

**ELABORATION DE PLASTIQUES BIODEGRADABLES A PARTIR DE
COPRODUITS AGRICOLES ET FORESTIERS.**

Revue - Chimie et environnement

**Fredon E., Gourson C., Branlant P., Granet R., Benhadou R.,
Gloaguen V., Verneuil B., Krausz P.**

*Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, Université de Limoges, Faculté des
Sciences, 123 rue A. Thomas, Limoges 87060.*

RESUME

Cet article présente quelques travaux du laboratoire sur l'obtention de plastiques biodégradables à partir de coproduits agricoles et forestiers, notamment les celluloses et hémicelluloses qu'ils contiennent. La cellulose est estérifiée par l'acide laurique, alors que les hémicelluloses subissent, après oxydation *periodique*, une amination réductrice par la dodécylamine. Les qualités physiques (plasticité, élasticité, couleur ...) des plastiques obtenus sont variables et dépendent essentiellement de la structure des polysaccharides contenus dans les substrats utilisés. Enfin, la biodégradabilité de ces polymères a pu être mesurée en laboratoire dans des conditions standardisées aboutissant à un taux de dégradation massique compris entre 10 et 30 % sur une période de 3 mois.

Mots clés : Cellulose, hémicellulose, déchets agricoles, déchets forestiers, plastiques biodégradables.

**CHEMISTRY AND ENVIRONMENT : PRODUCTION OF BIODEGRADABLE
POLYMERS FROM AGRICULTURAL AND FORESTRY BY-PRODUCTS.**

ABSTRACT

This paper presents new methods developed for the transformation of agricultural and forestry by-products into biodegradable polymers. The chemical transformations leading to these productions essentially depend on the starting materials, namely cellulose or hemicellulose. Cellulose is simply esterified with lauric acid, hemicellulose is subjected to *periodic* oxidation followed by a reductive amination using laurylamine. These reactions were made in water (for hemicellulose) or without solvent by microwave irradiation (for cellulose). The physical properties of the products (plasticity, ductility, elasticity, colour, etc.) are reliable and are mainly dependent on the starting polysaccharides. Microbial degradation of the final products has been estimated in laboratory conditions and led to a 10 to 30 % loss of overall mass over a three month incubation.

Key words : Cellulose, hemicelluloses, agricultural wastes, forestry wastes, biodegradable polymer

Auteur pour correspondance : Pr P. KRAUSZ. *Tél :* 05 55 45 74 75 ; *Fax :* 05 55 45 72 02;
email : krausz@unilim.fr.

INTRODUCTION : POURQUOI ET COMMENT VALORISER ?

Les usines pétrochimiques du monde engloutissent chaque année 270 millions de tonnes de pétrole et de gaz dans la fabrication des matières plastiques (Gerngross et Slater, 2000). Les combustibles fossiles fournissent en effet l'énergie et la matière première nécessaires à la transformation du pétrole brut en matériaux tels que le polystyrène, le polyéthylène ou le polypropylène. Des emballages de lait aux bouteilles de boissons gazeuses ou d'eau minérale, en passant par les pièces automobiles et les vêtements, les matières plastiques sont omniprésentes dans notre environnement culturel. Les mêmes auteurs estiment, sur la base des gisements connus à ce jour, que les ressources mondiales en pétrole seront épuisées dans environ 80 ans, celles du gaz naturel dans 70 ans et les gisements de charbon dans 700 ans. La raréfaction progressive de ces matières organiques s'accompagnera inmanquablement d'une augmentation sensible de leur coût. Par ailleurs, les voies actuelles d'élimination des plastiques par incinération libèrent du gaz carbonique dont l'impact n'est plus à démontrer sur ce que l'on qualifie d'effet de serre. L'ensemble de ces observations, associé à la sensibilité de l'opinion publique européenne en matière de défense et de protection de l'environnement, montre tout l'intérêt de travaux qui proposeraient des voies de production alternatives de plastiques d'origine naturelle partiellement ou totalement biodégradables.

La littérature en la matière propose sur ce thème quelques références (Paillet and Peguy, 1990 ; Nawrath *et al.*, 1995 ; Wang and Tao, 1995 ; Johnson *et al.*, 1997 ; Wawro and Struszczyk, 1999 ; Colonna, 1999). Les industries agro-alimentaires et biotechnologiques privilégient trois approches pour remplacer les matières plastiques actuelles par des produits dérivés des plantes : la production directe de plastique par des micro-organismes, par des plantes cultivées ou la transformation des sucres. C'est en 1977 que les sociétés américaines *Cargill* et *Dow Chemical* ont associé leurs efforts pour produire, après fermentation des sucres d'origine végétale en acide lactique et polymérisation de ce dernier, un plastique nommé acide polylactique (Gerngross et Slater, 2000) ou APL (PLA en anglais). Ce polymère est doté de propriétés semblables à celles du téréphtalate de polyéthylène, un plastique d'origine pétrochimique très utilisé pour la fabrication de bouteilles d'eau minérale. Quelques années plus tard, la société *Imperial Chemical Industries* commercialisait un autre plastique obtenu après fermentation de sucres d'origine végétale (Gerngross et Slater, 2000), le polyhydroxyalcanoate (PHA). Ce bioplastique est toutefois nettement plus coûteux que ses homologues synthétiques dérivés de combustibles fossiles. Son seul avantage est sa biodégradabilité. Face à ces coûts de production élevés, les scientifiques ont orienté leurs recherches vers la synthèse directe des plastiques par les plantes. L'objectif est ici de modifier le patrimoine génétique des plantes cultivées afin de leur faire synthétiser le plastique directement sur pied. Ces travaux se heurtent néanmoins à une série de problèmes liés :

