
L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché

Note de synthèse 28 janvier 2011

Jean-Luc WERTZ



Document ValBiom – **Gembloux Agro-Bio Tech**

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2010_XX_XX



Table des matières

- 1. Introduction : les biopolymères**
- 2. Prévisions de marché pour les polymères biobasés**
- 3. L'amidon**
 - 3.1 Structure
 - 3.1.1 Composition et structure moléculaire
 - 3.1.1.1 Amylose
 - 3.1.1.2 Amylopectine
 - 3.1.2 Structure supramoléculaire
 - 3.1.3 Structure morphologique
 - 3.2 Propriétés
 - 3.2.1 Propriétés hydrothermiques
 - 3.2.1.1 La gélatinisation
 - 3.2.1.2 La rétrogradation
 - 3.2.1.3 L'amidon matériau
 - 3.2.2 Hydrolyse
 - 3.3 Applications
 - 3.4 Principaux acteurs sur le marché
- 4 Le PLA (acide polylactique)**
 - 4.1 Le monomère
 - 4.2 Procédé de fabrication
 - 4.3 Propriétés
 - 4.4 Applications
 - 4.5 Principaux acteurs sur le marché

1. Introduction : les biopolymères

Les biopolymères regroupent suivant les définitions CEN à la fois les macromolécules biobasées, les macromolécules biodégradables et les macromolécules biocompatibles.

Les polymères biobasés, comme catégorie importante des produits biobasés, sont des molécules issues partiellement ou totalement de la biomasse. Ils proviennent donc en tout ou en partie de matières premières renouvelables.

Les polymères biobasés ne sont pas nécessairement biodégradables, de même que les polymères issus de ressources fossiles ne sont pas nécessairement non biodégradables. Le **tableau 1** montre comment toutes les combinaisons de renouvelabilité et de biodégradabilité peuvent se rencontrer pour les biopolymères.

Tableau 1 Notions de renouvelabilité et de biodégradabilité pour les biopolymères (sur la base d'un document CEN)¹

Origine du matériau	Biodégradabilité	Exemple
Renouvelable	Biodégradable	Polyhydroxyalkanoates (PHA) ; PLA, amidon
Non renouvelable	Biodégradable	Polycaprolactone (polyester aliphatique)
Renouvelable	Non biodégradable	Polyéthylène à base végétale
Non renouvelable	Non biodégradable	Polyétheréthercétone (PEEK ; biocompatible)

2. Prévisions de marché pour les polymères biobasés

Les consommations de plastiques biobasés en 2010 et 2020 par type d'application ont été estimées récemment par le groupe EU-RRM (Matières premières renouvelables) de l'ERRMA. Deux scénarios de croissance ont été considérés : avec et sans mesures de soutien de la part de l'Union européenne. Ces estimations ont été préparées dans le cadre de la rédaction d'un Partenariat Privé Public (PPP) « Construire la bio-économie 2020 » qui s'inscrit dans « Innovation Union », une initiative de la stratégie Europe 2020 (**Tableau 2**).

Tableau 2 Consommation de plastiques biobasés par type d'application en 2008/2009 et prévisions pour 2020

Type d'application	Exemples de polymère	Consommation UE 2008/2009 (t)	Sans mesure de soutien de l'UE Consommation UE 2020 (t)	Avec mesures de soutien de l'UE Consommation UE 2020 (t)
Applications jetables/durée de vie courte	PLA, PHA, Mélanges à base d'amidon, cellulosiques...	110 000	310 000	1 280 000
Applications durables	- Polymères techniques	50 000	142 000	370 000
	- PLA modifié, cellulosiques	50 000	142 000	370 000
	- PE, PP, PVC, PET... (2012)	50 000	175 000	530 000
Total		260 000	769 000	2 555 000

Les données du **Tableau 2** montrent que l'absence ou la présence de mesures de soutien adéquates de l'UE exerce une influence considérable sur le volume de polymères biobasés en particulier pour les applications jetables ou de courte durée de vie.

¹ FprCEN/TR 15932 Plastics – Recommendations for terminology and characterisation of bioplastics
Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2010_XX_XX

Les volumes de polymères biobasés biodégradables dans trois domaines d'application ainsi que leurs parts de marché dans chacun de ces domaines ont également été estimés pour 2010 et 2020 par le groupe EU-RRM de l'ERRMA (**Tableau 3**).

Tableau 3 Polymères biobasés biodégradables : Marché 2010 et prévisions de marché 2020²

Domaine d'application	Volume total marché EU 2010 (t)	Volume « biobasé » marché EU 2010 (t)	Part de marché « biobasé » EU 2010 (%)	Volume total marché EU 2020 (t)	Volume « biobasé » marché EU 2020 (t)	Part de marché « biobasé » EU 2020 (%)
Sacs poubelle et à provisions	1.000.000	30.000	3,0	480.000	260.000	54,2
Vaisselle	220.000	3.000	1,4	220.000	33.000	15,0
Paillage pour l'agriculture	147.000	2.000	1,4	147.000	40.000	27,2
Total	1.367.000	35.000	2,6	847.000	333.000	39,3

Il ressort du **Tableau 3** que les applications des polymères biobasés biodégradables dans les sacs poubelle et à provisions devraient connaître une croissance exceptionnelle dans les prochaines années, passant de 3 % de part de marché en 2010 à 54,2 % en 2020.

