

# Biodégradation, biodégradabilité, compostage

César Guy

Colloque National, du 20 au 24 janvier 2014, Aussois

# Plan

- Quelques définitions
- Les moyens de mesure de la biodégradation
- Les normes

## Biodégradation, biodégradabilité, compostage

Toutes les matières organiques (basées sur la chimie du carbone organique (liaisons -C-C- et -C-H) sont susceptibles d'être progressivement dégradées par des voies diverses (physiques, chimiques, biologiques) jusqu'à se réduire à des molécules aussi simples que l'eau, le gaz carbonique, le méthane, et des minéraux divers (azote, phosphore, soufre etc...) constituants initiaux des matières organiques

Ce processus peut être très rapide (quelques semaines pour de la cellulose par exemple) ou très lent (quelques centaines d'années pour du polyéthylène par exemple)

Il existe de nombreuses définitions de la biodégradation mais toutes tendent vers la formulation suivante:

**La biodégradation d'un matériau résulte d'un ensemble de phénomènes physiques, chimiques et biologiques successifs ou concomitants aboutissant dans tous les cas à une réorganisation de la biomasse et à un dégagement de CO<sub>2</sub> (et/ou de CH<sub>4</sub>), d'H<sub>2</sub>O, d'énergie (sous forme de chaleur), d'une éventuelle production de nouvelles molécules organiques et de possibles résidus minéraux.**

NE PAS DÉPENDRE DE L'AUTEUR  
AUTORISATION DE REPRODUCTION  
SANS  
L'AUTEUR

Environnementalement parlant, pour qu'un matériau soit déclaré biodégradable il faut que ce processus ait lieu dans un temps relativement court (au plus, de l'ordre de quelques mois)

## Les 3 étapes de la biodégradation (très généralement concomitantes)

### 1) Fragmentation

Formation de lambeaux +/- grands sans pertes importantes de qualités physico-chimiques

### 2) Dégradation

Peut être Abiotique et/ou Biotique

3 processus principaux sont mis en œuvre:

- Hydrolyse (hydrolyse acide, amylases, cellulases...)
- Oxydation (photo et thermo-oxidation, oxydo-réductases, déshydrogénases...)
- Réactions acido-basiques (Thiobacillus libérant  $H_2SO_4$ ...)

Une fois dégradé un matériau polymère a perdu toutes ses qualités mécaniques

### 3) Bioassimilation

C'est la dernière étape du processus de biodégradation. Les macromolécules ont été cassées en molécules suffisamment petites ( $< 500$  mol/g) pour pénétrer dans les cellules vivantes et être intégrées aux cycles physiologiques pour servir d'une part de matériaux constructeurs (maintient et réorganisation de la biomasse = anabolisme) et de sources d'énergie (catabolisme = minéralisation). Au stade ultime, la matière organique retourne à l'état minéral: « *Tu viens de la poussière et tu retourneras à la poussière...!* »

Ce retour à l'état minéral peut se faire selon deux voies:

En présence d'oxygène (milieu aérobie)



En absence d'oxygène (milieu anaérobie)



En pratique la réaction n'est quasiment jamais complète et le gaz émis est presque toujours toujours un mélange  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$

Trois caractéristiques essentielles illustrent le stade ultime de la biodégradation :

La production de  $\text{CO}_2$  (en milieu aérobie)

La consommation d' $\text{O}_2$  (en milieu aérobie)

La production de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  (en milieu anaérobie)

Ces caractéristiques sont, au stade ultime, directement proportionnelles aux quantités de matières organiques bioassimilées et sont à la base de toutes les méthodes analytiques mises en oeuvre

# Les moyens de mesure de la biodégradation

Colloque National, du 20 au 24 janvier  
2014, Aussois

## Estimation « à priori »

Par exemple, l'amidon, la cellulose, les sucres, sont très biodégradables (quelques jours ou semaines). Les (co) polyesters le sont moins (quelques mois). Les polyoléfines ne le sont quasiment pas (plusieurs centaines d'années). Le PLA est très biodégradable en compostage (quelques semaines) et ne l'est que peu à température ordinaire (plusieurs années).