- à la *physiologie de la plante* : les chloroplastes des feuilles qui sont le siège de la photosynthèse semblent être un lieu privilégié de la production des plastiques par la plante. Une synthèse trop importante à ce niveau abaisse les rendements de la photosynthèse et donc la quantité de plastique produit.
- aux *méthodes d'extraction et de purification des plastiques à partir de la plante* : ces méthodes imposent l'utilisation d'énormes quantités de solvant.
- à l'*opinion publique* : la dissémination d'organismes génétiquement modifiés (OGM) dans notre environnement suscite actuellement des polémiques parfois violentes. L'énoncé récent du *principe de précaution* ainsi que le durcissement de la réglementation liée à ce type de manipulation constitue sans doute un frein sérieux au développement de telles technologies

puisqu'il impose des conditions de culture strictement contrôlées incompatibles avec une production à grande échelle.

Dans ces conditions, peut-on envisager la production de plastiques « verts » biodégradables ? C'est la question à laquelle se propose de répondre cette revue dont l'objectif est de présenter les méthodologies développées à Limoges, au Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, qui permettront de valoriser les déchets agricoles (son de céréales, paille) ou forestiers (sciures, écorces) en les transformant en films plastiques si possible biodégradables.

QUELLES MOLECULES PEUT-ON TRANSFORMER ?

Sciures, écorces, son de céréale, paille sont des déchets agricoles et forestiers qui présentent un certain nombre de caractéristiques chimiques communes. Parmi celles-ci, il est possible de noter la présence parfois prépondérante de macromolécules polysaccharidiques telles que la cellulose et les hémicelluloses. Les proportions relatives de chacune de ces deux catégories de molécules sont variables, de 7 à 99 % massiques pour la cellulose et de 5 à 50 % massique pour les hémicelluloses (Bonnin, 1997).

la cellulose

La cellulose (figure 1a) est la molécule organique naturelle la plus abondante sur la Terre. Elle est présente dans tout le règne végétal et résulte de la photosynthèse. C'est un homopolymère de glucose (Barnoud, 1980) : les unités successives de D-glucopyranose en configuration 4C_1 sont liées par des liaisons glucosidiques en β -(1 \rightarrow 4) pour former le motif cellobiose. La disposition des glucoses permet l'établissement de liaisons hydrogène intrachânes stabilisant la macromolécule sous forme d'un ruban, et de liaisons interchânes, permettant l'association des macromolécules en microfibrilles élémentaires. Dans la cellulose native, les chaînes présentent une orientation parallèle. Les microfibrilles sont rassemblées au sein de fibres qui présentent une structure partiellement cristalline. Cette cristallinité, bien que n'affectant qu'un pourcentage réduit des fibres, explique la grande résistance physique et chimique de la cellulose ainsi que son absence totale de solubilité dans l'eau. Le degré de polymérisation (DP), c'est-à-dire le nombre d'unités de glucose constituant le polymère, varie de quelques centaines à plusieurs milliers en fonction de l'origine et de la localisation dans la paroi cellulaire (tableau 1). Il est donc raisonnable de considérer que les modifications chimiques ainsi que les propriétés des matériaux obtenus seront sensibles au degré de polymérisation de la cellulose utilisée pour la transformation.

Tableau 1 :
Degré de polymérisation de la cellulose (DP) chez différents végétaux

<i>Espèce végétale</i>	<i>Degré de polymérisation (DP)</i>
Coton (Barnoud, 1980)	10000
Lin, Chanvre (Barnoud, 1980)	9000
Bouleau (Barnoud, 1980)	10000
Epicéa (Barnoud, 1980)	8000
Algue <i>Valonia</i> (Barnoud, 1980)	8000
Son de céréale (Remond-Zilliox, 1996)	8000
Paille (Remond-Zilliox, 1996)	3000