Actuellement, des sociétés très active dans le secteur des polymères biobasés incluent Cargill (à travers sa filiale, NatureWorks, Etats-Unis), Novamont (Italie), BASF (Allemagne), Biotec (Allemagne), Braskem (Brésil), DOW (Etats-Unis), DuPont (Etats-Unis), Procter & Gamble (Etats-Unis), Roquette (France), Eastman (Pays-Bas), Solvay (Belgique), Coca-Cola (Etats-Unis) et UCB (Royaume-Uni).

3. L'amidon

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose $C_6H_{12}O_6$. Il est la principale substance glucidique de réserve des plantes supérieures. L'amidon représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve stocké dans les organes de réserve des végétaux tels que les céréales (30-70% de la matière sèche), les tubercules (60-90 %) et les légumineuses (25 à 50 %).³

L'amidon constitue la principale source d'énergie pour la vie animale et la moitié de l'amidon produit industriellement est destinée à l'alimentation humaine.³ C'est un

² http://www.errma.com/new/index.php?option=com_content&view=article&id=30:europe-2020-flagship-initiative-innovation-union-and-resource-efficient-europe-contribution-of-errma-to-eu-public-private-innovation-partnership-building-the-bio-economy-2020-executive-summary&catid=23:new-content&Itemid=36

³ B. BOURSIER, *Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires*, Techniques de l'Ingénieur, 2005 dans <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/agroalimentaire-ti700/amidons-natifs-et-amidons-modifies-alimentaires-f4690/amidons-modifies-physiquement-f4690niv10004.html>

composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions (1) comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et (2) comme matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est utilisé sous forme hydrolysé. L'amidon est également utilisé dans de nombreux secteurs industriels non-alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc.⁴ Il est devenu également ces dernières années une matière première intéressante pour la production de matières plastiques biobasées et biodégradables ainsi que pour la production de bioéthanol, qui est un carburant utilisé dans les moteurs à essence.

3.1 Structure

3.1.1 Composition et structure moléculaire

L'amidon consiste en deux glucanes structurellement différents : l'amylose, polymère linéaire (c.-à-d. non branché) et l'amylopectine, polymère fortement branché. L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons.⁵

La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (**Tableau 4**).

Tableau 4 Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques⁶

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Maïs	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Maïs cireux (1)	0	100
Amylomaïs	50-80	50-20
Riz	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

(1) « cireux » s'applique aux variétés donnant un amidon exempt d'amylose

La teneur en amylose varie entre 0 % (amidon de maïs cireux) et 70-80 % (amidon de pois ridé et maïs riche en amylose).⁴ Ces valeurs extrêmes sont obtenues pour des génotypes mutés, alors que la teneur en amylose des espèces sauvages telles que la pomme de terre, le blé et le pois lisse varie entre 18 et 35 %. L'amidon est constitué d'entités granulaires semi-cristallines qui résultent d'une organisation de ses deux constituants.

4 D. LAFARGUE, *Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques*, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2007 dans

http://www.inra.fr/les_partenariats/collaborations_et_partenaires/entreprises/en_direct_des_labos/des_gelules_pharmaceutiques_vegetales

5 D. MONNET, *Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amylicés par sélection et/ou modifications structurales dirigées*, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2008 dans

<http://ebureau.univ-reims.fr/slide/files/quotas/SCD/theses/exl-doc/GED00000984.pdf>

6 C. CHENE, *Les Amidons*, Journal de l'ADRIANOR, Agro-Jonction n°34, 2004 dans

http://www.adrianor.com/adrianor/les%20dossiers%20techniques%20CEAI_fichiers/Amidons%201%E8re%20partie.pdf

3.1.1.1 L'amylose

L'amylose est un polymère linéaire constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons α -1,4 (liaison avec l'oxygène glucosidique en position axiale) (**Figure 1**). Il est l'analogue α de la cellulose, qui, lui, est un polymère linéaire de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons β -1,4 (liaison avec l'oxygène glucosidique en position équatoriale).

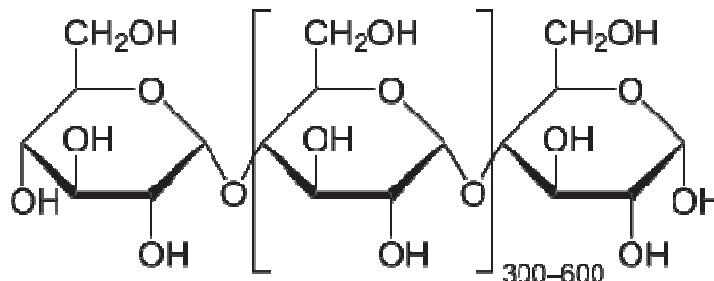


Figure 1 Structure de l'amylose

Cette seule différence dans la configuration de la liaison entre monomères est à l'origine de structures tridimensionnelles très différentes. La cellulose cristallise généralement sous la forme d'une simple (c.-à-d. à un brin) hélice avec deux résidus par tour (correspondant à un ordre n de la plus grande symétrie de rotation = 2) tandis que l'amylose native cristallise sous la forme de double hélice.⁷ Ici aussi, différentes formes sont connues, qui diffèrent principalement par le contenu en eau des mailles unitaires. Classiquement, les molécules d'amylose forment des hélices gauches de 2,1 nm de pas avec 6 résidus par tour ($n = 6$).^{4, 8} Dans la double hélice, les deux brins ont une orientation parallèle (c.-à-d. avec leurs extrémités réductrices orientées dans la même direction).

L'amylose native présente des degrés de polymérisation entre 500 et 6000 qui varient selon l'origine botanique de la molécule. Certaines chaînes d'amylose peuvent être faiblement ramifiées par des liaisons α 1,6.

