la durée de vie des œufs, des fruits et légumes, des fromages ou encore des céréales et dérivés.^[36]

Un autre domaine d'application du chitosane est l'emballage alimentaire ; la technique privilégiée pour lier le chitosane à un support papier est le couchage (support enduit d'une à base de chitosane). Des travaux de recherche ont démontré que, lors du couchage, le chitosane ne forme pas une couche ou un film à la surface du papier mais enduit chaque fibre. Il augmente de 50 à 60 % les propriétés barrières à l'humidité du papier, mais de façon insuffisante pour permettre une utilisation en emballage alimentaire. Par ailleurs, le caractère très hydrophile du chitosane induit une augmentation de celui du papier. Ce dernier obtient de bonnes propriétés barrières aux graisses ainsi qu'à l'oxygène. Enfin, les propriétés optiques du papier sont modifiées et la brillance en particulier est améliorée.^[32]

Le chitosane peut donc être à la fois un matériau d'emballage ou un renfort voire un additif à d'autres emballages pour leurs conférer de nouvelles propriétés.

Aux États-Unis, le chitosane est employé comme ingrédient dans certaines applications alimentaires et comme film comestible pour protéger les aliments. En Europe, la réglementation sur l'utilisation de ce biopolymère dans le domaine alimentaire est restrictive : ainsi est-il autorisé uniquement comme complément alimentaire dans des formulations diététiques.^[32]

Cette 4^{ème} génération présente néanmoins quelques inconvénients. En effet, il existe une compétition avec d'autres applications (citons par exemple la chitine qui présente des applications multiples en biotechnologie, biomédical, cosmétique, agriculture...). De même pour le petit lait, dont les protéines représentent une biomolécule d'intérêt pour la fabrication de film plastique, mais qui sont d'ores et déjà utilisés pour la fabrication des compléments alimentaires et comme additifs. Le lisier de porc connaît le même problème, avec des applications comme engrais, en cosmétique, ou colle.

3 Potentiel de développement et opportunités d'industrialisation en France

Les bioplastiques présentent un réel enjeu économique pour le développement de l'industrie éco-responsable française. Le marché associé est un facteur de création de nouveaux emplois et permet d'envisager un avantage environnemental avec la transition du pétrole vers la biomasse et la gestion du cycle de vie des plastiques biosourcés.

Le marché des bioplastiques ne cesse de croître et TotalEnergies estime que son rythme de croissance devrait atteindre les 10 à 15 % par an d'ici 2025. TotalEnergies s'est également engagé dans la transition des plastiques. Il mise sur le PLA, un plastique 100 % biosourcé et biodégradable (en compost industriel) fabriqué à partir de matières premières renouvelables (sucre ou amidon). Avec leur usine

thaïlandaise d'une capacité de 75 000 tonnes par an, la production mondiale de bioplastiques à base de PLA augmentera de près de 50 % pour atteindre 240 000 tonnes par an destinés au marché mondial (30 % de la demande mondiale en PLA). TotalEnergies prévoit également de construire une seconde usine, d'une capacité de 100 000 tonnes, à Grandpuits (Seine-et-Marne) en 2024. Il devrait ainsi se hisser à la première place des producteurs mondiaux de PLA.^[37]

Par ailleurs, les sacs plastiques ont vu leur nombre diminuer drastiquement grâce à des projets de loi relatifs à la transition énergétique interdisant leur distribution.^[10,38] Les emballages plastiques non biodégradables pour l'envoi de la presse et de la publicité sont également interdits. Ces lois autorisent uniquement « les sacs compostables en compostage domestique et constitués, pour tout ou partie, de matières biosourcées ». A titre d'exemple, le décret d'application de la Loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte^[39] concernant les sacs plastiques à usage unique définit la « matière biosourcée » comme « toute matière d'origine biologique à l'exclusion des matières intégrées dans des formations géologiques ou fossilisées ». Quant à la « teneur biosourcée », c'est le « pourcentage exprimé en fraction totale, du carbone d'origine biosourcée contenue dans le sac et déterminé selon la méthode de calcul spécifiée par la norme internationale en vigueur relative à la détermination de la teneur en carbone biosourcé des plastiques » (normes ISO 16620-2 et CEN/TS 16640).^[4] La loi fixe la teneur biosourcée minimale des sacs plastiques à usage unique (30 % à partir du 1er janvier 2017, 40 % à partir du 1er janvier 2018, 50 % à partir du 1er janvier 2020 et 60 % à partir du 1er janvier 2025). Elle vise à concevoir des bioplastiques 100 % biosourcés et biodégradables.^[4] De plus, les textes de lois ont été complétés par l'obligation de mettre en place un tri à la source des déchets d'ustensiles de cuisine jetables en plastiques pour les producteurs. Afin de répondre à ces exigences, la filière française des bioplastiques pourrait connaître un essor considérable dans les années à venir. En effet, pour la mise en place de collecte de déchets organiques dans des sacs biodégradables, les bioplastiques devront être compostables. La filière de recyclage doit aussi accompagner la transition, en particulier la collecte et le compostage industriel. Ce dernier permettra ainsi de valoriser ces déchets organiques en fertilisants qui pourront être vendus aux agriculteurs français. Des normes ont été fixées pour encadrer ces dispositifs. Les sacs doivent répondre à la norme de biodégradabilité européenne EN13432:2000 et portent le label « OK compost ». Cette norme atteste d'une biodégradabilité de 90 % en 6 mois au maximum. Le compostage industriel permet de faire disparaître les sacs bioplastiques en 90 jours, évitant donc de les vider.

Par ailleurs, d'autres solutions ont été proposées dans la gestion en fin de vie des déchets. CARBIOS est une société française spécialisée dans le recyclage enzymatique de plastiques et textiles (notamment le PET) (*vide infra*).^[40,41] Elle a pour objectif de construire une unité de production de 40 000 tonnes de PET recyclé d'ici fin d'année 2022. Elle devrait être opérationnelle en fin d'année 2024. La stratégie de la société se base sur la concession de licences d'exploitation de ses technologies, son savoir-faire et la vente d'enzymes à ses licenciés qui auront leurs propres unités de production de PET recyclé. Pour la pérennité de ses activités, CARBIOS a donc créé des partenariats pour asseoir sa position de leader sur ce marché avec Equipolymers (leader européen de la production de PET), TBI (Toulouse Biotechnology Institute), l'INSA de Toulouse (ingénierie enzymatique sur le recyclage et la biosynthèse des plastiques), Novozymes (leader mondial de la production d'enzymes) et Michelin (unité de démonstration industrielle de recyclage enzymatique du PET). CARBIOS a également fait l'acquisition de Carbiolice, société spécialisée dans la biodégradation enzymatique des PLA dont les procédés sont basés sur des brevets CARBIOS .

D'autres entreprises se développent en France, comme la start-up française Eranova fondée en 2016,^[42] qui a effectué des recherches sur la mise au point d'un procédé permettant de transformer les algues marines en biopolymères pouvant être utilisées dans le domaine de l'emballage. Cette start-up a été lauréate, en 2017 du programme d'investissement d'avenir de l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et a bénéficié de plus d'un million d'euros d'aides. Fort de son potentiel, Symphony Environnemental a apporté près de 5 millions d'euros à son programme de financement préindustriel en acquérant 8 % du capital de la start-up en 2018.

Vegeplast fait également partie des entreprises françaises reconnue dans le domaine de l'emballage à base de bioplastiques.^[43] Cette entreprise a été créée en 2003 et en 2010, elle a réalisé une capsule biodégradable compatible avec la marque Nespresso®. 30 millions de ces capsules étaient produites

mensuellement. Fort de cette expérience, Vegeplast a également mis au point une matière première brevetée nommée Vegemat et est à l'origine d'une barquette à base de PLA. Ce matériau est entièrement biosourcé. Ce produit est distribué dans le monde entier.

Les efforts d'innovations motivés par les incitations/réglementations gouvernementales et de nouvelles opportunités économiques ne suffisent pas à rendre la filière des bioplastiques pérenne. Elle ne deviendra viable qu'en fonction de l'adhésion des consommateurs., et également de sa capacité à maîtriser les coûts de production. Une étude a montré que les professionnels de l'environnement et les transformateurs de plastique sont conscients des avantages des plastiques biosourcés (transition de l'utilisation du pétrole vers la biomasse) mais aussi des problématiques mises en jeu (emploi des terres agricoles et contamination éventuelles des flux de recyclage du plastique).^[44]

Les professionnels de l'environnement et les transformateurs de plastique partagent l'idée que l'utilisation de déchets agricoles (2^{ème} génération) conduira à des systèmes en boucle fermée (production de plastiques et gestion des déchets). La transition vers une bioéconomie nécessite une participation de tous les acteurs (du producteur de matières premières aux consommateurs en passant par les transformateurs) pour soutenir le développement du secteur des plastiques biosourcés. En effet, le développement de cette filière est indissociable d'une faisabilité technologique, d'une rentabilité économique et d'une acceptabilité sociale. Pour ce faire, la standardisation des produits biosourcés et des étiquetages devront être appliqués par les producteurs. L'analyse de cycle de vie d'un produit réalisée par un organisme neutre serait alors indispensable pour informer le consommateur sur les impacts environnementaux. Enfin, la gestion de fin de vie des bioplastiques devra être incontournable pour cette nouvelle filière.