Figure 1 :
Figure 1a : modèle structural de la cellulose

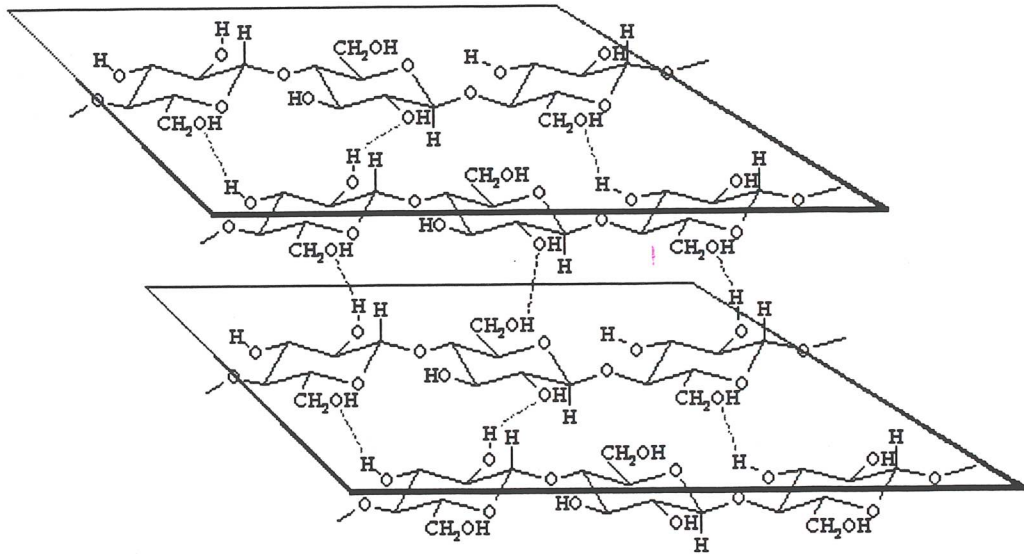
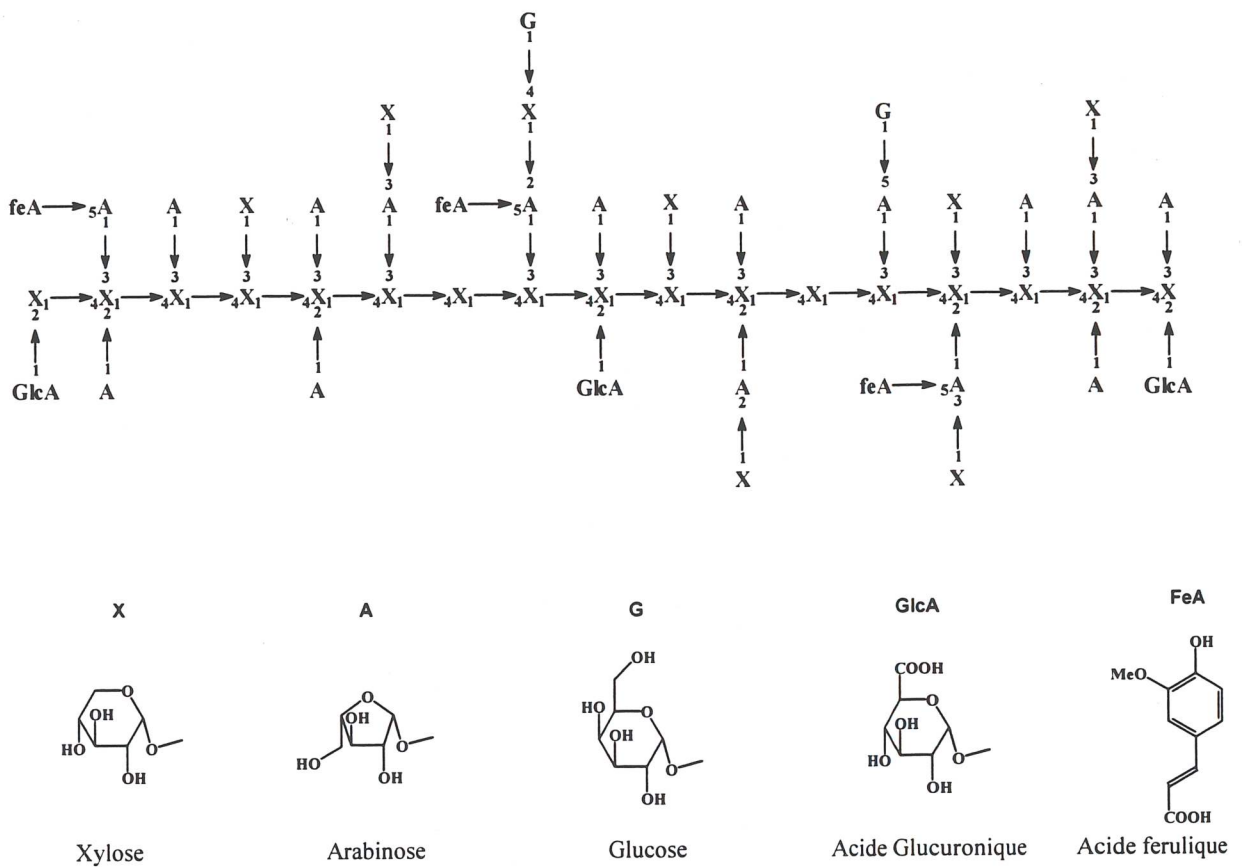