## Estimation par mesure de la perte en poids

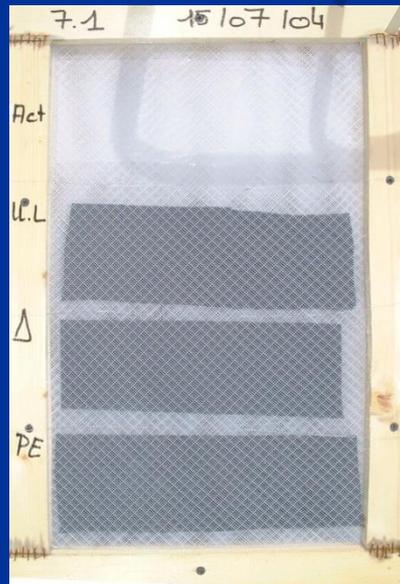
Le principe est simple. Les échantillons à tester, préalablement pesés à l'état neuf, sont exposés aux conditions de biodégradation préalablement définies (enfouissement dans un sol, dans un compost ou dans une eau naturelle, exposition à l'air libre, etc...).

Très régulièrement des prélèvements sont effectués et pesés, ce qui permet d'observer une perte en poids. On estime que la perte en poids résulte d'une biodégradation.

**La norme ISO 15985 de décembre 2004 propose dans son annexe B une méthode de calcul de la perte en poids**

## Estimation par analyse d'image (utilisable pour des films minces)

Après avoir été exposés aux conditions de biodégradation les échantillons sont scannés. Les images obtenues sont ensuite traitées via un logiciel de traitement d'image qui permettra de séparer les zones encore envahies par le plastique, de tout le reste.



Mise en place d'échantillons en vue de mesures de biodégradation par perte en poids et analyse d'image

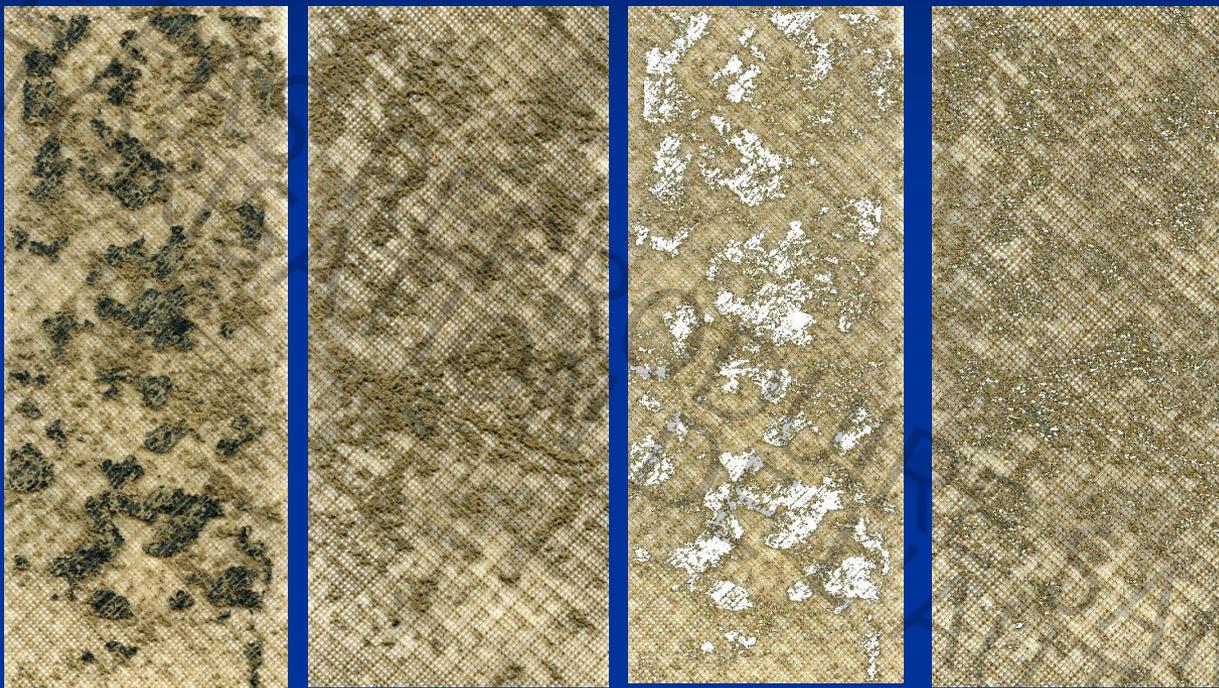


Les cadres sont enterrés



Cadres avant enfouissement  
Test de biodégradation par la détermination des pertes en poids de divers échantillons de matériaux biodégradables

