

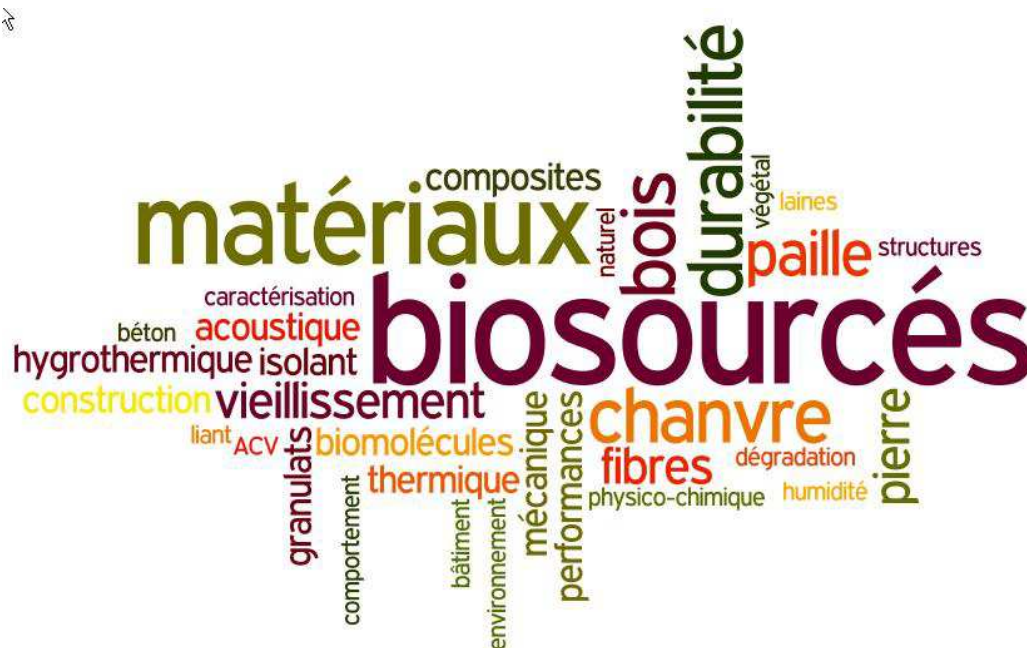
Matériaux polymères bio-sourcés

Conférence ESME-SUDRIA 26 avril 2016
Claude de Bellefon

membre de UNIVERSITÉ DE LYON



Matériaux biosourcés



- **Définition**
- **Produits et procédés**
- **Enjeux sociétaux**
- **Marchés**
- **Conclusion**

Définitions

Bioplastiques

- Matières plastiques agrosourcées, ou agroplastiques, issues de ressources renouvelables (maïs, blé, canne à sucre, huile de ricin,
- Matières plastiques biodégradables, y compris issues de réactions pétrochimiques.
- Certains matériaux présentent les deux caractéristiques, agrosourcés et biodégradables



Biopolymères

Polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits par des êtres vivants (végétaux, algues, animaux, fongiques, etc.).

Biomatériaux

Matériaux conçus pour interagir avec les systèmes biologiques (Société Européenne des Biomateriaux).

Bio-based material is a material intentionally made from substances derived from living (or once-living) organisms.

Biopolymer

Substance composed of one type of biomacromolecules (ADN, chitosanes, cellulose,...).

Biomaterial

Material exploited in contact with living tissues, organisms, or microorganisms.

Biobased (polymer, material,...)

Composed or derived in whole or in part of biological products issued from the biomass (including plant, animal, and marine or forestry materials).

Biomass

Living systems and collection of organic substances produced by living systems that are exploitable as materials, including recent postmortem residues.

Biodegradation

Degradation caused by enzymatic process resulting from the action of cells.

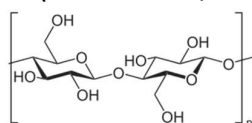
IUPAC Pure Appl. Chem., Vol. 84, No. 2, pp. 377–410, 2012

Claude de Bellefon

Conférence ESME SUDRIA – 26 avril 2016

Exemples

- La fibre de cellulose (alimentaire, couches,...)



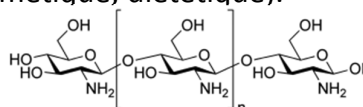
- L'acétate de cellulose : bioplastique ancien dérivé du bois ou du coton (filtres de cigarettes).



- La Galalithe: polymère obtenue par réaction du formol et de la caséine (faux ivoire).



- Le chitosane : polymère naturel (cosmétique, diététique).

