



**HAL**  
open science

# Les emballages biodégradables : durée de vie du produit ou durée de vie de l'emballage ? Exemple du PLA

Sandra Domenek, Thomas Karbowskiak

## ► To cite this version:

Sandra Domenek, Thomas Karbowskiak. Les emballages biodégradables : durée de vie du produit ou durée de vie de l'emballage ? Exemple du PLA. IAA La revue des industries agroalimentaires, 2019, pp.27-29. hal-02511716

**HAL Id: hal-02511716**

**<https://institut-agro-dijon.hal.science/hal-02511716>**

Submitted on 14 Dec 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **Les emballages biodégradables :**

## **durée de vie du produit ou durée de vie de l'emballage ?**

### **Exemple du PLA**

Sandra Domenek<sup>a</sup> & Thomas Karbowski<sup>b</sup>

<sup>a</sup>UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, AgroParisTech, INRA, Université Paris-Saclay, 91300 Massy

*sandra.domenek@agroparistech.fr*

<sup>b</sup> Université Bourgogne Franche-Comté, AgroSup Dijon, UMR PAM, 1 Esplanade Erasme, 21000 Dijon

*thomas.karbowiak@agrosupdijon.fr*

### **Utilisation du PLA comme emballage alimentaire**

En alternative aux plastiques conventionnels (dérivés du pétrole et non biodégradables), les bioplastiques sont une nouvelle génération de polymères biosourcés et / ou biodégradables. Bien que ne représentant que moins de 1% de la production mondiale de plastiques conventionnels, la production de bioplastiques connaît une croissance remarquable. L'emballage alimentaire constitue l'une des principales applications des bioplastiques. Les bioplastiques les plus utilisés sont le poly(téréphtalate d'éthylène) contenant 30% de matière biosourcée (ou Bio-PET30), le poly(éthylène) biosourcé (ou Bio-PE) et le poly(lactide) (ou PLA). Parmi eux, seul le dernier est à la fois biosourcé ET biodégradable (et même compostable industriellement). Le PLA est également conforme à la législation relative aux matériaux à contact alimentaire. Initialement utilisé dans le domaine médical en raison de sa capacité d'hydrolyse en environnement biologique, son usage s'est dorénavant étendu aux emballages alimentaires, rigides ou

souples. Parmi les aliments emballés avec du PLA, on retrouve des produits couvrant une large gamme d'activité de l'eau ( $a_w$ ), de pH, de composition, présentant des états physiques et des durées de conservation différents, comme par exemple les chips de pomme de terre (solide amorphe,  $a_w = 0,1 - 0,3$ ), les légumes frais ( $a_w > 0,99$ ), les yaourts (gel,  $a_w > 0,99$ ), ou encore les jus de fruits (liquide acide,  $a_w = 0,97 - 0,99$ ).

Le PLA de masse molaire élevée utilisé comme emballage alimentaire est majoritairement obtenu par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) du lactide, qui provient de l'acide lactique, lui-même issu de la fermentation lactique du glucose (Figure 1). La nomenclature appropriée est donc poly(lactide), poly(acide lactique) désignant les polymères dérivés de la polycondensation directe de l'acide lactique. Les deux types de macromolécules sont cependant généralement appelés PLA. Le PLA peut ensuite être traité en utilisant les techniques de mise en forme conventionnelles telles que l'injection-moulage, le thermoformage ou l'extrusion, afin de réaliser différents produits tels que des films souples ou des corps creux rigides. Le PLA est un polymère transparent, vitreux à la température ambiante et présentant des propriétés mécaniques moyennes satisfaisantes, avec une résistance à la traction 60 MPa, un allongement à la rupture d'environ 5% et un module de Young de 3-4 GPa. Après avoir été exposés à différentes conditions environnementales en fonction de leur application, les produits en PLA peuvent être entièrement biodégradés ou recyclés.