L'existence des chaînes linéaires de l'amylose ainsi que la flexibilité induite par les liaisons α 1,4 lui donne la capacité de complexer de nombreuses molécules hydrophobes telles que le butanol, des acides gras, l'iode moléculaire ou des tensioactifs.⁵ Lorsque ce type de molécule et de l'amylose sont mis en solution, il y a instantanément un arrangement en hélice de la chaîne macromoléculaire créant une cavité hébergeant la molécule hydrophobe. En effet tous les hydroxyles équatoriaux des résidus glucose se trouvent à l'extérieur de l'hélice, créant ainsi, au sein de celle-ci, une cavité hydrophobe de 4,5 Å de diamètre.

3.1.1.2 L'amylopectine

L'amylopectine est un polymère fortement branché constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons α . Les liaisons glucosidiques sont 1,4 sauf aux points de branchement où elles sont 1,6 (**Figure 2**). 5 à 6 % des liaisons glucosidiques sont α 1,6.

⁷ S. PEREZ, M. KOUWIJZER, K. MAZEAU et S.B. ENGELSON, *Modeling Polysaccharides: Present Status and Challenges*, J. Mol. Graphics **14**, 307, 1996, dans <http://glyco3d.cermav.cnrs.fr/glyco3d/lessons/modeling/index.html>

⁸ *The Molecular Organisation of the Crystalline Structures*
<http://glyco3d.cermav.cnrs.fr/glyco3d/lessons/starch/page.php.73.html>

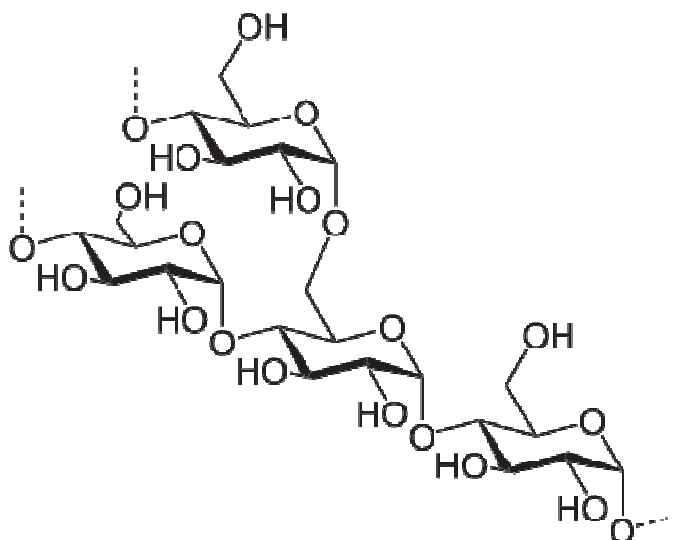


Figure 2. Structure moléculaire de l'amylopectine

Les masses moléculaires se situent entre 10^7 et 10^8 g/mol. Les degrés de polymérisation (DP) de l'amylose et de l'amylopectine pour certains amidons sont repris au **Tableau 5**.

Tableau 5 Degré de polymérisation de l'amylose et de l'amylopectine dans différents amidons³

Céréale ou tubercule	Amylose	Amylopectine
Riz	1100	13000
Maïs	990	7200
Pomme de terre	4920	9800
Blé	1180	-
Amylomaïs	690	-

Dans l'amylopectine, on distingue trois types de chaînes :

- des chaînes courtes (S, short ou A) de DP 12 à 20
- des chaînes longues (L, long ou B) de DP 30 à 45
- des chaînes de DP > 60 (chaînes C)

Les chaînes de DP > 60 sont beaucoup moins nombreuses que les deux autres. Elles portent l'unique extrémité réductrice de la molécule et les chaînes longues se greffent sur elles. Suivant l'origine botanique, le rapport chaînes longues L/chaînes courtes S varie.

L'ensemble des chaînes courtes sous forme de double hélice reliées à une même chaîne longue forme un cluster. 80 à 90 % du nombre total des chaînes d'amylopectine sont impliquées dans des clusters, les autres chaînes assurant la liaison entre ces grappes. La cristallinité des grains d'amidon est essentiellement due aux molécules d'amylopectine organisées en lamelles cristallines.³

Dans le modèle de cluster, on a montré que dans le cas des amylopectines de maïs, chaque chaîne L porte 1,44 grappe constituée de 3,22 chaînes S.⁵ De plus, chaque grappe est séparée de la suivante par en moyenne 22 glucoses. Le nombre de chaînes S est donc plus grand que celui des chaînes longues. Par conséquent, la capacité de

l'amylopectine à complexer l'iode moléculaire est nettement moindre que celle de l'amylose.

3.1.2. Structure supramoléculaire

La nature semi-cristalline des amidons natifs a été mise en évidence par diffraction des rayons X.⁴ Les amidons natifs peuvent être classés en trois groupes selon leur diagramme de diffraction : A, B et C. Le type A est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux). Le type B caractérise des amidons de tubercule et de céréales riches en amylose. Enfin, le type C est caractéristique des amidons de légumineuses. Il correspond à un mélange des deux types cristallins A et B. Les diagrammes de diffraction des rayons X de grains d'amidon présentent des pics larges et une contribution amorphe importante. Le degré de cristallinité de l'amidon varie entre 15 % et 45 % selon l'origine botanique. L'eau fait partie intégrante de la structure cristalline de l'amidon.

