

16/11/2009



Biopolymères: point à date dans le cadre de l'Initiative Marchés Porteurs et des récentes normes CEN

Plan

1. Introduction: les produits biobasés dans l'Initiative Marchés Porteurs
2. Revue de quelques biopolymères potentiellement importants et de leurs principales caractéristiques
 - 2.1 Acide polylactique (PLA)
 - 2.2 Polyéthylène (PE) et chlorure de polyvinyle (PVC)
 - 2.3 Polyhydroxyalkanoates (PHA)
 - 2.4 Polycaprolactone (PCL)
 - 2.5 Polymères basés sur le propanediol (PDO)
3. Signification du préfixe "bio-" pour les biopolymères
4. Références

1. Introduction: les produits biobasés dans l'Initiative Marchés Porteurs

L'Initiative Marchés Porteurs (LMI) de la Commission européenne vise à offrir aux entreprises européennes des chances d'accéder à de nouveaux marchés mondiaux en croissance rapide avec un avantage concurrentiel en tant que producteurs leaders, et contribuer ainsi à une augmentation durable de l'emploi et des richesses.¹ Elle vise à fournir aux citoyens européens l'opportunité de bénéficier plus rapidement des innovations dans des marchés émergents qui présentent un intérêt économique et sociétal élevé.

Les produits biobasés constituent un des six marchés porteurs identifiés. Ils sont fabriqués à partir de matières premières biologiques renouvelables.¹ Le segment de marché choisi dans le cadre de cette initiative comprend les nouveaux bioproduits et biomatières tels que les bioplastiques, les biolubrifiants, les agents de surface, les enzymes et les produits pharmaceutiques. Il exclut les produits traditionnels à base de papier et de bois, mais aussi la biomasse en tant que source d'énergie. Le potentiel de croissance des produits biobasés dépendra de leur aptitude à remplacer les produits à base de matières fossiles, à répondre aux exigences des utilisateurs finals à un coût compétitif, à créer des cycles de vie des produits qui soient neutres en termes de gaz à effet de serre et à laisser une empreinte écologique plus faible.

On estime aujourd'hui que l'industrie chimique utilise 8-10% de matières premières renouvelables pour produire différentes substances chimiques.² La pénétration de marché des produits chimiques biobasés dans la production chimique mondiale hors produits pharmaceutiques est estimée au tableau 1.

16/11/2009



Tableau 1 Pénétration de marché estimée des produits chimiques biobasés dans la production chimique mondiale hors produits pharmaceutiques

Année	Produits de base	Spécialités	Polymères
2005	2	1	~0
2010	2	20	~5
2025	8	49	18

Sur d'autres marchés, les parts de marché pour les produits biobasés sont encore très basses.

L'Initiative Marchés Porteurs vise à augmenter la demande pour des produits éco-efficaces biobasés, afin d'exploiter leur impact environnemental positif. Une disponibilité limitée et un coût croissant des ressources fossiles sont à la base d'une demande croissante de produits biobasés. De plus, les produits biobasés peuvent offrir des propriétés innovantes spécifiques qui présentent des avantages par rapport à d'autres produits.

Il faut noter que la notion de "renouvelabilité" n'est pas toujours associée à celle de "biodégradabilité". Ainsi, des polymères biobasés peuvent devenir très différents suivant le procédé de fabrication.

2. Revue de quelques biopolymères potentiellement importants et de leurs caractéristiques

2.1. Acide polylactique ou PLA

Les monomères nécessaires à la synthèse de l'acide polylactique peuvent être obtenus par la voie fermentaire à partir de ressources renouvelables, telles que l'amidon de plantes amylicées (p.ex. le maïs) ou sucrées (p.ex. la canne à sucre ou la betterave sucrière). Cette voie conduit presque exclusivement à l'acide L-lactique (figure 1).³

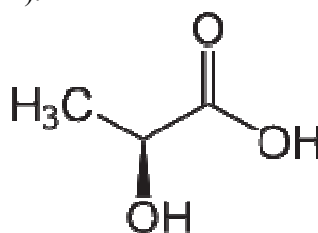


Figure 1 Acide L-lactique

Au niveau industriel, la conversion de l'acide lactique en PLA peut se réaliser de la façon suivante:

1. Production du dimère cyclique, le lactide (figure 2).

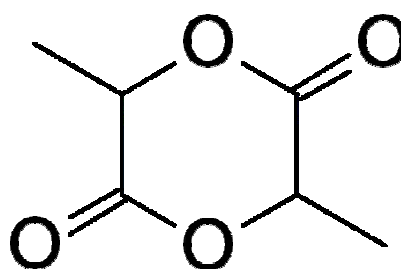


Figure 2 Lactide, dimère cyclique de l'acide lactique

16/11/2009



2. Production du PLA (figure 3) à partir du dimère cyclique par polymérisation à ouverture de cycle. En contrôlant le temps de séjour et la température ainsi que le type et la concentration de l'amorceur, il est possible de contrôler le rapport et la séquence des isomères D- et L- dans le polymère final.