D'après un rapport de la Commission Européenne,^[45] le biosourcé (dans son ensemble) représente environ 57 milliards d'euros de chiffre d'affaires annuel et 300 000 emplois. Les produits biosourcés peuvent rendre l'économie plus durable et réduire la dépendance aux combustibles fossiles. Pour cette raison, l'Union Européenne a déclaré que le secteur des produits biosourcés était un domaine prioritaire à fort potentiel de croissance future, de réindustrialisation et de réponse aux défis sociétaux. En effet, la stratégie et le plan d'action de la Commission en matière de bioéconomie visent à faire évoluer l'économie européenne vers une utilisation plus importante et plus durable des ressources renouvelables. De plus, cette stratégie se concentre sur le développement des marchés et de la compétitivité dans les secteurs de la bioéconomie (comme le secteur des produits biosourcés) en augmentant durablement la production primaire et la conversion des flux de déchets en produits à valeur ajoutée. La Commission soutient la transition vers une économie neutre en carbone et économe en ressources pour parvenir à une croissance durable. Cette transition sera soutenue financièrement par le financement des Fonds structurels et d'investissement européens (ESI), 650 millions d'euros d'Horizon 2020 (le programme de financement de l'UE pour la recherche et l'innovation), 5,5 milliards d'euros des fonds structurels pour la gestion des déchets et des investissements dans l'économie circulaire au niveau national. Le groupe d'experts de la Commission a proposé des actions de politique industrielle propices à l'adoption par le marché des produits et procédés biosourcés (normalisation, marchés publics, sensibilisation, étiquetage, etc.) ainsi qu'une cartographie des produits biosourcés et des échanges de bonnes pratiques aux niveaux régional, national, international et européen visant à accroître la compétitivité de l'industrie européenne.

En plus des actions Européennes, la France favorise également le développement des emballages biosourcés compostables dans le plan de relance. Les communes vont pouvoir s'équiper pour assurer leurs obligations en matière de biodéchets, prévues pour 2023 avec une enveloppe de 100 millions d'euros prévue à cet effet. Ces financements permettront l'équipement pour la collecte et la valorisation des biodéchets, par compostage ou méthanisation. Une stratégie du 4^{ème} programme d'investissements d'avenir (PIA4) dédiée aux « produits biosourcés, aux biotechnologies et aux carburants durables » est en cours d'élaboration et permettra d'investir dans la recherche pour des solutions alternatives aux plastiques à usage unique.^[46]

4 Filières de valorisation des plastiques biosourcés en fin de vie et enjeux environnementaux

En Europe, le taux de recyclage des emballages plastiques a atteint 40,8 % en 2016 selon le rapport annuel de Plastics Europe. A cette date, la France est au 29^{ème} rang sur 30 pays, avec un taux de recyclage de 26 %. La République tchèque (51,2 %) et l'Allemagne (50,1 %) sont les mieux classées.^[4] En France, seuls les bouteilles et les flacons en plastique (PET et PE-HD) étaient jusqu'ici recyclables. En 2016, le taux de recyclage français était de 26 % pour l'ensemble des emballages plastiques, atteignant 55 % pour les bouteilles, mais seulement 1 % pour les pots et barquettes ou pour les films, selon les chiffres du Comité Technique pour le Recyclage des Emballages Plastiques (COTREP).^[4] L'organisme de collecte Citeo a prévu de généraliser progressivement d'ici 2022 le tri à l'ensemble des emballages plastiques, dont les pots, barquettes et films plastiques. Fin 2016, un quart des Français étaient en mesure de trier l'ensemble des plastiques (grâce au projet d'extension des consignes de tri et à la généralisation de la mise en place de bacs de tri dédiés), soit plus de 15 millions de personnes contre 3,7 millions en 2014, selon le COTREP. Même si le recyclage est à privilégier par rapport à la biodégradation, une autre valorisation en fin de vie des bioplastiques peut être obtenue avec le compostage domestique ou industriel.^[4] A défaut, les déchets plastiques peuvent être véhiculés par les égouts, les rivières et les fleuves et se retrouver dans les océans. Ils vont alors peu à peu se dégrader en se fragmentant en microparticules, alors ingérées par les animaux marins.^[47]

4.1 Valorisation des plastiques

Dans le but d'éviter une mauvaise gestion des déchets (décharges non contrôlées), la valorisation des plastiques est indispensable. Cette valorisation est déclinée en quatre classes : les recyclages primaire, secondaire, tertiaire et la valorisation énergétique.

- Le recyclage primaire consiste à prendre des plastiques jetés non contaminés et à les transformer directement en ce même produit, idéalement sans perte de propriétés.^[48]
- Le recyclage secondaire fait référence au recyclage mécanique, dans lequel l'identité chimique du polymère reste inchangée. En revanche, son domaine d'application est différent de son utilisation d'origine, car un polymère retraité peut se dégrader. Cette dégradation a un impact sur les propriétés mécaniques du produit recyclé.^[49]
- Le recyclage tertiaire utilise des procédés chimiques pour décomposer le polymère en produits à valeur ajoutée (sous-produits du polymère initial). Les procédés comprennent l'hydrolyse^[48] et la pyrolyse^[50] et de nouveaux procédés enzymatiques des déchets plastiques. Le produit obtenu est ensuite utilisé comme matière première pour la production de carburants ou de nouveaux polymères.
- L'incinération du polymère. Dans ce processus, le polymère est incinéré et une certaine quantité d'énergie est récupérée sous forme de chaleur. Il s'agit généralement d'un processus de « dernier recours » lorsqu'aucune application à valeur ajoutée n'est réalisable. L'incinération de nombreux plastiques libère des gaz dangereux et laisse des résidus toxiques, ce qui entraîne des coûts supplémentaires de "dépollution" et de collecte des déchets dangereux, avec des conséquences écologiques.^[48]

En 2016, près des deux tiers des déchets plastiques produits ont intégré un système de collecte et de traitement, le reste ayant fini en décharge libre (déversement à ciel ouvert, décharge non contrôlée et déchets non collectés).^[51] En 2020, un rapport de PlasticsEurope estime que 42,6 % des déchets plastiques **collectés** ont été incinérés quand seulement 32,5 % ont pu être recyclés et le restant, enfouis directement.^[52] Il est important de préciser que le recyclage mécanique représente pratiquement la

seule voie de recyclage actuellement industrialisé avec un taux de 99 %. Le tri des déchets est présenté ci-dessous

Les déchets plastiques sont récoltés par les professionnels ou les particuliers. Ils sont ensuite transportés jusqu'à un centre de tri pour être séparés puis broyés. Le tri des déchets plastiques est réalisé en plusieurs étapes présentées ci-après. Tous les centres de tri ne font pas forcément appel à chacune de ces étapes.

Tout d'abord, un tri grossier est réalisé. Les déchets plastiques sont déposés sur un tapis roulant sur lequel les employés trient manuellement les erreurs grossières de tri (*i.e.* déchets non plastiques). Un tri colorimétrique est ensuite effectué grâce un système de caméras couplées à un prisme qui effectue des analyses des couleurs primaires (rouge, vert et bleu). Les plastiques peuvent ensuite être triés selon leur couleur. En effet, le recyclage mécanique ne permet pas de séparer les plastiques par colorants et cette étape est donc nécessaire pour obtenir une homogénéité du produit final. Par la suite, un tri densimétrique est effectué. Ce tri se fait par voie sèche sur une plaque vibrante et inclinée à l'aide de ventilateurs. La fraction légère est aspirée alors que la fraction lourde reste sur la plaque. Elle permet un tri des fractions lourdes qui peuvent abîmer les couteaux du broyeur ou les laveurs.

Après cela, les plastiques sont broyés avec une granulométrie comprise entre 0,1 et 50 mm puis ils subissent un nouveau cycle de lavage pour éliminer le plus d'impuretés possible (poussière, étiquettes, mousses).^[53] Il s'en suit un tri en fonction des types de plastique. Les tris présentés ci-après peuvent être combinés pour une meilleure efficacité.