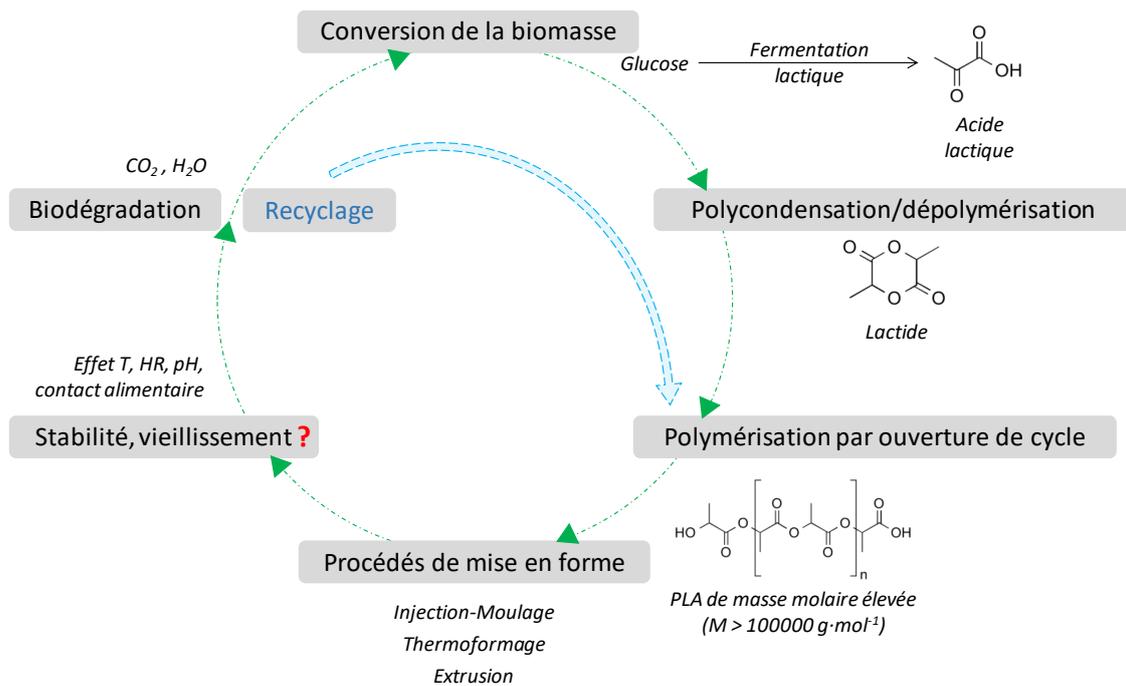


Figure 1 : Production et cycle de vie du PLA comme emballage alimentaire.

Bien qu'il existe un intérêt général à augmenter la quantité d'aliments emballés dans du PLA, plusieurs facteurs limitent actuellement son application en tant que matériau d'emballage alimentaire. Le PLA présente des performances de barrière intermédiaires vis-à-vis de l'oxygène, du dioxyde de carbone et de l'azote par rapport aux plastiques aux propriétés barrière moyenne ou élevée tels que le poly(éthylène téréphtalate), le poly(amide), le poly(chlorure de vinylidène) ou le poly(alcool vinylique). Un autre facteur qui contraint l'utilisation du PLA est sa sensibilité inhérente à l'eau. Même si le PLA n'absorbe que de très faibles quantités d'eau, il réagit facilement avec les molécules d'eau et s'hydrolyse au fil du temps, compromettant ainsi ses performances.

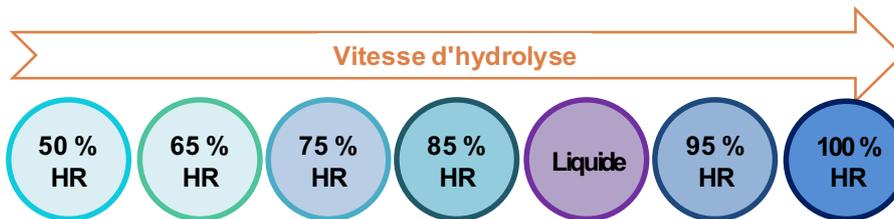
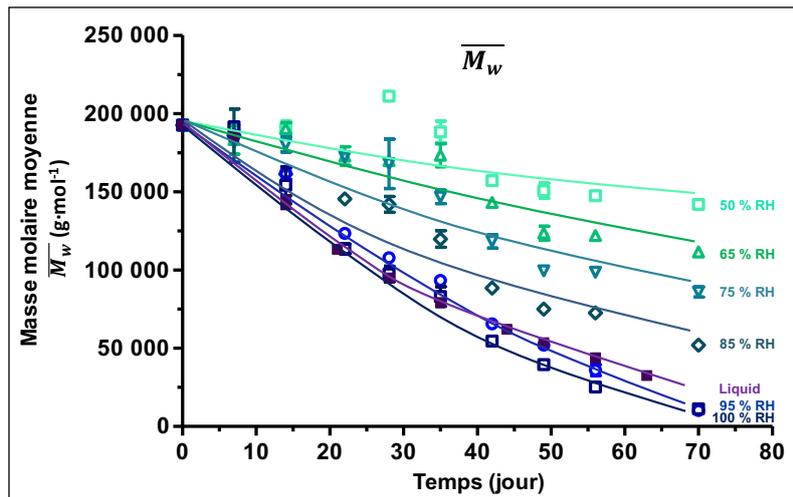
## Stabilité du PLA au contact des aliments