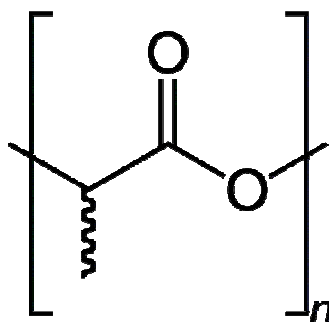


Figure 3 Acide polylactique $(CH_3CHCOO)_n$

Le PLA est un polyester aliphatique, normalement linéaire, biodégradable et thermoplastique.

Suite à la nature chirale de l'acide lactique, différentes formes d'acide polylactique existent: le poly-L-lactide (PLLA) est le produit résultant de la polymérisation du L, L-lactide (connu aussi comme L-lactide).⁴ Le PPLA a une cristallinité d'environ 37%, une température de transition vitreuse entre 50-80 °C et une température de fusion de 173-178 °C.

L'acide polylactique peut être mis en œuvre comme la plupart des thermoplastiques.

Les applications typiques du PLA^{5,6} incluent:

- Rapiers et pots
- Bouteilles
- Gobelets jetables
- Emballages alimentaires
- Fenêtres transparentes d'emballage
- Emballage films divers
- Blisters
- Applications médicales
- Applications électriques/électroniques
- Fibres

2.2 Polyéthylène et chlorure de polyvinyle biobasés

Le chlorure de polyvinyle (PVC) biobasé et le polyéthylène (PE) biobasé peuvent être produits actuellement à partir de bioéthanol dérivé de canne à sucre via la production d'éthylène.

En 2007, Solvay a annoncé sa décision d'un programme d'investissement touchant son usine de production de PVC de Santo André au Brésil.⁷ Ce programme comprend la création d'une usine intégrée pour la production d'éthylène par déshydratation d'éthanol provenant de canne à sucre. L'éthylène est l'une des deux principales matières premières nécessaires à la production de PVC, outre le chlore, obtenu par électrolyse du sel. Les mêmes systèmes de polymérisation en émulsion et en suspension qu'ailleurs dans le monde sont employés dans le nouveau procédé industriel. Santo André serait ainsi le premier projet aux Amériques à mettre en œuvre des ressources renouvelables pur la production de PVC. Solvay vise à parachever le développement de Santo André d'ici 2010. L'usine disposerait alors d'une capacité de 360.000 tonnes/an de PVC et de 60.000 tonnes/an de bioéthylène.

16/11/2009



En 2007 aussi, Dow et le groupe sucrier brésilien Crystalsev, actif dans le domaine de l'éthanol, ont annoncé leur projet de créer une entreprise commune pour produire du polyéthylène à base d'éthanol de canne à sucre.⁸ De leurs côtés, Braskem et Toyota Tsusho Corporation ont démarré une collaboration pour produire du polyéthylène biobasé à partir de canne à sucre. Braskem construira une nouvelle installation à leur unité industrielle existante de Triunfo, RS, Brésil avec une capacité annuelle de 200.000 tonnes, et produira à la fois du polyéthylène haute et basse densité.

2.3. Polyhydroxyalkanoates ou PHA

Les polyhydroxyalkanoates, tels que le poly(3-hydroxybutyrate) et les copolymères poly(3-hydroxybutyrate 3-hydroxyvalérate), sont des polyesters linéaires synthétisés par fermentation bactérienne de sucres ou de lipides (figure 4).

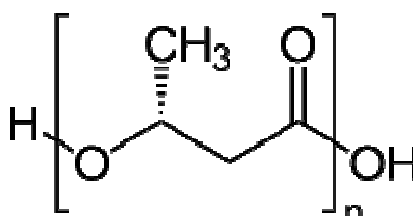


Figure 4 Poly(3-hydroxybutyrate)

Les polyhydroxyalkanoates sont produits par les bactéries pour stocker le carbone et l'énergie. Plus de 150 monomères différents peuvent être combinés dans cette famille pour donner des matériaux de propriétés très différentes. Ces polymères sont biodégradables et sont employés dans la fabrication de bioplastiques.

Ils peuvent être soit thermoplastiques, soit élastomériques, avec des points de fusion allant de 40 à 180°C.

