

# Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique

Holy Nadia Rabetafika <sup>(1,2)</sup>, Michel Paquot <sup>(1)</sup>, Philippe Dubois <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Unité de Chimie biologique industrielle. Faculté universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux. Passage des Déportés, 2. B-5030 Gembloux (Belgique). E-mail : rabetafika.h@fsagx.ac.be

<sup>(2)</sup> Service des Matériaux polymères et composites. Université de Mons–Hainaut. Place du Parc, 20. B-7000 Mons (Belgique).

Reçu le 14 septembre 2005, accepté le 28 mars 2006

Le nouvel intérêt du secteur plastique pour les matières premières renouvelables s'inscrit dans une perspective de respect de l'environnement et de gestion des ressources fossiles épuisables. Ces matières premières végétales, essentiellement des polymères, possèdent des propriétés particulièrement attrayantes en industrie plastique telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la perméabilité sélective ou encore les propriétés physico-mécaniques modifiables. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, de l'électronique ou de la médecine. Cet article décrit les différentes matières premières issues des plantes ainsi que leurs propriétés en relation avec les applications potentielles.

**Mots-clés.** Biopolymères, matières premières renouvelables, biodégradabilité, industrie plastique, polymère d'acide lactique, bio-emballage.

**Features of plant-based polymers with special applications in plastic field.** The new interest of plastic field with renewable resources results from a global environmental respect awareness and the fossil depletion problem. In these perspectives, vegetable raw materials mainly polymers show attractive properties with great interests in plastic industry such as biodegradability, biocompatibility, selective permeability or variability in physico-mechanical properties. These properties have targeted applications in various fields specifically packaging, agricultural, textile, pharmaceutical, electronic or medical domains. This paper describes the different raw materials from plants and their valuable properties in relation with potential applications.

**Keywords.** Biopolymers, renewable raw materials, biodegradability, plastic industry, polylactic acid, bio-packaging.

## 1. INTRODUCTION

L'industrie plastique est parmi les plus importantes activités industrielles chimiques en termes de quantité et diversité des secteurs d'applications. La consommation européenne en plastique en 2002 a atteint 40 millions de tonnes par an avec une part importante du secteur emballage (38 %) conduisant à des problèmes de gestion de déchets (Plastics Europe, 2004). Par ailleurs, face à la hausse du prix du pétrole et la diminution progressive des stocks, ce secteur dépendant essentiellement des ressources fossiles devra rapidement trouver une alternative aux matières premières conventionnelles qu'il utilise. Par leur abondance et leur diversité, les polymères issus du monde végétal offrent une nouvelle

source de matières premières renouvelables en industrie plastique. Grâce à leurs propriétés de biodégradabilité, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques. Le plus souvent, c'est la première propriété qui est mise en avant dans la littérature pour ces polymères (Chandra, Rustgi, 1998 ; Lorcks, 1998 ; Scott, 2000 ; Gross, Kalra, 2002 ; Tharanathan, 2003 ; Auras *et al.*, 2004). D'autres propriétés méritent également d'être considérées pour des applications spécifiques dans le secteur des matières plastiques. Cet article décrit les différentes matières premières issues des plantes ainsi que leurs propriétés en relation avec les applications potentielles.

### 1.1. Les grandes classes de biopolymères issus du monde végétal

Les polymères issus des plantes ou biopolymères constituent la plupart du temps les parois cellulaires des végétaux comme la cellulose et la lignine (Paster *et al.*, 2003 ; Chakar, Ragauskas, 2004 ; Reddy, Yang, 2005). Ils servent également de réserve aux plantes en vue de leur croissance (Tester, Karkalas, 2002). On peut citer dans ce cas l'exemple de l'amidon. Ces polymères sont extraits directement des plantes. Des monomères simples peuvent être également obtenus à partir des plantes après transformations chimiques et/ou enzymatiques de ces molécules (Ahmad *et al.*, 2002 ; Masahiko, 2002 ; Mecking, 2004). Par polymérisation de ces monomères, des polymères que l'on dit issus du végétal sont obtenus. Les microorganismes, par fermentation des molécules issues des plantes, produisent des polymères classés également comme biopolymères (Akiyama *et al.*, 2003 ; Reddy *et al.*, 2003 ; Ruan *et al.*, 2003). La **figure 1** résume les voies d'obtention des biopolymères d'origine végétale. Les différentes classes de polymères issus des plantes sont reprises dans le **tableau 1**.