Dans un premier temps, le tri par flottaison consiste à placer les granulés de plastiques dans une cuve d'eau. Les plastiques plus denses coulent alors que les plastiques moins denses flottent et sont ainsi séparés (*e.g.* PET ($\rho = 1,36 \text{ g.cm}^{-3}$) vs PP ($\rho = 0,91 \text{ g.cm}^{-3}$)). A la place (ou en plus) du tri par flottaison, le tri par hydrocyclone est un dispositif qui permet de séparer les particules plus lourdes que l'eau à l'aide de la force centrifuge provoquée par une pompe.^[53] Les granulés plus légers que l'eau sont récupérés par le haut de la machine tandis que ceux plus lourds sont récupérés avec l'eau résiduelle. Le choix des dimensions des tubes de sortie permet de régler le degré de séparation. C'est une solution alternative avec un meilleur rendement que le tri par flottaison. Enfin, le tri optique est un procédé fonctionnant sur le principe de la spectrométrie infrarouge. Il permet de déterminer la famille de polymère (polyoléfine, polystyrénique, polyacrylate) en comparant le spectre obtenu à une référence dans une base de données. Une fois la matière identifiée, les déchets sont soufflés avec de l'air comprimé pour les séparer. Il faut désormais entre dix et quatorze machines de tri optique, pour des centres traitants entre 40 000 à 50 000 tonnes par an. Cependant, ce procédé n'est pas efficace à 100 % car les déchets lourds peuvent ne pas être correctement soufflés et des erreurs d'analyse automatique peuvent se produire.^[54]

4.2 Valorisation des principaux polymères utilisés dans l'emballage

A ce stade, il est important de préciser que la manière de valoriser les matières plastiques est exactement la même pour un plastique pétro- ou biosourcé car le polymère résultant est le même.

- Principales valorisations du PLA

Recyclé mécaniquement (recyclage secondaire), le PLA voit ses propriétés mécaniques dégradées drastiquement.^[55] L'adjonction de « chain extender » lors du **recyclage mécanique** permet de réduire l'impact sur les propriétés^[56] et de « retrouver » les performances initiales du PLA. Lorsque la perte de propriétés mécaniques devient trop importante pour continuer le recyclage mécanique, il apparaît nécessaire d'employer des méthodes de dépolymérisation partielle ou complète pour un recyclage plus performant comme l'hydrolyse ou l'alcoolyse.

L'**hydrolyse** (recyclage tertiaire) du PLA est conduite à des températures relativement basses (2 h à 160 - 180 °C) avec un taux de conversion en acide lactique de l'ordre de 95 %.^[57] Un des avantages de ce procédé est qu'il est auto-catalysé par les groupes carboxyliques générés par la scission de la chaîne macromoléculaire. Ce procédé est néanmoins dépendant de nombreux paramètres comme la quantité

d'eau absorbée, le coefficient de diffusion des fragments de chaîne, etc... L'hydrolyse apparaît néanmoins comme un procédé intéressant pour son coût réduit de purification par rapport aux procédés de fermentation.^[58] Le PLA peut également être dépolymérisé par alcoololyse afin de générer des produits à forte valeur ajoutée.^[59] Par transestérification, il est possible de produire des esters de lactate en conditions opératoires relativement douces (210 – 280 °C). Les alkyles de lactates représentent des solvants moins volatiles et plus propres pour l'environnement que les solvants dérivés du pétrole. Ce mode de recyclage présente alors un intérêt significatif. Par réaction chimique, les alkyles peuvent également être convertis en acide lactique pour être réintroduit dans le procédé de polymérisation du PLA.^[60,61]

- Principales valorisations du PE

Le PE a été ciblé comme matière première potentielle pour les technologies de production de carburant (essence). Il est possible de le craquer thermiquement en gaz, liquides, cires, aromatiques et coke. Ce procédé permet ainsi la réduction de la mise en décharge. Le processus de **pyrolyse** (valorisation énergétique) est une technologie de conversion avancée qui a la capacité de produire un gaz propre à haut pouvoir calorifique à partir de flux ou pools issus d'une grande variété de déchets et de biomasse. Les hydrocarbures solides et liquides sont convertis en un gaz "propre" qui peut être utilisé soit dans des moteurs à combustion interne, avec éventuelle production d'électricité associée, soit dans des chaudières, sans besoin de traitements des gaz de combustion.

Également produit par ce procédé, le coke (combustible), solide, contient à la fois du carbone et des minéraux résidus du combustible initial. Le coke peut être traité sur place, pour libérer le contenu énergétique du carbone, ou utilisé hors site dans d'autres procédés thermiques (Al-Salem *et al*, 2009). En ce qui concerne la gazéification, l'air est utilisé à la place de l'oxygène afin de réduire les coûts et simplifier le procédé. Une quantité importante de coke est produite lors de la gazéification et doit être à nouveau traitée ou brûlée. En effet, la présence d'azote (dans l'air) a un impact négatif sur le pouvoir calorifique des carburants résultants en raison de l'effet de dilution sur les gaz combustibles.^[62]

- Principales valorisations du PET

Le PET peut subir une **pyrolyse** (valorisation énergétique) dissociant ses monomères précurseurs, le TA et le MEG. Kenny *et al*.^[63] ont montré que la pyrolyse du PET à 450 °C donne du TA et des oligomères de ce dernier, qui peuvent être hydrolysés pour obtenir le TA. Malgré ces avancées prometteuses, la pyrolyse du PET est rarement utilisée comme méthode de dépolymérisation du PET en ses unités monomères à l'échelle industrielle. En effet, la pyrolyse conduit généralement à d'autres sous-produits liquides et gazeux, réduisant l'efficacité du processus et nécessitant des étapes de séparation et de purification coûteuses.

Un autre processus chimique très prometteur pour la dépolymérisation du PET en monomères est l'**hydrolyse** (recyclage tertiaire).^[64] Les produits issus de cette méthode sont le TA (ou un sel de téréphtalate) et le MEG. Il existe trois types d'hydrolyse différents qui ont été étudiés en détail : l'hydrolyse acide, alcaline ou neutre. L'hydrolyse acide permet d'obtenir des rendements généralement élevés mais nécessite la séparation du MEG de la solution acide. Cette étape est un inconvénient majeur. L'hydrolyse alcaline utilise généralement des solutions aqueuses de 4 à 20 % en poids de NaOH. Ce procédé donne du téréphtalate de sodium et du MEG avec des rendements corrects pouvant aller jusqu'à 100 % de conversion de PET. Les inconvénients résident dans les longs temps de réaction (3 à 5 heures) et les températures élevées (> 200 °C). Polk *et al*.^[65] ont amélioré ce procédé en démontrant que l'ajout d'un catalyseur de transfert de phase (bromure de trioctylméthylammonium) facilitait la réaction à des températures plus basses (70 – 95 °C) tout en produisant un TA de haute pureté (99,6 %) avec un rendement allant jusqu'à 93 %. L'hydrolyse neutre utilise de l'eau liquide ou vapeur en présence de catalyseurs.^[66] Ce procédé nécessite des températures élevées (200 – 300 °C) et des pressions élevées (10 – 40 bar). L'hydrolyse en milieu neutre serait idéale, mais elle produit généralement des monomères de faible pureté et a une faible vitesse de production.^[66]

Une autre méthode pour dépolymériser le PET en ses monomères est la **méthanolyse** (recyclage tertiaire). Dans ce procédé, le méthanol réagit avec le PET à des températures (180 – 280 °C) et des pressions (20-40 bar) élevées.^[67,68] Cette réaction conduit à la formation de téréphtalate de diméthyle (DMT, autre précurseur du PET) et MEG, qui peuvent ensuite être utilisés pour resynthétiser le PET par

une réaction de transestérification. Un inconvénient majeur de cette méthode, en dehors des températures et des pressions élevées, est la nécessité d'une nouvelle purification : le produit brut contient, en effet, non seulement du DMT et du MEG, mais également d'autres alcools et dérivés de phtalate.^[69]

La société française Carbios a développé une technologie révolutionnaire de **recyclage enzymatique** (recyclage tertiaire) qui peut dépolymériser le PET. La technologie de recyclage enzymatique de Carbios est capable de dépolymériser 90 % des volumes de PET traités en seulement 10 heures avec une productivité de 16,7 g.L⁻¹.h⁻¹ de TA. L'enzyme utilisée est l'*Ideonella sakaiensis* strain 201-F6 et elle permettrait de resynthétiser du PET, à partir du TA, dans une logique d'économie circulaire.^[70]

- Principales valorisations des PHAs

Le **recyclage mécanique** (recyclage secondaire) des PHAs est possible. Néanmoins, la perte de propriétés mécaniques inhérente aux procédés thermo-mécaniques est importante. Le P3HB montre ainsi une perte de 50 % des propriétés mécaniques après le troisième recyclage.^[71] Cette méthode semble plus prometteuse pour les copolymères de PHB, comme l'ont montré Zaverl *et al.*, avec une perte de seulement 8 % de la résistance à la traction.^[72]

Les PHAs peuvent également être recyclés par **pyrolyse** (valorisation énergétique) à des températures relativement basses (60 – 280 °C)^[73], par scission de chaînes aléatoire, formant ainsi du trans/cis acide crotonique en majorité.^[74] L'acide crotonique peut être estérifié dans le but d'obtenir un monomère pouvant ensuite être utilisé dans des réactions de polymérisation radicalaire.^[75,76]

La collecte des déchets est généralement réalisée pour favoriser le tri des différents plastiques dans le but de les recycler mécaniquement. Ainsi, il est possible de réutiliser un même type de plastique, plusieurs fois, pour des applications différentes. Cependant, la description des valorisations des principaux polymères utilisés pour l'emballage fait mention, le plus souvent, de la valorisation énergétique, qui n'est pas la valorisation la plus noble. En effet, d'autres valorisations peuvent être plus judicieuses lorsqu'elles consistent à réutiliser la matière première d'une façon ou d'une autre (recyclage secondaire et tertiaire).