Figure 1b : modèle structural d'un hétéroxylane (d'après Chanliaud et al., 1995)

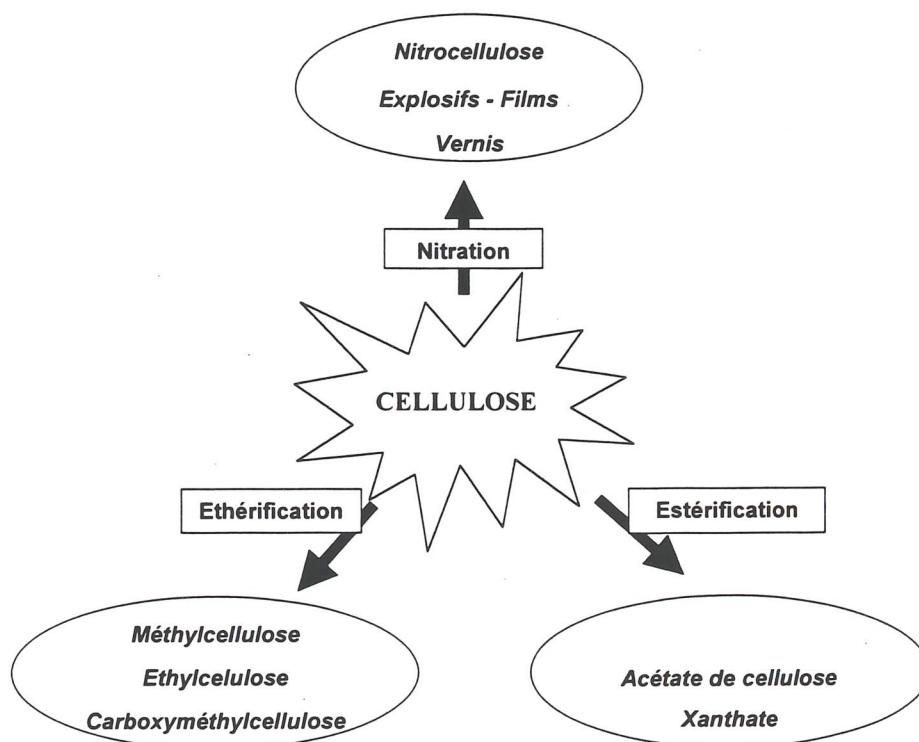


Si les techniques de modification chimique de la cellulose pure sont connues depuis longtemps (Klemm *et al.*, 1998), on ne dispose en revanche que d'un nombre très limité de méthodes permettant la modification de la cellulose sans purification préalable. Parmi les voies de transformation les plus répandues, on peut citer (figure 2) :

- des réactions de nitration qui conduisent aux nitrocelluloses qui sont à l'origine de produits aussi différents que des explosifs ou, en présence de plastifiants comme le camphre, des films ou des vernis ;
- des réactions d'éthérisation qui permettent d'accéder aux méthyl- ou éthylcelluloses (colloïdes protecteurs, émulsionnants) ou encore aux carboxyméthylcelluloses (polyélectrolytes, apprêts des étoffes, encollage de fibres textiles...) ou l'hydroxyéthylcellulose (épaississant de peintures) ;
- les estérifications qui mènent à des acétates de cellulose (vernis, films...) ou des xanthates (films, solutions visqueuses).

L'élaboration de tels produits dépend de traitements laborieux et polluants et nécessitent l'utilisation préalable de cellulose purifiée.

Figure 2 : transformations actuelles de la cellulose



Les hémicelluloses

Les hémicelluloses forment également une source abondante de matière organique. Ce sont des hétéropolysaccharides alcali-solubles de plus faible masse moléculaire que la cellulose. Contrairement à cette dernière qui ne comprend que du glucose, les hémicelluloses comportent des unités glucidiques de nature différente. Du fait de la diversité des types végétaux et de la grande variété de types cellulaires, y compris au sein d'une même plante, il n'est pas possible de décrire ces hémicelluloses de manière unique. Cependant quelques

généralisations peuvent être faites. Ces composés représentent en moyennent 30 à 40 % de la masse végétale. Les monosaccharides qui entrent dans sa composition chimique sont : le glucose, le galactose, l'acide glucuronique, le xylose, l'arabinose, le mannose. Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont solubles en milieu aqueux et donc faciles à extraire. Les principales familles d'hémicelluloses identifiées dans les parois primaires et secondaires des cellules végétales sont les xyloglucanes et les hétéroxylanes (Bonnin *et al.*, 1997 ; Chanliaud *et al.*, 1995 ; figure 1b). Malgré son abondance et sa richesse structurale, aucune méthodologie de transformation de ce polysaccharide n'est, à notre connaissance, exploitée à ce jour.