**Tableau 1.** Grandes classes de biopolymères issus du monde végétal — *The main classes of plant-based biopolymers.*

#### Polysaccharides (plantes/algues)

Amidon  
Cellulose  
Agar, Alginate, Carraghénane  
Pectine, Gommés, Konjac

#### Polysaccharides (par fermentation bactérienne)

Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan  
Pullulane, Elsinane

#### Protéines

Zéine, Gluten, Polyacides aminés

#### Polyphénols

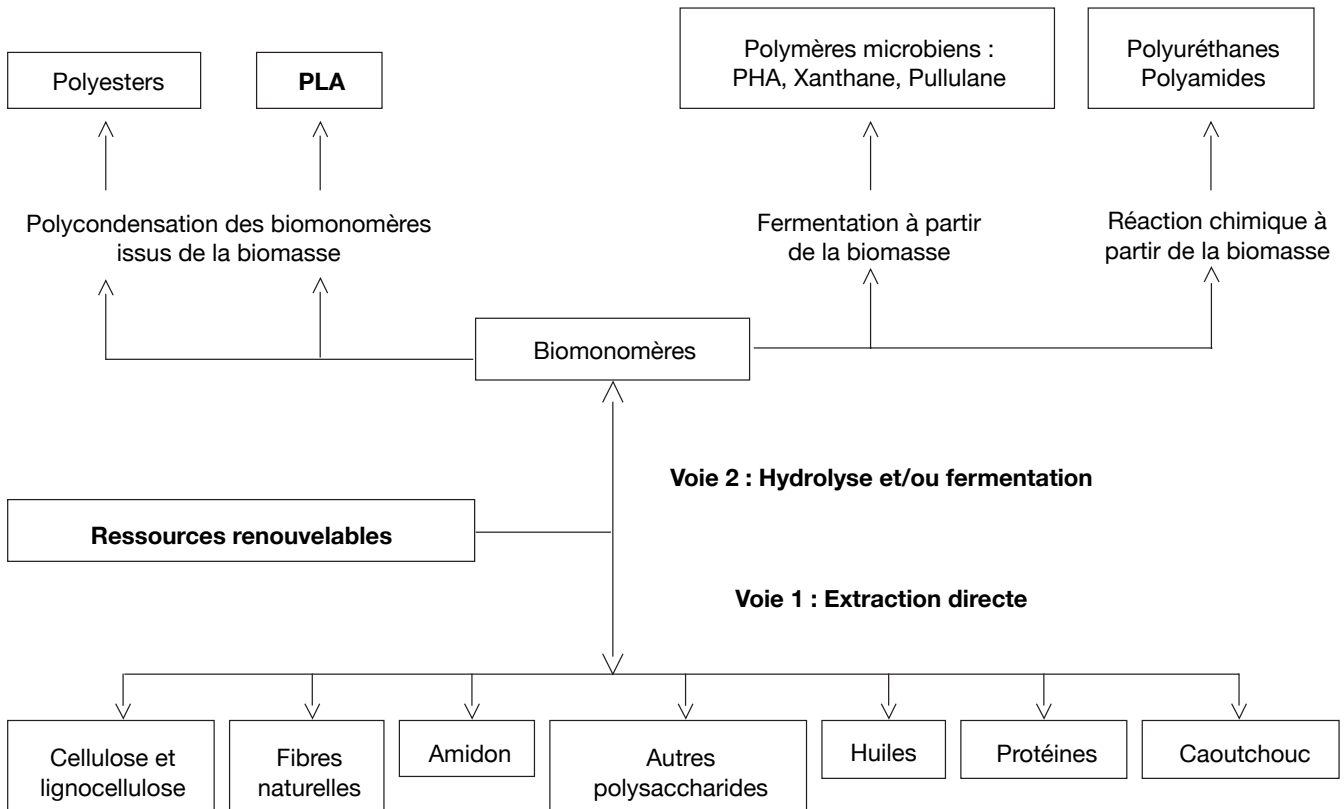
Lignines, Tannins, Acides humiques

#### Polyesters

Polymères d'acides lactiques (PLA)  
Polyhydroxyalcanoates (PHA)

