



Bioplastiques , une réalité industrielle

Adebiotech Scientific Meeting : Biodégradabilité des plastiques
05 février 2020 – Romainville (93)



GBCC...Une brève histoire du temps



- Ingénieur *chimie et biologie* (Polytech Clermont), complété par un *MBA Entreprenariat* (EM Lyon).
- *Pionnier* dans l'industrie de la *bioplasturgie* avec plus de 17 ans d'expérience industrielle comme responsable R&D puis responsable commercial et marketing, *département biomatériaux*, Limagrain.
- Lancement de la société *Green Business and Consulting Company* en Juin 2017 proposant *expérience* et *expertise* aux entreprises de la *filière industrielle* pour développer et mettre en marché des *solutions plus respectueuses de l'environnement*.



Expertise métiers

« Do the right things and do things right »

Customer centricity

« Piloter les moyens pour l'obtention de résultats dans un objectif de création de valeur pour le client »

Éthique

« L'éthique a un sens que les affaires ne peuvent corrompre »
(Yves Maris)

GBCC...Une brève histoire du temps



Compétences industrielles

En développement technique, comme soutien de vos services industriels : choix de matières premières et mise en œuvre, rédaction de cahier des charges fonctionnel produit et process, pilotage et suivis des essais.



Projets collaboratifs

Parce que la France s'est dotée d'outils d'aide à l'Éco-Innovation, notamment pour soutenir sa vision sur la Loi de Transition Énergétique et de Croissance verte (2015), GBCC partage son réseau et vous accompagne dans le montage de vos projets collaboratifs.



Appui commercial et marketing

Analyse de la valeur, SWOT, matrice BCG, construction de votre proposition de valeur et aide au référencement, GBCC vous propose les outils indispensables pour votre efficacité opérationnelle.

<https://youtu.be/K4Ra2HR27pQ>

1 – Quelques éléments de contexte

2 – Exemples d'applications industrielles

3 – Limites actuelles d'usage

4 – Marchés et perspectives

1 – Quelques éléments de contexte

2 – Exemples d'applications industrielles

3 – Limites actuelles d'usage

4 – Marchés et perspectives

Quelques éléments de contexte

Eco-conception et économie circulaire

Le secteur de la plasturgie a la particularité d'être l'un des premiers à s'être lancé dans des démarches **d'éco-conception**

« L'éco-conception ou l'intégration des aspects environnementaux dans la conception et le développement du produit (biens et services) a pour objectif la réduction des impacts environnementaux négatifs des produits tout au long de leur cycle de vie, tout en préservant la qualité d'usage du produit voire même en l'améliorant. »

Définition AFNOR

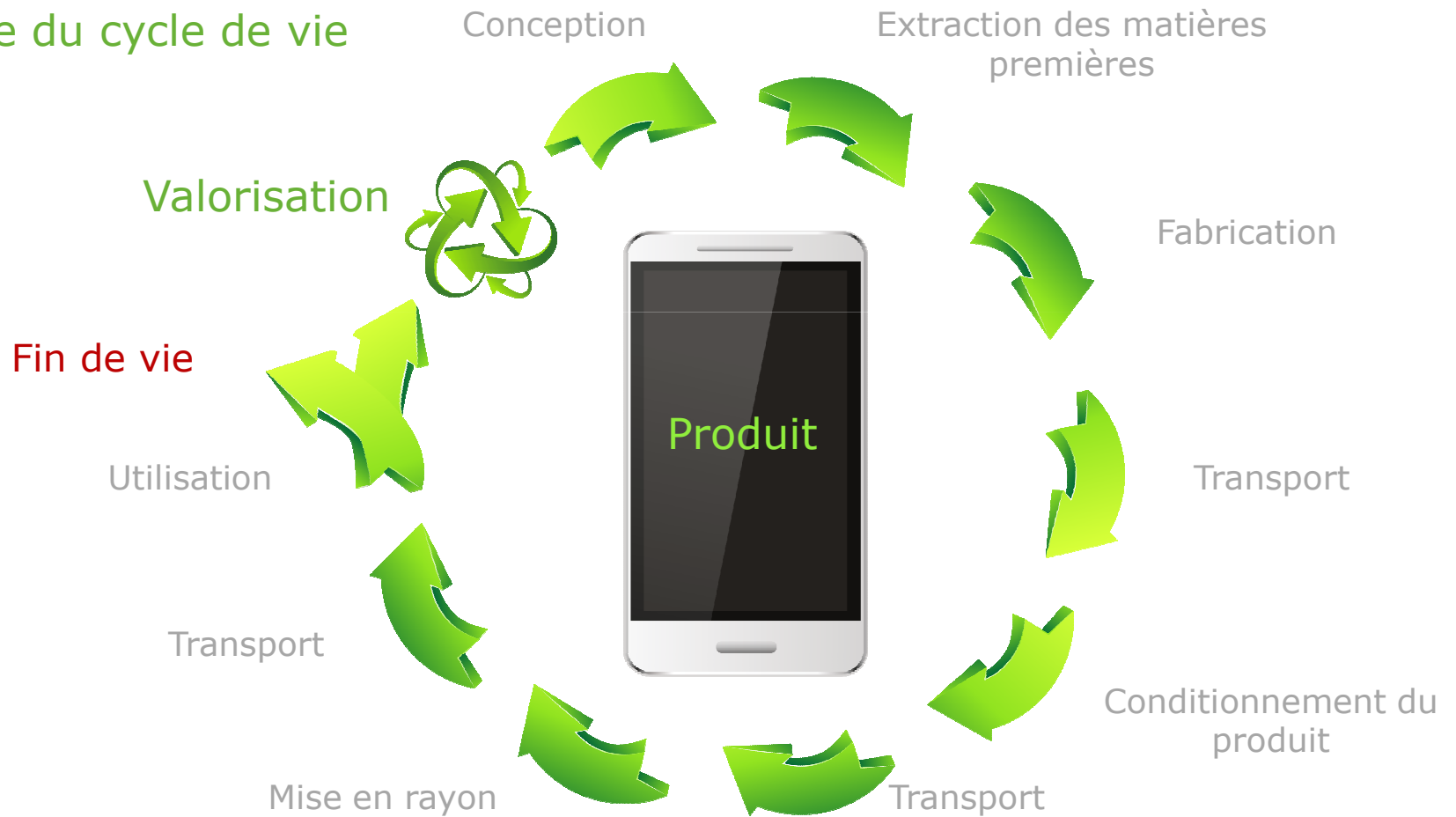


À la fin des années 1990, la fédération de la plasturgie a notamment travaillé sur le projet EDIT, un outil d'aide à l'éco-conception

Quelques éléments de contexte

Comment la mettre en place ?