Les fonctions de protection et de préservation de l'aliment apportées par l'emballage ne peuvent être assurées que si le matériau conserve son intégrité en terme de structure chimique et d'état physique

dans le temps. Par conséquent, la stabilité du matériau d'emballage alimentaire est intimement liée à la durée de conservation du produit et donc à la qualité de l'aliment. S'agissant des emballages biodégradables, il est primordial de s'assurer leur stabilité dans les conditions réelles d'utilisation au contact des aliments, afin de préserver la durée de vie des produits emballés. Les facteurs environnementaux tels que l'humidité relative, la température et les rayons ultraviolets (UV) jouent un rôle clé dans la stabilité des emballages biodégradables. Ainsi, il existe des méthodes standardisées de biodégradation et de compostage pour analyser la fin de vie du PLA, ou encore des spécifications normées pour les implants médicaux à base de PLA. Cependant, une fois validé comme matériau apte au contact alimentaire selon la réglementation en vigueur, son utilisation comme emballage alimentaire relève, tout comme pour l'étude de la durée de vie des aliments, d'études préalables en général au moyen de tests de vieillissement accéléré. La sensibilité inhérente à l'eau du PLA constitue en effet une limite forte pour les produits à durée de vie moyenne ou longue.

### ***Stabilité chimique***

L'hydrolyse est la principale voie de dégradation du PLA. Elle entraîne une réduction de la masse molaire moyenne du PLA. Les principales études sur la cinétique l'hydrolyse du PLA ont été réalisées dans le domaine biomédical et, en particulier, au contact de milieux liquides simulant des fluides biologiques. En revanche, les informations demeurent limitées sur la stabilité de la PLA comme matériau d'emballage alimentaire, alors exposé à différentes conditions environnementales en terme de température, d'humidité relative et de pH.



**Figure 2 :** Vitesse d'hydrolyse du PLA, donnée par l'évolution de la masse molaire moyenne du PLA pour des films de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur conservés à des humidités relatives de 50%, 65%, 75%, 85%, 95%, 100% ou immergés dans de l'eau liquide, en condition de vieillissement accéléré à une température de 50°C.

L'effet de l'humidité relative (HR) et de l'état physique de l'eau (vapeur ou liquide), simulant l'emballage d'aliments secs à humides en condition de vieillissement accéléré, montre tout d'abord que plus l'HR est élevée (de 50 % à 100 %), plus l'hydrolyse est rapide (Figure 2). En outre, cela affecte également la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PLA qui diminue d'environ 10 à 15 °C et s'étend alors sur une gamme de températures plus large. De plus, cette accélération de la réaction d'hydrolyse du PLA en condition d'HR élevée se trouve encore accrue par le fait que les produits de dégradation qui s'accumulent en surface dans des conditions d'humidité relative élevée agissent comme des catalyseurs acides pour l'hydrolyse du PLA. Résultat de prime abord surprenant, on remarque que dans le cas du PLA en contact direct avec de l'eau liquide, la réaction d'hydrolyse se produit plus lentement que dans les conditions d'humidité relative les plus élevées (Figure 2), car les produits de dégradation sont alors solubilisés dans le milieu en contact. Ainsi, la dégradation hydrolytique du PLA commence à la surface et sa progression dépend du rapport entre la cinétique de dégradation et la cinétique de dissolution d'oligomères ou d'acides carboxyliques. Si les produits de dégradation ne sont pas lessivés de la surface, des groupes terminaux acides carboxyliques s'accumulent

dans la phase amorphe où ils ont un effet autocatalytique. Par ailleurs, le pH des aliments ou des boissons n'influence pas la cinétique d'hydrolyse du PLA. Enfin, en milieu aqueux, pour des températures supérieures à la  $T_g$ , la cinétique d'hydrolyse suit une réaction de premier ordre et obéit au modèle d'Arrhenius. Pour des températures inférieures à la  $T_g$ , elle peut légèrement différer du comportement Arrhenien, avec une énergie d'activation alors plus élevée.