#### Autres polymères

Polymères synthétisés à partir d'huile (nylon)  
Polyisoprènes : caoutchouc



**Figure 1.** Les voies d'obtention des biopolymères végétaux — *Production pathway of plant-based polymers.*

## 2. LES PROPRIÉTÉS DES BIOPOLYMÈRES

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. La biodégradabilité est la plus importante.

### 2.1. La biodégradabilité des biopolymères

Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO<sub>2</sub> et de l'H<sub>2</sub>O (Gu, 2003).

À l'opposé, les polymères pétrochimiques conventionnels comme le polyéthylène ou le polypropylène, dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C-C, requièrent beaucoup plus de temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, radiation électromagnétique ou chimique) pour leur dégradation (Stevens, 2003 ; Briassoulis *et al.*, 2004).

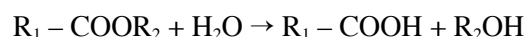
Le terme « biodégradabilité » suscite beaucoup de discussions. La définition émergente proposée par de nombreux auteurs de la biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues (Plastics Europe, 2001 ; De Wilde, 2003b ; Xiu-Li *et al.*, 2003 ; Rutot, Dubois, 2004). Autrement dit, c'est une dégradation biotique qui met en jeu l'action des microorganismes par exemple par voie enzymatique conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O en présence d'oxygène (ou la formation de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O en anaérobie) et une nouvelle biomasse (humus).

Grâce aux enzymes qu'ils excrètent, les microorganismes peuvent utiliser les polymères et leurs produits de dégradation comme source de carbone et d'énergie. Les bactéries et les champignons sont les principaux microorganismes impliqués dans la dégradation des polymères.

La dégradation des matériaux par les enzymes peut être le résultat d'un mécanisme radicalaire (oxydation biologique) ou d'un changement chimique (hydrolyse biologique). Dans le cas de l'oxydation biologique, les enzymes réagissent directement avec l'O<sub>2</sub> comme les cytochromoxidasés qui sont des enzymes actives dans la chaîne respiratoire. La plupart du temps, l'oxygène est incorporé directement au substrat (cas des oxygénases). Parfois, il joue le rôle d'un accepteur d'hydrogène (cas des oxydases) (Chandra, Rustgi, 1998).

Quant à l'hydrolyse biologique, les protéases catalysent l'hydrolyse des protéines en acides aminés. Les polysaccharides, par exemple les amidons, sont dégradés enzymatiquement pour libérer des sucres (Dierckx, Dewettinck, 2002 ; Gattin *et al.*, 2001, Ralet *et al.*, 2002). Les cellulases, les endo- et exo- glucanases dégradent les celluloses (Klemm *et al.*, 2002).

Les polyesters sont des polymères avec des liaisons, facilement clivables par les estérases largement présentes chez les organismes vivants suivant la réaction :



Le polylactide (PLA), par exemple, est attaqué par la protéinase K, la pronase ou la bromélaïne (Shimao, 2001 ; Tsuji, 2002). Néanmoins, il semblerait que la dégradation enzymatique *in vivo* du PLA n'a lieu qu'après libération de produit de dégradation soluble et s'opère en deux étapes.

La première étape est une hydrolyse des liaisons esters autocatalysée par les acides libérés conduisant à la réduction du poids moléculaire et la formation de fragments à bas poids moléculaire.

La deuxième étape consiste à l'assimilation par les microorganismes de ces fragments pour une minéralisation complète en formant du CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et humus (Lunt, 1998 ; Auras *et al.*, 2004).