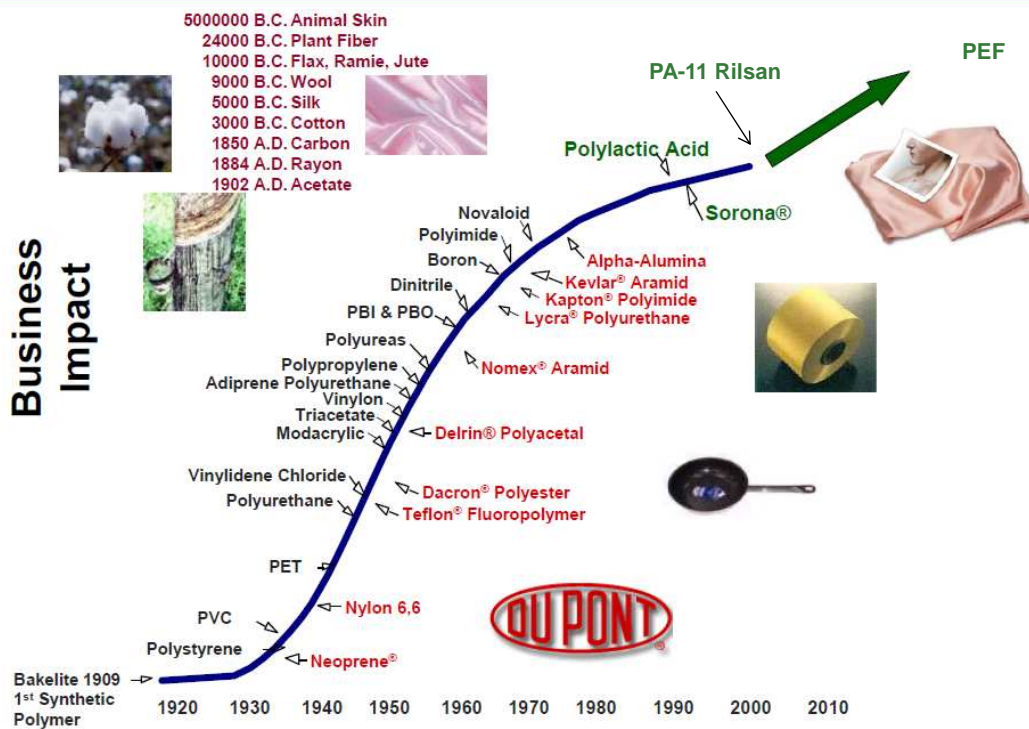


- La lignine

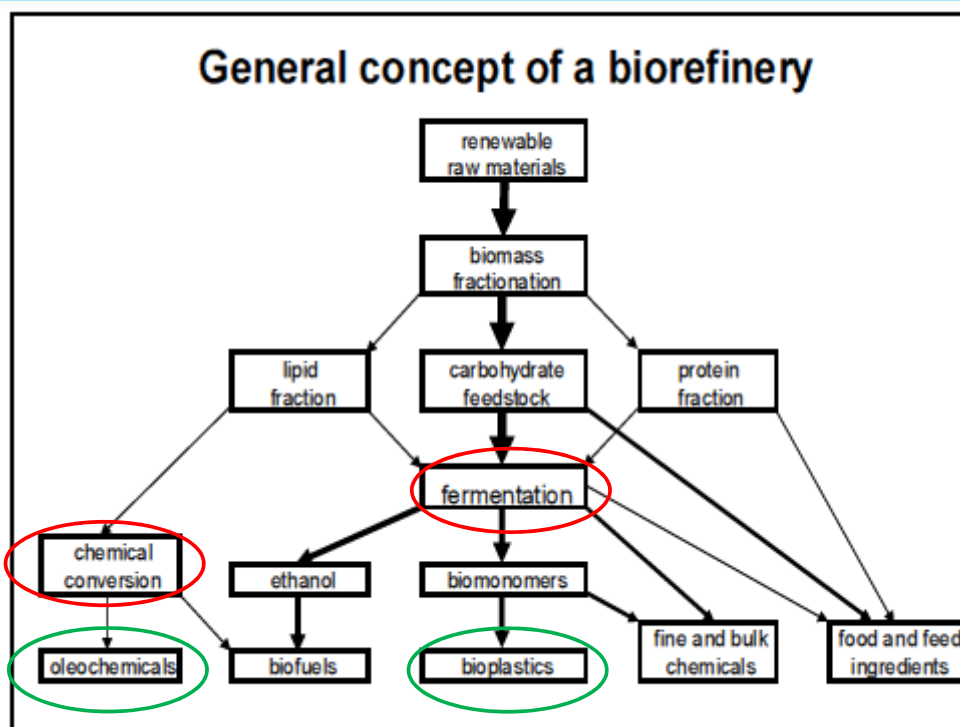
Claude de Bellefon

Conférence ESME SUDRIA – 26 avril 2016

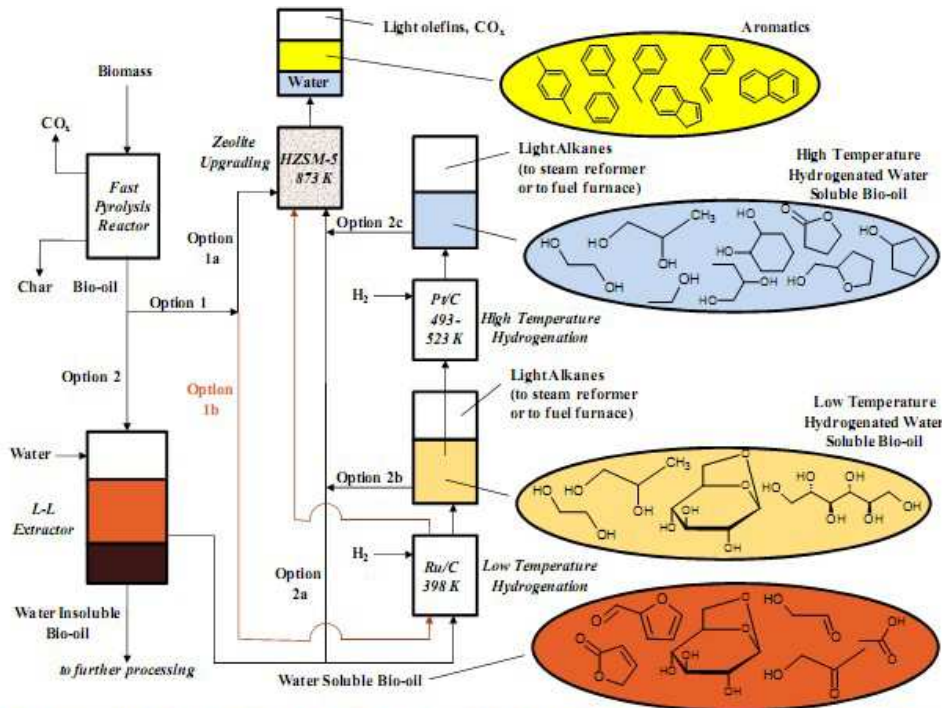
Les polymères



La bio-rafinerie

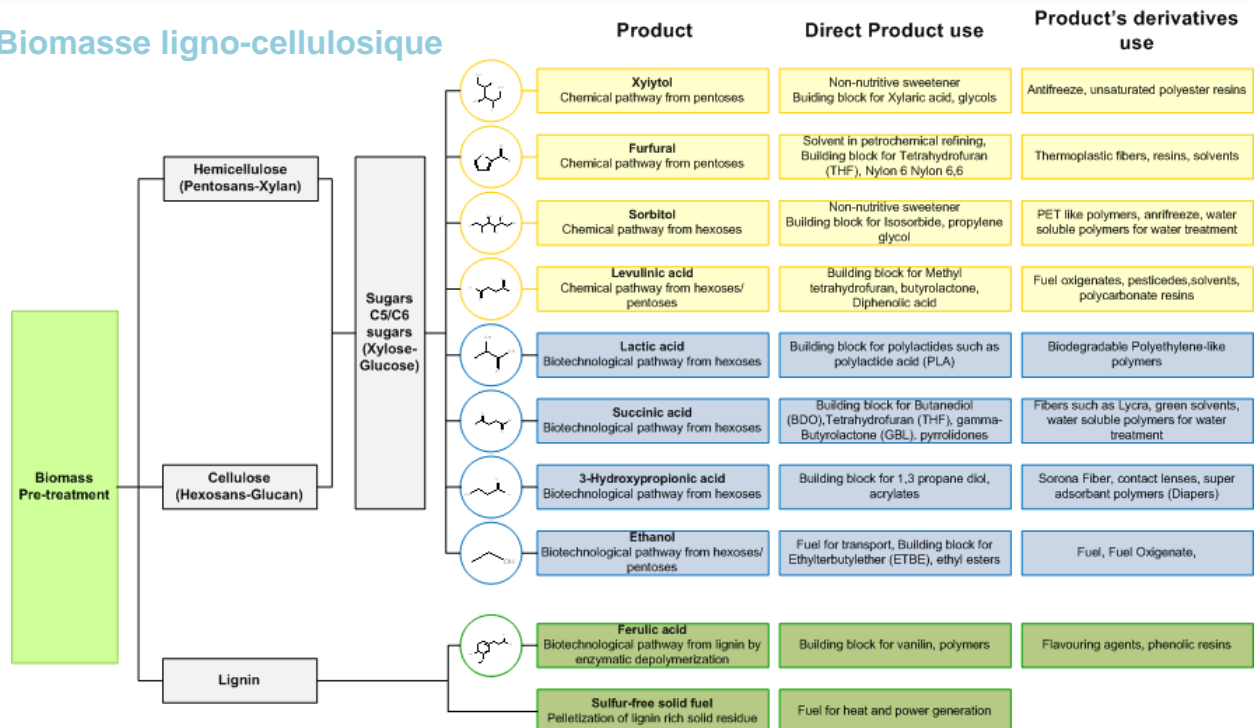


La bio-raffinerie thermo-chimique



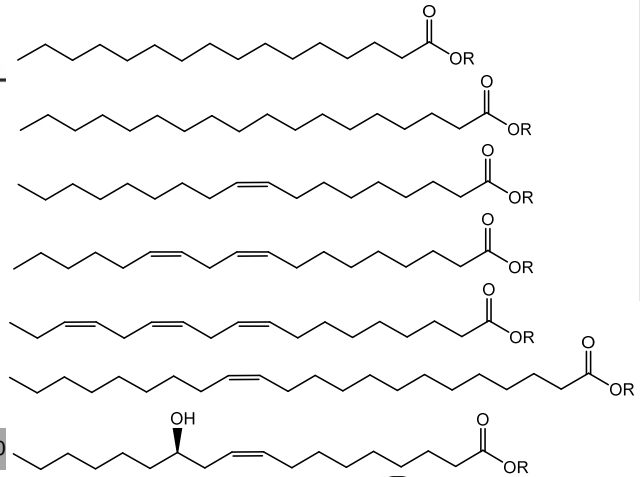
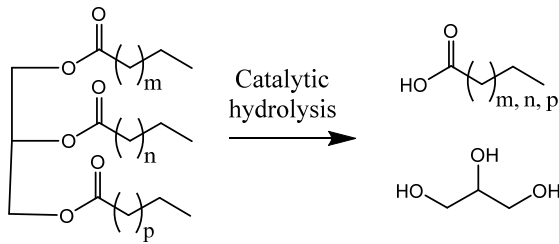
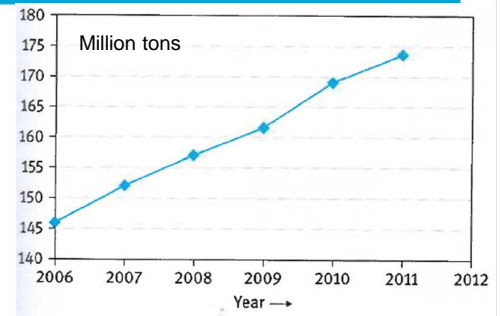
Les bio-monomères: la bioraffinerie