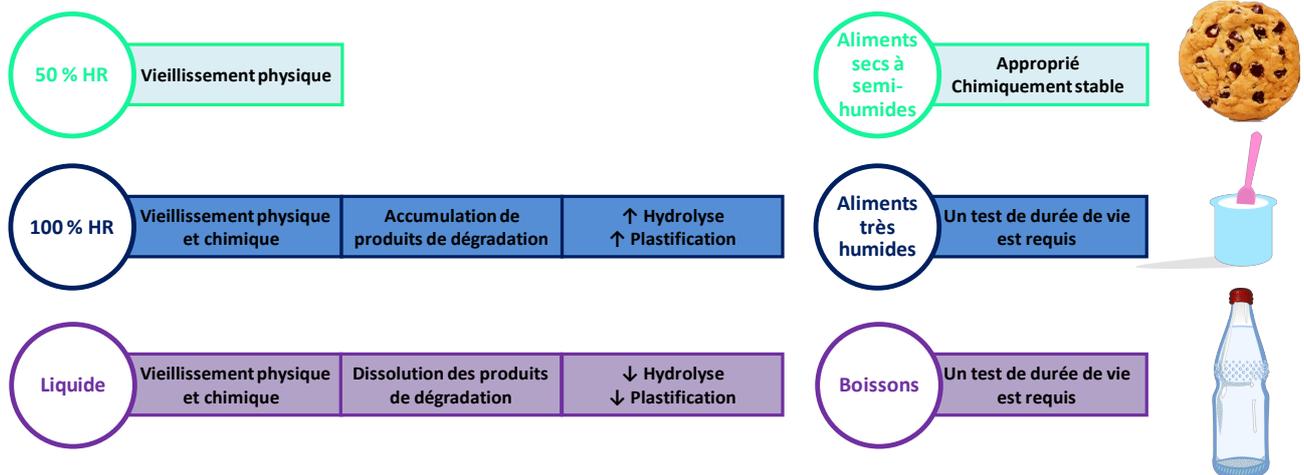
### ***Stabilité physique***

Lorsqu'un polymère amorphe ou semi-cristallin est stocké à des températures inférieures mais proche de sa  $T_g$ , des réarrangements moléculaires lents se produisent dans la fraction amorphe, et conduisent au phénomène de vieillissement physique. Le PLA est un polymère semi-cristallin qui a une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) d'environ 60 °C et est donc sensible au vieillissement physique rapide à température ambiante. Ce phénomène se traduit par l'apparition d'un pic de relaxation enthalpique associé à la  $T_g$  de la MAF, et visible lors de mesures par calorimétrie différentielle à balayage. D'un point de vue pratique, le vieillissement physique du PLA induit une fragilisation se traduisant par une diminution de l'allongement à la rupture, mais aussi une augmentation des propriétés barrière aux gaz. Par ailleurs, lors de la dégradation hydrolytique du PLA se produit généralement une augmentation du pourcentage de cristallinité ( $X_c$ ). La mobilité accrue des chaînes de polymère, induite par la présence des molécules d'eau et des produits de dégradation, favorise la plastification et la cristallisation des chaînes de PLA. Cela entraîne également une perte progressive de la transparence.

### **Durée de vie de l'aliment ou durée de vie de l'emballage ?**

Lors du stockage des aliments, l'état physique de l'eau va donc jouer un rôle clé sur la cinétique d'hydrolyse du PLA. L'hydrolyse se produira d'autant plus rapidement que l'humidité relative (ou l'activité de l'eau,  $a_w$ , du produit emballé) sera élevée. Cependant, lorsque le PLA se trouve en contact direct avec de l'eau liquide ou un produit alimentaire équivalent, la réaction est plus lente que dans des conditions d'humidité relative élevée. Dans ce dernier cas, les produits de dégradation sont solubilisés dans le milieu liquide en

contact. Au contraire, lorsque le PLA rencontre des conditions d'humidité relative élevée (produit à  $a_w$  élevée), ces composés s'accumulent en surface de l'emballage, agissant alors en tant que catalyseurs, et accélérant ainsi l'hydrolyse. De plus, il convient également de noter que les vieillissements physique et chimique du PLA se produiront de façon concomitante lors du stockage ( $T < T_g$ ).