La biodégradation des polymères à base d'amidon, en l'occurrence l'exemple du MATER-BI<sup>TM</sup> de la firme Novamont, apparaît dès le premier jour. Ils sont directement assimilables par les microorganismes (Bastioli, 1998).

La propriété de biodégradabilité des biopolymères est particulièrement intéressante pour des applications bien spécifiques. Il est bien évident que dans certaines applications notamment dans le domaine de la construction, on cherchera plutôt des matériaux stables non biodégradables. Les critères d'utilisation des biopolymères biodégradables sont repris dans le **tableau 2**.

La biodégradabilité des matériaux seule n'est pas suffisante. En effet, pour tirer profit de cette propriété,

**Tableau 2.** Critères d'utilisation des polymères biodégradables — *Criteria applications of biodegradable polymers.*

- 
- Utilisation à courte durée de vie et jetable
  - Risque de contamination des matériaux rendant difficile le triage et le recyclage des déchets
  - Applications à court terme en contact avec le sol
  - Applications qui nécessitent des précautions d'hygiène et de stérilisation dans le domaine médical
  - Les sacs de traitement des déchets pour compostage
  - D'une manière générale pour les applications où il est difficile de contrôler les déchets
-

les matériaux doivent être en plus compostables. La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité bien spécifiques à la biodégradation. Le produit obtenu ne doit pas émettre des produits visibles et toxiques pour l'environnement. Un « compost » valorisable en agriculture et en horticulture pourrait être alors obtenu (Schroeter, 1997 ; Klauss, Bidlingmaier, 2004). La norme EN13432 spécifie les exigences de biodégradabilité des emballages et les tests à mettre en œuvre pour évaluer leur transformation sous forme de compost. Quatre critères de compostabilité sont pris en compte.

Le premier critère porte sur les caractéristiques des matériaux et fixe la composition en matière organique (au minimum 50 %) et la concentration maximum pour 11 métaux lourds (**Tableau 3**).

Le deuxième critère concerne la biodégradation des matériaux dans un délai déterminé. Les tests de mesure de la biodégradation utilisés sont les tests ISO 14855 ou ISO 14852 par évaluation de CO<sub>2</sub> dégagé et ISO 14851 par mesure d'O<sub>2</sub> absorbé. Le seuil acceptable de biodégradabilité est de 90 % sur une période maximum de 6 mois.

Le troisième critère considère les produits finaux et la désintégration, c'est-à-dire l'aptitude du matériau à se fragmenter. La désintégration est évaluée par compostage en essai pilote (ISO FDIS 16929). La masse de fragment retenue sur un tamis de 2 mm ne doit pas dépasser les 10 % de la masse initiale du matériau après 12 semaines.

Le dernier critère est axé sur la qualité de compost. Il est évalué par la mesure des paramètres physico-chimiques (masse volumique, teneur en solide, etc.) et des tests d'écotoxicité.

**Tableau 3.** Concentration maximum en métaux lourds selon la norme EN13432 (De Wilde, 2003a) — *Heavy metal limits according to EN13432 (De Wilde, 2003a)*.

Métal	ppm	Métal	ppm
Zn	< 150	Pb	< 50
Cu	< 50	Hg	< 0,5
Ni	< 25	Cr	< 50
Cd	< 0,5	Mo	< 1
Se	< 0,75	As	< 5
F	< 100		

## 2.2. Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes (Auras *et al.*, 2004) ; ce qui leur confère aussi une propriété antistatique.

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée. Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport.

Quelques exemples des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères sont donnés dans le **tableau 4**.

## 2.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle (Middleton, Tipton, 1998 ; Liu *et al.*, 2001).

En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés par après par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme

**Tableau 4.** Perméabilité à la vapeur d'eau de quelques biopolymères — *Water vapour permeability of biopolymers*.

Polymères	Exemples	Perméabilité à la vapeur d'eau (g·m <sup>-2</sup> ·j <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup> )	Références
À base d'amidon	MATER-BI™	250-1000	www.novamont.com
D'acides lactiques	NATUREWORKS®	325	www.natureworks.com
À base de cellulose	NATUREFLEX™	30-600	www.innoviafilms.com

humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques (Hasirci *et al.*, 2001 ; Chen, Lu, 2004 ; Liu *et al.*, 2005). En pharmacologie, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important comme illustrée à la **figure 2**.