Biomasse ligno-cellulosique



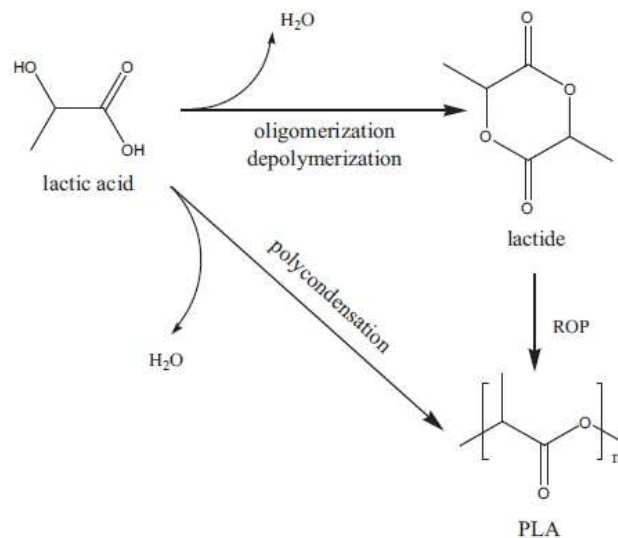
Les bio-monomères d'origine oléagineuse

Oil	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C22:1	C18:1-OH
Fatty acid (%)	Palmitic	Stearic	Oleic	Linoleic	Linolenic	Erucic	Ricinoleic
Palm	45	5	39	9	-	-	-
Soybean	7	5	19	68	1	-	-
Rapeseed	3	1	22	14	7	35	-
Sunflower	7	5	19	68	1	-	-
Sunflower (high oleic)	3	5	82	8	<1	-	-
Linseed	7	4	39	15	35	-	-
Castor	1	1	3	4	-	-	89
Safflower	6	3	11	78	-	-	-
Safflower (high oleic)	5	1	87	9	1	-	-
Crambe	2	1	17	9	5	62	-



Claude de Bellefon Conférence ESME SUDRIA – 26 avril 2016

PLA: Poly Lactic Acid



<http://www.agrobiobase.com/fr/dossier/biopolymères>

PLA: Poly Lactic Acid



PLA: Poly Lactic Acid



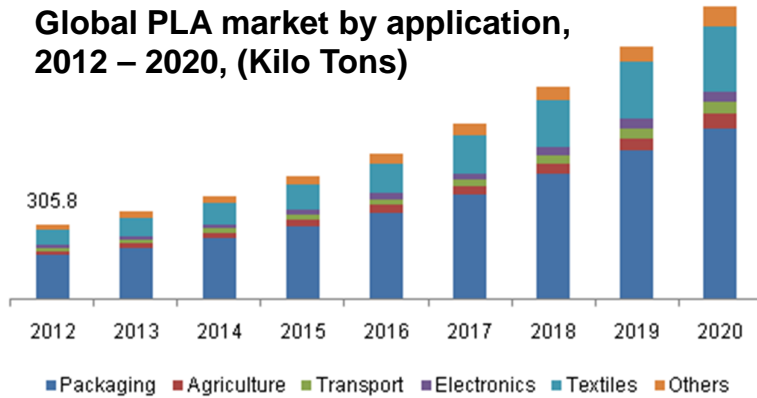
PLA: Poly Lactic Acid

futerra GALACTIC TOTAL
15 kton/year of PLA

Global PLA market by area (2013)
Europe 37.4%
North America 34.5%
Asia Pacific 19.5%

NatureWorks
ingeo: naturally advanced materials
Cargill & PTT Global
Chemicals, with the
140 kton/year of PLA

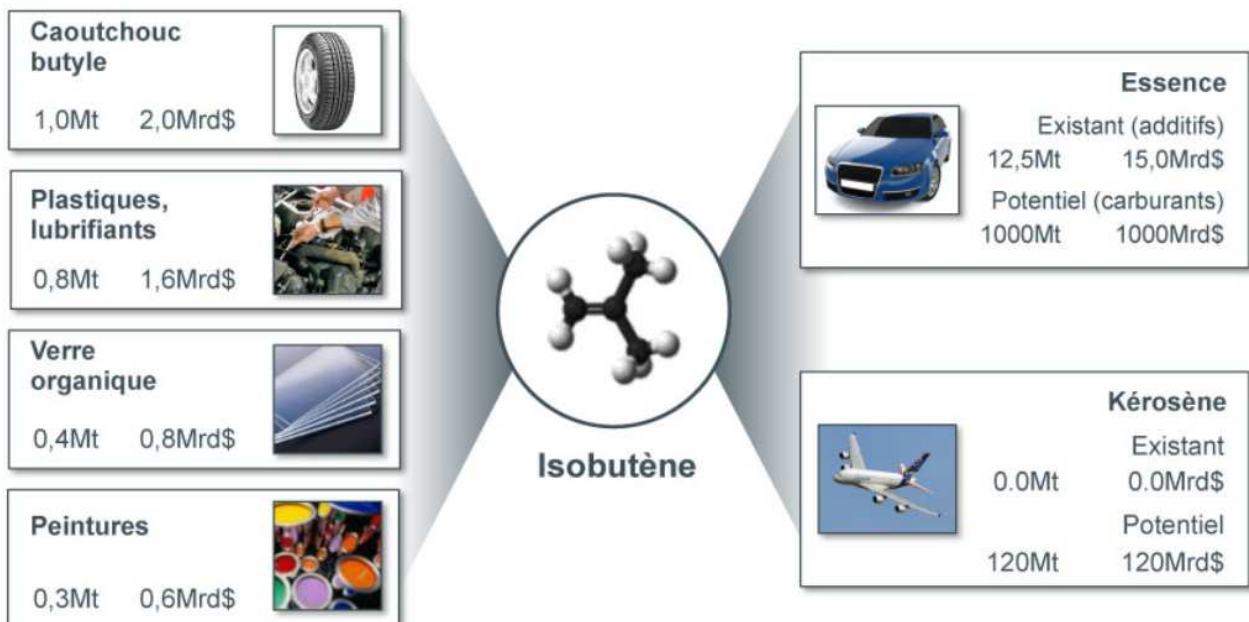
Global PLA market by application, 2012 – 2020, (Kilo Tons)



Others: Purac, Pyramid
Bioplastics, BASF, Synbra

<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lactic-acid-and-poly-lactic-acid-market>

Bio-production d'isobutène



Bio-production d'isobutène



Glucose
Saccharose

I - Fermentation



Technologie de rupture :
fermentation vers un
hydrocarbure gazeux

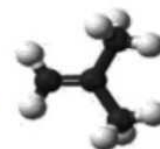
- Pas de toxicité pour la souche (le produit de s'accumule pas)
- Pré-purification lors de la volatilisation spontanée

