

L'imbroglgio de la biodégradabilité

Fiche **QUESTIONS SUR...** n° 06.06.Q06

avril 2023

Mots clés : biopolymère - biosourcé - biodégradabilité - compostage - loi - norme

Cette fiche concerne la fin de vie des bioplastiques après leur usage primaire.

Au début de l'histoire des plastiques, la biodégradation était vue comme une caractéristique négative, réduisant leurs propriétés et leurs usages.

Depuis les premiers impacts environnementaux négatifs, les plastiques sont liés à l'accumulation et la persistance des emballages (35 % à 50 % des plastiques usagés) dans les milieux naturels. Deux points frappent particulièrement les esprits : la durée de vie d'un sac en polyéthylène abandonné au sol est estimée à 200 ans, et l'accumulation des plastiques dans les océans conduit à la formation du "septième continent" (de plastiques...) dans l'océan Pacifique. L'inertie chimique se transforme en défaut majeur dès que l'objet est égaré, dispersé dans les milieux naturels.

*Le plastique, c'est fantastique
Le caoutchouc, super doux
Nous l'affirmons sans complexe
Nous sommes adeptes du latex
Le plastique, c'est fantastique
Le caoutchouc, super doux
C'est une question de réflexe
Nous sommes adeptes du latex*

In : *Le plastique, c'est fantastique*, par Elmer Food Beat, 1990

*Beng beng t'as le cœur à l'envers,
Tous ces déchets qui finissent au fond des criques,
Tu sais que pour sauver la mer,
Il faudrait en finir avec le plastique.*

In : *Le plastique, c'est dramatique*, par Elmer Food Beat, 2019

Une des premières solutions envisagées pour résoudre l'accumulation des déchets plastiques a été de développer le recours à des matériaux biodégradables.

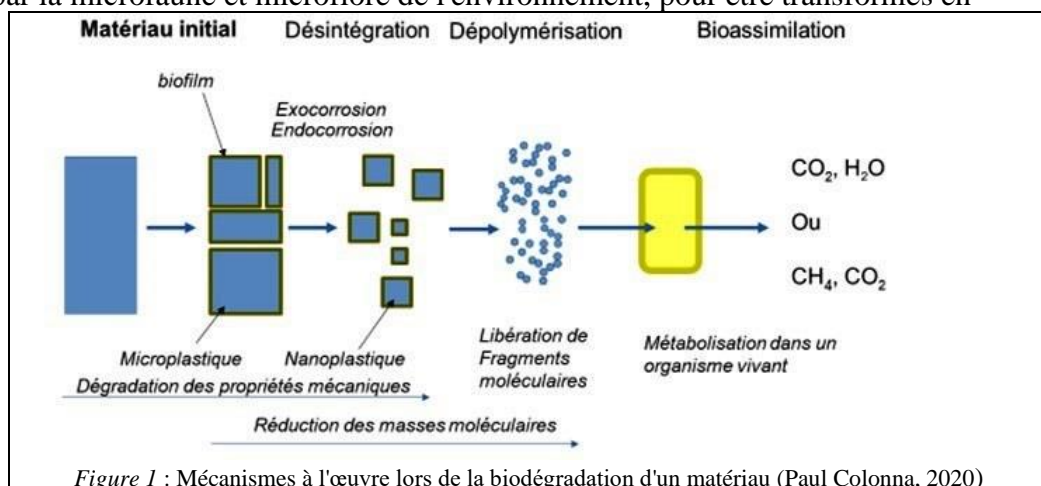
Les bioplastiques produits à partir de ressources biologiques enrichissent la palette des matériaux en suscitant des espoirs. Aujourd'hui leur opportunité mérite d'être mise en perspective pour leurs performances et leur maturité technologique, et pour évaluer leur pertinence en réponse aux préoccupations environnementales actuelles. L'accumulation des plastiques et de leurs macro-déchets dans les milieux naturels est un impact environnemental négatif, dont souffrent aussi le papier et ses dérivés.

La biodégradabilité pourrait-être une clé pour éviter la formation de résidus de toute nature.