Un cadre avec ses 4 échantillons de polymères enfermés dans un grillage polypropylène (moustiquaire)



*Résidus visibles de film copolymère en phase de dégradation (12 mois d'enfouissement)*

*Face 1 avant analyse  
d'image*

*Face 2 avant analyse  
d'image*

*Face 1 après analyse  
d'image*

*Face 2 après analyse  
d'image*

## Estimation de la vitesse de (bio)dégradation de films de paillage (protocole par simulation en chambre humide proposée par la SERAIL et le CTIFL)



Méthode « visuelle ». Elasticité, développement de champignons et dégradation sont évalués par notations de 0 à 5

## Estimation par observation du développement de microorganismes fongiques et /ou bactérien en surface d'un polymère

Des portions de films stérilisés sont placés sur milieu gélosé stérile, puis inoculés au moyen de souches bactériennes et/ou fongiques. Le développement de ces souches est observé. Cette méthode strictement « visuelle » n'a pas de sens, car il est toujours impossible de dire si le développement des microorganismes se fait au dépend de la gélose ou du film

## Estimation par dosage de l'ATP (méthode notamment préconisée pour « démontrer » la biodégradabilité des PE additivés de prooxydants)

Cette technique n'a pas fait (pour les (bio)polymères) la preuve de sa fiabilité. Elle ne permet en aucun cas de déterminer le taux de biodégradation

## Estimation par test enzymatique

Il n'y a pas de corrélation évidente entre les tests enzymatiques au labo et les observations en conditions naturelles.

En choisissant « la ou les bonnes enzymes » il est toujours possible de « prouver » la (bio)dégradabilité de n'importe quel composé organique...

## Estimation par analyse respirométrique (le seul « juge de paix » correct)

Le principe général est très simple:

- On détermine par voie analytique le teneur en carbone organique de l'échantillon à tester
- Cette teneur permet de déterminer par calcul la quantité maximum de CO<sub>2</sub> (et de CH<sub>4</sub>) susceptible d'être dégagé ou d'O<sub>2</sub> susceptible d'être absorbé (soit X cette valeur maximum)
- L'échantillon à tester est mis en contact à température définie avec un inoculum. Les micro-organismes se nourrissent de l'échantillon, ce qui se traduit par un dégagement de CO<sub>2</sub> (et de CH<sub>4</sub>) ou une absorption d'O<sub>2</sub>. Cette valeur est précisément mesurée...(soit Y cette valeur mesurée)
- Le taux de biodégradation est alors  $Y/X * 100$

Selon ce que l'on veut démontrer, de nombreux types de tests respirométriques peuvent être imaginés  
 Les principaux d'entre eux sont décrits par des normes internationales

Tests en milieu anaérobie		Tests en milieu aérobie		
Incubation en milieu liquide	Incubation en milieu solide	Incubation en milieu liquide	Incubation en milieu solide	
Eau + boues digérées issues de stations de méthanisation <i>ISO/DIS 14853</i>	Boues digérées issues de stations de méthanisation <i>ISO/DIS 15985</i> <i>ASTM D 5511-94</i>	Eau + bactéries réactivées issues de stations d'épurations <i>NF U 52001</i> <i>NF EN ISO 14851</i>	Sol réel <i>NF U 52001</i> <i>ASTM D5988-96</i>	Compost <i>NF U 52001</i> <i>NF EN 13432</i> <i>NF EN ISO 14855</i> <i>NF EN 14046</i>
Mesure des biogaz dégagés (CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> )	Mesure des biogaz dégagés (CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> )	Mesure du CO <sub>2</sub> dégagé	Mesure du CO <sub>2</sub> dégagé ou de l'O <sub>2</sub> consommé	Mesure du CO <sub>2</sub> dégagé
35°C +/- 2°C	52°C +/- 2°C	38°C +/- 1°C	28°C +/- 2°C	58°C +/- 2°C
Maxi 90 jours	Maxi 15 jours mais prolongation légère possible	Maxi 183 jours	Maxi 365 jours	Maxi 183 jours
Validation				
Cellulose ≥70% quand la phase stationnaire est atteinte	Cellulose ≥70% après 15 jours	Cellulose ≥70% après 45 jours	Cellulose ≥70% après 183 jours	Cellulose ≥70% après 45 jours
Interprétation				
Matériau ≥90% de la valeur cellulose en fin d'essai	Matériau ≥90% de la valeur cellulose en fin d'essai	Matériau ≥90% de la valeur cellulose en fin d'essai	Matériau ≥60% de la valeur cellulose en fin d'essai	Matériau ≥90% de la valeur cellulose en fin d'essai
Tests assez peu utilisés		Tests les plus utilisés (sauf O <sub>2</sub> consommé qui lui est assez peu utilisé)		