II - Purification



Combinaison de modules
pétrochimiques éprouvés

- Performance élevée
- Design simple



Isobutène

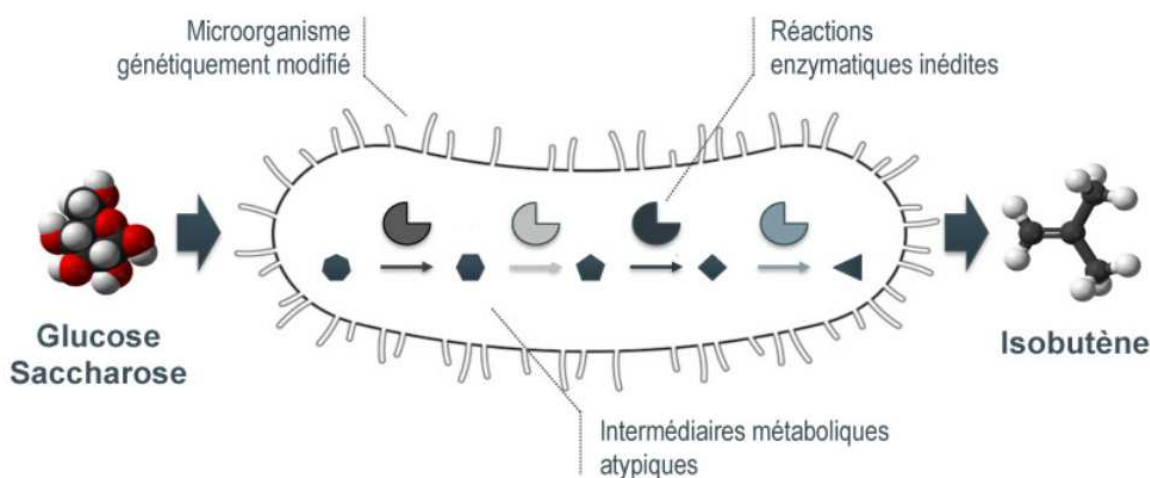
Pureté > 99,77%

GLOBAL BIOENERGIES

processium
Process & Product Design

Bio-production d'isobutène

“Usine microbienne”



- Innovation de rupture : voies métaboliques artificielles
- Premier procédé de fermentation d'un produit gazeux

Bio-production d'isobutène



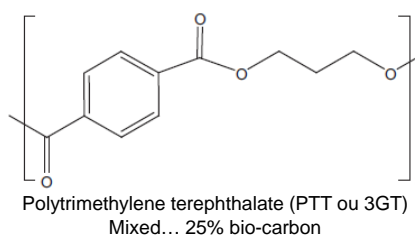
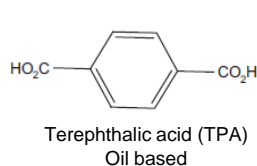
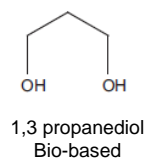
© G. Charles/Global Bioenergies

La PME Global Bioenergies, qui développe la production d'hydrocarbures à partir de matières premières végétales, crée une joint-venture avec la coopérative sucrière, Cristal Union. Son objectif est de construire en France une usine capable de produire 50 000 tonnes d'isobutène biosourcé par an. Elle devrait démarrer en 2018.

Global Bioenergies enchaîne les étapes. Créée en 2008 pour développer la production d'hydrocarbures à partir de ressources renouvelables à l'aide de micro-organismes, l'entreprise annonçait tout récemment la livraison des premiers lots d'isobutène biosourcé à ses partenaires industriels Arkema et Audi. Le

chimiste utilise de l'isobutène dans la fabrication de peintures acryliques, tandis que le constructeur automobile s'intéresse au biocarburant isooctane obtenu à partir de l'isobutène. Ces premiers échantillons ont été fabriqués à partir de sucres par une unité pilote (10 tonnes par an), près de Reims.

Le PTT ou Sorona®

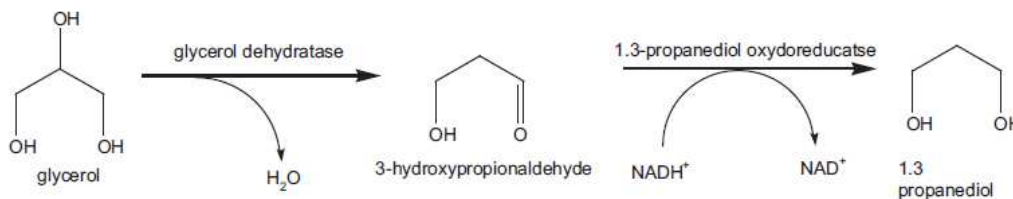


	3GT	2GT	4GT	PA-6	PA-6,6	PP	PLA
Melt Temperature Tm (°C)	228	260	225	222	262	160	130-175
Glass Transition Tg (°C)	50 - 70	70 - 75	25 - 30	40 - 60	45 - 65	-30	55 - 65
Density	1.33	1.38	1.32	1.14	1.14	0.91	1.25

- PTT ou 3GT (Sorona) Inventé en 1941
- Mise sur le marché par DuPont en 2000
- Fibres résistantes, douces au touché
- Moquette, composant plastique automobile
- Substitution possible au PA-6,6 (1 MT/an)
- Famille dérivée DMT, 2GT, 4GT



Le 1,3 Propanediol bio-sourcé



Les procédés

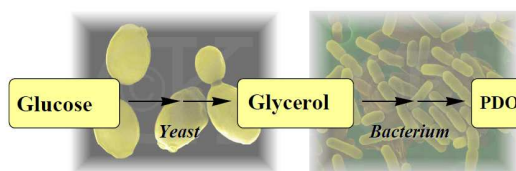
• Pétrochimie :

- Shell (base éthylène-glycol)

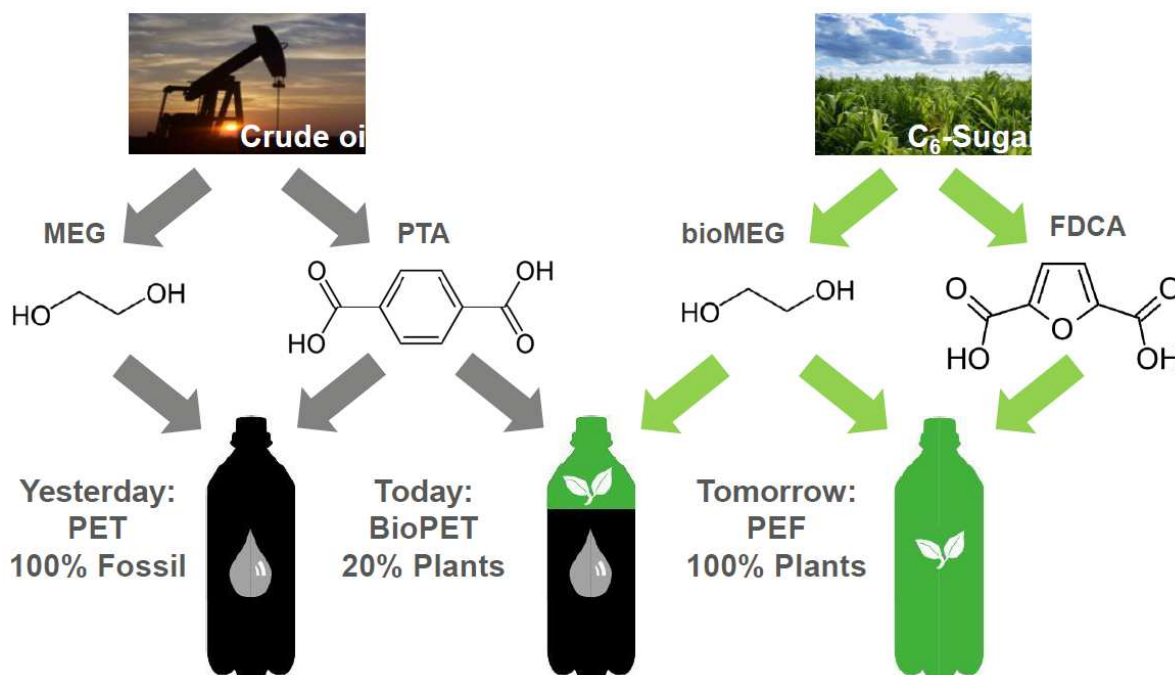
• BioTech :

- DuPont (base glucose-Escherichia coli)
- Metex (base glycérine-Clostridium acetobutylicum)