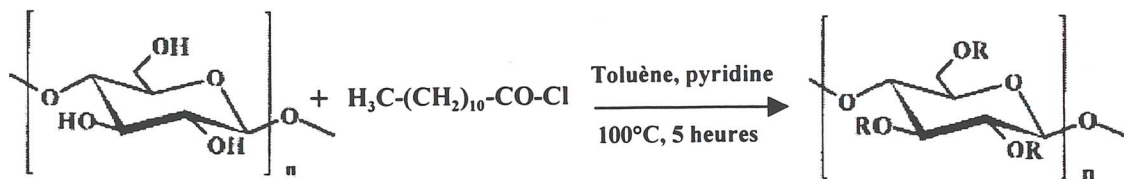
OBTENTION DE FILMS PLASTIQUES

La cellulose

Nous obtenons des films plastiques à partir de fibres de cellulose brute par estérification des fonctions hydroxyles de la cellulose en présence du chlorure de l'acide laurique. La première approche développée au laboratoire (Chauvelon *et al.*, 1998, 1999, 2000) utilisait une méthodologie empruntée à la chimie classique (figure 3). Un traitement des substrats (son de céréales, rafle de maïs, sciures ...) par la soude diluée permet au préalable d'éliminer totalement ou partiellement les composés pectiques et hémicellulosiques présents dans les parois cellulaires. Le résidu cellulosique obtenu est ensuite activé par l'acide sulfurique dilué (3 %) ou par explosion à la vapeur (190°C, 13 bars) afin d'améliorer l'accessibilité des fonctions hydroxyles (hydrolyse partielle, augmentation du gonflement). Ces dernières sont ensuite estérifiées par le chlorure d'acide laurique en milieu pyridine/toluène à chaud (5 heures à 100°C) et les films plastiques sont recueillis après évaporation du solvant. La méthode employée est lourde et nécessite l'utilisation de solvants toxiques ou polluants ce qui limite par la même son avenir sur le plan industriel.

La tendance actuelle de la Chimie contemporaine est orientée vers une Chimie propre, c'est-à-dire une chimie qui s'affranchit de l'utilisation de tout solvant organique ou réactif toxique. C'est la raison pour laquelle nous avons développé une méthodologie particulière (Gourson *et al.*, 1999a, 1999b) où la cellulose et le chlorure d'acide gras sont déposés sur de l'alumine en présence de traces de diméthyl-amino-pyridine (DMAP). Le chauffage est remplacé par une activation par rayonnement micro-ondes pendant seulement 10 minutes. L'induction micro-onde présente l'avantage de chauffer les réactifs à cœur et très rapidement. L'emploi d'une telle méthodologie nous a permis d'obtenir des films d'une qualité équivalente avec néanmoins des rendements massiques inférieurs (environ 80 %). Les études en cours dans notre laboratoire visent à optimiser ces rendements.