**Figure 3** : Principaux phénomènes qui affectent la stabilité du PLA en fonction de différentes conditions de stockage pour la conservation de produits alimentaires. Un test de durée de vie de l'emballage devient alors nécessaire en complément de ceux réalisés pour estimer la durée de vie de l'aliment.

D'un point de vue pratique, le PLA est un emballage qui convient pour les aliments secs ou semi-humides, caractérisés par une  $a_w \leq 0,5$ . Dans ces conditions, le PLA est chimiquement stable, avec une hydrolyse fortement limitée. Néanmoins, le vieillissement physique aura lieu, surtout si la température de stockage est proche de la  $T_g$ . Par contre, lorsque le PLA est utilisé pour emballer des aliments présentant une  $a_w$  élevée ou encore des boissons, une attention particulière doit être portée à la stabilité du PLA. Dans de tels cas, il est alors nécessaire de tester la durée de conservation de l'emballage, car le PLA peut fortement interagir avec les molécules d'eau provenant des aliments et s'en trouver altéré par dégradation hydrolytique. Par conséquent, les propriétés fonctionnelles de l'emballage peuvent être modifiées et la protection de la qualité des aliments perdue au fil du temps. Dans le cas de polymères biodégradables tels que le PLA, il devient donc nécessaire d'estimer la durée de conservation de l'emballage ainsi que la durée de conservation de l'aliment en fonction de l'application ciblée.

## Références

- ASTM F2579 (2010). Standard specification for amorphous poly(lactide) and poly(lactide-co-glycolide) resins for surgical implants.
- Auras, R., Harte, B. and Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience* 4(9): 835-864.
- Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S. and Tsuji, H. (2010). Poly(Lactic Acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Son, Inc.
- Avolio, R., Castaldo, R., Gentile, G., Ambrogio, V., Fiori, S., Avella, M., Cocca, M. and Errico, M. E. (2015). Plasticization of poly(lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: Effect of the physical aging on properties. *European Polymer Journal* 66: 533-542.
- Bai, H., Deng, S., Bai, D., Zhang, Q. and Fu, Q. (2017). Recent advances in processing of stereocomplex-type polylactide. *Macromolecular Rapid Communications* 38(23): 1700454.
- Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X. and Auras, R. (2016). Poly(lactic acid) - mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews* 107: 333-366.
- Commission Regulation (EC) No 10 (2011) of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food.
- Delpouve, N., Arnoult, M., Saiter, A., Dargent, E. and Saiter, J.-M. (2014). Evidence of two mobile amorphous phases in semicrystalline polylactide observed from calorimetric investigations. *Polymer Engineering & Science* 54(5): 1144-1150.
- Dobircan, L., Delpouve, N., Herbinet, R., Domenek, S., Le Pluart, L., Delbreilh, L., Ducruet, V. and Dargent, E. (2015). Molecular mobility and physical ageing of plasticized poly(lactide). *Polymer Engineering & Science* 55(4): 858-865.
- Domenek, S., Fernandes-Nassr, S. and Ducruet, V. (2018). Rheology, mechanical properties, and barrier properties of poly(lactic acid). In synthesis, structure and properties of poly(lactic acid). Di Lorenzo, M. L. and Androsch, R. 303-341. Cham: Springer International Publishing.
- Ducruet, V. and Domenek, S. (2015). Characteristics and applications of PLA. In biodegradable and biobased polymers for environmental and biomedical applications. Kalia, S. and Averous, L., (Eds). pp. 171-224. Beverly, MA: Scrivener publishing LLC.
- European Bioplastic Association (2018a). Global production capacities of bioplastics 2018 - 2023.
- Gerometta M., Rocca-Smith J., Domenek S. & Karbowski T. (2019) Physical and chemical stability of PLA in food packaging. In: Reference Module in Food Science, Elsevier, DOI 10.1016/B978-0-08-100596-5.22471-2.

Holm, V. K. (2010). Shelf life of foods in biobased packaging. Food packaging and shelf life: a practical guide. In Robertson, G. L. 353-362. Boca Raton: CRC Press.