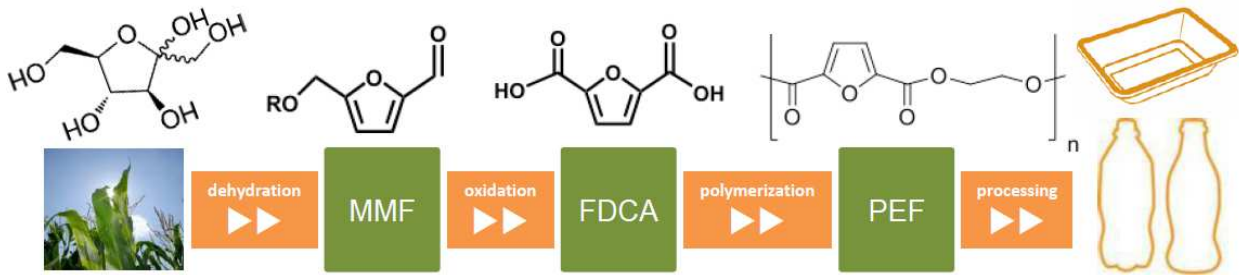
→ Arrêt de Shell en 2009



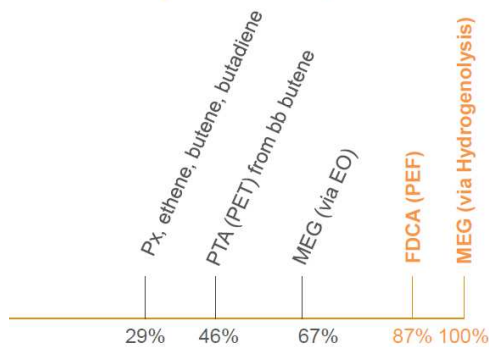
La nouvelle génération: le PEF



La nouvelle génération: le PEF



Theoretical yield from sugar

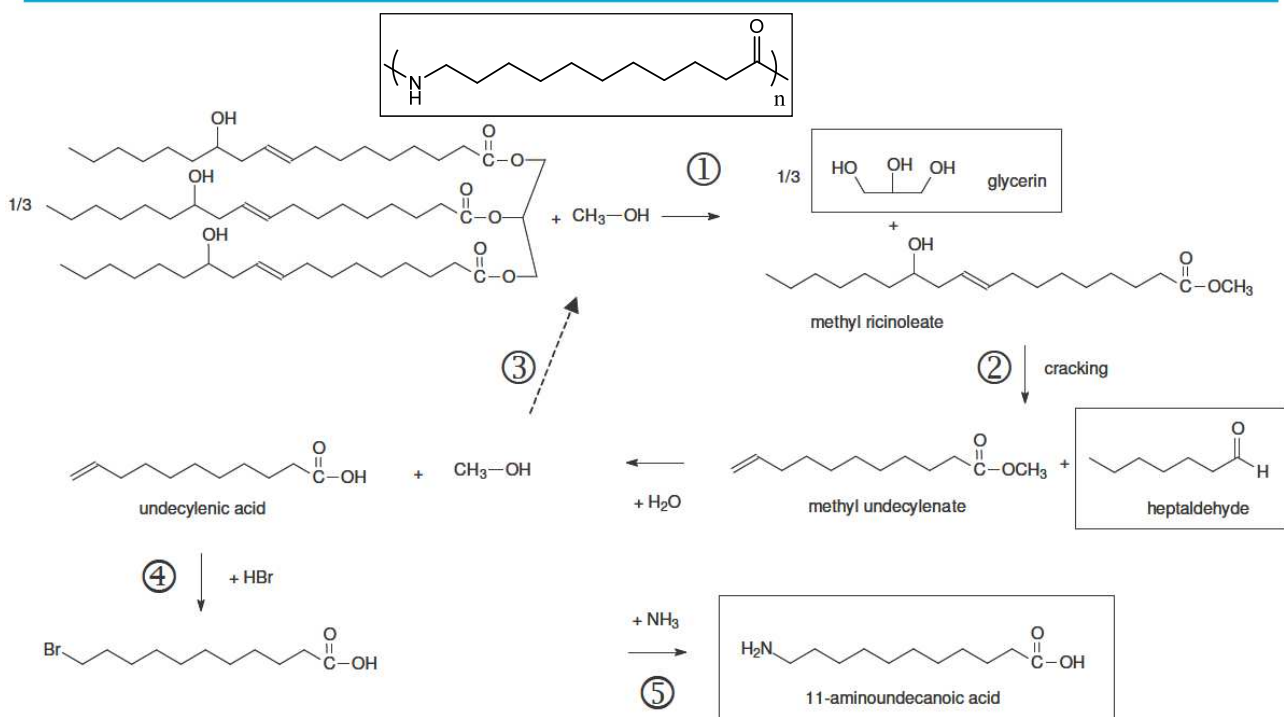


“Avantium has developed a cost effective catalytic process to convert plant based feedstock into chemical building blocks: FDCA and Levulinics and materials: PEF”

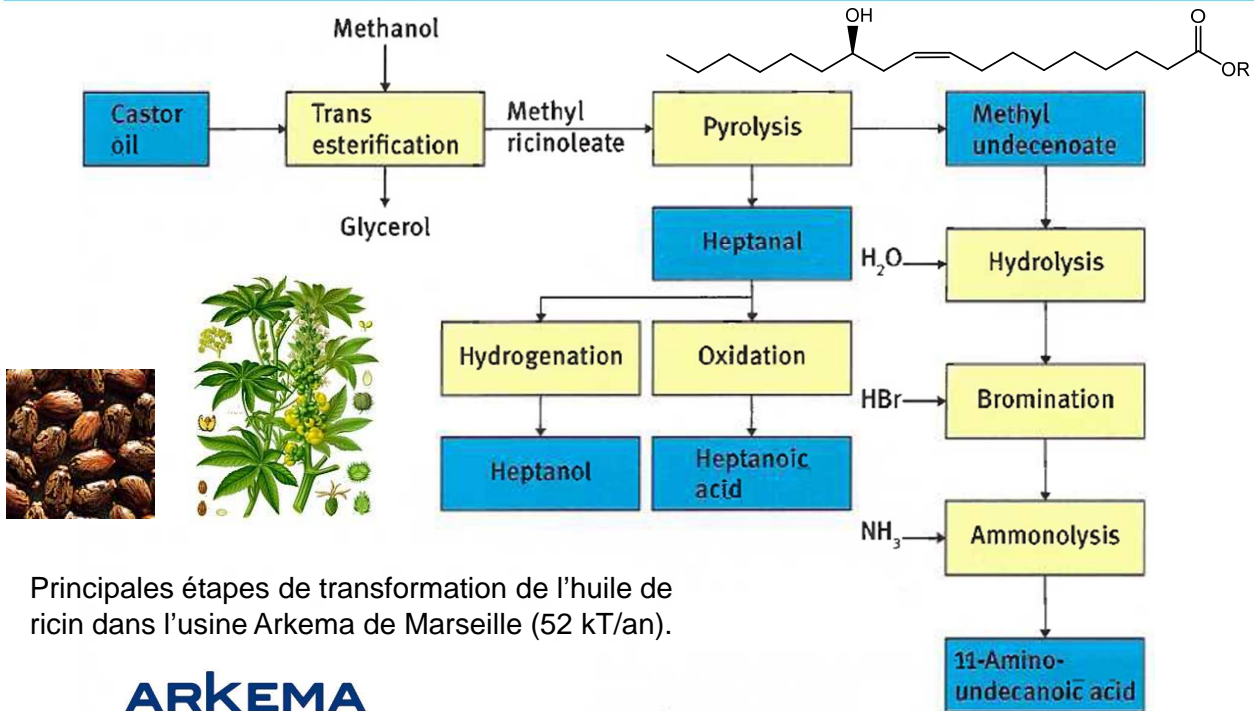


Un pilote de 5 T/an est en opération.
Une unité de 10 à 50 kT/an est prévue en 2018

Des oléagineux au Polyamide-11



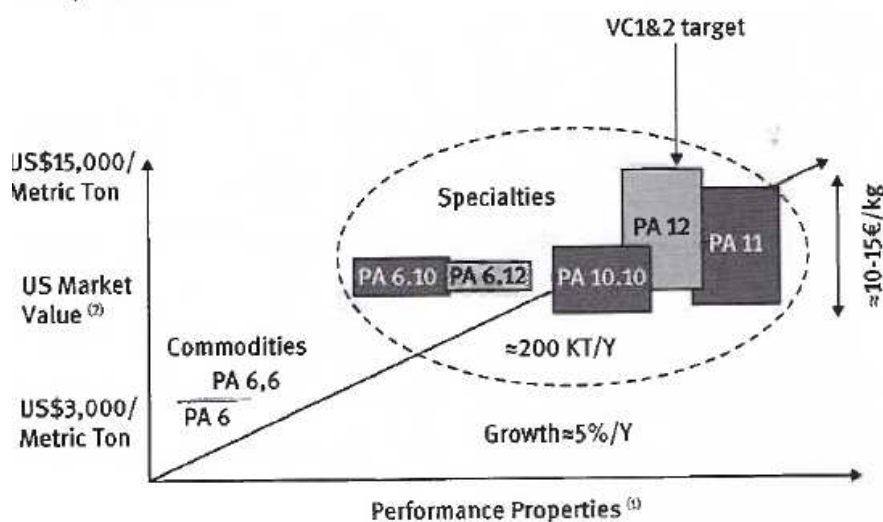
Des oléagineux au Polyamide-11



Principales étapes de transformation de l'huile de ricin dans l'usine Arkema de Marseille (52 kT/an).