Pour les types cristallins A et B, les chaînes macromoléculaires s'organisent en doubles hélices gauches à 6 unités glucose par tour. Chaque hélice est parallèle à sa voisine avec un décalage d'un demi-pas selon l'axe de l'hélice.⁵ Deux chaînes d'amylose ou deux chaînes courtes (S) d'amylopectine peuvent donner naissance à des cristaux A ou B. Les deux allomorphes A et B diffèrent par l'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline. Le type A correspond à une maille de type monoclinique tandis que le type B correspond à une maille hexagonale (**Tableau 6**).⁹

Tableau 6 Maille cristalline des allomorphes A et B de l'amidon⁹

Amidon	Allomorphe A	Allomorphe B
Type de maille	Monoclinique	Hexagonale
a (nm)	2,124	1,85
b (nm)	1,172	1,85
c (nm)	1.069	1,04
γ (°)	123,5	120

Une autre différence majeure entre ces deux structures est la quantité d'eau que la maille contient. En effet, dans une maille monoclinique, 4 molécules d'eau sont fixées tandis qu'il y en a 36 dans une maille hexagonale. Ainsi, une forte humidité et une température basse favorisera la formation de l'allomorphe B tandis qu'une température élevée et une faible humidité favorisera la formation de l'allomorphe A.

3.1.3 Structure morphologique

A l'état natif, l'amylose et l'amylopectine sont associées au niveau d'entités granulaires semi-cristallines appelées grains d'amidon, dont la taille (1 à 100 μm), la morphologie (sphérique, lenticulaire ou polyédrique...), la composition, la position du hile (point de départ de la croissance du grain) sont dépendantes de l'origine botanique.⁴ En lumière polarisée, les grains d'amidon sont biréfringents en croix de Malte dont les branches se

⁹ H. ANGELLIER, *Nanocristaux de maïs cireux pour applications composites*, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2005 dans <http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/86/55/PDF/tel-00010699.pdf>

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2010_XX_XX

rejoignent au niveau du hile (**Figure 3**). La biréfringence est positive ce qui indique une organisation radiale des chaînes à l'intérieur du grain.

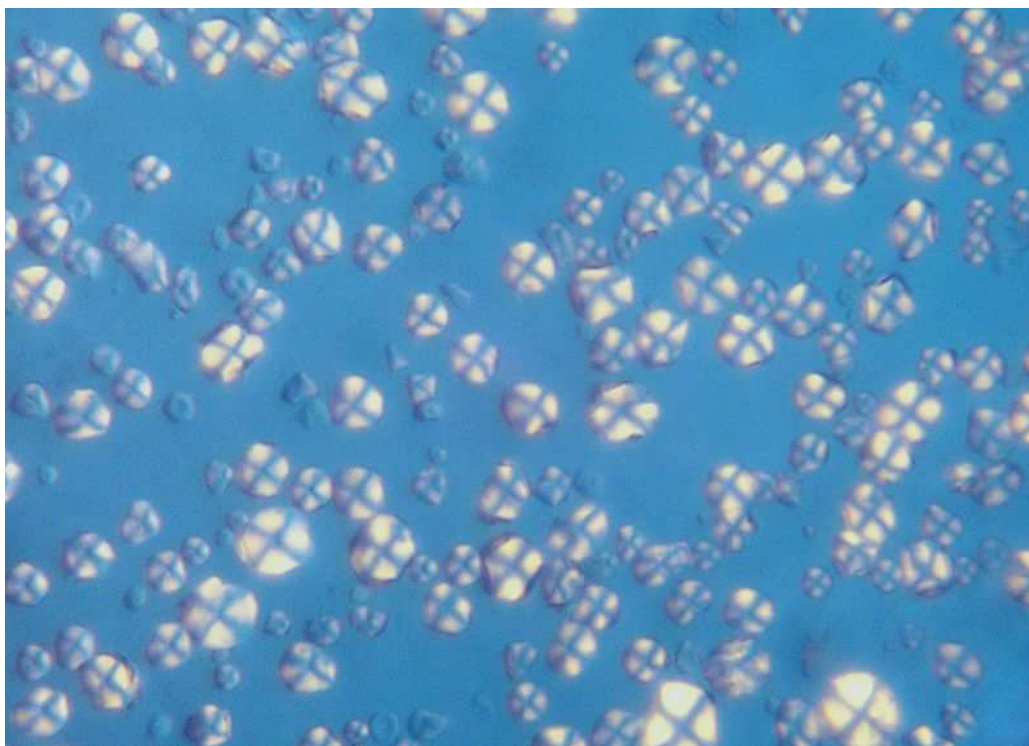


Figure 3 Amidon en lumière polarisée

Les grains d'amidon montrent une organisation de type « oignon » formée de couches concentriques alternativement amorphes et semi-cristallines.^{9, 4} Ces couches correspondent aux anneaux de croissance du grain d'épaisseur variant entre 120 et 400 nm. La taille et le nombre de ces anneaux dépendent de l'origine botanique de l'amidon. Ces anneaux correspondent eux-mêmes à une alternance de lamelles amorphes et cristallines dont l'épaisseur varie de 120 à 400 nm. L'épaisseur des répétitions semi-cristallines correspondrait à la structure en grappe de l'amylopectine. Les lamelles cristallines seraient constituées des chaînes courtes d'amylopectines (DP~15), tandis que les lamelles amorphes seraient constituées des points de branchements.