L'analyse du cycle de vie



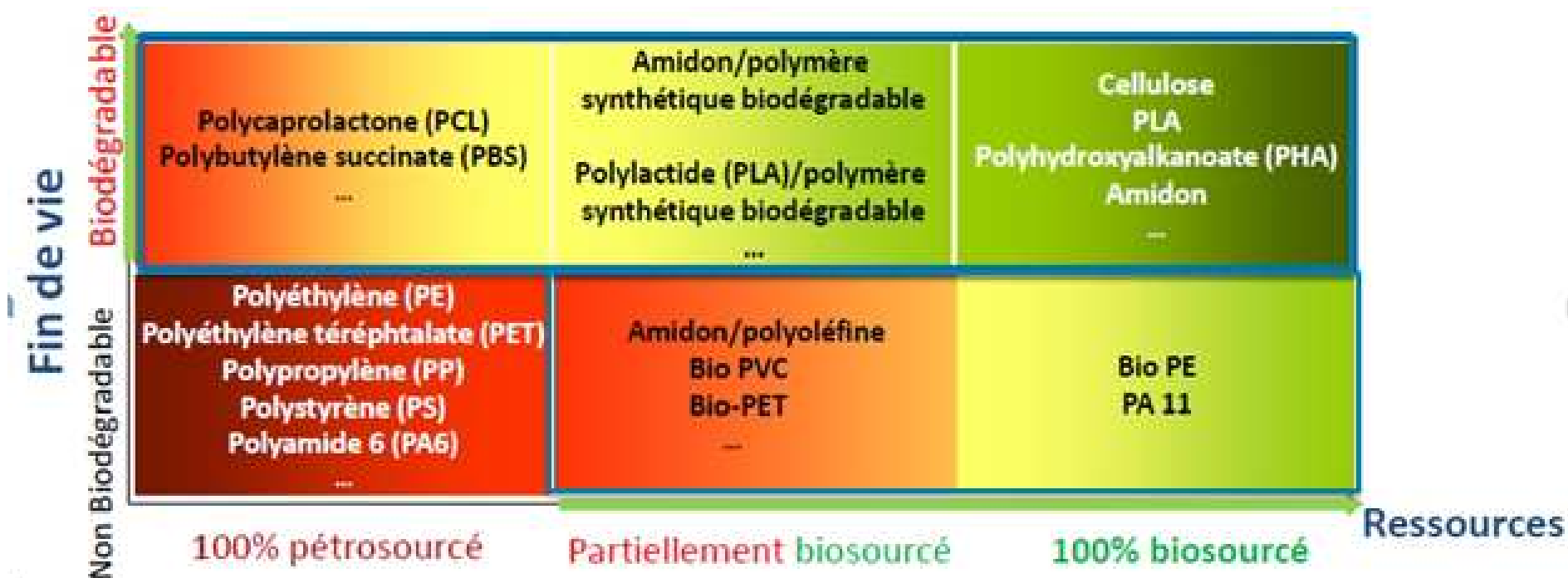
Quelques éléments de contexte

1 voie possible de mise en œuvre



Les bioplastiques

Quelques éléments de contexte

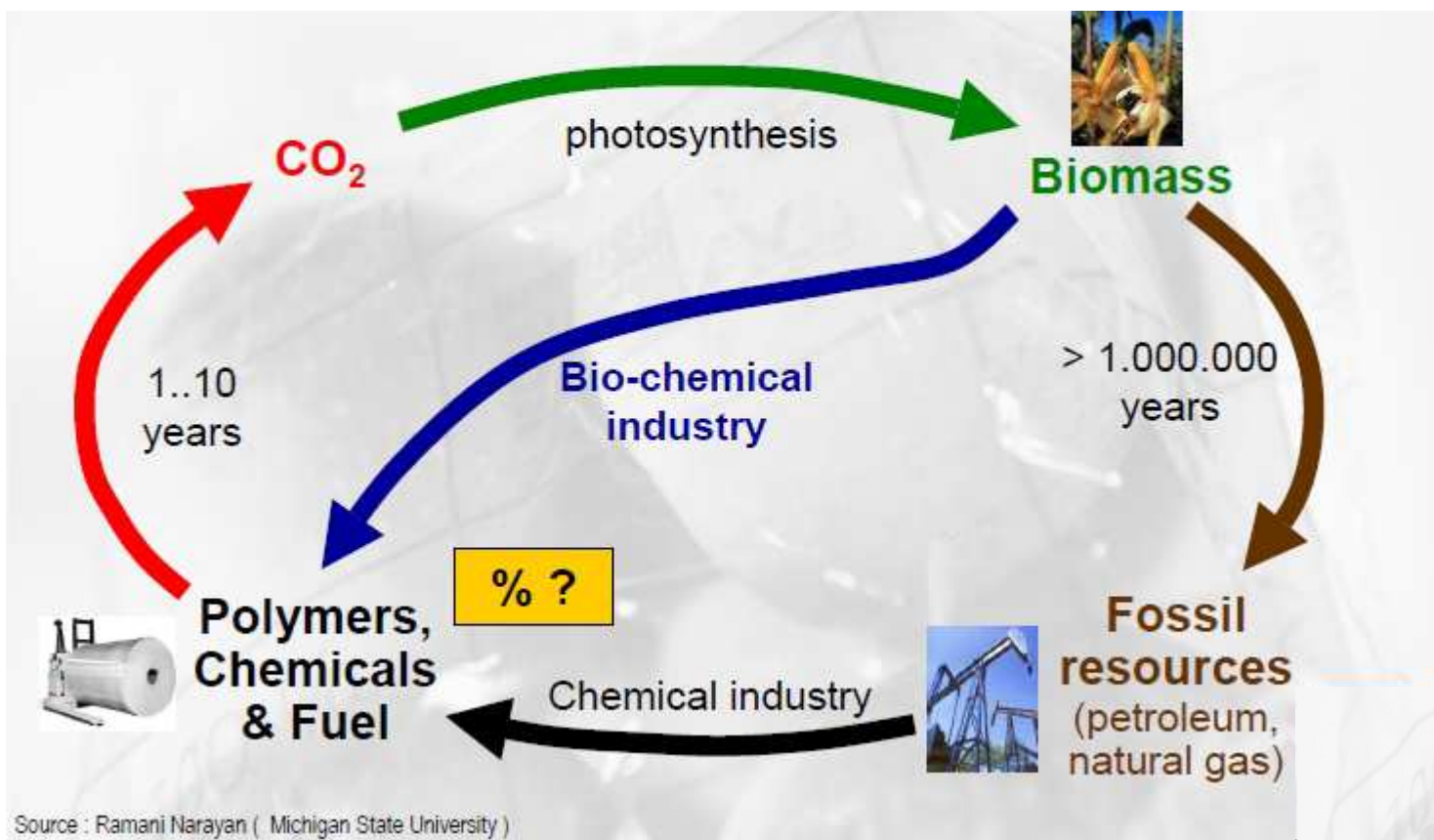


Un **bioplastique** est un **polymère biodégradable et tout ou partie biosourcé** (France).

Les polymères biosourcés et non biodégradables sont parfois également inclus dans cette catégorie (EU Bioplastics Association).