**Test respirométrique en milieu aérobie liquide par mesure du CO<sub>2</sub> libéré** (aussi appelé « test de Stürm », du nom de son auteur qui a décrit la méthode pour la 1ère fois en 1979 en l'appliquant à des dérivés pétroliers)

Principe:

Le milieu d'incubation est de l'eau déminéralisée additivée de bactéries prélevées dans une station d'épuration et d'un mélange minéral nutritif.

Le CO<sub>2</sub> dégagé est capturé sur une base de titre connu. L'excès de base est titré en retour par un acide fort en présence d'un indicateur de virage.

Les équations chimiques mises en œuvre sont les suivantes :



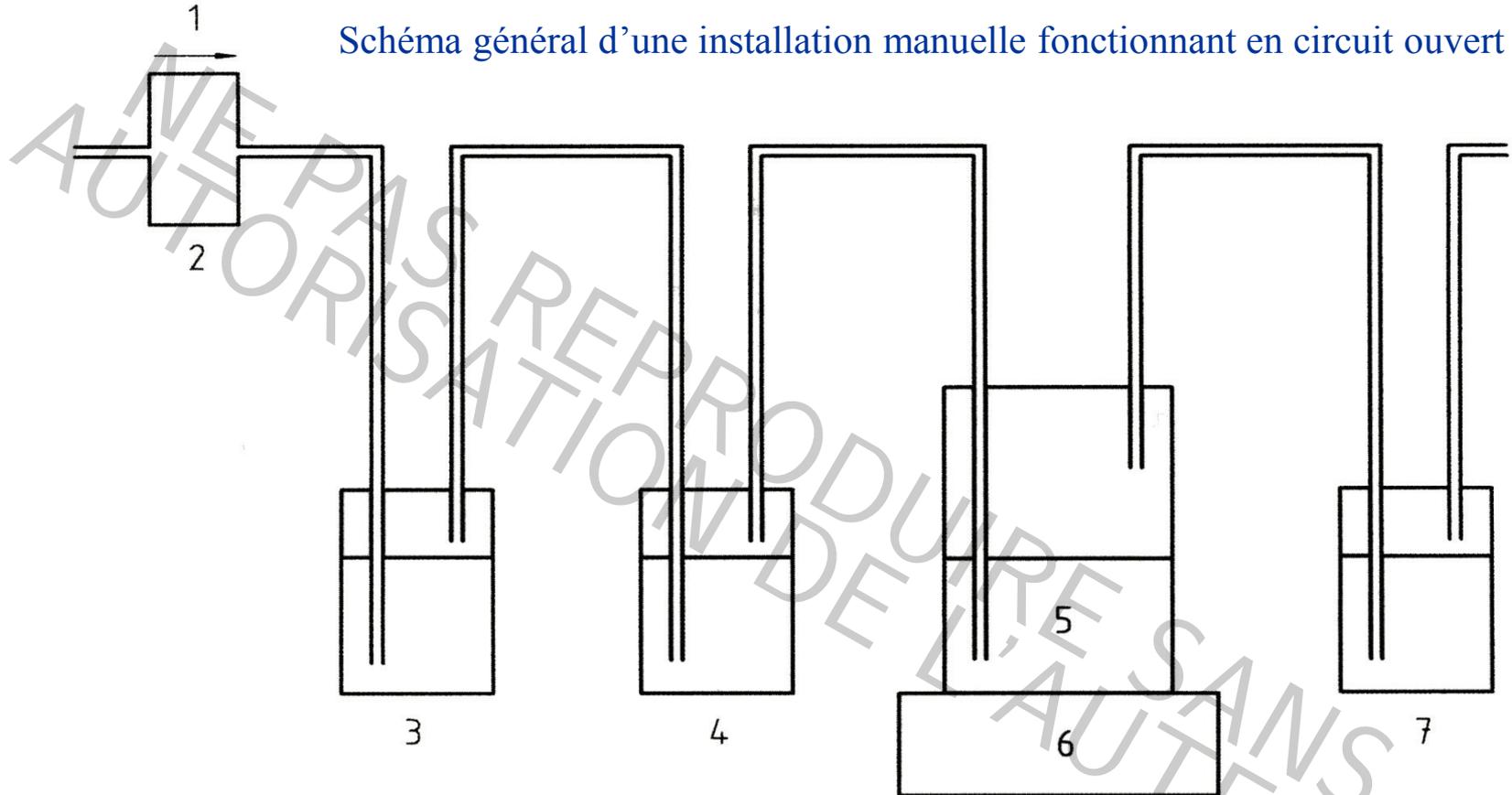
Ou bien



L'incubation a lieu à le plus souvent à 38°C +/- 1°C, bien que la norme préconise des températures situées entre 20°C et 25°C +/- 1°C

L'application de la méthode peut-être plus ou moins automatisée mais aussi plus ou moins onéreuse (de quelques centaines d'euros à plus de 150000 euros)

### Schéma général d'une installation manuelle fonctionnant en circuit ouvert



#### Légende

- 1 Air comprimé (débit entre 50 cc et 100 cc/minute)
- 2 Contrôleur de débit
- 3 Piège à dioxyde de carbone (par exemple, deux barboteurs à gaz contenant de l'alcali) (au moins 250 cc de NaOH ou KOH 10M)
- 4 Indicateur de dioxyde de carbone  $[Ba(OH)_2]$  (par exemple 50 cc à 0.0125M)
- 5 Récipient d'essai (au moins 500 cc avec 250cc de solution minérale + 12.5 cc d'inoculum et 50 mg d'équivalent carbone du matériau en test)