La façon dont les lamelles sont organisées dans le grain fait encore l'objet d'investigations.^{9, 4} Les études par microscopie à force atomique (AFM) proposent un modèle où les lamelles sont organisées en blocs sphériques (« blocklets ») ayant un diamètre variant entre 20 et 500 nm selon l'origine botanique et leur localisation dans le grain d'amidon. Des analyses d'AFM sur la structure interne des grains d'amidon de pois ont suggéré que les blocklets sont distribués uniformément et que les zones amorphes de croissance résultent de défauts localisés dans la croissance des grains.

3.2 Propriétés

3.2.1 Propriétés hydrothermiques

L'amidon natif ne trouverait que peu d'applications dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermo-mécaniques permettant de détruire sa

structure granulaire.¹⁰ L'amidon est insoluble dans l'eau à température ambiante. A des températures plus élevées, le grain d'amidon passe par différents états caractéristiques.⁴
⁵ A température ambiante, l'humidité relative de l'air influence la cristallinité, indiquant par là la perméabilité du grain vis-à-vis de l'eau (phénomène de sorption). A une température supérieure à ~60 °C, le phénomène d'empesage intervient. Enfin, en revenant à température ambiante, il y a gélification par rétrogradation de l'amidon.

3.2.1.1 La gélatinisation – L'empesage

Lorsque les grains d'amidon sont chauffés à une température suffisante en présence d'un excès d'eau, l'eau pénètre dans les grains et entraîne un gonflement de ceux-ci (il s'agit de la gélatinisation).⁴, ⁵ Lorsque le chauffage se prolonge, l'amylose amorphe se solubilise dans le milieu. Les petites molécules d'amylose sont libérées plus facilement tandis que des températures pouvant atteindre 90 °C sont nécessaires pour avoir une dispersion totale, y compris celle des amyloses participant à la cristallisation de l'amylopectine. La température à laquelle débute la dispersion des amyloses dépend de l'origine botanique. Pendant cette dispersion, une perte de cristallinité au sein du grain, appelée empesage, se produit. L'état final est appelé empois d'amidon. L'obtention d'empois d'amidon est donc une déstructuration irréversible du grain conduisant à une solution comprenant des granules gonflés et des macromolécules solubilisées.

3.2.1.2 La rétrogradation

La gélatinisation correspond au passage d'un état cinétiquement métastable à un état instable, où les chaînes se réorganisent.⁵ Lorsque la température diminue, l'amidon gélatinisé se réorganise pour atteindre un état énergétiquement plus stable. Les chaînes, après être sorties du grain, se recombinaient sous forme de double hélice mais de manière aléatoire. La recristallisation se produit de proche en proche. Cette recristallisation porte le nom de rétrogradation. Au cours de ce phénomène, la solubilité de l'empois diminue pour finalement donner un gel blanc et opaque, mélange d'amylose et d'amylopectine. Dans le gel d'amidon, l'amylose recristallise plus vite que l'amylopectine. La température de fusion dans une zone riche en amylose sera de ~120 °C tandis qu'elle n'est que de 45 °C pour une zone riche en amylopectine.

Pour des températures comprises entre la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f), le matériau est dans un état caoutchoutique. Dans ces conditions, les chaînes sont mobiles et il y aura initialisation et propagation de la cristallinité du polymère. La T_g est fonction du taux de plastifiant présent dans le matériau. L'eau agit comme plastifiant de l'amidon. Pour un amidon sec, la T_g est de 227 °C tandis qu'en présence de 30 % d'eau, elle est de 64 °C.

3.2.1.3 L'amidon matériau

L'amidon en tant que tel se trouve sous forme de poudre lorsqu'il est extrait du végétal dont il est issu.⁵ Intrinsèquement, l'amidon ne possède pas de bonnes propriétés mécaniques à la rupture et doit être au préalable plastifié ou formulé avec différents

10 E. SCHWACH, Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié Relations structure – propriétés Approche de la compatibilisation, 2004 dans <http://ebureau.univ-reims.fr/slide/files/quotas/SCD/theses/exl-doc/GED00000112.pdf>

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2010_XX_XX

additifs. Les matériaux amylicés peuvent alors être mis en œuvre par casting ou extrusion.¹¹

Le casting consiste à solubiliser de l'amidon selon une formulation permettant d'obtenir un film. La solution obtenue est généralement coulée dans un moule et l'eau évaporée à température ambiante ou plus élevée.

L'extrusion permet, quant à elle, la gélatinisation, la plastification et l'obtention du matériau amylicé à la sortie de l'extrudeuse en un temps plus court que par la méthode du casting.

Les matériaux à base d'amidon sont devenus des matériaux de choix pour la fabrication de films issus de ressources renouvelables.⁴ Leurs propriétés mécaniques dépendent de la teneur en amylose. L'augmentation quasi linéaire de la contrainte à la rupture et de l'élongation à la rupture avec la teneur en amylose est due à la capacité d'enchevêtrement des macromolécules linéaires. Les amidons de variété à haute teneur en amylose sont donc de bons candidats pour la fabrication de films à base d'amidon.

Toutefois, malgré des contraintes à la rupture tout à fait acceptables qui sont comparables à celles de certains polymères synthétiques, les matériaux à base d'amidon restent très fragiles. De plus, leur sensibilité à l'eau les rend dépendants des conditions dans lesquelles ils sont stockés. La quantité d'eau contenue dans les films modifie de manière très importante le Tg et donc les propriétés mécaniques. Une variation de 1 % de la teneur en eau entraîne une modification du Tg d'environ 10 °C. D'autres facteurs tels que la masse molaire et la cristallinité peuvent jouer un rôle sur les propriétés des films à base d'amidon.