4.3 Biodégradation

Comme le rappelle l'ADEME un matériau est dit « biodégradable » s'il peut être décomposé sous l'action des micro-organismes (bactéries, champignons, algues, vers de terre, etc.). Le résultat est la formation d'eau (H₂O), de dioxyde de carbone (CO₂) ou de méthane (CH₄), et de sous-produits⁸ présentant des niveaux de toxicité variables pour l'environnement.^[77] Pour qu'il fasse sens, le terme "biodégradable" doit être précisé et relié non seulement à une durée compatible avec notre échelle humaine, mais aussi à des conditions^[78] de biodégradation acceptables. Il peut donc persister des produits incomplètement dégradés. La biodégradation est en fait une succession de plusieurs phénomènes, qui se superposent partiellement (Figure 16). Ils vont être d'abord plutôt d'origine physique : le matériau va se fragmenter, se fissurer, notamment sous l'effet des chocs et du rayonnement du soleil. Lorsque la taille des particules devient plus petite, interviennent des phénomènes d'origine chimique : par exemple dans le cas des polyesters, l'eau va hydrolyser la fonction ester et couper la chaîne macromoléculaire à différents endroits. Enfin, lorsque les tailles des chaînes deviennent encore plus petites, c'est la dégradation biologique qui va entrer en jeu : les micro-organismes (essentiellement les bactéries et les champignons) vont métaboliser ces chaînes grâce à leurs enzymes, le résultat final étant une production de biomasse microbienne et une minéralisation qui correspond à la production d'un mélange d'eau (H₂O) et de dioxyde de carbone (CO₂) ou de méthane (CH₄).

Même pour les emballages biosourcés, il convient de prendre certaines précautions concernant leur origine en vue d'un compostage.

⁸ Les sous-produits sont potentiellement tous les éléments présents dans la classification périodique des éléments, notamment : dérivés halogénés, métaux de transition, métaux nobles, terres rares, etc.

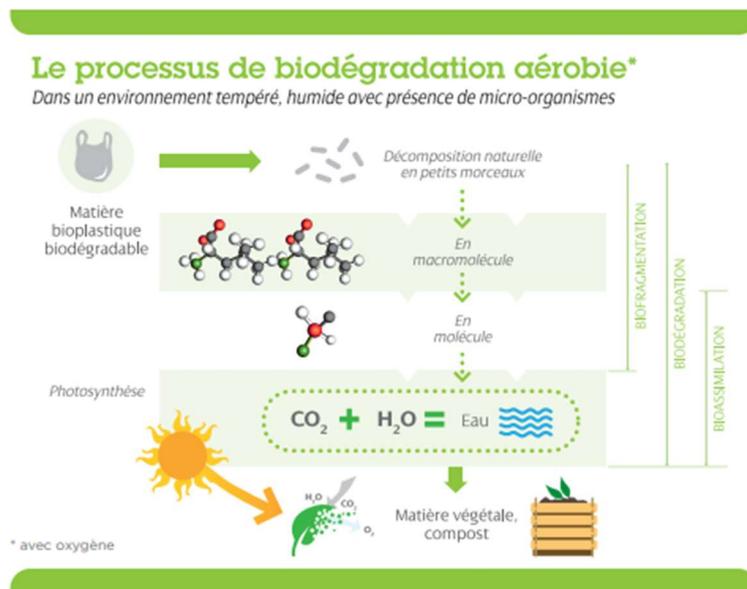


Figure 16 : Procédé de bio-dégradation d'une matière plastique^[4]

Le compostage répond à des conditions strictes et précises, difficiles à maîtriser où les impératifs industriels nécessitent des conditions parfaitement maîtrisées de bout en bout du procédé. De plus, il n'existe pas un compostage, mais autant de compostage que de familles de produits à composter.

Le compostage est un procédé de transformation aérobie (c'est-à-dire en présence d'oxygène, contrairement à la méthanisation qui est une réaction anaérobie, c'est-à-dire sans oxygène). Les bioplastiques biodégradables et compostables peuvent être collectés et traités avec les biodéchets. On distingue le compostage individuel (domestique) du compostage industriel. Aujourd'hui en France, deux normes encadrent l'appellation « biodégradable » en condition de compostage pour les emballages : NF EN 13432 pour l'aptitude à la biodégradation en conditions de compostage industriel et NF T51-800 pour l'aptitude à la biodégradation en conditions de compostage domestique. Les emballages plastiques conformes à ces normes sont réputés biodégradables, en respectant la norme associée à chaque produit, et peuvent faire l'objet d'une valorisation organique soit par compostage industriel soit par compostage domestique, au même titre que des déchets organiques (déchets alimentaires, déchets verts, etc.).

Le compostage industriel^[79] doit répondre à des critères spécifiques comme la biodégradation de 90 % du matériau en 6 mois à une température de 60 °C, 10 % maximum de résidus de plus de 2 mm, faible teneur en métaux lourds et fluor, aucun effet négatif ne doit être observé lors du compostage du matériau et une observation minutieuse de divers paramètres chimio-physiques (azote (N), phosphore (P), magnésium (Mg), potassium (K), pH (potentiel hydrogène), contenu salin, niveau solides-volatiles) est effectuée pour vérifier qu'ils restent inchangés après la dégradation du matériau.

Le compostage domestique^[80] doit également répondre à des critères comme la biodégradation de 90 % du matériau en 12 mois à une température comprise entre 20 et 30 °C. Tout comme le compostage industriel, les résidus ne doivent pas excéder 2 mm.

Outre les paramètres physico-chimiques (température, humidité, pH) et microbiologiques (quantité et qualité des micro-organismes) du milieu de dégradation, la biodégradation des matériaux est également influencée par la structure moléculaire et les propriétés des polymères constituant le matériau. Le procédé de fabrication du matériau (extrusion, injection, thermoformage, etc.), ainsi que les conditions de sa mise en forme (température, pression, utilisation de plastifiants, d'additifs) ont aussi une influence sur la biodégradation car ils vont leur donner des caractéristiques très différentes tant au niveau de leur cristallinité que de leur composition, ou encore de leur comportement vis-à-vis de l'eau. Ces paramètres induisent des biodégradations différentes comme le souligne l'ADEME.^[77]

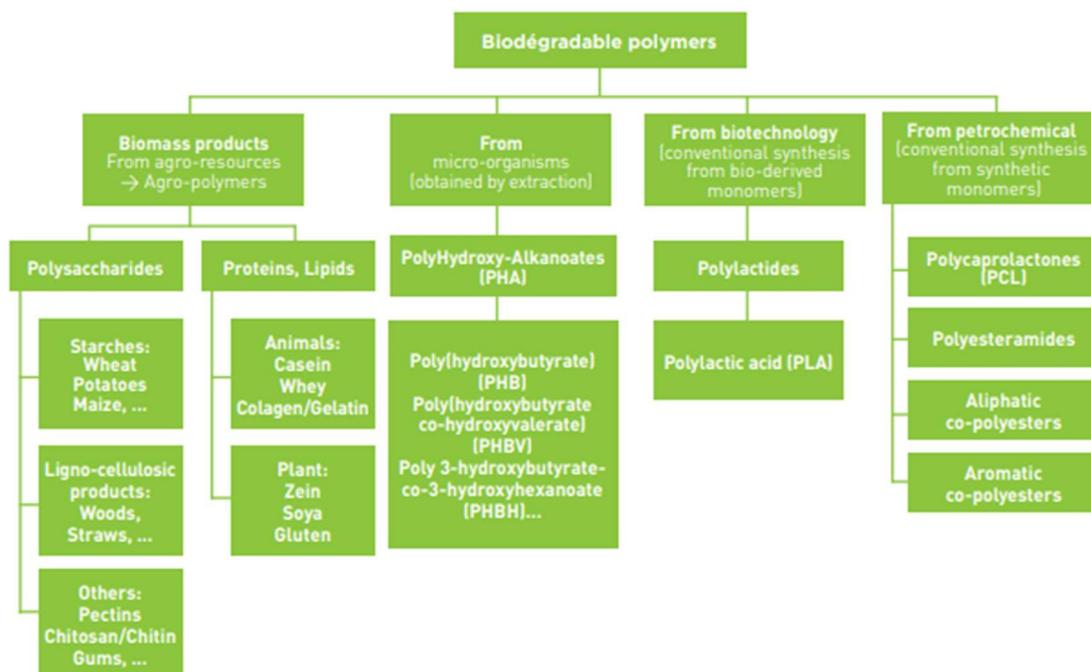
Les différents types de plastiques biodégradables sont :

- Des polymères naturels d'origine végétale (1^{ère} et 2^{ème} génération) ou animale (4^{ème} génération) issus des polysaccharides (amidon, cellulose, lignine, ...), des huiles (colza, soja, tournesol, ...), des protéines (gluten), du collagène, de la gélatine et de la caséine.