- 6 Agitateur
- 7 Piège à dioxyde de carbone  $[Ba(OH)_2]$  ou NaOH (100 cc de  $Ba(OH)_2$  0.0125M ou 40 cc NaOH 0.1M)

# Installation manuelle, fonctionnant en circuit fermé

*Test de Stürm - Respirométrie  
en milieu liquide en circuit fermé*

*Barboteur d'incubation  
avec 150 cc de milieu de culture  
et échantillon plastique à tester*

*Barboteur de capture CO2  
avec 40 cc NaOH 0.1 N*

Flacon laveur « Lenz » 250 cc

*Pompe d'aquarium 40 litres/heure  
étanchéifiée*

Refoulement

Aspiration

9 euros TTC

*(utilisable 10 fois avant remplacement  
soit 0.90€ TTC utilisé par répétition et  
par test en cours)*

150 euros TTC pour les 2 flacons

*(utilisable 100 fois avant remplacement*

*soit 1.50 euros TTC par répétition et par test en cours)*

*Soit 0.90 € + 1.50 € + 0.60 € (tuyaux et réactifs) = 3.00 € TTC par répétition  
3 flacons témoin 0 + 3 flacons cellulose + 3 flacons plastique à tester = 9 flacons  
Soit 27.00 € TTC d'investissement matériel par test complet*

## Test respirométrique en milieu aérobie solide par mesure du CO<sub>2</sub> libéré.

Technique simplifiée, par incubation sur sol réel à 28°C +/- 1°C, adaptée de la norme ASTM D5988-96

Principe:



NaOH (non consommé) + thymolphtaléine + HCl (bleu foncé) → NaCl + H<sub>2</sub>O + thymolphtaléine (blanc laiteux)

Durée du test: maximum 1 an à 28°C

Technique simplifiée, par incubation sur compost à 58°C +/- 2°C, adaptée de la norme ASTM D5988-96 et NF EN 14046