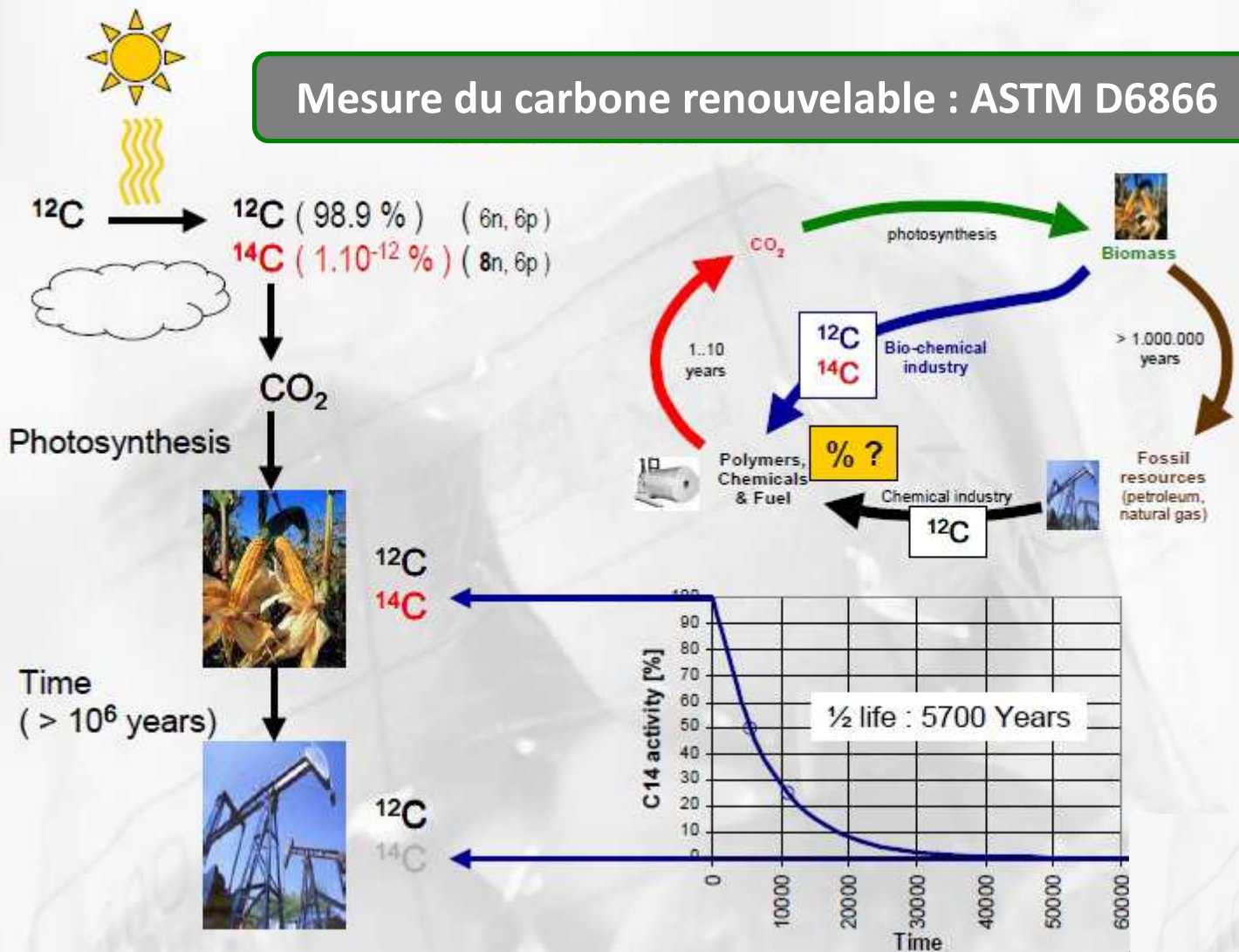
Quelques éléments de contexte

Le cycle du carbone



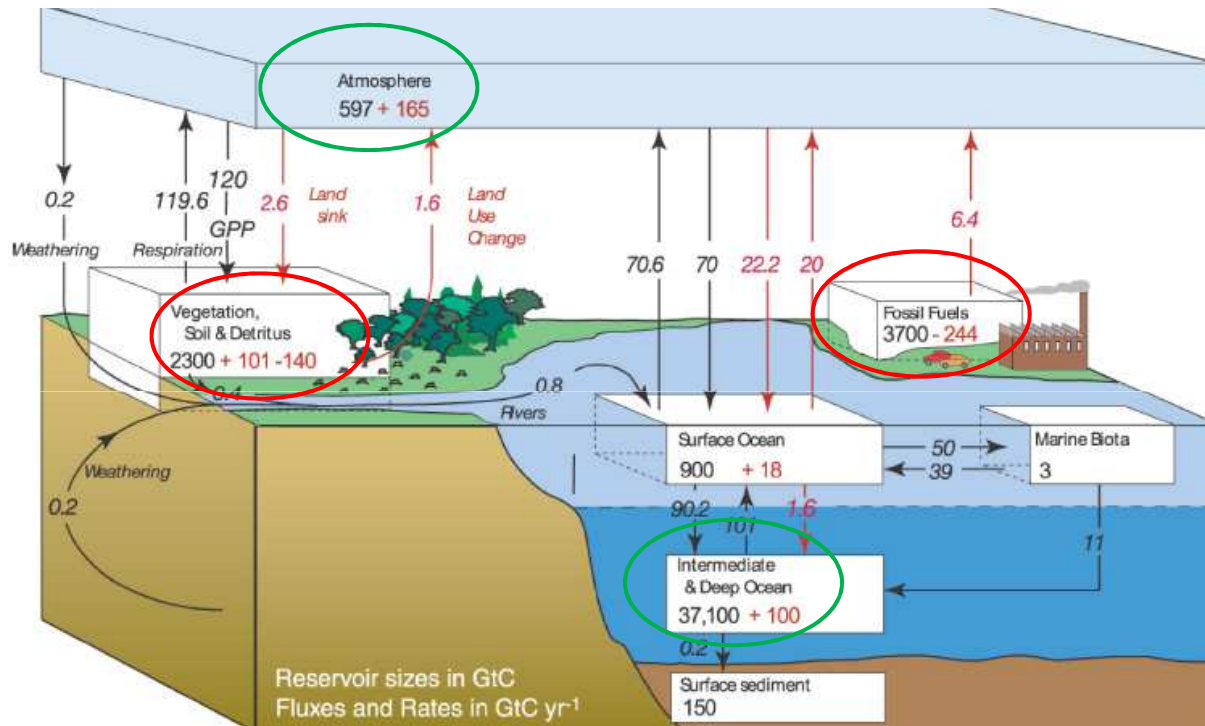
Quelques éléments de contexte

Mesure du carbone renouvelable : ASTM D6866



Quelques éléments de contexte

Le cycle du carbone



Déforestation et extraction des ressources fossiles = fuite de carbone au niveau de l'atmosphère (effet de serre) et des océans (acidification)

Les bioplastiques sont un outil efficace pour limiter ces effets

1 – Quelques éléments de contexte

2 – Exemples d'applications industrielles

3 – Limites actuelles d'usage

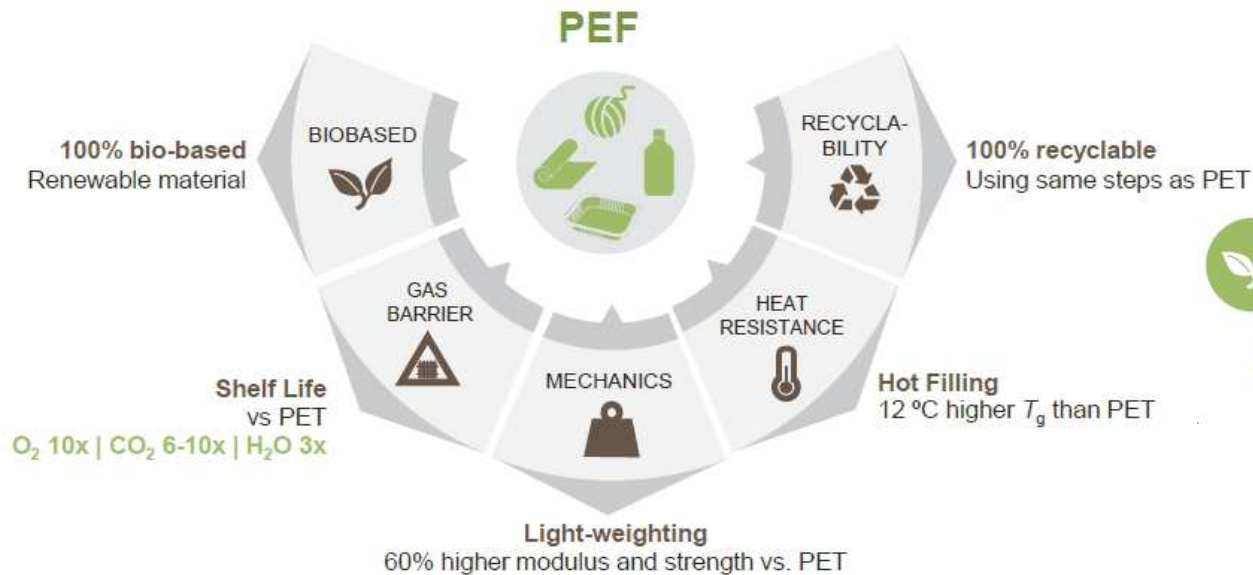
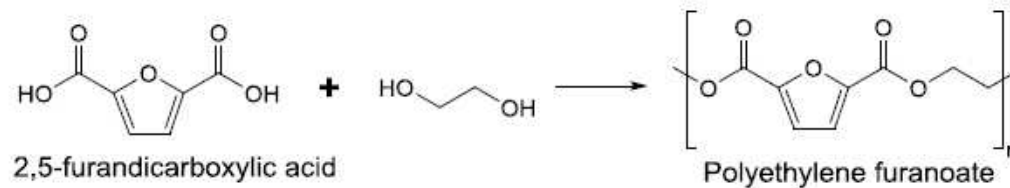
4 – Marchés et perspectives

L'innovation produit autour ...de la bouteille !



Le PEF – Polyéthylène furanoate

~~Une JV entre Avantium et BASF (Sept. 2016)~~



L'innovation produit autour ...de la bouteille !

NATURALL BOTTLE ALLIANCE : PET 100% biosourcé

- Leader mondial agroalimentaire, N2 pour l'eau
- 100 000 employés ; CA 22 mds€ sur le Groupe

Origin Materials

- Savoir faire dans la synthèse de Bio pX via CMF biosourcé
- 50 personnes !

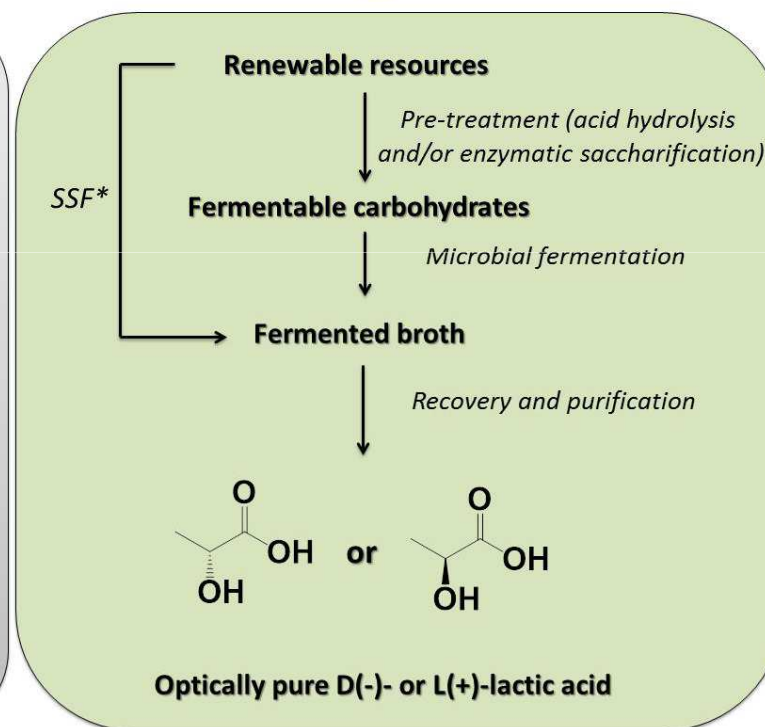
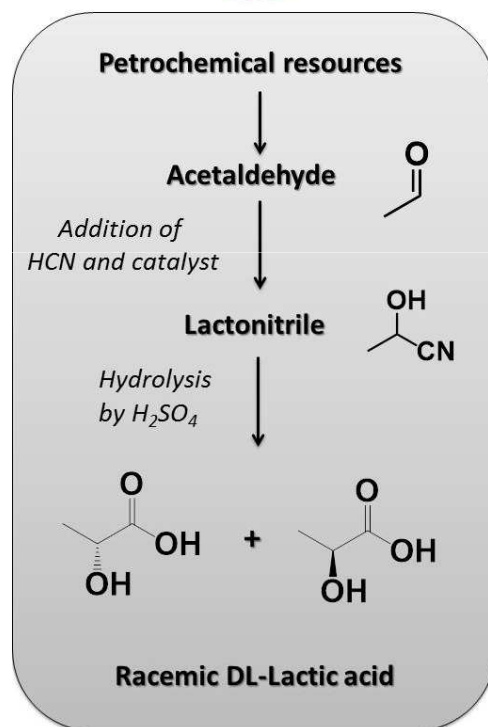
- Leader mondial de l'eau en bouteille ; 95 sites de production dans 34 pays
- 35 000 employés ; CA 8 mds€



2019 : usine pilote (5000 T)
2022 : > 95% bouteilles en BioPET

L'innovation produit autour ...de la bouteille !