Figure 3 :
transformation chimique de la cellulose

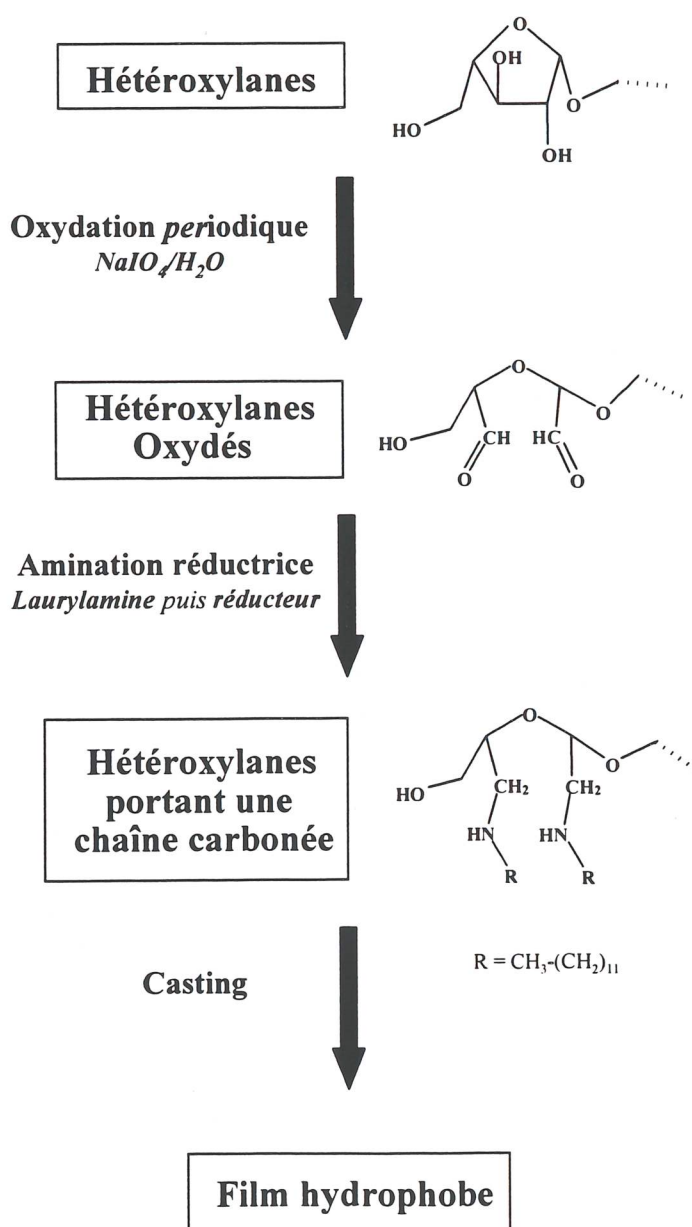


Avec R = H ou H₃C-(CH₂)₁₀-CO
Selon le DS

Les hémicelluloses

Dans le cadre de nos travaux (Messenger *et al.*, 1999), nous nous sommes particulièrement intéressés à une hémicellulose présente à plus de 40 % dans le son de maïs et qui porte le nom d'hétéroxylane (figure 1b). Les produits obtenus après estérification des fonctions hydroxyles de cette hémicellulose en présence d'acide laurique n'ont pas conduit à des films. Nous avons dû avoir recours à une stratégie tout à fait différente de celle utilisée pour la cellulose. Le principe consiste tout d'abord à effectuer une oxydation *periodique* suivie d'une amination réductrice par la laurylamine en présence d'un agent réducteur tel que le borohydrure de sodium ou le cyanoborohydrure de sodium (figure 4). Il est intéressant de constater que le seul solvant employé dans cette méthode est l'eau. La figure 4 illustre sur le plan chimique ce concept au niveau d'une des unités glucidiques, dans le cas présent, l'arabinose. Il est nécessaire de garder à l'esprit que toutes les unités glucidiques de l'hétéroxylane portant deux hydroxyles contigus présenteront le même comportement vis-à-vis des réactifs utilisés.

Figure 4 : transformation chimique des hétéroxylanes



CARACTERISTIQUES DES FILMS PLASTIQUES OBTENUS

L'application des protocoles opératoires décrits précédemment sur les polysaccharides cellulosiques et hémicellulosiques aboutit à la formation de films plastiques hydrophobes qui possèdent des propriétés mécaniques et physiques intéressantes puisqu'ils sont déformables (élastique - plastique) et stables jusqu'à des températures comprises entre 150 et 250°C. Le rendement massique de la réaction est compris entre 100 et 150 %. De plus, les degrés de substitution varient de 1 à 2,5 unités d'acides gras par unité de glucose (maximum 3). Par ailleurs, le plastique produit par estérification de la cellulose est partiellement biodégradable (Gourson *et al.*, 1999b ; Benhaddou *et al.*, 1994). En effet, la bactérie *Chromobacterium violaceum* est capable, en milieu liquide et dans des conditions standardisées de culture, de dégrader jusqu'à 30 % massique du plastique pour un temps de contact de 3 mois. Ce pourcentage n'est plus que de 10 % dans le cas du plastique obtenu par transformation des hémicelluloses. Un tel résultat suggère que l'équipement enzymatique, notamment cellulolytique, de *C. violaceum* est suffisamment adapté à la dégradation de la cellulose modifiée. Le faible taux de dégradation constaté dans le cas des plastiques issus de la transformation des hémicelluloses indique, quant-à lui, que cette souche bactérienne présente une faible activité hydrolytique de type hémicellulasique ou alors que les hémicellulases présentes ont une faible affinité et donc, un faible pouvoir catalytique sur les hémicelluloses modifiées. Cette hypothèse reste néanmoins à confirmer expérimentalement. Enfin, l'efficacité de la transformation par estérification peut être facilement appréciée par spectroscopie infra-rouge. La figure 5 illustre ces propos dans le cas de la cellulose en indiquant clairement la disparition d'une quantité importante de fonctions hydroxyle (signal caractéristique 3336 cm^{-1}) et l'apparition concomitante de la fonction ester (signal caractéristique 1743 cm^{-1}).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nous avons démontré que la cellulose et les hémicelluloses étaient de bons candidats pour la transformation en films plastiques et que la qualité des films obtenus était satisfaisante. Leur biodégradabilité a d'ailleurs pu être estimée à cette occasion. La méthodologie employée pour la production de plastiques à partir de polysaccharides cellulosiques répond à l'évolution perceptible dans le domaine de la chimie organique contemporaine. En effet, les stratégies impliquées dans la formation de ce plastique ne requièrent pas l'utilisation de solvants toxiques. Il s'agit donc d'une chimie propre. Par ailleurs, la mise en place de la réaction proprement dite après activation par un rayonnement micro-onde induit un coût énergétique de production tout à fait modeste, ce qui constitue en soi un argument économique non négligeable. Enfin, la possibilité de former, à partir d'une matière inépuisable puisque totalement renouvelable (productions agricoles et forestières) et parfois encombrante, des plastiques biodégradables ouvre la porte à des travaux de recherche innovants qui auront pour objectif de mettre en place une chimie des matières plastiques palliative aux procédés classiques actuels qui font appel aux combustibles et matières premières d'origine fossiles. Cette perspective met en lumière tout l'intérêt de ces travaux qui devraient désormais s'orienter vers l'étude de l'impact de la variabilité biologique et donc structurale des polysaccharides pariétaux utilisés (nature chimique, degré de polymérisation, degré de substitution ...) sur les qualités physiques et chimiques des plastiques formés.