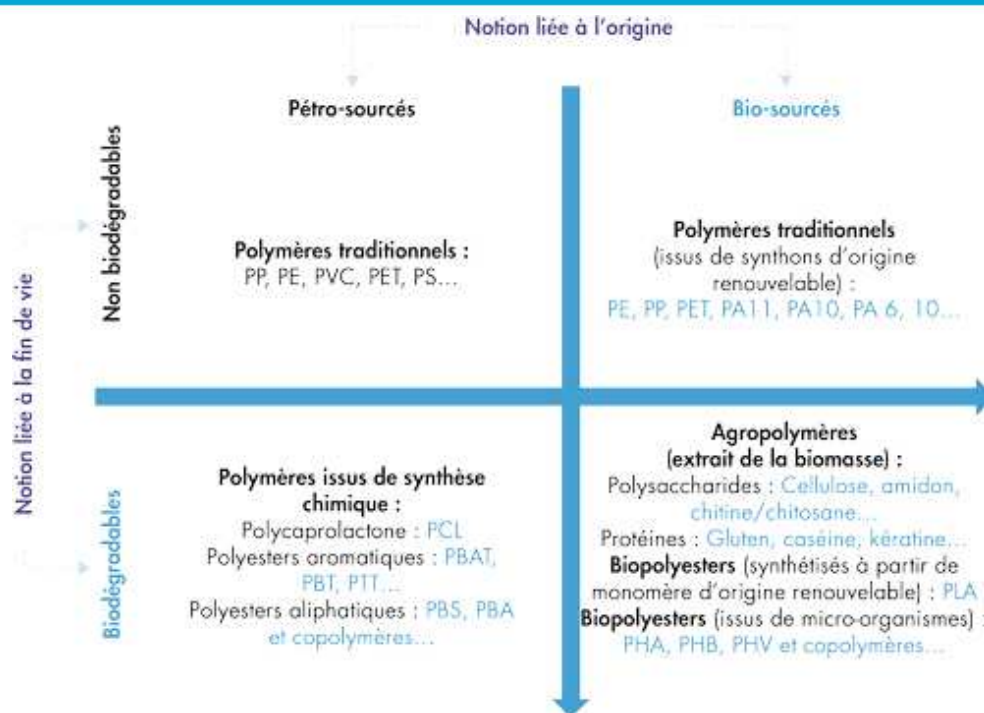
Le marché du Polyamide-11



Biomass Based
Japan Organics
Recycling Association
(JORA)

Le PA-11 (Rilsan®), un exemple de polymère bio-sourcé par voie thermo-chimique non bio-dégradable, compétitif par rapport aux pétro-sourcés.

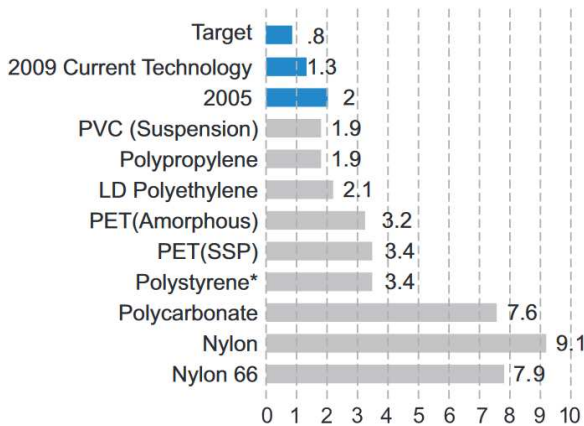
Enjeux sociétaux: biosource et biodégradabilité



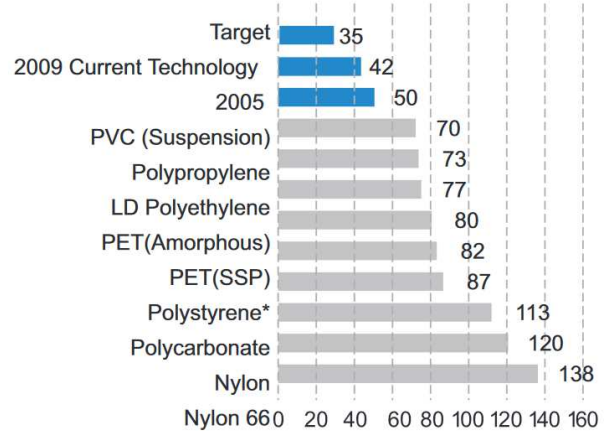
Enjeux sociétaux: biodégradabilité

- Les bio-polymères sont-ils réellement biodégradable ?
« Bio-dégradable vs compostable »
- Normes : biodégradabilité en conditions anaérobiques:
 - USA ASTM D5511-12 and ASTM D5526-12
 - international standards ISO DIS 15985 for the biodegradability of plastic.
- Ces normes sont réexaminées régulièrement.
- La norme US ASTM D 6002 “method for determining the compostability of a plastic” a été retirée (Attorney General of Vermont 2012)
- Norme de biodégradabilité européenne EN13432:2000 : 90 % en 6 mois
- Label « OK compost ».

Les enjeux environnementaux



**GREENHOUSE GAS EMISSIONS
FROM CRADLE TO POLYMER FACTORY
GATE (KG CO₂ EQ. / KG POLYMER)**



**NON RENEWABLE ENERGY USE
FROM CRADLE TO POLYMER FACTORY
GATE (MJ / KG POLYMER)**

www.natureworksllc.com/~media/News_and_Events/NatureWorks_TheIngeoJourney_pdf.pdf



Acceptante sociale et réglementation

Loi « transition énergétique » www.techniques-ingenieur.fr

- interdiction au 1er janvier 2016 des sacs plastiques à usage unique en caisse
- interdiction au 1er janvier 2017 de l'ensemble des autres sacs (fruits et légumes...)
- Sont autorisés « les sacs compostables en compostage domestique et constitués, pour tout ou partie, de matières biosourcées ».

Les bioplastiques coûtent pour le moment de 2 à 3 fois plus cher. Le consommateur sera-t-il prêt à payer cette différence de prix ?

Prise de conscience générale. Une enquête a montré que les consommateurs seraient prêts à payer un « price premium » pour des emballages biodégradables.

« Le biopolymère PLA ou coton, ou comment cautionner les OGM sans le savoir? » www.ecoloinfo.com

« Il ne faut pas chercher à développer des produits que l'on peut jeter plus facilement au nom de l'écologie ». www.futurenergia.org

La responsabilité des industriels doit jouer à fond, le « green washing » entraîne une perte de confiance.

Les bioplastiques représentent seulement 1% des quelques 300 million de tonnes du plastique produit annuellement.