3.2.2 Hydrolyse

Les enzymes qui cassent ou hydrolysent l'amidon en sucres simples sont connues sous le nom d'amylases.^{12, 13}

L' α -amylase, qui agit au hasard sur la chaîne macromoléculaire, est présente dans les plantes et dans les animaux. La salive humaine est riche en amylase, et le pancréas aussi sécrète l'enzyme.¹⁴

La β -amylase, qui agit à partir de l'extrémité non-réductrice de la chaîne, coupe l'amidon en unités maltose, un disaccharide. Ce procédé est aussi employé pour le brassage.

La γ -amylase (ou amyloglucosidase ou encore glucoamylase¹⁵) coupe la chaîne à la dernière liaison glucosidique α à l'extrémité non-réductrice, et conduit au monosaccharide glucose. La γ -amylase scinde aussi les liaisons α 1,6

3.4 Applications

Les débouchés industriels de l'amidon sont essentiellement :¹⁶

- l'agroalimentaire à travers l'industrie des boissons, confiseries et boulangeries ;

11 E.B.LY, *Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose*, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008 dans http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/26/88/28/PDF/these_BLY.pdf

12 <http://en.wikipedia.org/wiki/Starch>

13 <http://www.gmo-compass.org/eng/database/enzymes/80.amylase.html>

14 <http://en.wikipedia.org/wiki/Amylase>

15 http://www.lookfordiagnosis.com/mesh_info.php?term=Glucan+1%2C4-Alpha-Glucosidase&lang=4

16 <http://fr.wikipedia.org/wiki/Amidon>

- l'industrie chimique qui l'utilise dans les procédés de fermentation pour la production de bioéthanol, les traitements de surface, la formulation de colles, l'encapsulation de produits pharmaceutiques, les cosmétiques, la papeterie et les matières plastiques biodégradables.

L'amidon, principalement extrait de la pomme de terre, peut subir différentes modifications afin de lui conférer de nouvelles propriétés ou de limiter les problèmes qu'il occasionne :⁶

- modifications physiques : pré-cuisson sur cylindre, en extrusion ou en tour d'atomisation ;
- modifications physico-chimiques : dextrination (hydrolyse de l'amidon en carbohydrates plus simples) à haute température et à pH extrêmes ;
- modifications chimiques : réticulation et substitution ;
- modifications biologiques : hydrolyse contrôlée par des systèmes enzymatiques.

3.5 Principaux acteurs sur le marché

Les principaux fabricants d'amidon sont repris dans le **Tableau 7**.¹⁷

Tableau 7 Fabricants d'amidon et de produits à base d'amidon¹⁷

Produit	Société	Marque
Produits à base d'amidon granulaire	Polychim (Italie)	Ecopolym
	Archer Daniels Midland (Etats-Unis)	Polyclean
	Amylum (Italie)	Amyplast
Produits à base d'amidon de pomme de terre	Rodenburg (Pays-Bas)	Solanyl
	Roquette (France)	Cremalys, Pregeflo, Clearam, Nutriose
Produit à base d'amidon déstructuré	National Starch (Etats-Unis)	Ecofram
Produit à base d'amidon thermoplastique	Avebe (Pays-Bas)	Paragon
Bioplastiques à base d'amidon de maïs	Novamont (Italie)	Mater-Bi

4. Le PLA (acide polylactique)

4.1. Le monomère

L'acide lactique, le monomère du PLA, est un acide carboxylique hydroxylé de formule $C_3H_5O_3$. L'atome de carbone 2 portant le groupe hydroxyle est asymétrique rendant la molécule d'acide lactique chirale. Il se présente donc sous forme de deux énantiomères (molécules isomères images l'une de l'autre dans un miroir, mais non-superposables) :

- D(-)-acide lactique ou (R)-acide lactique (R pour « Rectus », droit) ;

17 N. JARROUX, 2008 dans <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/bioprocedes-ti140/les-biopolymeres-differentes-familles-proprietes-et-applications-am3580/principales-applications-de-ces-biopolymeres-am3580niv10002.html>

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2010_XX_XX

- L-(+)-acide lactique ou (S)-acide lactique (S pour « Sinister », gauche) (**Figure 4**).

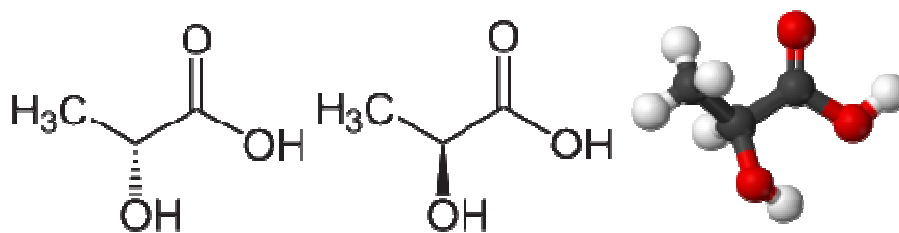
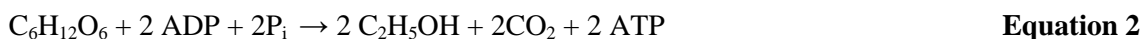


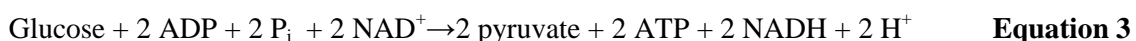
Figure 4 Structure de l'acide D-lactique (à gauche ; triangle en pointillé pour montrer que la liaison se trouve en arrière du plan) ; structure de l'acide L-lactique (au centre ; triangle plein pour montrer que la liaison se trouve en avant du plan) et structure tridimensionnelle de l'acide L-lactique (à droite)

Les monomères nécessaires à la synthèse du PLA peuvent être obtenus selon deux voies. D'une part, on a l'acide lactique racémique optiquement inactif (un mélange 50/50 des formes optiquement actives, les énantiomères L- et D-) qui est obtenu par voie pétrochimique à partir de ressources non renouvelables. D'autre part, on a la voie fermentaire à partir de ressources renouvelables, telles que l'amidon et les sucres simples.