## 2.4. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules.

Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile (Kumar, 2002 ; Okada, 2002 ; Van Dam, 2005).

La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters (Warwel, 2001 ; Okada, 2002).

On peut distinguer 4 classes de matières premières issues du végétal : les glucides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques. Les structures chimiques de quelques polymères issus du végétal sont présentées à la **figure 3**.

Les principales matières premières végétales et les applications potentielles dans le domaine des polymères sont reprises dans le **tableau 5**.

Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréoisomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères (Sodergard, 2002 ; Van de Velde, Kiekens, 2002).

Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications. Dans l'exemple du PLA, suivant la proportion des formes L et D (**Figure 4**), la structure du polymère est différente. Un PLA à plus de 93 % de la forme L présente une structure semi-cristalline par exemple tandis qu'un PLA contenant moins de 93 % de forme L possède une structure amorphe (Vert, 2002).

Suivant la composition du PLA, ses propriétés mécaniques varient comme il est montré dans le **tableau 6** (Auras *et al.*, 2004).

## 2.5. Autres propriétés

Certains biopolymères possèdent des fonctionnalités qui leur apportent des propriétés physico-chimiques ou mécaniques particulières.

On peut relever dans le **tableau 7** quelques propriétés physico-chimiques intéressantes des biopolymères et les applications potentielles.

## 3. LES APPLICATIONS

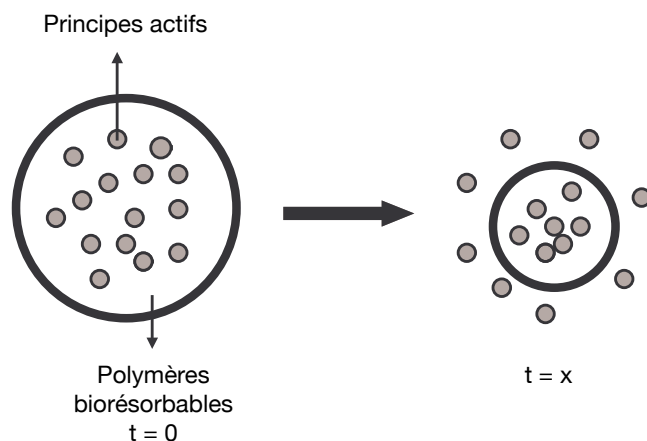
Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages.

### 3.1. En médecine et pharmacie

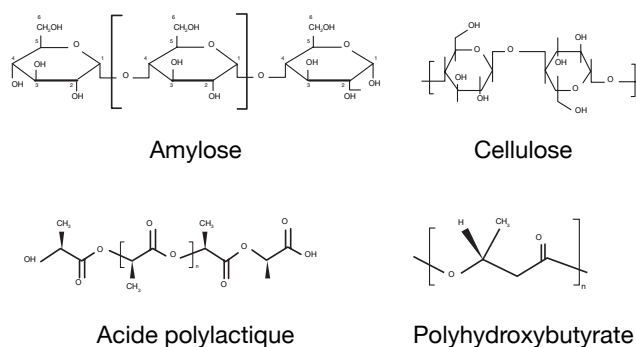
Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée.

Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine (Martin, Williams, 2003 ; Shih *et al.*, 2004). Les propriétés de quelques biopolymères typiques utilisés dans des applications médicales sont données dans le **tableau 8**.

Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les



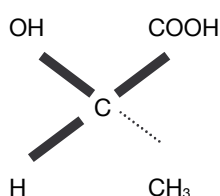
**Figure 2.** Applications des biopolymères : libération contrôlée des principes actifs — *Applications of biopolymers: drug controlled release.*



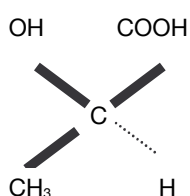
**Figure 3.** Structures chimiques des biopolymères — *Chemical structure of biopolymers.*

**Tableau 5.** Les matières premières issues des plantes et leurs applications potentielles en polymères — *Vegetable raw materials and their potential applications for polymers.*

Matières premières	Transformations chimique/ enzymatique/physique	Intermédiaires chimiques	Applications
<b>GLUCIDES</b>			
Saccharose	Fermentation par <i>Lactobacillus</i>	Acide lactique	Polymères d'acide lactique
Amidon	Traitement thermique en présence de plastifiant		Film d'amidon thermoplastique
	Hydrolyse/Fermentation	Acide lactique	Polymères d'acide lactique
	Hydrolyse/Fermentation	Acide glycolique	Polymères d'acide glycolique
	Hydrolyse/Fermentation	Acide succinique	Polyesters
	Hydrolyse/Fermentation	Acide hydroxybutyrate	Polyhydroxybutyrate
	Hydrolyse/Fermentation	1, 3 Propanediol	Polyesters
	Hydrolyse + hydrogénation	Sorbitol	Polyuréthanes, résines alkydes
Cellulose			Fibre de renfort
	Estérification	Acétate de cellulose, nitrate de cellulose	Cellophane, Acétate de cellulose
Hémicellulose	Hydrolyse + cyclisation	Furfural	Polymères furaniques
	Fermentation	Acide itaconique	Polymères d'acide itaconique
Pectines			Polymères films
Gommes végétales (alginates, arabinogalactanes)			Polymères alimentaires
<b>LIPIDES</b>			
Acides gras insaturés	Fonctionnalisation (époxydation, hydroformylation, etc.)		Polyuréthanes, polyamides, polyesters, polyanhydrides
Colophanes	Estérification avec glycérol		Gomme-esters
Terpènes			Résines terpéniques
<b>PROTÉINES</b>			
	Hydrolyse	Acide aminé	Polyaspartates
Zéine			Polymères à base de zéine
Gluten			Polymères à base de gluten
<b>POLYPHENOL</b>			
Lignine			Polymères composites à base de lignine
	Réaction avec l'oxyde de propylène		Polyuréthanes
Tannins			Polymères pour adhésifs
Subérine (liège)	Réaction avec l'oxyde de propylène (oxypropylation)		Polyuréthanes
<b>POLYISOPRÈNE</b>			Caoutchouc



L (+) Acide lactique



D (-) Acide lactique

**Figure 4.** Les deux formes stéréoisomères de l'acide lactique — *The two isomeric forms of lactic acid.*

polyglycolides (PGA) ainsi que leurs co-polymères poly lactides-co-glycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme (www.vbm.fr, 2006). D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales (Pillai, Panchagnula, 2001 ; Martin, 2002 ; Shih *et al.*, 2004 ; Williams, 2002 ; Chen, Wu, 2005 ; Onar, Pamukkale, 2005). Le **tableau 9** résume les principales applications des biopolymères dans le domaine médical.

**Tableau 6.** Propriétés mécaniques des polymères d'acides lactiques (PLA) — *Mechanical properties of PLA.*

Polyesters	Propriétés mécaniques	
	Résistance à la traction (Gpa)	Module de traction (Gpa)
« <i>Melt-spinning</i> »		
PLLA	0,39 – 1,8	6,5 – 9,3
PLLA ramifié 85/15	0,8	
P(LLA-co-DLA) 85/15	0,18 – 0,19	5
P(LLA-co-DLA)	0,46	
« <i>Solution spinning</i> »		
PLLA 95/5	0,56 – 2,3	9,6 – 16
P(LLA-co-DLA)	0,95	9,2
PLA stéréocomplexe (mélange équimolaire de PLLA et PDLA)	0,92	8,6

### 3.2. En agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications (Chiellini *et al.*, 2003).

Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent *in situ*. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre.