Il existe des exceptions. En effet, le caoutchouc naturel d'origine biologique n'est pas biodégradable.

- Des polymères naturels d'origine bactérienne : produits par des micro-organismes par fermentation (sucres et amidon), par exemple le PHA, le PHB, le PHBH et le PHBV
- Des polymères synthétiques bio-sourcés : fabriqués par polycondensation de monomères naturels, par exemple le PLA qui n'est biodégradable qu'en conditions industrielles de compostage
- Des polymères issus de la pétrochimie : obtenus à partir de polymères biodégradables de synthèse comme les polymères aliphatiques, par exemple le poly(caprolactone) (PCL), le PBS, le PBAT, l'acide poly(glycolique) (PGA) et l'alcool poly(vinyle) (PVOH)

La Figure 17 répertorie les polymères bio-dégradables :



D'après Luc Avérous, 2008

Figure 17 : Classification des polymères bio-dégradables selon leurs provenances^[4]

On peut trouver ci-dessous les procédés de compostage adaptés aux différents types de polymères utilisés dans l'emballage.

- Le PLA

L'étape de dégradation initiale du PLA se produit préférentiellement dans les régions amorphes (absence d'ordre des molécules dans le polymère) où les groupes esters sont dégradés par hydrolyse en présence d'eau.^[81] Les groupes terminaux carboxyliques agissent catalytiquement pour affecter la dégradation hydrolytique du PLA dans un processus auto-catalysé et auto-entretenu.^[13] Le PLA devient soluble dans l'eau à partir d'une certaine valeur de la taille de ses chaînes et peut ensuite être absorbé par des micro-organismes, subissant le processus métabolique et le convertissant en dioxyde de carbone, en eau et en biomasse. Le processus de compostage du PLA se déroule efficacement dans des conditions adéquates par effets combinés de l'hydrolyse et de l'activité microbienne. Un brevet^[82] a décrit l'obtention d'un variant de protéase qui est particulièrement adapté à la dégradation du PLA. La température élevée rencontrée lors du compostage industriel est importante et peut accélérer le processus d'hydrolyse du PLA.^[83] Une autre technique pour favoriser la dégradation du PLA est la copolymérisation de ce dernier. En effet, de nombreuses recherches sont en cours sur la

copolymérisation de molécules de lactide, notamment autour de l'acide glycolique.^[13] La copolymérisation en bloc du PLA avec du poly(éthylène glycol) (PEG) est une autre technique courante utilisée pour améliorer la bio-dégradabilité du PLA.^[13] Une étude a permis une synthèse sans solvant d'un copolymère séquencé PLA-PEG avec une bio-dégradabilité améliorée.^[84] La société Carbiolice utilise de plus l'enzyme Evanesto® capable de rendre le PLA totalement compostable en conditions domestiques (NF T51-800).^[85]

- Les PHAs

Les PHAs peuvent être conçus pour différentes solutions de gestion du cycle de vie. Ils sont compostés soit dans une usine de compostage industriel ou une installation de biogaz, soit dans un compostage domestique.^[13]

Morgan Deroine, sous la direction de Stéphane Bruzard a obtenu une excellente bio-dégradation des PHA en laboratoire à 25 °C.^[86] 90 % de bio-dégradation est obtenue au bout de 90 jours. A titre de comparaison, placés dans les mêmes conditions et au bout de la même durée, la cellulose et le PLA ne sont bio-dégradés qu'à 50 % et 20 %, respectivement. Pour des températures plus faibles, le temps de dégradation sera évidemment augmenté.

Certains PHAs peuvent se biodégrader dans différents environnements (e.g. le sol ou les environnements marins). Une étude^[87] a résumé les informations sur la bio-dégradation des PHAs dans les environnements marins et a conclu que la vitesse de bio-dégradation des PHAs est comprise entre 0,04 et 0,09 mg par jour⁻¹.cm⁻².

- Le chitosane

Altun *et al.* ont étudié l'efficacité de diverses communautés bactériennes sur la biodégradation du chitosane dans un compost selon les normes ASTM D-5338 et ISO-14855:2012.^[88] Celles-ci définissent des plages de températures de 58 ± 2 °C et d'humidités relative de 50 à 60 %. Leurs observations mettent en évidence une diminution de la surface apparente de polymère dès le 5^{ème} jour d'exposition en parallèle d'une augmentation de sa rugosité. Après 7 jours, le chitosane est totalement fragmenté et il n'est plus possible de réunir les morceaux de polymère pour étude.

- Le PBS

Al Hosni *et al.* ont étudié la décomposition de divers polymères biodégradables, dont le PBS, dans différents milieux.^[89] Dans des conditions opératoires maîtrisées (50 °C), il a été observé après 10 mois une diminution de la masse d'environ 60 % du PBS enfoui. Dans des conditions plus douces (25 °C), aucune dégradation n'a été observée. L'intérêt de l'étude réside dans l'épaisseur des morceaux de PBS utilisés (3 mm), supérieurs au millimètre généralement utilisé pour les pièces industrielles jetées au compost.

La biodégradation peut donc se révéler être un aspect très important, si elle est contrôlée, pour la dépollution des espaces. En effet, les fuites des déchets n'auraient pas une incidence aussi accrue sur l'écosystème s'ils étaient biodégradables. De plus, cette biodégradation peut être modulée en fonction, c'est-à-dire qu'un même plastique peut être formulé différemment selon son secteur d'application pour se dégrader plus ou moins vite.

5 Bilan et perspectives du biosourcé dans le secteur de l'emballage

5.1 Concurrence de l'usage des terres et des productions et indépendance en ressources

La concurrence, qu'elle soit dans l'usage des ressources vivrières ou dans l'occupation des sols cultivables, dépend essentiellement de la génération de bioressources considérée et par conséquent, de bioplastique associé.

- La 1^{ère} génération (culture de type oléagineuse, amidonnière ou sucrière) rentre en compétition directe avec nos besoins alimentaires à laquelle s'ajoute la filière des bio-carburants de cette même génération. L'une des problématiques réside dans des quotas de culture mis en place entre ces trois filières. Un exemple marquant fut la polémique du maïs aux Etats-Unis^[90,91] orientant la production nationale de cette ressource à la fabrication de bio-éthanol allant jusqu'à importer du maïs pour les besoins alimentaires du pays. Ceci a eu pour conséquence de faire augmenter le cours du maïs à la bourse de Chicago dès le début des années 2010.^[92]
- La 2^{ème} génération (déchets lignocellulosiques) pose le problème d'une compétition entre usage de ces déchets qui peuvent être utilisés comme fertilisant pour les sols, alimentation pour les ruminants, dans le paillage ou bien encore le chauffage et qui trouve ici, de nouveaux débouchés parmi les filières de 2^{ème} génération des biocarburants et des bioplastiques. Outre cet aspect, il est important de préciser que des plantes dédiées, associées également à ces filières, comme le jatropha ou le miscanthus, peuvent se révéler invasive^[93] (notamment en cas de non-stérilisation de la culture en question) et appauvrir les sols en nutriment de sorte qu'une rotation des cultures devient difficile à mettre en place.
- La 3^{ème} génération (micro- et macro-algues) nécessite de très vastes espaces pouvant générer des difficultés au niveau de l'aménagement des territoires^[94] et du plan d'occupation de sols fertiles si des investissements à grande échelle devaient être réalisés.
- Exploitant des déchets d'origine animale, la 4^{ème} génération ne présente pas d'impact à ce stade de la problématique.

La plupart des plastiques biosourcés actuellement commercialisés utilisent des matières premières végétales cultivées sur des terres agricoles. Ces préoccupations légitimes en matière de sécurité alimentaire et de pression sur les terres agricoles ne doivent cependant pas être exagérées. En effet, la production de polymères biosourcés, encore faible en volume, mobilise aujourd'hui très peu de ressources agricoles. Cependant, il existe un risque possible sur une trop forte augmentation du volume de production de bioplastiques, notamment de 1^{ère} génération. L'origine de ses ressources pourrait rentrer en concurrence avec la disponibilité des ressources alimentaires ou l'occupation des sols. Il est important de préciser que ces mesures sont difficiles à apprécier dans le cadre de risques ou de menaces actuels. La prise de décision doit être réalisée en fonction du plus grand nombre d'aspects pris en considération. Il faut donc encourager l'usage des co-produits de la production plutôt que de produire seulement une matière pour un seul usage et de fait, inciter à s'éloigner d'une logique consumériste.