La fermentation lactique, qui partant de glucose et produit de l'acide lactique (**Equation 1**), ne génère pas d'émissions de CO₂, contrairement à la fermentation éthylique, qui partant aussi de glucose produit de l'éthanol (**Equation 2**) :



Quand une molécule de glucose entre dans la cellule pour y fournir de l'énergie, elle subit une série de réactions appelées glycolyse.¹⁸ Le procédé, qui ne nécessite pas d'oxygène, consiste à diviser la molécule de glucose en deux molécules de pyruvate (CH₃-CO-COO⁻) en générant aussi 2 molécules d'ATP et 2 molécules de NADH (**Equation 3**) :



La glycolyse est un procédé de régénération de l'ATP.

La fermentation lactique est le type le plus simple de fermentation. Essentiellement, c'est une réaction redox. Le NADH issu de la glycolyse donne ses électrons supplémentaires aux molécules de pyruvate formées en régénérant le NAD⁺, qui est à nouveau disponible pour la glycolyse. La réduction du pyruvate donne l'acide lactique. Dans la fermentation lactique, le pyruvate sert comme accepteur d'électron final pour former l'acide lactique. Cette fermentation est réalisée par de nombreuses bactéries. La voie fermentaire conduit à 99,5 % d'acide L-lactique et 0,5 % d'acide D-lactique.¹⁹

¹⁸ <http://caratome.free.fr/Formations/BEAECPC/LibNRJ%20Alim.pdf>

¹⁹ C. WOODINGS, New developments in biodegradable nonwovens dans <http://www.technica.net/NF/NF3/biodegradable.htm>

4.2 Procédé de synthèse du PLA

Au niveau industriel, la conversion de l'acide lactique en PLA de masse moléculaire élevée peut se réaliser suivant deux voies différentes.²⁰ Une difficulté intrinsèque du procédé réside dans le fait que chaque réaction de condensation dans la polycondensation directe de l'acide lactique génère une molécule d'eau dont la présence dégrade le polymère en cours de formation.

NatureWorks, filiale de Cargill et principal producteur de PLA au niveau mondial, utilise un procédé sans solvant et un procédé de distillation pour obtenir différents types de polymère. La première étape du procédé consiste à produire à partir d'acide lactique le dimère cyclique, qui existe sous trois formes isomériques, le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide (**Figure 5**).²¹ Le lactide est obtenu en deux étapes de synthèse : oligomérisation de l'acide lactique suivie d'une cyclisation. On obtient de manière préférentielle du L-lactide si l'acide de départ est l'acide L-lactique et du D-lactide si l'acide de départ est l'acide D-lactique. Une étape de purification est nécessaire pour obtenir un niveau de pureté suffisant pour permettre la polymérisation du lactide en PLA.

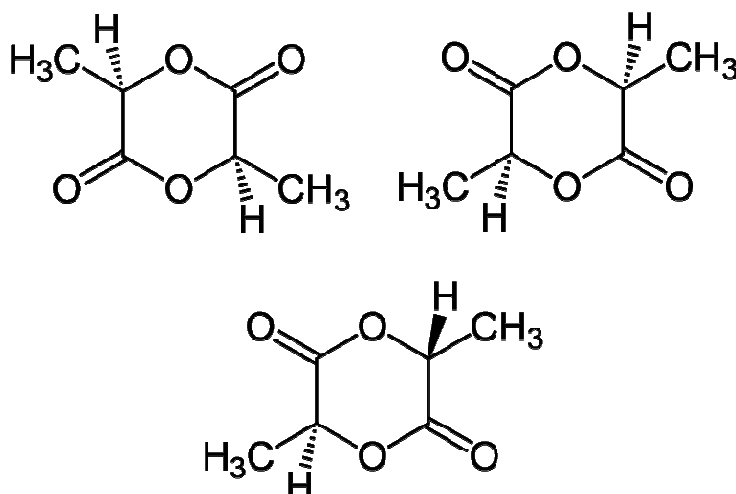


Figure 5 D-Lactide (2 acides D-lactiques ; au-dessus, à gauche), L-Lactide (2 acides L-lactiques ; au-dessus à droite) et Méso-Lactide (1 acide L-lactique et 1 acide D-lactique ; en-dessous)

Dans une seconde étape, un PLA de haute masse moléculaire (**Figure 6**) est obtenu à partir du lactide par polymérisation à ouverture de cycle, avec généralement de l'octoate d'étain comme amorceur.