Les applications typiques du PHA^{5, 9} incluent:

- Emballages cosmétiques
- Emballages films
- Rapiers et couverts jetables
- Applications médicales et pharmaceutiques

2.4. Polycaprolactone

Le polycaprolactone (PCL) est un polyester biodégradable avec un bas point de fusion d'environ 60°C et une température de transition vitreuse d'environ -60 °C. Le PCL est obtenu par polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone, une ressource non renouvelable (figure 5).

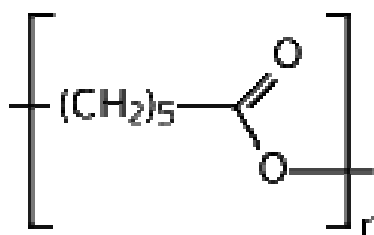


Figure 5 Polycaprolactone

16/11/2009



Les applications typiques du PCL¹⁰ sont:

- Adhésifs
- Films
- Applications médicales/soins de santé

2.5. Polymères basés sur le propanediol

En 2008, DuPont Packaging and Industrial Polymers a annoncé l'introduction de Biomax[®] PTT (PolyTriméthyleTéréphtalate), une résine pour les applications d'emballage qui contient jusqu'à 35% de matière issue de ressources renouvelables.^{11, 12} Biomax[®] PTT est un copolymère constitué de 1,3 bio-propanediol (PDO) et d'acide téréphtalique. L'un de ses monomères est le Bio-PDOTM qui consomme 40% d'énergie de moins que le 1,3 propanediol pétrochimique. Le Bio-PDOTM est obtenu à partir du glucose de maïs selon un procédé de fermentation breveté et exclusif.¹³

Le Bio-PDOTM est aussi à l'origine du polymère Sorona[®] et des polyols CerenolTM.^{14, 15} Le polymère Sorona[®] est utilisé dans les fibres textiles, les fibres pour tapis, les fils et les résines. Les polymères CerenolTM sont utilisés dans des applications spéciales, dans les élastomères et les fibres stretch.

3. Signification du préfixe "bio-" pour les biopolymères

La nature biodégradable du matériau biologique original peut être conservée ou perdue en conséquence de modification chimique et/ou de mélange avec des substances non biodégradables. Le tableau suivant pour les biopolymères montre comment, sur la base d'une norme européenne CEN¹⁶, les notions de renouvelabilité et de biodégradabilité peuvent se rencontrer dans toutes les combinaisons possibles. Les autres catégories de bioproduits, ne font pas encore l'objet de normes européennes.

Tableau 2. Usage du terme "biopolymère" (sur la base du FprCEN/TR 15932)¹⁶

Origine du matériau	Biodégradabilité	Exemple	Signification du préfixe "bio-"
Renouvelable	Biodégradable	Polyhydroxyalkanoates (PHA)	Biodégradable et biobasé
Non renouvelable	Biodégradable	Polycaprolactone (PCL)	Biodégradable
Renouvelable	Non biodégradable	Polyéthylène (PE) à partir de canne à sucre	Biobasé
Non renouvelable	Non biodégradable	Polyétheréthercétone (PEEK) pour applications médicales	Biocompatible

4. Références

¹ Commission des Communautés européennes, Communication de la Commission au Conseil, au Parlement européen, au Comité économique et social européen et au Comité des Régions, Marchés porteurs : une initiative pour l'Europe, 2007

² *Taking bio-based from promise to market.* A report from the Ad-hoc Advisory group for Bio-based products in the framework of the European commission's lead market initiative, 3 November 2009

16/11/2009



³ J. REGUANT & M. RINAUDO, CERMAV-CNRS, *Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale*, 1999

⁴ http://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid

⁵ H. N. RABETAFIKA, M. PAQUOT et P. DUBOIS, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **10**, 185, 2006

⁶ www.ides.com/generics/PLA/PLA_overview.htm

⁷ www.solvinpvc.com/static/wma/pdf/1/2/0/9/9/Press_release_Brasilian_SolvinPVC_FR_141207.pdf

⁸ <http://biopact.com/2007/07/dow-and-crystalsev-to-make-polyethylene.html>

⁹ <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalkanoates>

¹⁰ www.ides.com/generics/PCL.htm

¹¹ <http://fr.news.dupont.com/contenu/zip/57069.doc>

¹² http://www2.dupont.com/Renewably_Sourced_Materials/en_US/biomax.html

¹³ <http://plastics.dupont.com/plastics/pdf/it/europe/design/ed0603f5.pdf>

¹⁴ http://www2.dupont.com/Renewably_Sourced_Materials/en_US/sorona.html

¹⁵ http://www2.dupont.com/Renewably_Sourced_Materials/en_US/celenol.html

¹⁶ FprCEN/TR 15932. "Plastics – Recommendations for terminology and characterisation of bioplastics"