De fait, il est difficile de réaliser un bilan totalement objectif sur le domaine des bioplastiques car les sources d'informations sont très disparates et il n'y a pas d'unanimité. Cependant, nous avons confrontés plusieurs informations qui peuvent être contradictoires. Voici quelques-uns de ces éléments.

La surface mondiale de terres arables est estimée à environ 1,4 milliards d'hectares et la production de bioplastiques représentait, en 2019, 0,79 millions d'hectares soit 0,016 % de la superficie totale de ces terres. De par la demande croissante en bioplastiques, le besoin en superficie des terres a été évalué à 0,021 %, en 2022. Cependant, aucune donnée ne permet de connaître ni la surface dédiée à la production de bioplastiques de 2^{ème} génération, ni si la superficie (0,016 % ou 0,021 %) comprend également, la production de cette génération.^[95] Pour aller un peu plus loin, en considérant uniquement la totalité des terres arables, la production de bio-carburant est supérieure à celle des bioplastiques.^[96]

Un autre aspect important des bioplastiques est leurs taux de biodégradabilité. Il a été estimé que ce taux allait augmenter entre 2020 et 2025, passant de 58,1 % à 62,7 % (Figure 3). En effet, le développement des plastiques biosourcés biodégradables pourrait avoir un effet bénéfique sur les terres agricoles (à condition que les sous-produits de dégradation ne présentent pas de toxicité) lorsqu'ils se convertiront en compost (36 % des terres manquent de matières organiques). Les

sols seraient ainsi de meilleure qualité avec l'apport de nutriments et minéraux diffusés plus facilement et une augmentation de la rétention d'eau.^[97] Il est même pensable de composter ces bioplastiques biodégradables avec les 1,3 milliards de tonnes d'aliments comestibles que représente le gaspillage alimentaire (28 % des superficies agricoles dans le monde servent annuellement à produire de la nourriture perdue ou gaspillée).^[95]

De manière générale, une certaine prudence doit être adoptée lorsqu'on parle de bioplastiques biodégradables et/ou compostables. En effet, ils présentent des avantages comme l'utilisation de matières premières renouvelables (à condition de respecter un équilibre entre le temps de croissance des matières organiques et le rythme de production). Comme évoqué précédemment, ils ont un potentiel de bilan carbone quasi nul (en s'assurant que la productivité soit en adéquation avec le temps de croissance). Certains des bioplastiques sont biodégradables ou peuvent être compostés sous certaines conditions. Ces derniers pourraient participer à une solution de substitution pour les produits à usage unique dans la gestion des déchets. Enfin, la production de bioplastiques avance le fait d'être une opportunité dans la création d'emploi mais elle est souvent délocalisée à l'étranger.^[98] Il est important à ce stade de noter que la chaîne de valeur économiquement viable des bioplastiques à échelle industrielle n'existe pas encore et qu'il convient de la créer avec l'ensemble des partenaires concernés: ingénieurs, agronomes, politiques, industriels et la société dans son ensemble.

Certains inconvénients sont également à prendre en compte comme l'utilisation d'intrants chimiques, le bilan carbone souvent non nul (car les émissions liées aux intrants dans la production, aux procédés industriels ou au transport ne sont souvent pas pris en compte), le coût de production (investissement dans de nouvelles structures), la disponibilité des ressources et la concurrence des usages pour les sols, les ressources en eau et la biodiversité.^[98]

5.2 Impacts économiques et sociaux

Comme présenté précédemment, co-existent dans l'emballage, des plastiques biosourcés compostables ou biodégradables et des plastiques biosourcés non biodégradables. L'utilisation de nouvelles matières premières a créé de nouveaux impacts économiques et sociaux.

Les plastiques biosourcés ont un impact environnemental plus faible que leurs homologues pétro-sourcés (bilan carbone quasi nul). De plus, ils ont le potentiel de faciliter les habitudes de compostage (si les conditions le permettent) dû à la possibilité de composter les contenants ou les sacs à usage unique directement avec les matières organiques. Pour ce faire, il est nécessaire qu'un soutien, dans le développement d'une chaîne de production et d'une chaîne de valeur, soit apporté aux efforts de communication pour les ventes, du service technique et du développement de marchés.^[99]

Malgré ces avantages, le prix des plastiques biosourcés reste supérieur de 10 à 300 % à ceux des pétro-sourcés. Cependant, il n'est pas exclu que les écarts de prix (entre plastiques biosourcés et pétro-sourcés) diminueront grâce à une production plus importante, et à des progrès en matières de technologies de production.

6 Conclusion

Les emballages représentent la catégorie des plastiques la plus consommée en France. La production de plastiques biosourcés a augmenté entre les années 2020 et 2021 et tendra encore croître dans les années à venir. Cela répond à la problématique de développement durable dans le domaine de l'éco-conception d'emballages biosourcés en diminuant l'empreinte de gaz à effet de serre.

La matière plastique peut être fabriquée à partir de différentes générations de biomasse, notamment pour s'affranchir de la concurrence des usages (e.g alimentaire). Certains polymères sont plus facilement synthétisables que d'autres. Le nombre d'étapes intermédiaires dans la synthèse est essentiel pour être économiquement viable. Le nombre de traitements (extraction, purification) et le choix des produits chimiques sont également des paramètres primordiaux si l'on veut diminuer l'impact environnemental final du matériau. C'est pourquoi il a été choisi délibérément de ne présenter que des polymères biosourcés d'intérêt.

En France, le développement du secteur des plastiques biosourcés est prometteur, notamment avec les incitations publiques et réglementaires. En effet, un soutien à la R&D des entreprises pour approfondir leurs recherches est à encourager dans le but d'industrialiser leurs procédés. Ces derniers valorisent la biomasse, en la transformant en bioplastique, et avec la gestion en fin de vie. Les impacts environnementaux sont également pris en compte grâce à l'analyse de cycle de vie. Elle permet de valider la viabilité d'un procédé et de mesurer son empreinte énergétique. Il est important de pouvoir convaincre le consommateur d'utiliser ces nouvelles matières et avec des incitations publiques et réglementaires. Le prix des bioplastiques diminuera avec l'augmentation de la production. C'est pourquoi le secteur des produits biosourcés est vu comme un domaine prioritaire à fort potentiel de croissance future, de réindustrialisation et de réponse aux défis sociétaux. Par ailleurs, la Commission Européenne estime que le biosourcé représente près de 57 milliards d'euros de chiffre d'affaire et 300 000 emplois. L'UE et la France ont investi dans cette filière pour développer les marchés et rester concurrentiels face à d'autres grands pays. En effet, le financement des Fonds structurels et d'investissement européens et Horizon 2020 par l'UE et le plan de relance par la France devrait contribuer à l'essor de ce marché.

Un des aspects importants après utilisation de ces matériaux biosourcés est leur valorisation. Cette dernière comprend le recyclage et la biodégradation. De nouvelles chaînes de valeurs et de nouveaux modèles économiques sont à inventer à ce stade de maturité de la filière du recyclage. En ce qui concerne le premier point, le recyclage mécanique est celui le plus employé mais son utilisation sur un même matériau n'est pas infinie. En effet, ce dernier va perdre de ses propriétés mécaniques au fur et à mesure des cycles de recyclage. C'est pourquoi des acteurs s'intéressent au recyclage chimique permettant, à partir du polymère de départ, d'extraire le monomère, à partir de bactéries spécifiques, par exemple. Le PET est un très bon exemple de ce procédé car le principal monomère le constituant (l'acide téréphtalique) a été recyclé avec succès avec plus de 90 % (en volume) en 10 heures grâce aux recherches de la société CARBIOS. Il est alors possible d'imaginer que ce type de recyclage enzymatique pourra être étendu à d'autres types de polyesters cités précédemment, et ainsi permettre une production multiple de ce type de matière plastique à partir de la récupération des monomères correspondants. Le second point, la biodégradation, peut répondre sous certaines conditions, à la problématique de l'appauvrissement des sols en redynamisant l'apport en nutriments et minéraux de ces derniers. En revanche, la formation des sous-produits des plastiques biosourcés doit être prise en compte pour la biodégradation. En effet, selon l'origine des plastiques, les sous-produits peuvent présenter des toxicités variables pour l'environnement. .