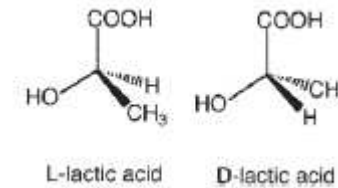
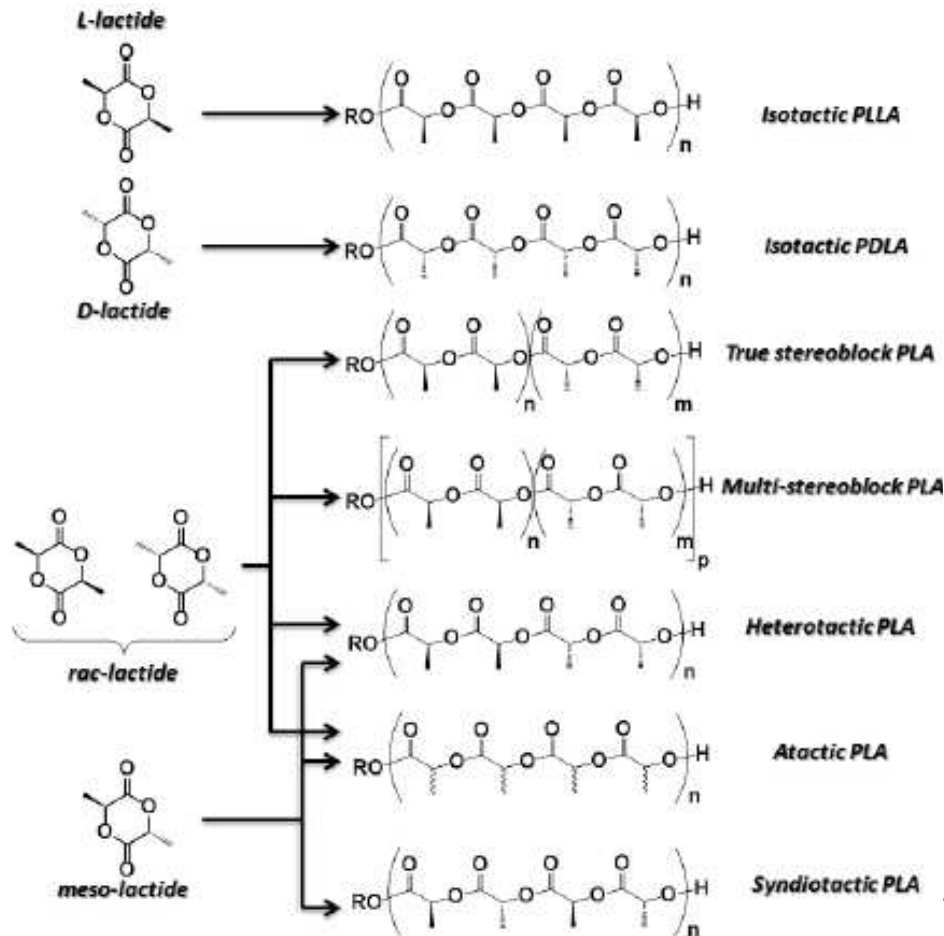
Le PLA...les PLAs : voies de production



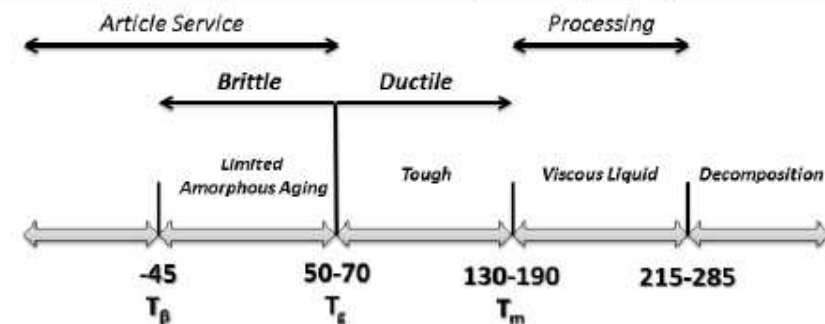
*SSF: Simultaneous Saccharification and Fermentation

L'innovation produit autour ...de la bouteille !

Le PLA...les PLAs : stéréochimie et propriétés



Physical properties	Stereo-complexed PLA	PLLA	PDLLA	Syndiotactic PLA
T_m (°C)	220-230	170-180	-	151
T_g (°C)	65-72	55-60	50-60	34
ΔH_m (100%) (J.g ⁻¹)	142	93	-	-



L'innovation produit autour ...de la bouteille !

Le PLA...les PLAs : voies de production

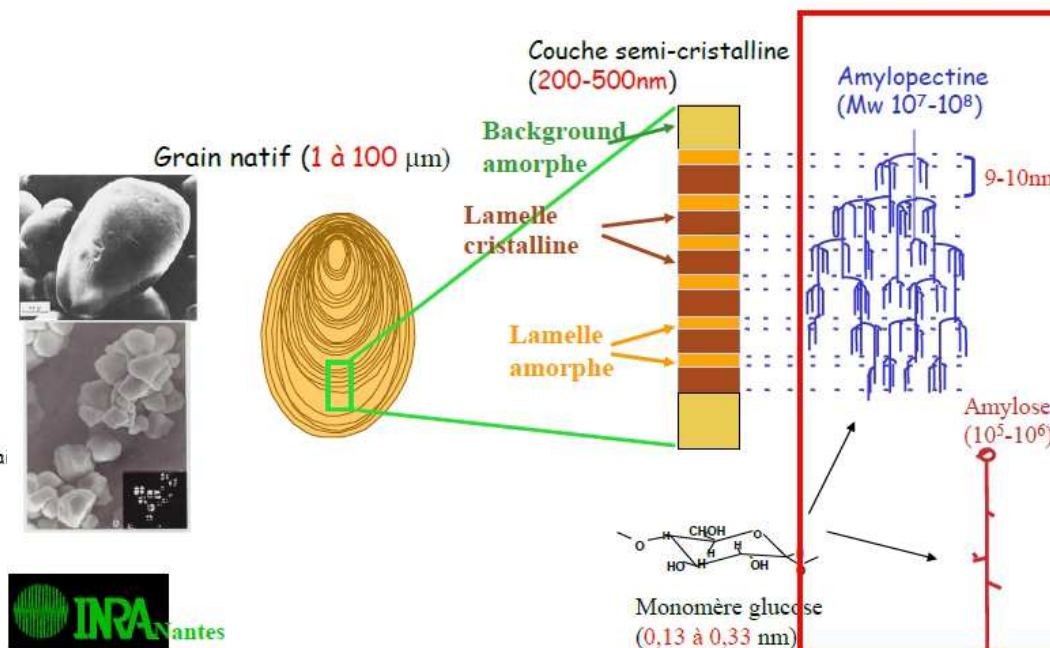
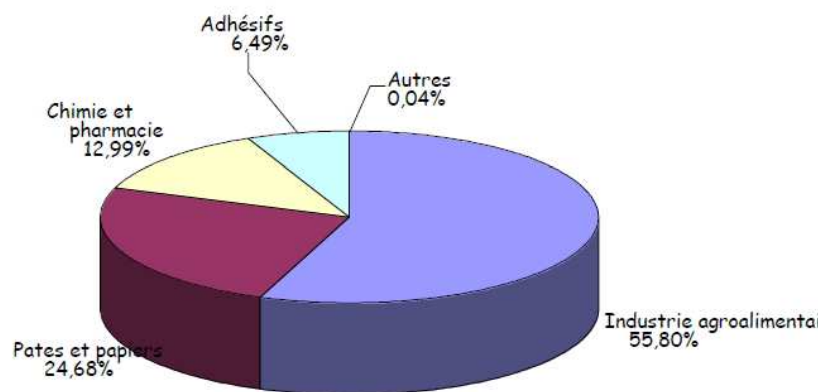


<https://lyspackaging.com/veganbottle/>

Produits et caractérisations

Agro-polymères et dérivés : l'amidon

Production en Europe 2012: 10 600 000 T (2 600 000 Ha) : Maïs 43%, blé 46%, pomme de terre 11% (USIPA, <http://www.usipa.fr/>)
Autres sources (manioc, pois, riz...)



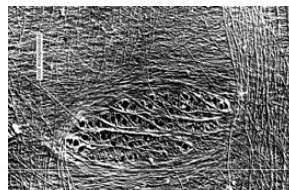
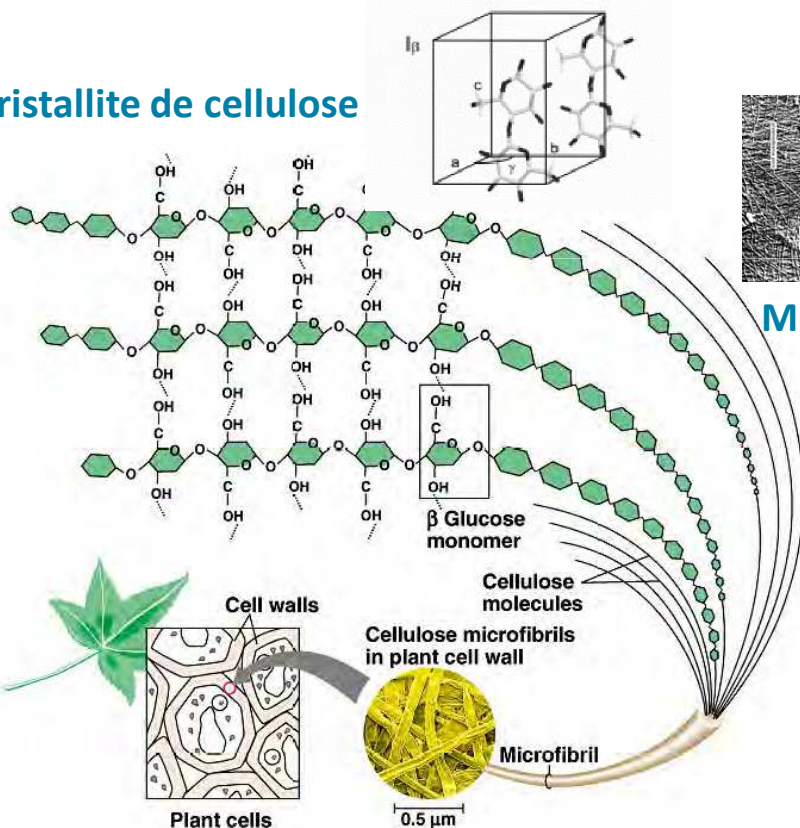
L'amidon est un homopolymère $\alpha(1-4)$ de D-Glucose, biosynthétisé sous forme de grains semi-cristallins dont la taille et la forme dépendent de l'origine botanique

Produits et caractérisations

Agro-polymères et dérivés : la cellulose

La cellulose est un homopolymère $\beta(1-4)$ de D-Glucose, biosynthétisée sous forme de fibrilles

Cristallite de cellulose



Microfibrilles de cellulose

Matériaux	Densité	σ_{rupt} (Gpa)	Module E (Gpa)
Fibre verre	2.5	2.4	70
Fibre acier	4	3	210
Whiskers	1.5	12	150

Paroi végétale (cellulose/hémicellulose/ Pectines/lignines)



Tige et fibres



Produits et caractérisations

Agro-polymères et dérivés : la cellulose et ses dérivés

La cellulose est utilisée depuis plusieurs dizaines d'années pour la production de matières premières et de film plastiques (*Cellophane*).