Holm, V. K., Ndoni, S. and Risbo, J. (2006). The stability of poly(lactic acid) packaging films as influenced by humidity and temperature. *Journal of Food Science* 71(2): E40-E44.

Ikada, Y., Jamshidi, K., Tsuji, H. and Hyon, S. H. (1987). Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides). *Macromolecules* 20(4): 904-906.

ISO 13781 (2017). Implants for surgery - homopolymers, copolymers and blends on poly(lactide) - in vitro degradation testing.

ISO 17556 (2012). Plastics - determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved.

Li, S. (1999). Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids. *Journal of Biomedical Materials Research* 48(3): 342-353.

Monnier, X., Fernandes Nassar, S., Domenek, S., Guinault, A., Sollogoub, C., Dargent, E. and Delpouve, N. (2018). Reduced physical aging rates of polylactide in polystyrene/polylactide multilayer films from fast scanning calorimetry. *Polymer* 150: 1-9.

NF EN 13432 (2000). Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation.

Pan, P., Zhu, B. and Inoue, Y. (2007). Enthalpy relaxation and embrittlement of poly(l-lactide) during physical aging. *Macromolecules* 40(26): 9664-9671.

Righetti, M. C., Gazzano, M., Delpouve, N. and Saiter, A. (2017). Contribution of the rigid amorphous fraction to physical ageing of semi-crystalline PLLA. *Polymer* 125: 241-253.

Robertson, G. L. (2010). Food packaging and shelf life: A Practical Guide. Boca Raton, FL: CRC Press.

Rocca-Smith, J. R. (2017). A contribution of understanding the stability of commercial PLA films for food packaging and its surface modifications PhD thesis, University of Burgundy, & University of Udine.

Rocca-Smith, J. R., Chau, N., Champion, D., Brachais, C. H., Marcuzzo, E., Sensidoni, A., Piasente, F., Karbowski, T. and Debeaufort, F. (2017a). Effect of the state of water and relative humidity on ageing of PLA films. *Food Chemistry* 236: 109-119.

Rocca-Smith, J. R., Pasquarelli, R., Lagorce-Tachon, A., Rousseau, J., Fontaine, S., Aguié-Béghin, V., Debeaufort, F. and Karbowski, T. (2019). Toward sustainable PLA-based multilayer complexes with improved barrier properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7(4): 3759-3771.

Rocca-Smith, J. R., Whyte, O., Brachais, C.-H., Champion, D., Piasente, F., Marcuzzo, E., Sensidoni, A., Debeaufort, F. and Karbowski, T. (2017b). Beyond biodegradability of poly (lactic acid): physical and chemical stability in humid environments. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5(3): 2751-2762.

Ruellan, A., Ducruet, V. and Domenek, S. (2015). Plasticization of poly(lactide). In: Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications. Alfonso, J., Peltzer, M. and Ruseckaite, R., (Eds). pp. 124-170. Cambridge, United Kingdom: The Royal Society of Chemistry.

Sonchaeng, U., Iñiguez-Franco, F., Auras, R., Selke, S., Rubino, M. and Lim, L.-T. (2018). Poly(lactic acid) mass transfer properties. *Progress in Polymer Science* 86: 85-121.

Tsuji, H. (2010). Hydrolytic Degradation. In: Poly(lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications. Auras, R., Lim, L.-T., Selke S. E. M. and Tsuji, H. (Eds). pp. 345-376. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Tsuji, H., Daimon, H. and Fujie, K. (2003). A new strategy for recycling and preparation of poly(l-lactic acid): hydrolysis in the melt. *Biomacromolecules* 4(3): 835-840.

Tsuji, H. and Ikada, Y. (2000a). Properties and morphology of poly(l-lactide) 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(l-lactide) in phosphate-buffered solution. *Polymer Degradation and Stability* 67(1): 179-189.

Tsuji, H., Mizuno, A. and Ikada, Y. (2000b). Properties and morphology of poly(L-lactide). III. Effects of initial crystallinity on long-term in vitro hydrolysis of high molecular weight poly(L-lactide) film in phosphate-buffered solution. *Journal of Applied Polymer Science* 77(7): 1452-1464.

Tsuji, H., Saeki, T., Tsukegi, T., Daimon, H. and Fujie, K. (2008). Comparative study on hydrolytic degradation and monomer recovery of poly(l-lactic acid) in the solid and in the melt. *Polymer Degradation and Stability* 93(10): 1956-1963.