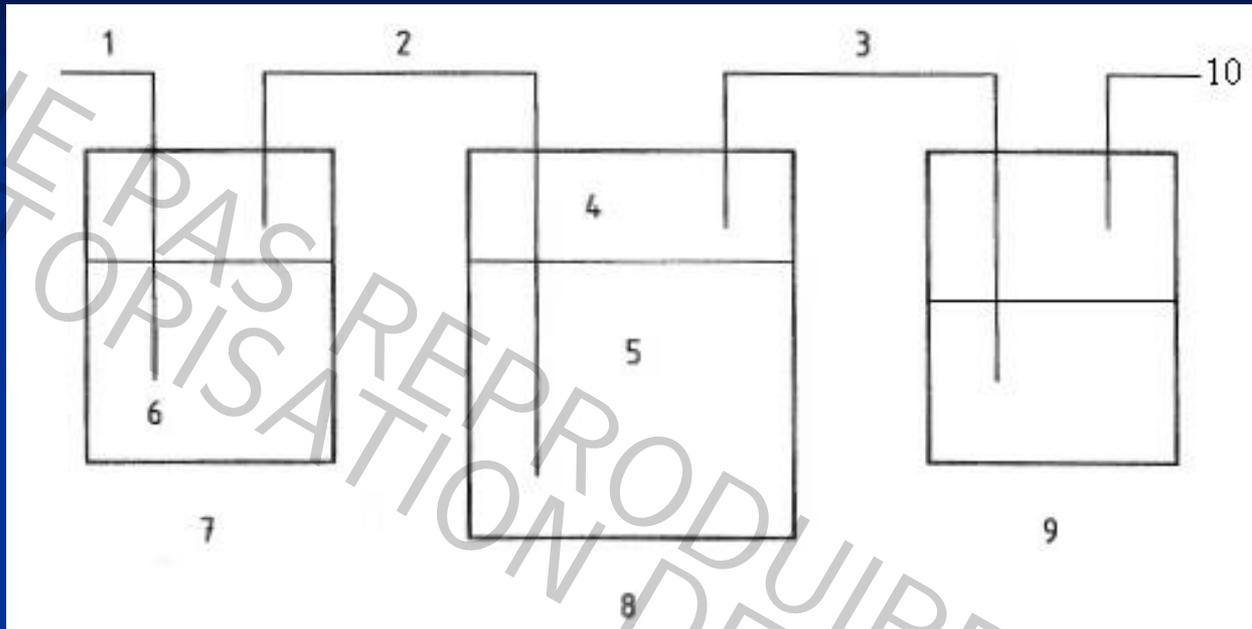
Principe:



NaOH (non consommé) + thymolphtaléine + HCl (bleu foncé) → NaCl + H<sub>2</sub>O + thymolphtaléine (blanc laiteux)

Durée du test: maximum 6 mois à 58°C

Un exemple de dispositif de respirométrie sur compost tel que le prévoit la norme (lourd, onéreux et peu pratique)



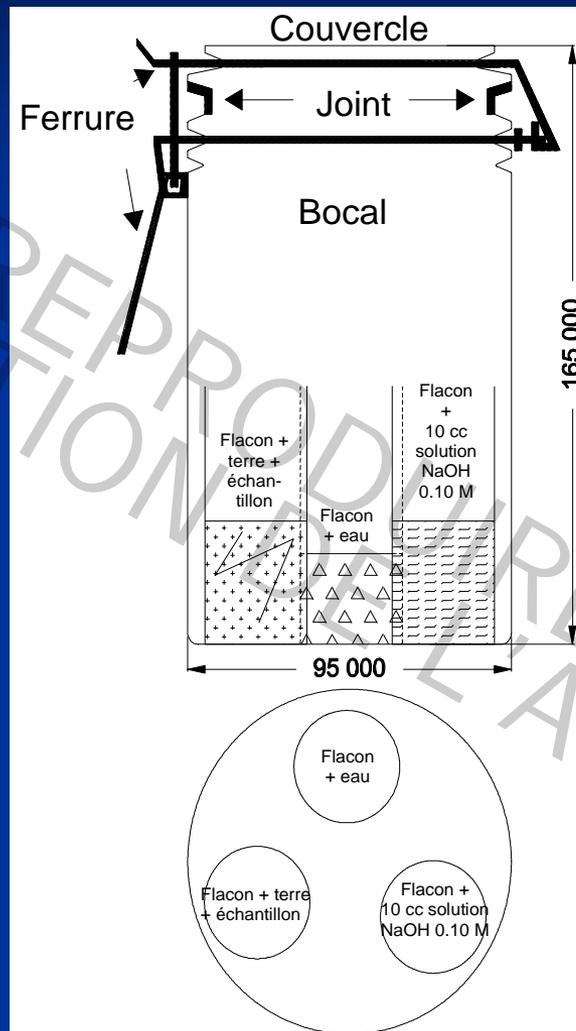
1. Entrée d'air
2. Passage d'air exempt de CO<sub>2</sub>
3. Passage d'air chargé en CO<sub>2</sub> suivi de barbotage dans une solution basique (NaOH ou Ba(OH)<sub>2</sub>)
4. Air chargé de CO<sub>2</sub> dans l'espace de tête
5. Milieu d'incubation + matériau en test (environ 600 g, soit +/- 1 litre)
6. Solution de piégeage du CO<sub>2</sub> (NaOH 10 moles/litre)
7. Flacon de piégeage de CO<sub>2</sub>
8. Flacon d'incubation (volume = 3 litres)
9. Flacon de capture du CO<sub>2</sub> émis
10. Sortie d'air expurgé de son CO<sub>2</sub>