On retrouve actuellement sur le marché la cellulose sous deux formes
Principales :

- **Film biosourcé, biodégradable et compostable** : produits Natureflex de chez Futamura. Ces films présentent de très bonnes propriétés barrières (métallisation) et une bonne transparence.

Producteur :

Fuamura : environ 20.000 tonnes / an .

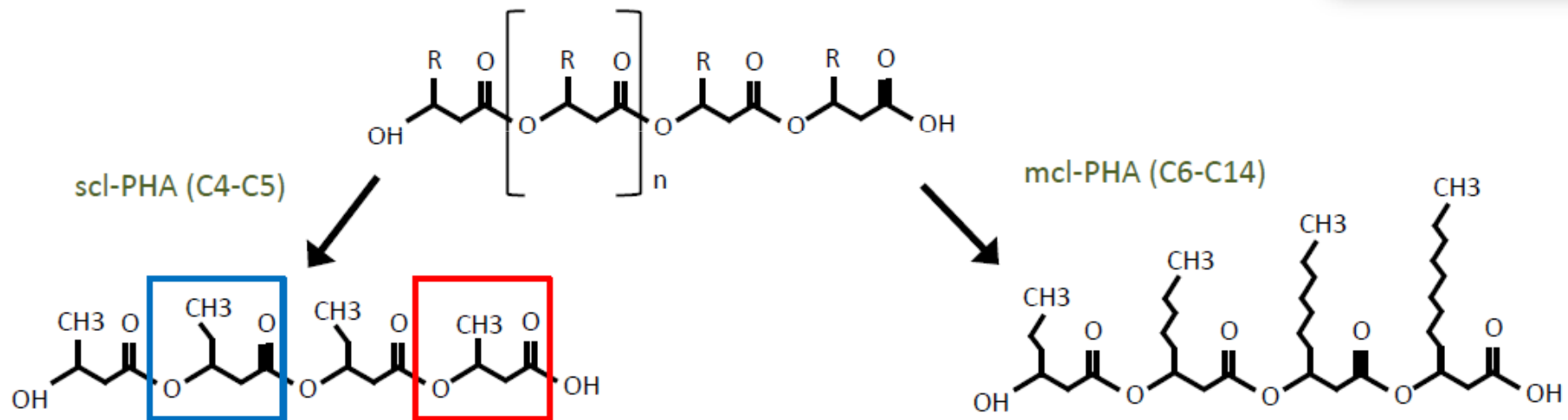
- **Esters de cellulose non biodégradables utilisés principalement** sous forme de plaques et en injection moulage : acétate, propionate, butyrate de cellulose... Ces matrices sont transparentes, et ont des propriétés équivalentes à un ABS (mécanique, thermique...) mais ont un prix élevé (> 5 €/kg).



Produits et caractérisations

Agro-polymères et dérivés : les PHA

Les polyhydroxyalkanoates (**PHA**) sont des polyesters linéaires produits dans la nature par fermentation bactérienne de sucres ou lipides. Ils sont produits sous contraintes nutritionnelles par les bactéries pour stocker du carbone et de l'énergie



➤ **scl-PHA** : majoritairement des homopolymères
PHB, PHV : propriétés proches des plastiques conventionnels
PHB rigide et friable

➤ **mcl-PHA** : majoritairement des hétéro-polymères
Elastomères, caoutchoucs

Produits et caractérisations

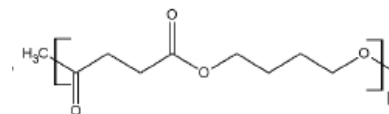
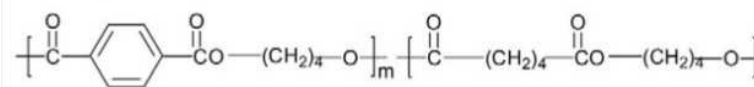
Famille des polyesters biodégradables

La famille des **polyesters biodégradables** regroupe un ensemble de polymères fabriqués à partir de **ressources fossiles et/ou végétales** et dont la structure chimique leur permet d'être **biodégradables et compostables**.



Les principaux matériaux disponibles sont aujourd'hui :

- Les PolyButylène-co-Aliphat-co-Téréphtalate : **PBAIT**
- Le PolyButylèneSuccinate : **PBS**
- Le PolyButylène-co-Succinate-co-Adipate : **PBSA**

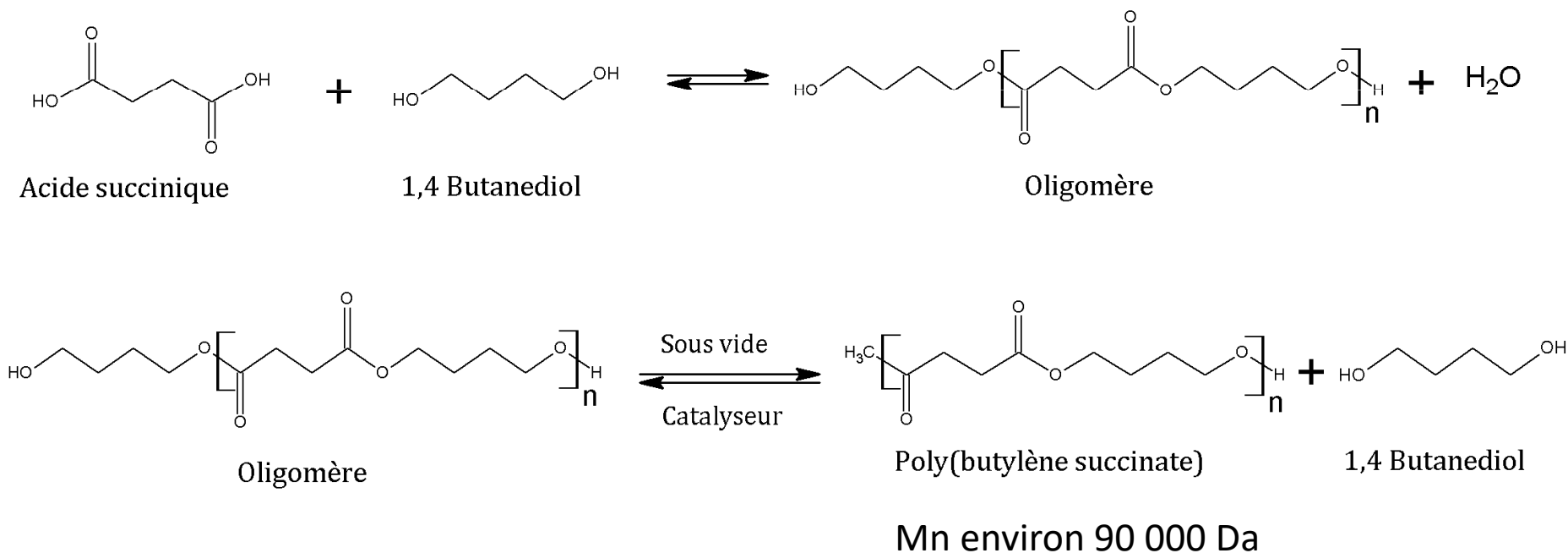


Produits et caractérisations

Famille des polyesters biodégradables : cas du PBS

Voie de synthèse possible :

Estérification à partir de **monomères 100% biosourcés**, suivi d'une polycondensation sous vide à haute température en présence de Sn, Sb ou Zn.