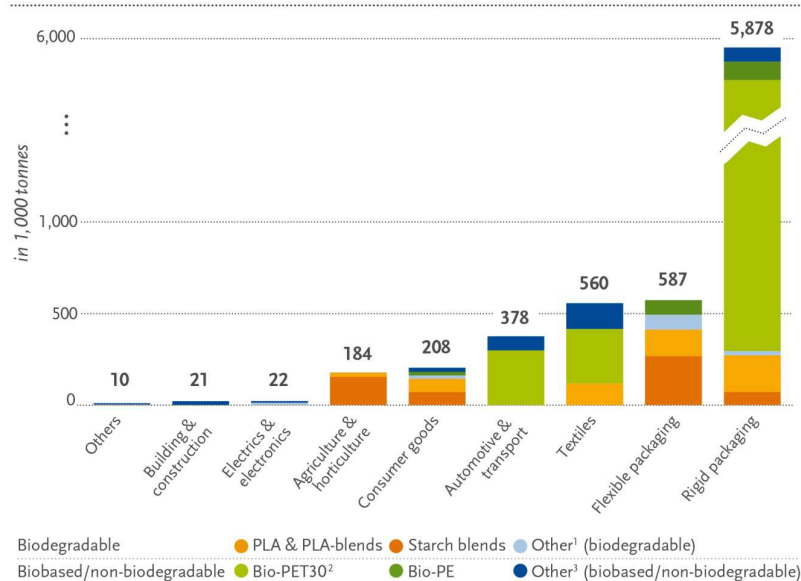
MAIS

- La demande pour des matériaux plus sophistiqués augmente.
- Le marché croît de 20% par an.
- 70 à 85% de tous les plastiques peuvent être substitués par des plastiques biosourcés.



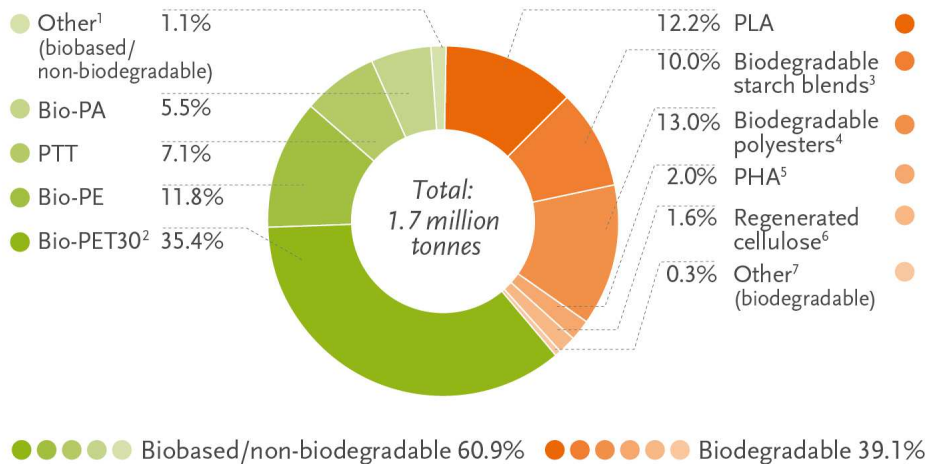
www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/

Global production capacities of bioplastics 2019 (by market segment)



¹ Contains regenerated cellulose and biodegradable cellulose ester; ² Biobased content amounts to 30%; ³ Contains durable starch blends, Bio-PC, Bio-TPE, Bio-PUR (except thermosets), Bio-PA, PTT
 Source: European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, nova-Institute (2015).
 More information: www.bio-based.eu/markets and www.downloads.ifbb-hannover.de

Global production capacities of bioplastics 2014 (by material type)



¹Contains durable starch blends, Bio-PC, Bio-TPE, Bio-PUR (except thermosets); ²Biobased content amounts to 30%; ³Blend components incl. in main materials; ⁴Contains fossil-based PBAT, PBS, PCL; ⁵Incl. Newlight Technologies (CO₂-based); ⁶Compostable hydrated cellulose foils; ⁷Biodegradable cellulose ester

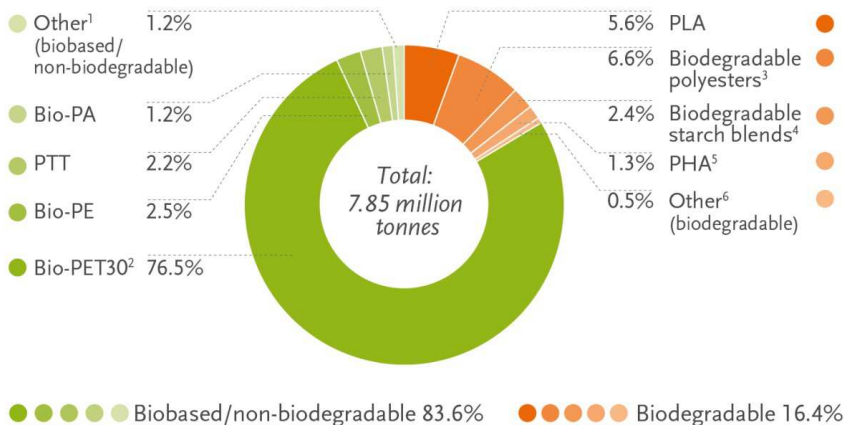
Claude

Source: European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, nova-Institute (2015).
More information: www.bio-based.eu/markets and www.downloads.ifbb-hannover.de

UNIVERSITÉ
DE LYON

33

Global production capacities of bioplastics 2019 (by material type)



¹Contains durable starch blends, Bio-PC, Bio-TPE, Bio-PUR (except thermosets), PEF; ²Biobased content amounts to 30%, increase in volume subject to realisation of planned production facilities; ³Contains fossil-based PBAT, PBS, PCL; ⁴Blend components incl. in main materials; ⁵Incl. Newlight Technologies (CO₂-based); ⁶Contains regenerated cellulose (compostable hydrated cellulose foils) and biodegradable cellulose ester

Source: European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, nova-Institute (2015).
More information: www.bio-based.eu/markets and www.downloads.ifbb-hannover.de

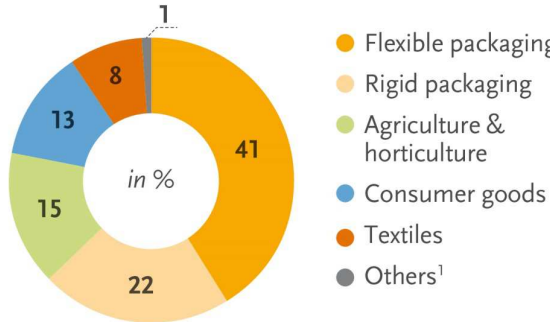
Claude de Bellefon

Conférence ESME SUDRIA – 26 avril 2016

UNIVERSITÉ
DE LYON

34

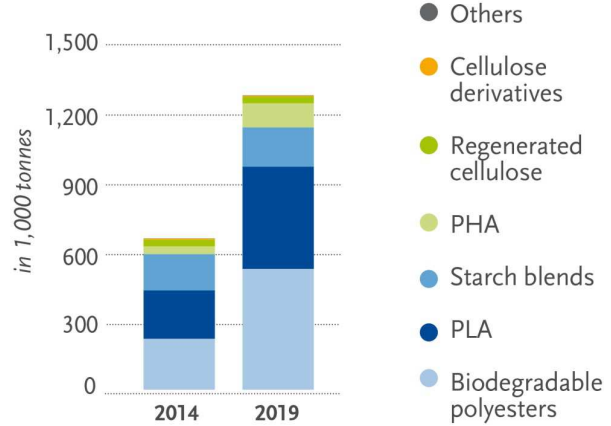
Biodegradable bioplastics markets 2014



¹ Including electrics & electronics

Source: European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, nova-Institute (2015).
More information: www.bio-based.eu/markets and www.downloads.ifbb-hannover.de

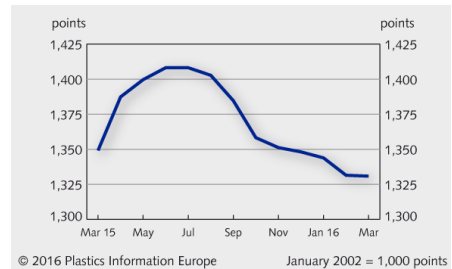
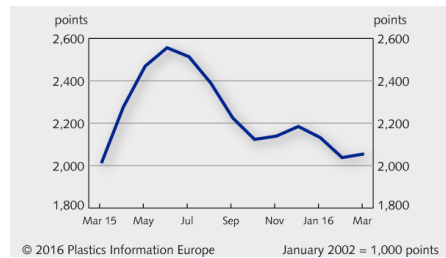
Biodegradable bioplastics 2014 vs. 2019