20 H.N. RABETAFIKA, M. PAQUOT et P. DUBOIS, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **10**, 185, 2006 dans <http://www.bib.fsagx.ac.be/base/text/v10n3/185.pdf>

21 http://www.futerro.com/frproducts_lactide.html

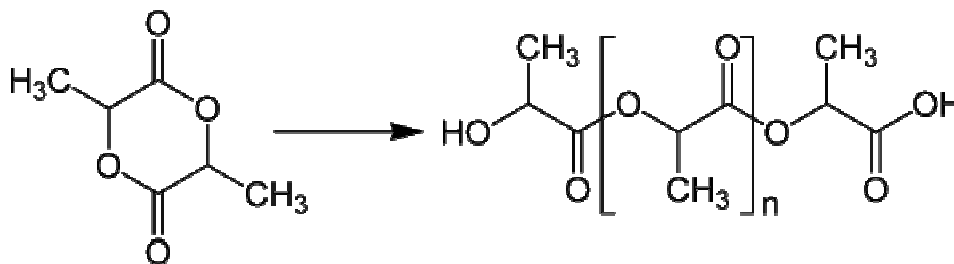


Figure 6 Obtention du PLA à partir du lactide

Ce mécanisme permet de produire un PLA de masse moléculaire contrôlée. La production du dimère cyclique permet de définir l'architecture moléculaire du produit final. En contrôlant le temps de séjour, 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.

Mitsui Toatsu emploie un procédé avec solvant pour obtenir un PLA de masse moléculaire élevée par condensation directe en utilisant une distillation azeotropique pour éliminer l'eau de condensation de manière continue. Le produit commercial est le Lacea qui peut être utilisé pour des applications diverses.

4.3 Propriétés

Le PLA est un polyester aliphatique, de structure normalement linéaire, biodégradable et thermoplastique. Il possède aussi des propriétés particulières de biocompatibilité.

Le PLA se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie. Cependant, comme tous les polyesters, le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité et de la température. Afin de garder les propriétés intrinsèques du matériau, en particulier en termes de propriétés mécaniques, il est recommandé comme pour le PET (polyéthylène téréphtalate) de sécher le polymère avant utilisation.

En raison de la nature chirale de l'acide lactique, plusieurs formes de PLA existent : le poly-L-lactide (PLLA) est le produit résultant de la polymérisation du L-lactide. Le PLLA a une cristallinité d'environ 37 %, une température de transition vitreuse (T_g) entre 60 et 65 °C, une température de fusion entre 173 et 178 °C et un module d'élasticité compris entre 2,7 et 16 GPa.

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes :

- une rigidité importante ;
- de très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance ;
- de bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes ;
- un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire qui permet d'avoir un niveau de respirabilité qui peut être utilisé dans l'emballage des légumes prêts à consommer ;
- des propriétés de barrière aux gaz (O₂, CO₂) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion ;
- une tension superficielle permettant une impression facile ;

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2010_XX_XX

- une bonne rétention au pli, propriété utilisée pour l'emballage de friandises.

Le désavantage du PLA traditionnel est sa faible résistance à la chaleur.

Le **Tableau 8** compare les températures de fusion de différents PLA et de quelques polymères d'origine fossile.

Tableau 8 Températures de fusion de différents PLA et de polymères d'origine fossile²²

Polyester	Température de fusion (°C)
PLA	130
P(L)LA	180
Stéréo-complexes de PLA ⁽¹⁾	230
Nylon	215
Fibres polyester	255
PET	255

(1) mélange de P(L)LA et de P(D)LA de plus haute cristallinité

La température de fusion du P(L)LA peut être augmentée de ~50 °C en mélangeant le P(L)LA avec le P(D)LA.²³ Le P(D)LA et le P(L)LA forment un stéréo-complexe hautement régulier de plus grande cristallinité. La stabilité en température est maximisée lorsqu'un mélange 50/50 est employé.

4.4 Applications

Le PLA est un polymère connu depuis de nombreuses années dans le domaine des applications médicales comme les fils de suture, les broches orthopédiques ou la galénique.²⁴ Ce secteur d'application a été développé en raison de la biocompatibilité entre ce polymère et l'être humain. Du fait des développements technologiques et des optimisations en terme de procédé, le PLA est aujourd'hui disponible pour des marchés de grande diffusion comme l'emballage, les objets mono-usages, les fibres, etc. De nouveaux développements, en termes de produits, sont en cours et devraient permettre, dans un avenir proche, au PLA d'être plus présent dans les applications durables comme le secteur automobile, les recouvrements de sol ou l'électronique.

Les applications typiques du PLA^{20, 25} incluent :

- ravers et pots ;
- bouteilles ;
- gobelets jetables ;
- emballages alimentaires
- fenêtres transparentes d'emballage
- films divers d'emballage
- blisters
- applications médicales

22 P.A. MARIAGE, Galactic, 2009, Communication

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

24 http://www.futero.com/fr/products_pla.html

25 http://www.ides.com/generics/PLA/PLA_overview.htm

- applications électriques/électroniques
- fibres.

4.5 Principaux acteurs sur le marché

Quelques sociétés importantes présentes sur le marché du PLA sont reprises au **Tableau 9**.¹⁷

Tableau 9 Sociétés présentes sur le marché du PLA

Société	Pays	Produit
NatureWorks (filiale de Cargill)	Etats-Unis	PLA
Mitsui Toatsu	Japon	PLA
Futero (BE, joint venture entre Galactic et Total)	Belgique	Au stade de l'unité de démonstration de PLA
PURAC Biomaterials	Pays-Bas	PLA
Uhde Inventa-Fischer	Allemagne	PLA
De Saedeleir (DS Fibres)	Belgique	Transformation du PLA
Huhtamaki	Finlande	Transformation du PLA
Hisun Biomaterials ²⁶	China	PLA

²⁶ <http://hisunpla.en.alibaba.com/aboutus.html>