Figure 5 :
Caractérisation des esters cellulosiques par spectroscopie infrarouge.

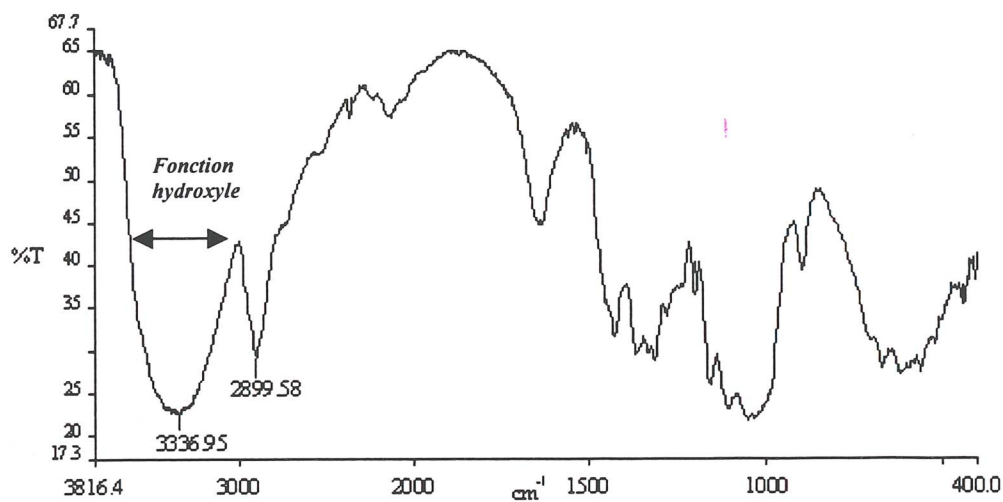


Figure 5a : spectre infrarouge de la cellulose microcristalline.

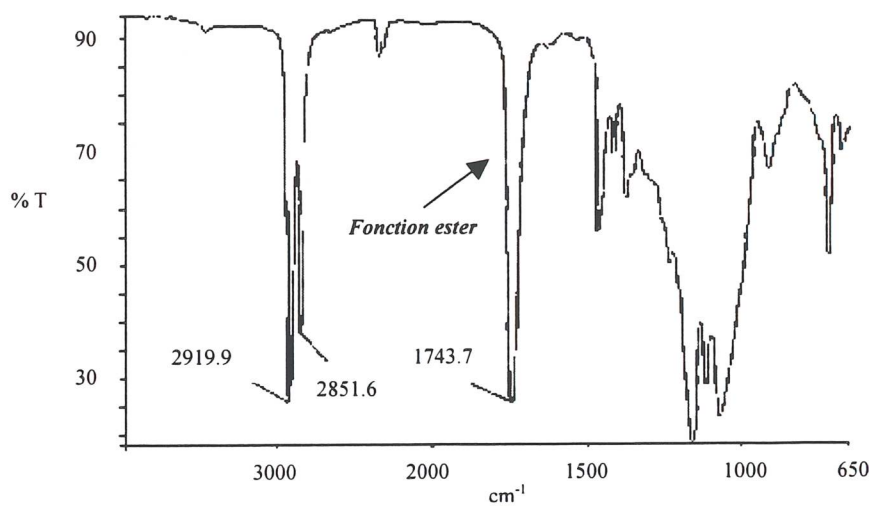


Figure 5b : spectre infrarouge d'une cellulose modifiée (film plastique de DS = 2)

Remerciements :