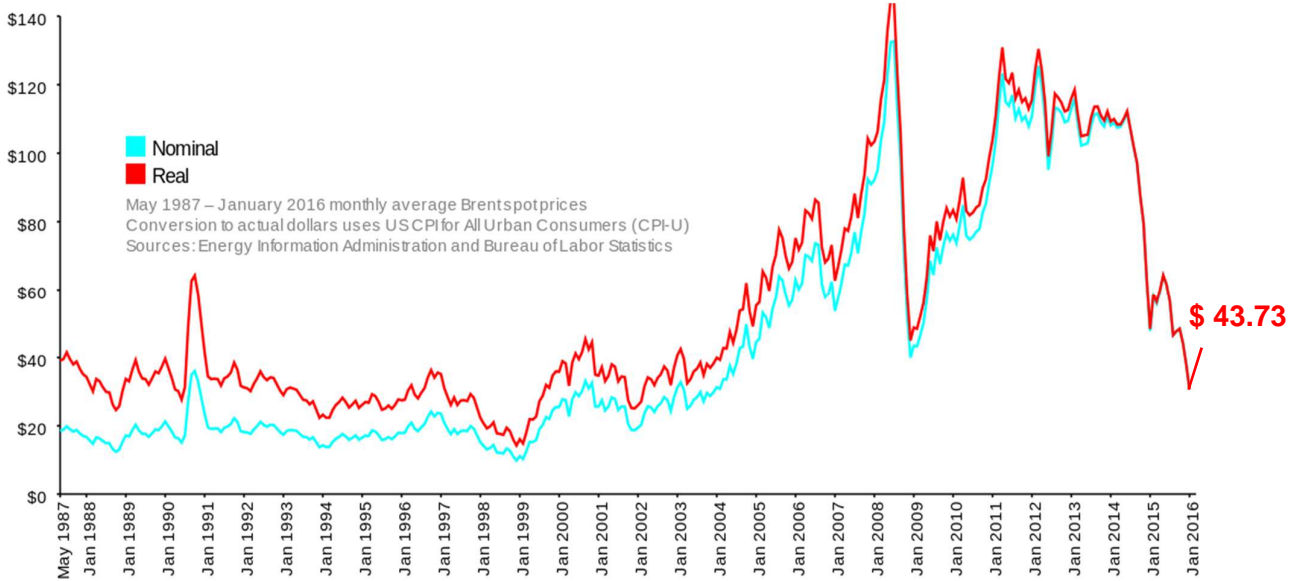
Source: European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, nova-Institute (2015).
More information: www.bio-based.eu/markets and www.downloads.ifbb-hannover.de

La réalité économique

Product	Company	Location	Capacity/mt	Price/#
PLA	Natureworks	USA	150,000	0.85-1.20
PLA	Hisun	China	5,000	1.25
PHA's	Metabolix/Telles	USA	300/50,000 (2010)	2.50-2.75
PHBH	Meredian/Kaneka	USA	150,000?	n/a
PHBV	Tianan	China	2,000	2.40-2.50
Materbi	Novamont	Eu	80,000	2.0-3.0
Cereplast	Cereplast	USA	25,000	1.50-2.50
HDPE/LDPE/PP	Brazchem	SA	200,000 (2010)	0.80-1.00

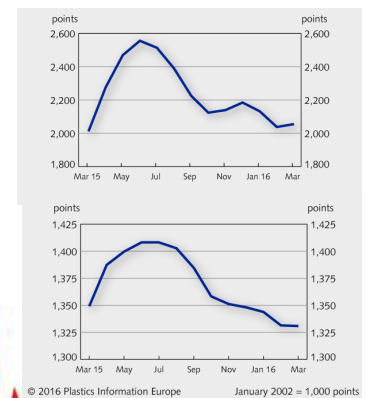
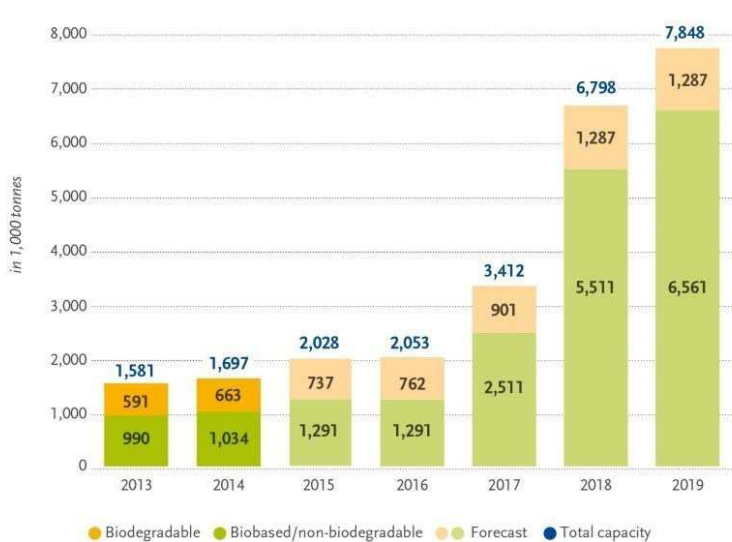


La réalité économique.



La réalité économique.

Global production capacities of bioplastics

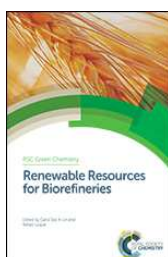


- + Les bio-polymères ont un avenir certain.
- + De nombreux procédés, par voies du vivant ou chimique.
- + De nombreux marchés existent et se développent.

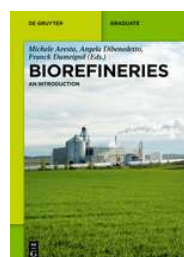
- ~ Non concurrence par rapport à l'alimentaire.
- ~ Un essor plus fort est attendu avec le retour à un pétrole cher.
- ~ Biodégradable vs bio-sourcé.

- Ne pas reproduire les erreurs du passé...

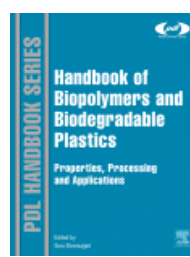
Bibliographie et sources.



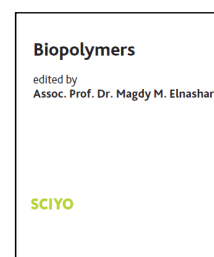
2014
Berezina, Martelli



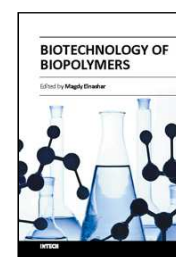
2012
Aresta, Dibenedetto,
Dumeignil



2013 Elsevier



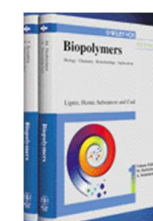
2010 SCIYO



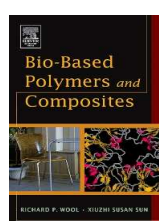
2011 InTech pubs.
Elnashar



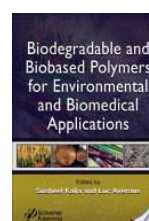
1999-2014 Wiley



2004 Wiley
Steinbüchel



2005
Academic Press
Wool & Sun



2016 Wiley
Kalía & Avérous





CONTACT

Domaine Scientifique de la Doua
43, bd du 11 novembre 1918 – Bâtiment Hubert
Curien
B.P. 2077 – 69616 Villeurbanne cedex – France

T él. : (33) 04 72 43 17 00
Fax : (33) 04 72 43 16 84

www.cpe.fr

Claude.debellefon@lgpc.cpe.fr

membre de UNIVERSITÉ DE LYON

LYON
CPE
ÉCOLE SUPÉRIEURE
DE CHIMIE PHYSIQUE ÉLECTRONIQUE
DE LYON