**Tableau 7.** Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues — *Special properties of biopolymers and applications.*

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anti-condensations, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse à base d'acide lactique	Anti-condensations, brillances, anti-bactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (Polyhydroxyalcanoates)	Propriétés piézoélectriques, anti-oxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique, emballage rigide
Caoutchouc	Élastomère	Vulcanisation

**Tableau 8.** Propriétés de quelques polyesters typiques à usage médical (Chen, Lu, 2004) — *Properties of main medical polyesters (Chen, Lu, 2004).*

Polymères	Température de fusion Tm (°C)	Température de transition vitreuse Tg (°C)	Module de traction (Mpa)	Temps de dégradation (mois)
Polymère d'acide glycolique (PGA)	225 – 230	35 – 40	7,0	6 – 12
Polymère d'acide lactique (L-PLA)	173 – 178	60 – 65	2,7	> 24
Polymère d'acide lactique (DL-PLA)	Amorphe	55 – 60	1,9	12 – 16
85/15 Poly (DL-lactide-co-glycolide)	Amorphe	50 – 55	2,0	5 – 6

**Tableau 9.** Applications médicales des biopolymères — *Medical applications of biopolymers.*

Biopolymères	Applications médicales
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoire médicaux, ostéosynthèse
Polyglycolides (PGA)	Fil de suture, clip, agrafe et adhésif
Poly lactides (PLA) PLLA	Fixation orthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiels, matrice de régénération de tissu, galénique
Polyglactine (PLA-PGA) Polydioxanone	Fil de suture, fixation orthopédique, vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiel
Cellulose	Encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse
Alginate	Encapsulation de médicament, implantation cellulaire
Polyaspartates	Encapsulation de médicaments, fil de suture, peau artificielle
Poly-lysine	Encapsulation des médicaments, biosenseur, bactéricides

Une autre application intéressante repose sur la production des bandes d'ensemencement. Il s'agit de bandes qui contiennent les semences réparties régulièrement ainsi que des nutriments. Elles se biodégradent dans le sol au fur et à mesure que les semences germent et s'enracinent.

Les géotextiles utilisés pour contrôler l'érosion et améliorer le comportement mécanique et hydraulique des sols représentent également une application des biopolymères. On peut citer par exemple les textiles pour filtrations et drainages et les géogrilles (Steiner, 1994).

En horticulture, les pots de transplantation, les ficelles, les clips, les agrafes, les enrobages par libération contrôlée de semences, d'engrais, de phéromones pour éloigner les insectes et de pesticides, les sacs d'engrais, les enveloppes d'ensilage et les plateaux à semences sont des applications citées des biopolymères.

En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines (Asrar, Gruys, 2002).

Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures (Mazollier, Taullet, 2003).

### 3.3. En emballage

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables.

Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables (Davis, 2003 ; Klauss, Bidlingmaier, 2004 ; Davis, Song, 2005).

Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques (**Tableau 10**). On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes (Petersen *et al.*, 1999).

Trois types de biopolymères, les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Ces biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur emballage. Quelques applications actuelles des biopolymères dans le domaine des emballages sont citées dans le **tableau 11**.

### 3.4. Autres applications

Les biopolymères sont également utilisés pour des applications plus spécifiques et plus pointues comme dans le secteur de l'industrie automobile, l'électronique ou encore dans la construction.

Dans le domaine de l'automobile, on assiste au développement de matériaux bio-composites à propriétés améliorées. Comme exemple, on peut citer le matériau composite, à base de PLA mélangé avec des fibres de kéf, développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux de portières des voitures et des



**Tableau 10.** Propriétés des biopolymères dans les applications emballages — *Biopolymer properties in packaging applications.*

Propriétés	Applications
Transparence et brillance	Attrait pour les emballages de confiserie et de produits de valeur
Mémoire de plis	Facilité de fermeture des emballages
Perméabilité à la vapeur d'eau	Empêche la condensation dans les emballages
Anti-condensation	Allonge la durée de conservation des aliments
Scellabilité à basse température	Fermeture des emballages
Barrière aux odeurs et aux arômes	Bonne conservation des aliments
Antistatique	Facilité d'ouverture des emballages
Résistance aux graisses	Intéressant pour emballer des aliments riches en graisse, il n'y a pas de solubilisation de molécules
Faible coefficient de friction	Imprimabilité

tableaux de bord en Acrylonitrile Butadiène Styrene (ABS). Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger, résistant et plus insonorisant (<http://www.toyota.co.jp/en/environment/recycle/design/recycle.html>, 2005).