7 Tableau récapitulatif

| | | Paramètres | | | | | | |
|-----------------------|------------|---|------------------------|---|--------------------------------|---------------------|--------------------|----------|
| | | Monomère(s) / matière(s) première(s) utilisé(s) | Génération de biomasse | Synthèse | Bio-dégradabilité ^a | Valorisation | | |
| | | | | | | Recyclage mécanique | Recyclage chimique | Pyrolyse |
| Polymères bio-sourcés | PLA | Acide lactique ou lactide | 1 & 2 | Polymérisation par ouverture de cycle | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| | PE | Éthylène | 1 & 2 | Polymérisation Ziegler-Natta | ✗ | ✓ | ✗ | ✓ |
| | PEF | 2,5-furandicarboxylique + éthylène glycol | 1 & 2 | Estérification | ✗ | ✓ | ✓ | ✓ |
| | PBS | Acide succinique + butane-1,4-diol | 1 | Polycondensation | ✓ | ✓ | ✗ | ✓ |
| | PBAT | Butane-1,4-diol + acide adipique et butane-1,4-diol + téréphtalate de diméthyle | 1 | Transestérification | ✓ | ✓ | ✗ | ✓ |
| | PET | Acide téréphtalique + éthylène glycol | 2 | Estérification | ✗ | ✓ | ✓ | ✓ |
| | PHA | Carbone + énergie | 3 | Fermentation bactérienne | ✓ | ✓ | ✗ | ✓ |
| | Caséine | Lait de vache, céréales | 4 | Voie humide ou voie sèche | ✓ | n.d | n.d | n.d |
| | Lactosérum | Partie liquide résiduelle de la coagulation du lait | 4 | Séparation | ✓ | n.d | n.d | n.d |
| | Chitine | Exosquelette des arthropodes et endosquelettes des céphalopodes | 4 | Voie chimique ou fermentaire ou enzymatique | ✓ | n.d | n.d | n.d |
| Chitosane | Chitine | 4 | Désacétylation | ✓ | n.d | n.d | n.d | |

^a au minimum en conditions de compost industriel

8 Références

- [1] A. Bastien, *Emballage – Toujours plus de Protection Avec Toujours Moins de Matériaux*, PlasticsEurope, **2019**.
- [2] “Moins de plastique pour moins de CO₂,” can be found under <https://www.ecoconso.be/fr/content/moins-de-plastique-pour-moins-de-co2>, **2019**.
- [3] P. Collet, “Une étude évalue à près de 40 millions de tonnes de CO₂ les émissions évitées grâce à la gestion des déchets,” can be found under <https://www.actu-environnement.com/ae/news/emissions-co2-recyclage-incineration-37137.php4>, **2021**.
- [4] N. Gontard, S. Bruzard, J.-F. Ghiglione, “Les bioplastiques biodégradables et biocompostables - Etat des lieux,” can be found under <https://www.emballagesmagazine.com/mediatheque/2/9/0/000035092.pdf>, **2019**.
- [5] “Production des bioplastiques dans le monde,” can be found under <http://natureplast.eu/le-marche-des-bioplastiques/production-des-bioplastiques/>, **2019**.
- [6] “Market update 2020: Bioplastics continue to become mainstream as the global bioplastics market is set to grow by 36 percent over the next 5 years,” can be found under <https://www.european-bioplastics.org/market-update-2020-bioplastics-continue-to-become-mainstream-as-the-global-bioplastics-market-is-set-to-grow-by-36-percent-over-the-next-5-years/>, **2020**.
- [7] “Plastique biodégradable,” can be found under <https://boursier-sogreg.com/actualites/plastique-biodegradable/>, **2020**.
- [8] *LOI N° 2020-105 Du 10 Février 2020 Relative à La Lutte Contre Le Gaspillage et à l'économie Circulaire*, **2020**.
- [9] “Les bioplastiques en 2020,” can be found under <http://natureplast.eu/bioplastiques-en-2020-legislation-france/>, **2021**.
- [10] M. Combe, *Tech. Ing.* **2015**.
- [11] H. N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois, *Biotechnol Agron Soc Env.* **2006**, *10*, 185–196.
- [12] “Futero - Technology,” can be found under <http://www.futero.com/frtechnology.html>, **2009**.
- [13] C. L. Reichert, E. Bugnicourt, M.-B. Coltelli, P. Cinelli, A. Lazzeri, I. Canesi, F. Braca, B. M. Martínez, R. Alonso, L. Agostinis, S. Verstichel, L. Six, S. D. Mets, E. C. Gómez, C. Ißbrücker, R. Geerinck, D. F. Nettleton, I. Campos, E. Sauter, P. Pieczyk, M. Schmid, *Polymers* **2020**, *12*, 1558–1592.
- [14] B. Li, S.-C. Chen, Z.-C. Qiu, K.-K. Yang, S.-P. Tang, W. Yu, Y.-Z. Wang, *Polym. Bull.* **2008**, *61*, 139–146.
- [15] M. V. Guettler, M. K. Jain, D. Rumler, *Method for Making Succinic Acid, Bacterial Variants for Use in the Process, and Methods for Obtaining Variants*, **1996**, US5573931A.
- [16] T. Lindström, F. Österberg, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2020**, *35*, 491–515.
- [17] S. Latieule, “Bio-Butanediol : Novamont démarre une unité de 30000 t/an en Italie,” can be found under <https://www.formule-verte.com/bio-butanediol-novamont-demarre-une-unite-de-30000-tan-en-italie/>, **2016**.
- [18] J. Xu, B.-H. Guo, in *Plast. Bact. Nat. Funct. Appl.* (Ed.: G.G.-Q. Chen), Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 347–388.
- [19] P. Zhao, W. Liu, Q. Wu, J. Ren, *J. Nanomater.* **2010**, *2010*, 1–8.
- [20] H.-J. Endres, A. Siebert-Raths, in *Eng. Biopolym.* (Eds.: H.-J. Endres, A. Siebert-Raths), Hanser, **2011**, pp. I–XVI.
- [21] R. K. Mishra, S. K. Ha, K. Verma, S. K. Tiwari, *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2018**, *3*, 263–288.
- [22] J. K. Pandey, A. P. Kumar, M. Misra, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, R. Palsingh, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 497–526.
- [23] Y. Pan, M. Farmahini-Farahani, P. O’Hearn, H. Xiao, H. Ocampo, *J. Bioresour. Bioprod.* **2016**, *1*, 106–113.
- [24] V. Siracusa, I. Blanco, *Polymers* **2020**, *12*, 1641–1657.
- [25] “Biobased PET (Bio-PET) Eastlon for injection molding > FKUR,” can be found under <https://fkur.com/en/brands/eastlon/>, **2021**.
- [26] F. M. Lamberti, L. A. Román-Ramírez, J. Wood, *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 2551–2571.
- [27] I. Belyamani, Développement d’un matériau thermoplastique biodégradable et hydrosoluble à base d’une protéine du lait, Ph.D Thesis, Université Jean Monnet - Saint-Etienne, **2011**.
- [28] “Des plastiques sur la voie lactée...,” can be found under <https://docplayer.fr/10506514-Des-plastiques-sur-la-voie-lactee.html>, **2012**.
- [29] S. J. Calva-Estrada, M. Jiménez-Fernández, E. Lugo-Cervantes, *Food Eng. Rev.* **2019**, *11*, 78–92.
- [30] “Demonstration session of WheyLayer2 WHEY LAYER II : Barrier biopolymers for sustainable packaging,” can be found under <http://www.wheylayer.eu/2014/07/07/demonstration-session-of-wheylayer2/>, **2014**.
- [31] “THERMOWHEY,” can be found under <http://thermowhey.eu/>, **2014**.
- [32] V. Durand, T. Vergini, “Le chitosane – un biopolymère d’avenir pour les papiers antimicrobiens ? Cas des emballages alimentaires,” can be found under <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2010/chitosane-papier-antimicrobien.htm>, **2010**.
- [33] K. Le Roux, Purification de la chitine par hydrolyse enzymatique à partir de coproduits de crevette *Penaeus vannamei*. Caractérisations des produits et optimisation du procédé, Ph.D, Université de Nantes, **2012**.
- [34] “Chitine et chitosan,” can be found under http://www.bibliomer.com/documents/fiches/Chitine_et_chitosan_vf.pdf, **2010**.
- [35] Y.-J. Jeon, J. Y. V. A. Kamil, F. Shahidi, *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 5167–5178.