*Comme pour le test de Stürm, le système peut être entièrement automatisé. Dans ce cas les coûts sont très élevés. (compter 60000 euros au moins pour une batterie de 12 unités permettant de tester 2 échantillons à la fois = 3 témoins + 3 celluloses + 3 échantillons 1 + 3 échantillons 2)*

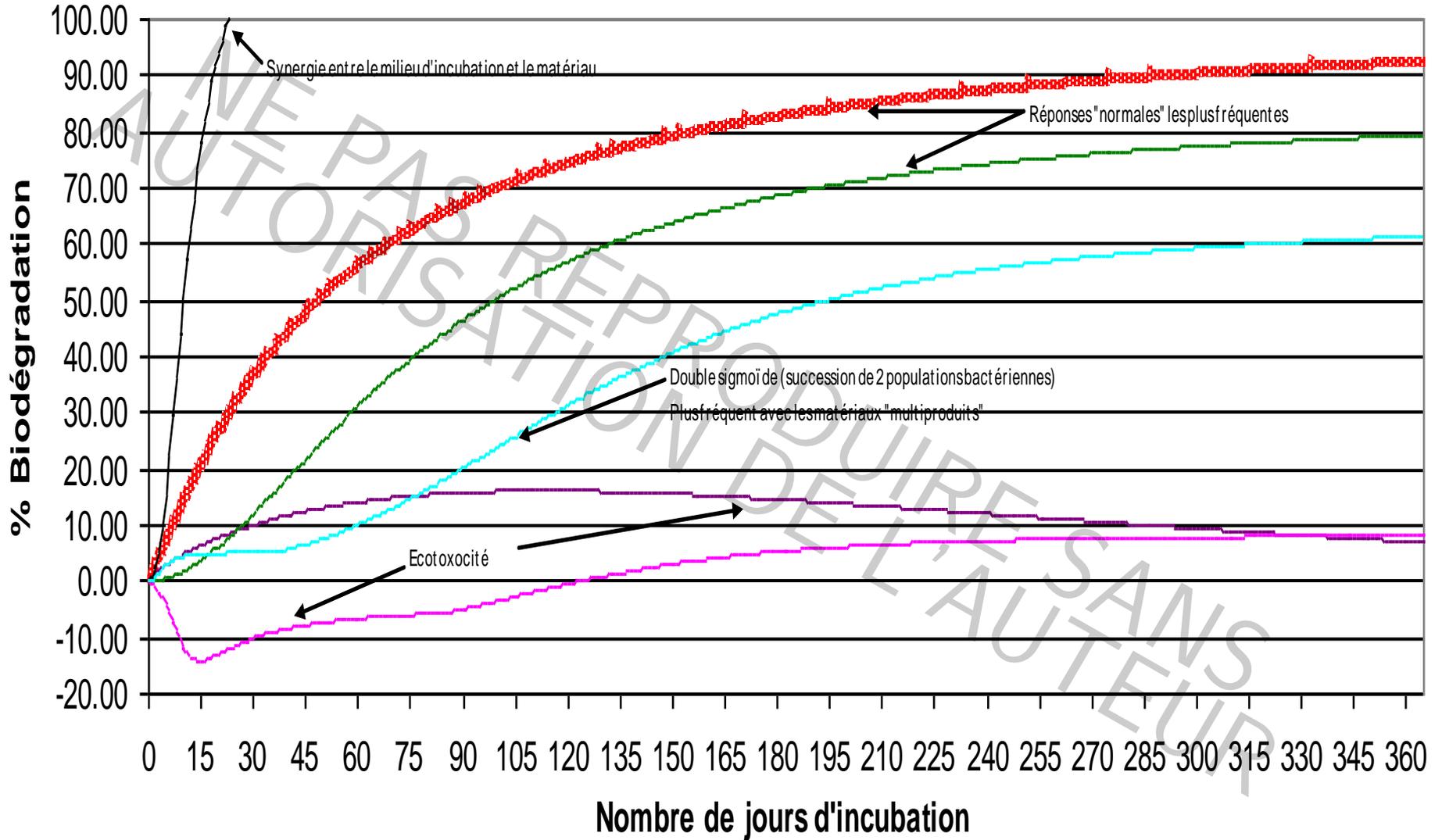
Colloque National, du 20 au 24 janvier

2014, Aussois

Solution simplifiée, très peu onéreuse, ne consomment quasiment rien en réactif. On dispose dans un bocal de 1 litre de type « Le Parfait » 1 flacon de solution titrée de soude, 1 flacon d'eau et 1 flacon avec le milieu d'incubation et la matériau à tester. L'ensemble est mis en étuve thermostatée à la température consigne.



# Divers types de réponses possible aux tests de biodégradation



# Les normes

Colloque National, du 20 au 24 janvier  
2014, Aussois

- Le seul « test de biodégradation », même si les conditions du test sont parfaitement définies, si favorable soit-il, ne suffit pas pour déclarer qu'un matériau est « biodégradable » en toutes conditions
- Un test de biodégradation n'est jamais qu'un élément faisant partie d'une batterie de tests définis par des normes
- Il existe un grand nombre de normes de par le monde, mais en Europe, 3 sont importantes à retenir

NF U 52001	NF EN 13432	NF EN 14995
Norme française à vocation européenne	Normes européennes à vocation internationale	
Norme permettant de vérifier si un paillage agricole peut être déclaré « biodégradable par voie d'enfouissement dans le sol »	<u>Strictement réservée aux emballages</u> au sens de la directive européenne 94/62/CE, elle permet de vérifier si un emballage peut être déclaré « biodégradable par voie de compostage en milieu industriel »	Réservée aux matériaux « non emballages », elle permet de vérifier si un matériau autre qu'un emballage peut être déclaré « biodégradable par voie de compostage en milieu industriel »