La dégradabilité

Cette propriété est la capacité des constituants moléculaires d'être métabolisés et donc d'être utilisés comme source de carbone par la microfaune et microflore de l'environnement, pour être transformés en

biomasse, eau et carbone minéral (CO₂ en aérobiose ou CH₄ en anaérobiose), éventuellement sous-produits (nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement. La bioassimilation doit être visée (cf. Figure 1), au-delà de la désintégration, réduisant seulement la pollution visuelle.



La sensibilité à la dégradation

La sensibilité à la dégradation est devenue une injonction contradictoire avec la stabilité physique et chimique, initialement vantée pour les plastiques pétrosourcés. La production de micro- et nanoparticules est donc à éviter en raison des dangers toxicologiques à long terme.

Une difficulté des matériaux finaux provient de l'épaisseur et de l'organisation structurale (feuilles multicouches, alliages, composites, mousses) des emballages finaux, avec parfois la présence de plusieurs polymères (afin de créer des synergies fonctionnelles). La dégradabilité de l'un des composants n'induit pas une dégradabilité de l'ensemble ; pire, le matériau peut devenir fragmentable avec la persistance à terme de microparticules formées par les composants inertes. Toutes les normes d'analyse de la biodégradabilité des matériaux reposent sur des mesures des émissions de CO₂ ou de CH₄, le carbone résiduel du polymère, des additifs et du carbone de la biomasse n'étant pas quantifiable. Il est regrettable que peu d'études écotoxicologiques soient consacrées aux résidus de biodégradation.

Les résultats d'allégations discordantes de biodégradabilité¹, dans des milieux marins et terrestres, démontrent les besoins de certification de biodégradabilité selon le milieu.

La première limite des tests de biodégradabilité des matériaux est leur incapacité à tenir compte de la variabilité microbienne spatiale et temporelle considérable, inhérente à tout environnement : il peut en résulter des désignations inexactes de la biodégradabilité ou de la persistance. Plus généralement, les incertitudes proviennent des approches de la préparation de l'inoculum et des conditions d'essai, de l'absence de directives spécifiques pour les additifs, des dimensions et des formes très différentes des objets finaux, et des lacunes dans les tests de toxicité. Ces limitations sont renforcées pour les écosystèmes aquatiques. Il en découle des difficultés de passage des données de laboratoire et les modèles de biodégradabilité dans les écosystèmes ouverts.

Les paramètres majeurs de la biodégradabilité

Les paramètres majeurs de la biodégradabilité sont l'écosystème, l'humidité, la température et la taille des emballages ou de leurs produits. Sans eau, aucun polymère n'est biodégradable. En découlent les temps nécessaires pour avoir la disparition visuelle du matériau au plan macroscopique par fragmentation, puis moléculaire par bioassimilation dans des organismes vivants. Le niveau de biodégradabilité porte toujours sur l'ensemble du matériau : l'ultrastructure et les dimensions de l'objet prohibent une analyse par simple additivité des caractères des composants. Les conditions de milieu constituent un facteur majeur, l'agressivité décroissante des milieux étant : compostage > sol > eau douce > milieu marin > enfouissement.

La biodégradabilité est l'option de fin de vie en cohérence pour les produits à courte durée de vie (emballages alimentaires), et est un atout pour les produits impossibles à collecter (sols agricoles, forestiers, milieux aqueux). Le Graal technologique serait de pouvoir exacerber cette susceptibilité à la dégradation une fois l'usage primaire accompli. Aucun bioplastique actuel n'apporte de solution idéale pour les matériaux perdus dans les milieux naturels. Certains milieux présentent des conditions (température, hydratation) rédhitoires pour enclencher des mécanismes de biodégradation : faible teneur en eau dans les déserts, faible teneur en microorganismes (rivière, mer).

Attribuer un caractère biodégradable à un matériau nécessite un accord sur le processus de décomposition, le temps de dégradation, et le milieu considéré. L'objectif est que le matériau doit se dégrader à plus de 90 %, dans un maximum de six mois. Une série de normes internationales permettent de définir les conditions d'essai de biodégradabilité suivant le milieu considéré : EN ISO 14851 (aqueux, système aérobie, O₂ consommé), EN ISO 14852 (aqueux, système aérobie, CO₂ dégagé), EN 17556 (sol) et EN 14855 (milieu compost) Les trois paramètres *temps*, *humidité* et *température* sont les principaux critères, et conduisent à un large variabilité apparente² malgré la reproductibilité des méthodes publiées : les conditions paramétriques très contrôlées et les prétraitements mécaniques (broyage) surestiment la biodégradabilité observée dans des systèmes ouverts.