- [36] M. Pérez-Mateos, "Les applications alimentaires du chitosane et dérivés," can be found under http://digital.csic.es/bitstream/10261/48565/1/C_hapitre%20%20Miriam%20P%3%a9rez%20Mateos-Digital%20CSIC.pdf, **2007**.
- [37] L. Rousselle, **2021**.
- [38] "Comment choisir ses sacs bioplastiques ?," can be found under <http://natureplast.eu/choisir-ses-sacs-bioplastiques/>, **2017**.
- [39] *LOI N° 2015-992 Du 17 Août 2015 Relative à La Transition Énergétique Pour La Croissance Verte*, **2015**.
- [40] "Carbios - Innover pour une véritable économie circulaire des plastiques," can be found under <https://www.carbios.com/fr/>, **2021**.
- [41] "Carbios : Actualisation stratégique 2021 et résultats annuels 2020," can be found under <https://www.businesswire.com/news/home/20210405005378/fr/>, **2021**.
- [42] "Eranova, des algues pour sauvegarder la planète," can be found under <https://eranovabioplastics.com/>, **2021**.
- [43] "Vegeplast - Spécialisé dans la création de pièces biosourcées," can be found under <https://www.vegeplast.com/fr/accueil/>, **2021**.
- [44] N. Mehta, E. Cunningham, D. Roy, A. Cathcart, M. Dempster, E. Berry, B. M. Smyth, *Sustain. Prod. Consum.* **2021**, *26*, 574–587.
- [45] Commission Européenne, "Bio-based products," can be found under https://ec.europa.eu/growth/sectors/biotechnology/bio-based-products_fr, **2016**.
- [46] "Favoriser le développement des emballages biosourcés compostables pour assurer la transition avant la fin de l'emballage plastique à usage unique," can be found under <https://www.ecologie.gouv.fr/suivi-convention-citoyenne-climat/les-mesures-pour-le-climat/consommer/article/favoriser-le-developpement-des-emballages-biosources-compostables-pour-assurer>, **2021**.
- [47] G. Bissagou Koumba, Fragmentations chimique et physique de plastiques et microplastiques en eau douce sous irradiation UV-visible, Ph.D., Université Clermont Auvergne, **2018**.
- [48] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *Waste Manag.* **2009**, *29*, 2625–2643.
- [49] I. A. Ignatyev, W. Thielemans, B. Vander Beke, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1579–1593.
- [50] S. Karthikeyan, N. Sivakumar, T. K. Manimekalai, C. Sathiskumar, *Elixir Appl Chem* **2012**, *46*, 8291–8298.
- [51] A. Delmas, J. Guillot, "Un tiers des déchets plastiques finit dans la nature," can be found under https://www.liberation.fr/planete/2019/03/14/un-tiers-des-dechets-plastiques-finit-dans-la-nature_1714773/, **2019**.
- [52] *Plastics – the Facts 2020, An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data*, PlasticsEurope, **2020**.
- [53] "Séparation et tri plastique - process à eau ou air, gravimétrique," can be found under <http://www.b2bplast.fr/separation/>, **2021**.
- [54] "Le tri optique prend le dessus," can be found under <https://www.actu-environnement.com/ae/news/tri-optique-dechets-separer-plastique-adapter-centres-31620.php4>, **2018**.
- [55] M. F. Cosate de Andrade, P. M. S. Souza, O. Cavalett, A. R. Morales, *J. Polym. Environ.* **2016**, *24*, 372–384.
- [56] M. F. Cosate de Andrade, G. Fonseca, A. R. Morales, L. Mei, *Adv Polym Technol* **2018**, *37*, 2053–2060.
- [57] V. Piemonte, F. Gironi, *J. Polym. Environ.* **2013**, *21*, 313–318.
- [58] V. Piemonte, S. Sabatini, F. Gironi, *J. Polym. Environ.* **2013**, *21*, 640–647.
- [59] L. A. Román-Ramírez, P. Mckeown, M. D. Jones, J. Wood, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 409–416.
- [60] R. De Clercq, M. Dusselier, C. Poleunis, D. P. Debecker, L. Giebeler, S. Oswald, E. Makshina, B. F. Sels, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8130–8139.
- [61] P. P. Upare, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, D. W. Hwang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 4837–4842.
- [62] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *Waste Manag.* **2009**, *29*, 2625–2643.
- [63] S. T. Kenny, J. N. Runic, W. Kaminsky, T. Woods, R. P. Babu, C. M. Keely, W. Blau, K. E. O'Connor, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 7696–7701.
- [64] J. Aguado, D. P. Serrano, *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*, The Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **1999**.
- [65] M. B. Polk, L. L. Leboeuf, M. Shah, C.-Y. Won, X. Hu, W. Ding, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **1999**, *38*, 459–470.
- [66] D. Paszun, T. Spychaj, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1373–1383.
- [67] M. Goto, H. Koyamoto, A. Kodama, T. Hirose, S. Nagaoka, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 11427–11430.
- [68] M. Genta, T. Iwaya, M. Sasaki, M. Goto, T. Hirose, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 3894–3900.
- [69] N. George, T. Kurian, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 14185–14198.
- [70] V. Tournier, C. M. Topham, A. Gilles, B. David, C. Folgoas, E. Moya-Leclair, E. Kamionka, M.-L. Desrousseaux, H. Texier, S. Gavalda, M. Cot, E. Guémard, M. Dalibey, J. Nomme, G. Cioci, S. Barbe, M. Chateau, I. André, S. Duquesne, A. Marty, *Nature* **2020**, *580*, 216–219.
- [71] L. F. Rivas, S. A. Casarin, N. C. Nepomuceno, M. I. Alencar, J. A. M. Agnelli, E. S. de Medeiros, A. de O. Wanderley, M. P. de Oliveira, A. M. de Medeiros, A. S. F. e Santos, *Polímeros* **2017**, *27*, 122–128.
- [72] M. Zaverl, M. Ö. Seydibeyoğlu, M. Misra, A. Mohanty, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 324–331.
- [73] H. Ariffin, H. Nishida, Y. Shirai, M. A. Hassan, *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *8*, 1375–1381.
- [74] Y. Aoyagi, K. Yamashita, Y. Doi, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *76*, 53–59.
- [75] M. Kulawska, M. Grzesik, J. Skrzypek, *Chem. Pap.* **2003**, *57*, 424–426.
- [76] K. Ute, T. Tarao, S. Nakao, T. Kitayama, *Polymer* **2003**, *44*, 7869–7874.

- [77] B. Hilaire, *Biodégradabilité et Matériaux Polymères Biodégradables - Note de Synthèse I*, ADEME, **2005**.
- [78] I. E. Napper, R. C. Thompson, *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 4775–4783.
- [79] “Quelles sont les normes environnementales européennes pour l’emballage ?,” can be found under <https://www.embaleo.com/blog/quelles-sont-les-normes-environnementales-europeennes-pour-lemballage/>, **2015**.
- [80] “Tout comprendre sur les polymères compostables,” can be found under <https://www.elixbio.com/les-compostables/>, **2020**.
- [81] T. Maharana, B. Mohanty, Y. S. Negi, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 99–124.
- [82] A. Marty, S. Duquesne, M. Guicherd, M. Gueroult, I. Andre, *Novel Proteases and Uses Thereof*, **2019**, WO2019122308.
- [83] Y. Tokiwa, A. Jarerat, *Biotechnol. Lett.* **2004**, *26*, 771–777.
- [84] G. S. Lee, B. R. Moon, H. Jeong, J. Shin, J. G. Kim, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 539–545.
- [85] “Carbiolice ≡ Solutions plastiques compostables,” can be found under <https://www.carbiolice.com/>, **2021**.
- [86] M. Deroiné, Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin, Ph.D, Université de Bretagne Sud, **2014**.
- [87] L. S. Dilkes-Hoffman, P. A. Lant, B. Laycock, S. Pratt, *Mar. Pollut. Bull.* **2019**, *142*, 15–24.
- [88] E. Altun, E. Çelik, H. Y. Ersan, *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 1548–1559.
- [89] A. S. Al Hosni, J. K. Pittman, G. D. Robson, *Waste Manag.* **2019**, *97*, 105–114.
- [90] R. Bryce, “Maïs: la catastrophe du biocarburant,” can be found under <http://www.slate.fr/story/60321/mais-ethanol-scandale>, **2012**.
- [91] H. Kempf, *Le Monde.fr* **2012**.
- [92] “Le cours du maïs grimpe, dopé par la production d’éthanol,” can be found under <https://www.lafranceagricole.fr/actualites/cultures/bourse-de-chicago-le-cours-du-mais-grimpe-dope-par-la-production-dethanol-1,1,1673859441.html>, **2021**.
- [93] G. Howard, *Plantes Invasives Affectant Les Aires Protégées d’Afrique de l’Ouest : Gestion Pour La Réduction Des Risques Pour La Biodiversité*, IUCN-PAPACO, Nairobi, **2013**.
- [94] R. Hiault, *Echos* **2019**.
- [95] “Plastiques biosourcés : quel impact sur les terres agricoles ?,” can be found under <https://www.carbiolice.com/blog/plastiques-biosources-quel-impact-sur-les-terres-agricoles/>, **2020**.
- [96] “Bioplastics market data,” can be found under <https://www.european-bioplastics.org/market/>, **2020**.
- [97] B. Platt, “Infographic: Compost Impacts More Than You Think,” can be found under <https://ilsr.org/compost-impacts-infographic/>, **2018**.
- [98] C. Tassignon, « *BIOPLASTIQUES* », *Plastiques Biosourcés, Biodégradables Ou Compostables, Une Alternative (in)Soutenable ?*, Bruxelles Environnement, Bruxelles, **2020**.
- [99] R. Lapointe, Bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais significatives, Université de Sherbrooke, **2012**.
- [100] S. Soleille, C. Tostivint, G. Thonier, M. Loubière, C. Baecher, B. Pianu, P. Renard, *Recensement Des Produits Biosourcés Disponibles Sur Le Marché et Identification Des Marchés Publics Cibles*, DGE, France, **2016**.