Les auteurs remercient le Conseil Régional du Limousin, la société Ulice-Limagrain ainsi que l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) pour leurs soutiens financiers. Nous remercions également M. Guilloton pour son aide à la préparation du manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- BARNOUD, F., 1980.-** La cellulose, *dans* : Les polymères végétaux. Polymères pariétaux et alimentaires non azotés. B. Monties ed., Gauthier-Villars, Paris, pp 66-86.
- BENHADDOU, R., GRANET, R., GUILBERT, S., KRAUSZ, P., CHANLIAUD, L., SAULNIER, L., THIBAUT, J.F., 1994.-** Obtention de polymères biodégradables à partir de résidus cellulosiques. *Annales de l'INRA*; **71**, 231-244.
- BONNIN, E., RENARD, C., THIBAUT, J.F., DUCROO, P., 1997.-** Les enzymes de dégradation des parois végétales : mode d'action et utilisations alimentaires, *dans* : enzymes en agroalimentaire. V. Larreta Garde Ed, Lavoisier collection Tec & Doc, pp 168-200.
- CHANLIAUD, E., SAULNIER, L., THIBAUT, J.F., 1995.-** Alkaline extraction and characterization of heteroxylans from maize bran. *J. Cereal Sci.*, **21**, 195-203.
- CHAUVELON, G., GERGAUD, N., SAULNIER, L., LOURDIN, D., BULÉON, A., THIBAUT, J.F., KRAUSZ, P., 2000.-** Esterification of cellulose-enriched agricultural by-products and characterization of mechanical properties of cellulosic films. *Carbohydr. Polym.*, **42**, 385-392.
- CHAUVELON, G., SAULNIER, L., BULÉON, A., THIBAUT, J.F., GOURSON, C., BENHADDOU, R., GRANET, R., KRAUSZ, P., 1999.-** Acidic activation of cellulose and its esterification by long-chain fatty acid. *J. Applied Polym. Sc.*; **74**(8), 1933-1940.
- CHAUVELON, G., RENARD, C., SAULNIER, L., BULÉON, A., THIBAUT, J.F., BENHADDOU, R., GRANET, R., KRAUSZ, P., 1998.-** Preliminary study of formation of films from cellulose-enriched agricultural by-product. *J. Applied Polym. Sc.*, **68** (2), 331-337.
- COLONNA, P., 1999.-** Les biomatériaux détrôneront-ils les plastiques ? *Biofutur*, **193**, 16-18.
- GERNGROSS, T., SLATER, S., 2000.-** Des plastiques extraits des plantes. *Pour la science*, **276**, 66-71.
- GOURSON, C., BENHADDOU, R., GRANET, R., KRAUSZ, P., SAULNIER, L., THIBAUT, J.F., 1999a.-** Preparation of biodegradable plastic in microwave oven and solvent free conditions. *C. R. Acad. Sci. Paris, t.2, Série IIC*, 75-78.
- GOURSON, C., BENHADDOU, R., GRANET, R., KRAUSZ, P., VERNEUIL, B., BRANLAND, P., CHAUVELON, G., THIBAUT, J.F., SAULNIER, L., 1999b.-** Valorization of maize bran to obtain biodegradable plastic films. *J. Applied Polym. Sc.*, **74**(13), 3040-3045.

JOHNSON, D.A., MACLEAN, W.D., JACOBSON, R., 1997.- Agro-plastics composites : replacing polypropylene and polyethylene with wheat straw. *Third biomass of the Americas conference*, Montréal (Canada), 1-7.

KLEMM, D., PHILIPP, T., HEINZE, T., HEINZE, U., WAGENKNECHT, W., 1998.- Comprehensive cellulose chemistry, fundamentals and analytical methods, *Vol 1 et 2*, Wiley-VCH Eds, Wein, 260 p.

MESSAGER, A., GUY, C., DESPRE, D., FREDON, E., GRANET, R., BENHADDOU, R., KRAUSZ, P., 1999.- Ulice - Brevet Français n° 99 11637, Composés dérivés de polysaccharides, leurs procédés d'obtention et leurs utilisations.

NAWRATH, C., POIRIER, Y., SOMERVILLE, C., 1995.- Plant polymers for biodegradable plastics : cellulose, starch and polyhydroxyalkanoates. *Molecular Breedings*, *1*, 105-122.

PAILLET, M., PEGUY, A., 1990.- New biodegradable films from exploded wood solutions. *J. Applied Pol. Sci.*, *40*, 427-433.

REMOND-ZILLIOX, C., 1996.- Etude des mécanismes de dégradation enzymatique des parois végétales. Application à l'hydrolyse de la paille de blé par une endoxylanase purifiée. Thèse de Doctorat de l'Université de Reims, 190 p.

WANG, P., TAO, B.Y., 1995.- Synthesis of cellulose fatty acid esters for use as biodegradable plastics. *J. Env. Polym. Degradation*, *3(2)*, 115-119.

WAWRO, D., STRUSZCZYK, H., 1999.- Biodegradable films made on the basis of biotransformed cellulose/starch blends. *Fibres and Textiles in eastern Europe*, *25*, 49-51.