Il est nécessaire à l'avenir d'approfondir les connaissances pour comprendre et mieux prédire le comportement des objets en plastiques dans les milieux aquatiques, eu égard à la diversité des situations (salinité, température) dans les milieux naturels ouverts sur le long terme, d'autant que le milieu marin est

¹ Napper et Thompson, 2019

² Harrison et al., 2018

certainement le moins propice à la dégradation des plastiques. En effet, même si des bactéries capables de dégrader des bioplastiques sont présentes dans l'eau de mer, leur concentration est trop faible pour avoir des temps de biodégradation courts. La production de micro- et nanoparticules est donc particulièrement négative dans les milieux aquatiques où des organismes filtreurs vont concentrer ces particules.

Principales règles pour la propriété de biodégradabilité des bioplastiques

Les principales règles pour la propriété de biodégradabilité des bioplastiques sont :

- Les biopolymères sont considérés biodégradables, avec toutefois des cinétiques très différentes entre l'amidon et le bois, les lignines.
- Les biopolymères modifiés chimiquement sont biodégradables aux faibles degrés de modification : les acétates de cellulose dégradables à des degrés de substitution inférieurs à 1,5 deviennent très lentement dégradés à des degrés de substitution supérieurs à 1,5.
- Les polymères biosourcés, qui reproduisent à l'identique des structures pétrosourcées (polyéthylène), n'ont alors aucun atout spécifique concernant la biodégradabilité et les additifs nécessaires comparativement aux formes pétrosourcées.
- Les mélanges et alliages ne sont au plus que biodégradables pour la fraction biosourcée. Si la fraction de biopolymère est encapsulée dans une matrice de polyoléfinés (exemple des alliages compatibilisés amidon thermoplastique + polyoléfinés), la propriété de biodégradabilité est perdue. De même l'emploi de biopolymères comme charge (poudre de bois dans la bakélite) dans une matrice pétrosourcée ne présente aucun intérêt pour la biodégradabilité.

Complexité du concept de biodégradation

Les principaux bioplastiques ont montré une dégradation décroissante dans des conditions anaérobies : mélanges polyhydroxybutyrates PHAs > mélanges à base d'amidon \geq polylactates PLA.

N'oublions pas que certains plastiques pétrosourcés sont biodégradables : polycaprolactone PCL, poly(butylène succinate co-adipate) PBSA, PBA/T, poly-ester amide PEA, poly-glycolique PGA et alcool polyvinylique PVOH.

Aucun matériau bioplastique n'a été certifié biodégradable dans l'eau douce ou dans l'eau de mer sur la base de normes nationales ou internationales actuellement en vigueur. D'autant plus que la température des tests (25-28 °C) est largement supérieure à celle des milieux naturels en général.

Ces considérations démontrent la complexité du concept de biodégradation et les incompréhensions qui en découlent. L'article 13 de la loi relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire (10 février 2020) interdit à tout produit et emballage de porter la mention "*biodégradable*", ou "*respectueux de l'environnement*".

Le compostage

À partir de la propriété de biodégradabilité, est apparu le caractère compostable qui est :

- un créneau particulier de la biodégradabilité, dans des conditions normalisées (NF EN 13432),
- répondant à des exigences spécifiques en termes de désintégration, composition et écotoxicité de ses produits de dégradation pour donner au moins 90 % de dégradation en 12 semaines.

Tout déchet plastique biodégradable n'est pas forcément compostable. La norme encadrant la valorisation organique des emballages en milieu industriel précise les notions de biodégradabilité (90 % de la masse sèche dégradée en moins de six mois) et de compostabilité (90 % de la masse sèche initiale biodégradée en moins de trois mois). Cette norme ne s'applique qu'aux emballages valorisables par compostage industriel avec des circuits de collecte et de tri, et non en compostage domestique (maison/jardin) moins bien conduit. En effet, un emballage compostable industriellement – dans des conditions contrôlées (58 °C, 180 jours, taux d'humidité ~ 70 %, taux d'oxygène ~20 %) – ne l'est pas nécessairement à domicile (20-30 °C, 365 jours), ce qui limite les opportunités de valorisation en l'absence de filière de collecte.