Produits et caractérisations

Famille des polyesters biodégradables : cas du PBS

Propriétés générales :

Items	PLA (LACEA)	PBS (Bionolle) #1000	PBSA #3000	PP MA210	HDPE	LDPE F082
Glass transition temperature (°C)	55	-32	-45	-5	-120	-120
Melting point (°C)	170-180	114	96	163	129	110
Heat distortion temperature (°C)	55	97	69	110	82	49
Tensile strength (Mpa)	66	34	19	33	28	10
Elongation at break (%)	4	560	807	415	700	300
Izod impact strength (J/m)	29	300	>400	20	40	>400
Degree of crystallinity (%)		35-45	20-30	56	69	49

Evolution en fonction de la masse molaire:

M_n	Yield strength (MPa)	Maximum tensile strength (MPa)	Elongation (%)
79,000	18.8	37.6	355
57,000	18.1	35.7	221
40,600	18.6	35.0	167
32,500	18.2	34.0	25.2

1 – Quelques éléments de contexte

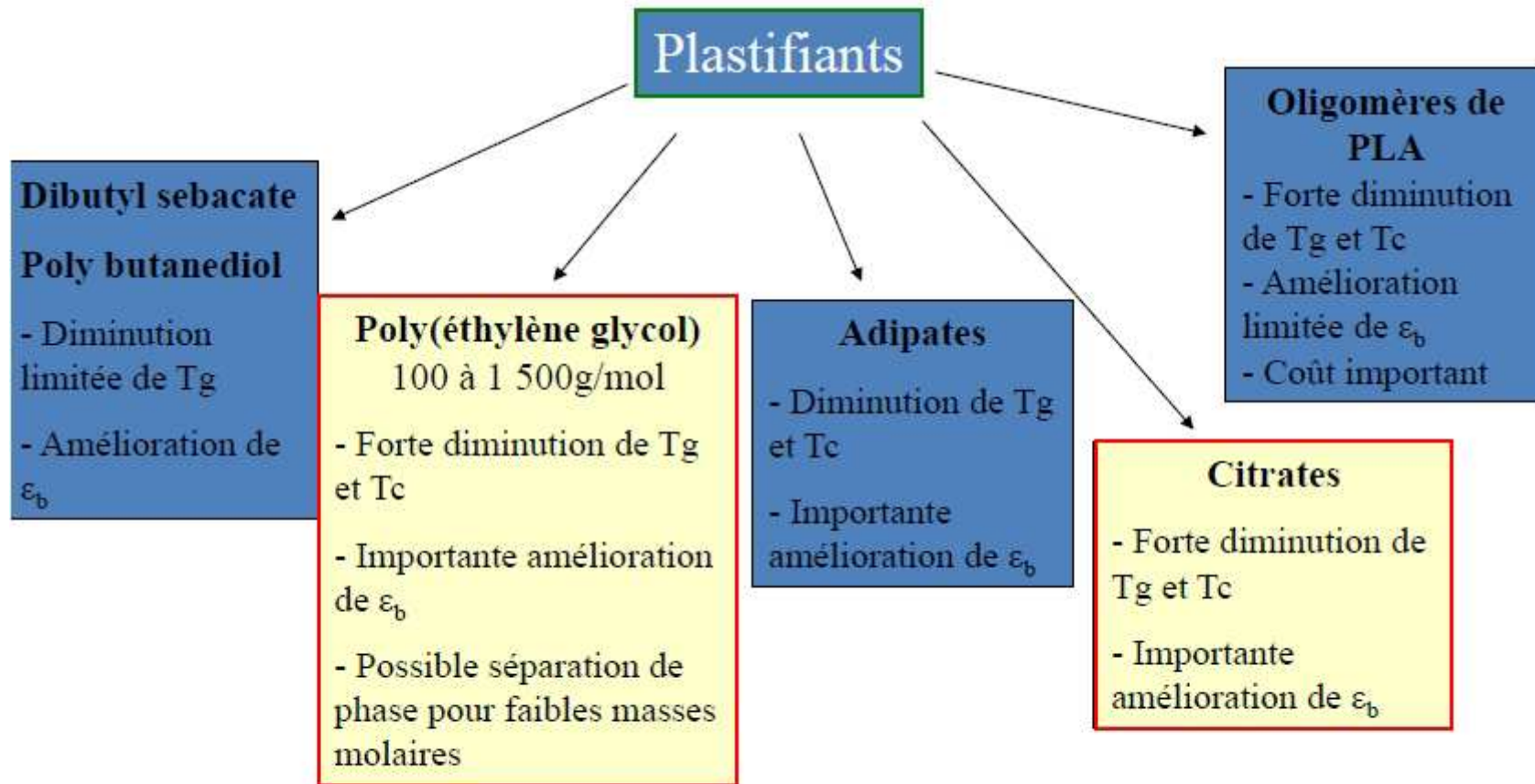
2 – Exemples d'applications industrielles

3 – Limites actuelles d'usage

4 – Marchés et perspectives

Limites d'usage : le PLA

Le PLA...les PLAs : voies de plastification



Plastifiants pétro-sourcés



Plastifiants biosourcés et biodégradables ?

Limites d'usage : le PLA

Le PLA...les PLAs : produits commerciaux

Producteurs PLA

Producer	Capacity (MT/year)	Location
NatureWorks	150,000	Nebraska, United States
Total Corbion	75,000	Rayong, Thailand
Galactic-Futero	1500	Belgium
Zhejiang Hisun Biomaterial	5000	Zhejiang, China
Unitika-Terramac	5000	Japan
Tyssenkrupp-UIF Polycondensation Technologies	500	Guben, Germany

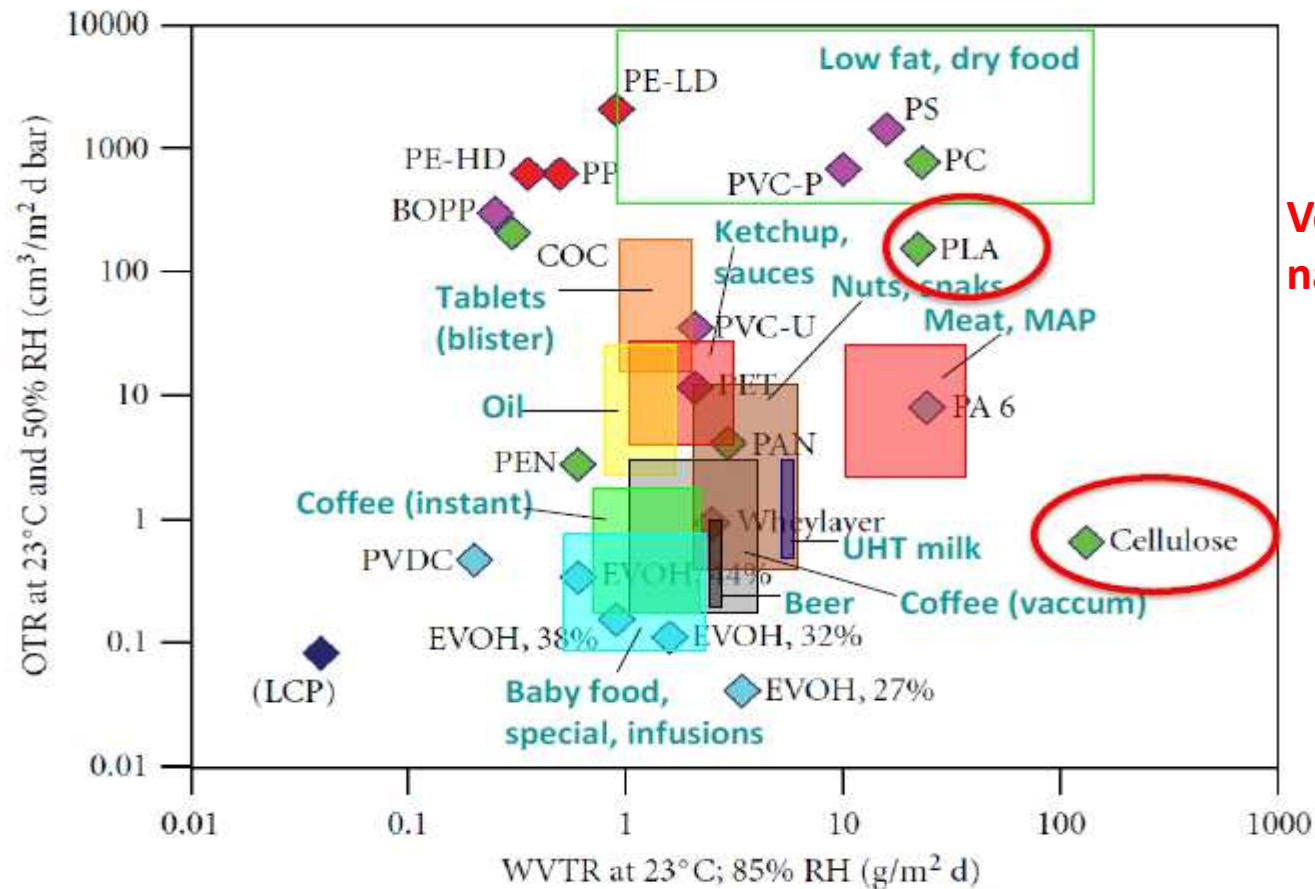
Producteurs Impact Modifiers

Nom commercial	Producteur	Ref.
Biostrength™	Arkema	(Murariu, 2007; Murariu 2008)
Paraloid™	Rhom&Haas	(Rohm and Haas, 2008)
Biomax® Strong	Dupont	(DuPont, 2007)
OnCap Bio Impact T	PolyOne	(PolyOne, 2008)
Lotader AX 8900	Arkema	(Brulé, 2007)
PLA dc S511™	Sukano	(Sukano, 2010)
Grindsted® Soft-n-safe	Danisco SA	(Danisco, 2010)
Kostil	Polimeri Europa	(Natureworks, 2010)
Blendex™ 33846	Crompton corporation	(Natureworks, 2010)
Pellethane™ 46	Dow chemical compagny	(Natureworks, 2010)

Limites d'usage : le PLA

Le PLA...les PLAs : propriété barrière

Characteristics and Applications of PLA , Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications, WILEY