Comporte 5 volets	Comportent 4 volets	
<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Analyse des éléments traces</li> <li>2) Vérification du flux en éléments traces</li> <li>3) Analyse des composants organiques (phtalates, amines aromatiques etc...)</li> <li>4) 2 tests respirométriques à choisir parmi 3 (sur sol réel à 28°C, sur compost à 58°C, en milieu aqueux à 38°C)</li> <li>5) 3 tests d'écotoxicité (émergence et croissance de mono et dicotylées, vers de terre, algue d'eau douce)</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Analyse des éléments éléments traces</li> <li>2) Test respirométrique à 58°C sur compost (max. 6 mois, réponse minimum 90% relatif à la cellulose)</li> <li>3) Test de désintégration (12 semaines de compostage, passage au tamis de 2 mm de minimum 90% du matériau)</li> <li>4) Test d'écotoxicité (% germination et biomasse formée par mono et dicotylée. Minimum 90% du témoin)</li> </ol>	

# Questions et réponses...

Puis-je affirmer « Mon produit est compostable » ?	Non
Y-a-t'il une norme de compostabilité en conditions « ménagères »	Non
Un matériau biodégradable est-il forcément compostable?	Non
Un matériau compostable selon la norme «NF EN 13432 » est-il forcément biodégradable?	Oui à condition de bien spécifier les conditions de test
Une polyoléfine additivée de prooxydants est-elle compostable selon NF EN 13432?	Non
Puis-je affirmer la conformité d'un matériau à la NF EN 13432 sans passer par un organisme de certification?	Oui

Colloque National, du 20 au 24 janvier

2014, Aussois

# Des précisions ?

[cesar.guy@neuf.fr](mailto:cesar.guy@neuf.fr) et/ou 05 59 70 12 62

<http://serpbio.fr>

Merci de votre attention