Ainsi le PLA n'est pas biodégradé en compost domestique (conditions naturelles), car les températures maximales atteintes ne sont jamais suffisantes pour dépasser sa température de transition vitreuse (~ 60 °C), condition nécessaire à sa biodégradation. En outre, la morphologie des produits affecte significativement la cinétique de dégradation : l'épaisseur d'un objet peut varier de 10 mm à 250 mm, modifiant la cinétique de dégradation.

Avec la promulgation de la LTECV (*loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte*, 17 août 2015), notamment l'article 75, la norme NF T51800 encadrant le compostage domestique des plastiques a été mise en place.

Mécanismes

Trois phases successives peuvent être distinguées :

1 - La fragmentation, qui permet d'augmenter la surface spécifique des matériaux et facilite les ruptures de chaînes. C'est une phase facile à quantifier. Toutefois, les analyses actuelles sont réalisées essentiellement à l'échelle macroscopique, ce qui néglige la formation de micro- et nanoparticules. Les alliages de polymères sont très susceptibles de conduire à la formation de nanoparticules, surtout si les constituants ont des susceptibilités différentes : hydrophylie, cristallinité.

2 - La rupture des chaînes de polymère au hasard, qui conduit à des molécules plus petites susceptibles d'être absorbées. Les ruptures à partir des extrémités des chaînes sont préférables, mais souffrent du manque d'enzymes capables de ce mécanisme. Les deux points clés sont l'adsorption des enzymes sur les particules et la présence d'activités enzymatiques idoines pour la dépolymérisation.

Un grand nombre des enzymes sont connus pour dégrader les polymères hydrolysables, tels que les polyesters, les polyamides (PA) et les polyuréthanes (PU). Ces enzymes appartiennent principalement aux familles des hydrolases d'esters carboxyliques, telles que les cutinases, les lipases, et les carboxylestérases. Un renouveau de ces recherches a lieu avec la métagénomique.

Les méthodes d'ingénierie moléculaire ont permis une hydrolase active sur le polytéraphthalate d'éthylène PET. Une technologie permet aujourd'hui d'encapsuler les enzymes dans des nanoparticules au sein du matériau lors de l'étape de mise en forme. L'incorporation de lipase dans du PCL, de protéinase K dans du PLA accélère la dépolymérisation.

3 - La métabolisation des courtes chaînes libérées et la production de CO₂, H₂O, CH₄ fermant le cycle biogéochimique du carbone. Les additifs relèvent de la même approche. C'est l'étape la moins connue. Elle est rendue complexe par les mécanismes d'oxydation qui conduisent à la formation de nouvelles molécules à identifier avant de pouvoir les quantifier.

Chacune des phases comporte une étape d'acclimatation, ou *period lag*, où les microorganismes et les enzymes s'adaptent.

Paul COLONNA, membre de l'Académie d'Agriculture de France

Ce qu'il faut retenir :

La biodégradation doit se concevoir uniquement comme la bioassimilation du matériau, dans le cycle biogéochimique du carbone.

Les trois variables déterminant ce phénomène sont la nature des composés à dégrader, les microorganismes présents et les conditions environnementales (température, hydratation, pH, salinité).

Les tests peinent à représenter la variabilité microbienne spatiale et temporelle considérable inhérente aux écosystèmes.

L'origine biologique de tout ou partie des constituants d'un polymère biosourcé ne confère aucune sensibilité particulière à des mécanismes de biodégradation.

Le principal défi des bioplastiques réside dans la logistique de la gestion des déchets. L'aptitude au compostage est un atout fort à considérer dans une logique des traitements des déchets après leur usage primaire.

Pour en savoir plus :

- M.A. ACQUAVIA, R. PASCALE, G. MARTELLI, M. BONDONI et G. BIANCO : *Natural Polymeric Materials: A Solution to Plastic Pollution from the Agro-Food Sector*, Polymers 2021, 13, 158. <https://doi.org/10.3390/polym13010158>.
- B. DE WILDE : *International and national norms on biodegradability and certification procedure*, in Handbook of biodegradable polymers, 2^e ed., Bastioli C, editor, Shawbury, UK: Smithers Rapra, 145–181, 2014.