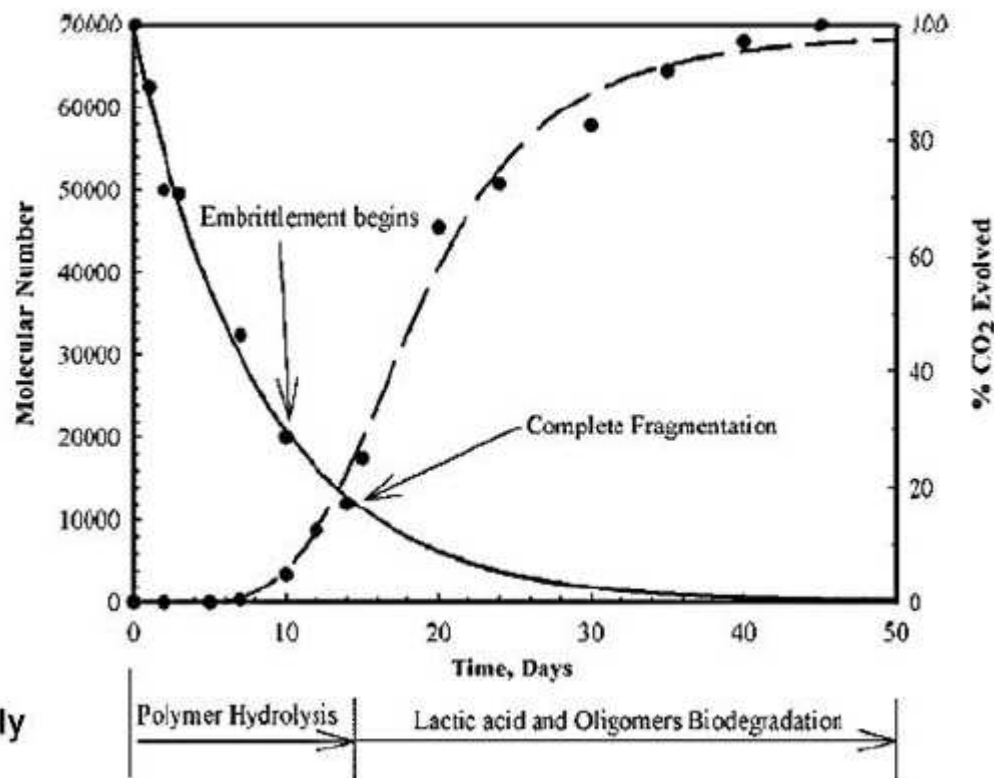
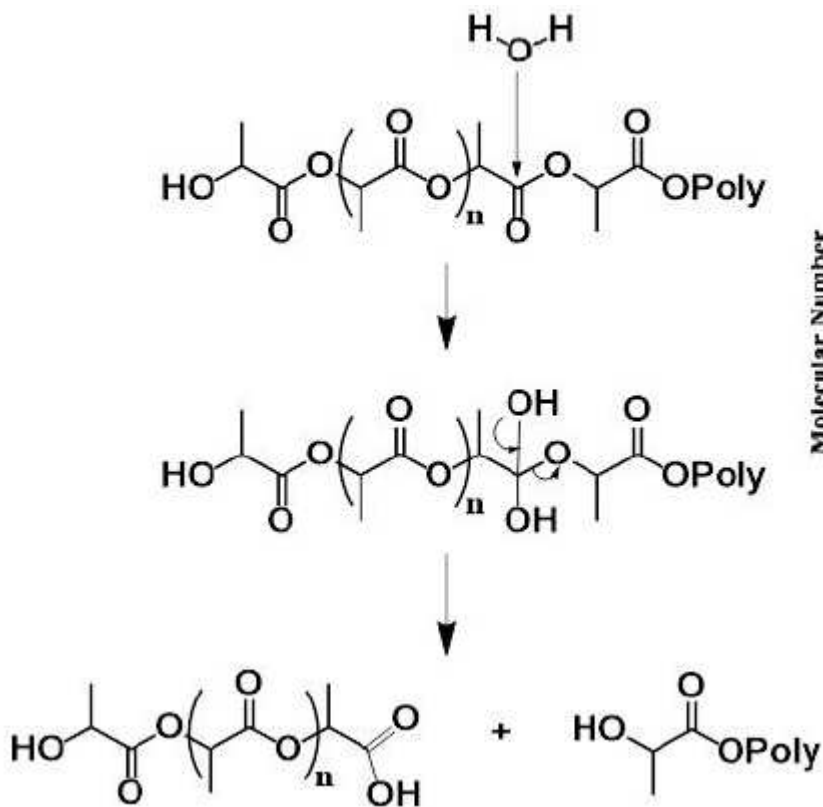


Voies d'amélioration :
nanocharges

Limites d'usage : le PLA

Le PLA...les PLAs : mécanismes de biodégradation

R. Auras, B. Harte and S. Selke, *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4, 835-864



Limites d'usage : le PLA

Le PLA...les PLAs : mécanismes de biodégradation

Effet de l'hydrolyse sur des films fins (0.5*4*10 mm) de PLA, T=37°C, pH tampon 7,4 (Bastioli, 2005)

Jours	Wt perte (%)	Mn (Da)	Mw (Da)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_f (J/g)
0		65 000	80 000	64	155,8	0
7	1	14 000	35 000	56,1	154,7	8
14	4	2 000	4 000	50	149,7	14
21	14	1 100	2 200	48,7	146,3	45
28	27	1 000	2 000	51,9	142,8	47
35	28	1 000	2 000	51,9	143,4	45

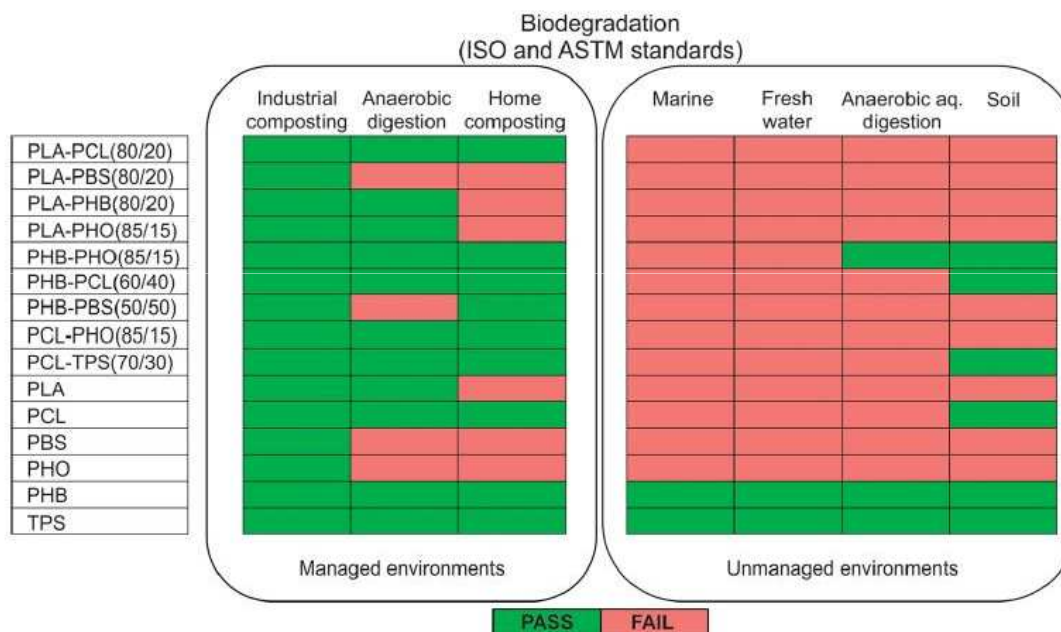
L'humidité est un paramètre critique dans la mise en œuvre du PLA

Réaction auto-catalytique liée à la production d'acide carboxylique en bout de chaîne qui catalyse l'hydrolyse. La présence de lactides et d'oligomères de faible masse moléculaire participe aussi à cet effet en augmentant la quantité de groupements carboxyles.

Limites d'usage : le PLA

Le PLA...les PLAs : les fins de vie !

Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic ;
 Environmental Science and Technology ; Narancic 2018



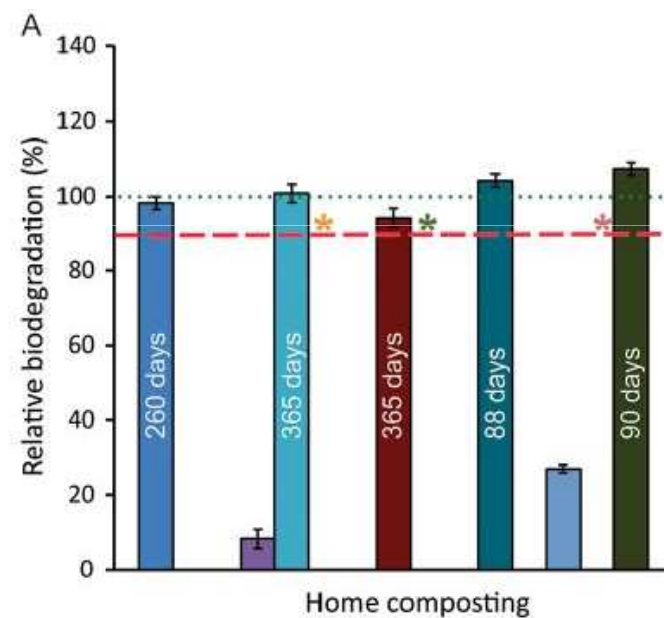
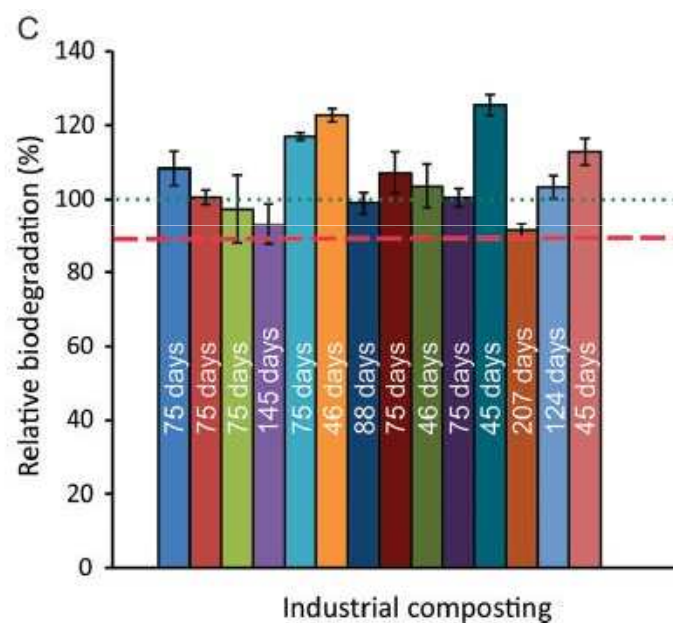
Une minéralisation très restrictive, dans peu d'environnement...mais des résultats intéressants avec les PCL !

Limites d'usage : le PLA

Le PLA...les PLAs : les fins de vie !

Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic ;
Environmental Science and Technology ; Narancic 2018

- PLA-PCL(80/20)
- PLA-PBS(80/20)
- PLA-PHB(80/20)
- PLA-PHO(85/15)
- PHB-PHO(85/15)
- PHB-PCL(60/40)
- PHB-PBS(50/50)
- PCL-PHO(85/15)
- PCL-TPS(70/30)
- PLA
- PCL
- PBS
- PHO
- PHB
- TPS



Mélange PLA/PCL (80/20) : 80 % de C14 et Home Compost ?

Limites d'usage : PBAIT

Famille des polyesters biodégradables : cas des PBAIT et sensibilité aux UV

Phénomènes de photo-oxydation : importance des stabilisants UV



Enceinte de vieillissement SEPAP 12/24 ATLAS :

✓ 4 lampes à arc à vapeur de mercure ; irradiance totale de 100 w/m^2

✓ Emission UV gamme de longueur d'onde de 290 à 450 nm : forte accélération vieillissement (facteur th X 15)

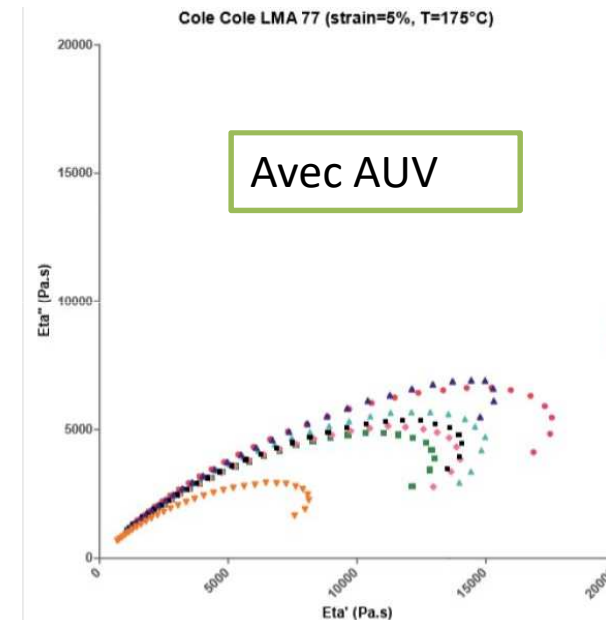
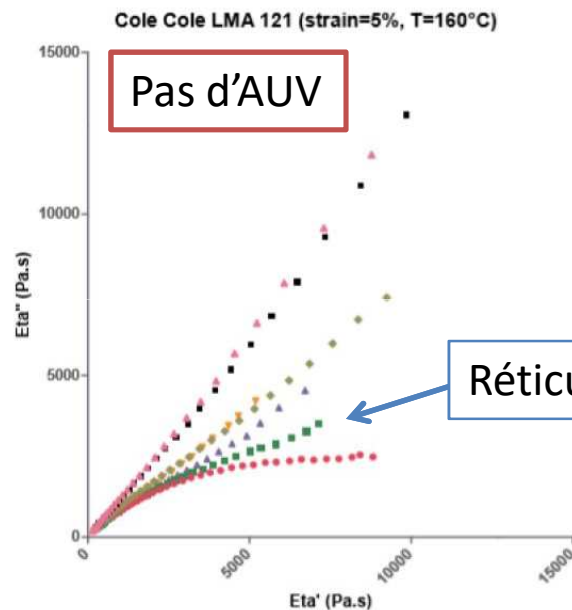
✓ Régulation de température de $\pm 2^\circ\text{C}$; $T = 50^\circ\text{C}$



Limites d'usage : PBAIT

Famille des polyesters biodégradables : cas des PBAIT et sensibilité aux UV

Phénomènes de photo-oxydation : stabilisants UV



Rhéologie en fondu :

- ✓ $N_0 = f(M_w)^{3,4}$
- ✓ Suivi des coupures ou recombinaisons de chaînes durant le vieillissement

Impact sur dégradation PBAIT :

- ✓ Pas de réticulation, quelques coupures de chaînes
- ✓ Efficacité de l'AUV sur 500 h!

1 – Quelques éléments de contexte

2 – Exemples d'applications industrielles

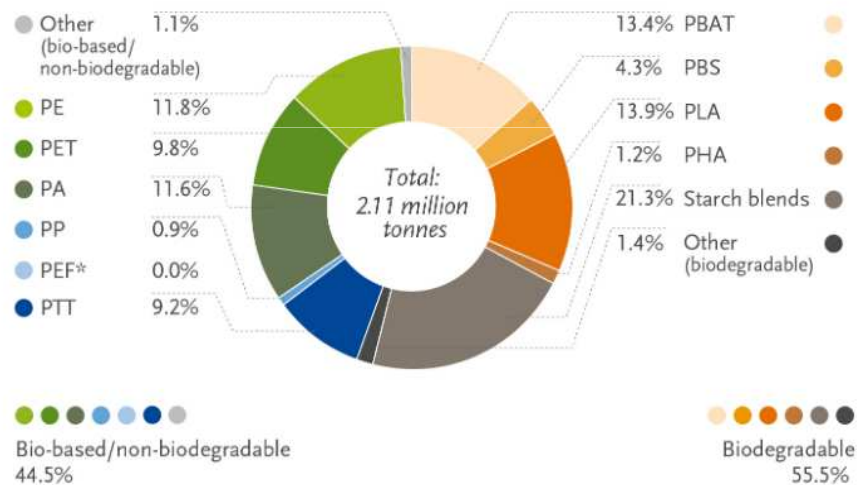
3 - Limites actuelles d'usage

4 – Marchés et perspectives

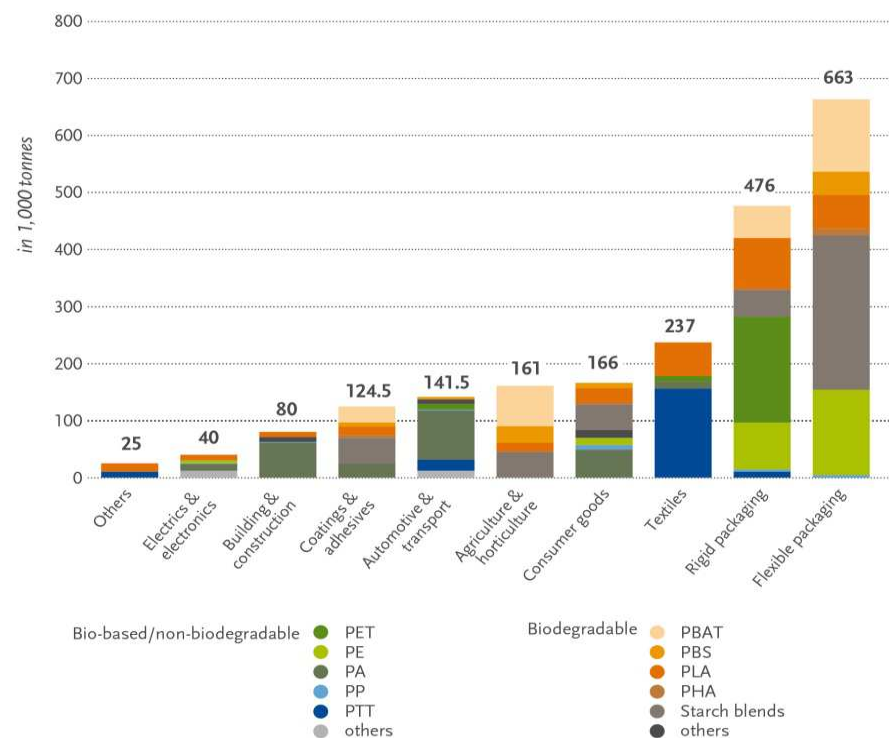
Marché et acteurs industriels

Le marché des bioplastiques en 2019

Global production capacities of bioplastics 2019 (by material type)



Global production capacities of bioplastics 2019 (by market segment)



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2019). More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

Marché et acteurs industriels

Augmentation de capacités des acteurs (2018)

Acteurs	Produits	Augmentation des capacités (kT)
Braskem	Bio-PP	+ 20 à 60
BASF/Avantium	Bio-PEF	+50
TOTAL/Corbion	PLA	+75
Hisun&Cofco	PLA	+20 à 50
Novamont	CoPolyesters	+ 70
Danimer	PHA	+ 30
KANEKA	PHA	+ 50
FKUR	Compound	+ 50
Biotec	Compound	+ 20



**Vous remerciant de
votre attention**