Les polymères à base d'amidon sont utilisés comme additif dans la fabrication de pneu. L'ajout de charges de polymères à base d'amidon, dans les matériaux servant à la fabrication de pneus, réduit la résistance au roulement et la consommation de carburant et *in fine* les émissions de gaz à effet de serre ([www.novamont.com](http://www.novamont.com), 2005).

Dans le domaine de l'électronique, la firme NEC projette d'utiliser le même composite de PLA et kénaf en vue de remplacer les pièces électroniques habituellement en ABS/PC. De même, FUJITSU a lancé le premier prototype de boîtier de PC portable en PLA ; ceci dans le but d'éviter des coûts de traitements des déchets électroniques et les impacts environnementaux (<http://www.fujitsu.com/global/news/pr/archives/month/2005/20050113-01.html>). En effet, les additifs de retardateurs de flammes utilisés

**Tableau 11.** Les applications en emballage des biopolymères — *Packaging applications of biopolymers.*

Polymères	Applications	Producteurs
Amidon	Emballages films alimentaires et produit d'hygiène, sacs de pomme de terre, couverts jetables, emballages de calage, plateaux de légumes, filets	Novamont, Rodenburg Biopolymers, Biotec, etc.
Cellulose	Emballages films alimentaires, emballages films divers	Innovia films, Eastman Chemicals BV, Mazzucchelli, etc.
Poly lactide (PLA)	Raviers et pots, bouteilles d'eau et de lait, gobelets jetables, divers emballages alimentaires, fenêtres transparentes d'emballage de pain, emballage film divers, blisters, etc.	Natureworks LLC, Mitsui Chemicals, Shimadzu, Galactic, etc.
Polyhydroxyalcanoates	Emballages cosmétiques, emballages films, raviers et couverts jetables	Metabolix, Procter and Gamble

Source : [www.novamont.com/](http://www.novamont.com/) ; [www.natureworksllc.com/](http://www.natureworksllc.com/) ; [www.arkhe.com/](http://www.arkhe.com/) ; [www.nodax.com/](http://www.nodax.com/) ; [www.innoviafilms.com/](http://www.innoviafilms.com/)

dans les polymères usuels sont des dérivés halogénés ou phosphorés qui génèrent des gaz nocifs lors de leur incinération et libèrent des éléments toxiques pour l'environnement lors de leur mise en décharge ([www.omnexus.com](http://www.omnexus.com), 2005). Des compacts disques à base de PLA sont également mis sur le marché par les groupes Pioneer et Sanyo (Vink *et al.*, 2004).

La firme FUJITSU propose le lancement des bobines de films en PLA en remplacement du polystyrène. L'avantage du matériau est sa solidité et sa capacité à maintenir une dimension exacte. De plus, il assure une protection contre les charges électrostatiques ([www.omnexus.com](http://www.omnexus.com), 2005).

Dans le domaine de la construction, la fibre de PLA est utilisée pour les capitonnages et les dalles de moquette. Son inflammabilité inférieure par rapport aux fibres synthétiques conventionnelles offre plus de sécurité pour les bâtiments et les personnes en cas d'incendie. Sa propriété antibactérienne et antifongique évite les problèmes d'allergies. La fibre est également résistante aux rayonnements UV, ce qui évite par ailleurs le vieillissement et le jaunissement des tissus d'ameublement comme ceux des stores. Les

bio-composites sont également utilisés comme isolants dans le domaine de la construction.

Pour les mêmes propriétés, en plus de sa brillance et sa propriété d'aération, la fibre de PLA, est particulièrement appréciée par les grands couturiers et les fabricants de vêtements de sport. Elle présente le confort des fibres naturelles et les propriétés des fibres synthétiques. De plus, elle est résistante aux odeurs ([www.natureworkslc.com](http://www.natureworkslc.com)).

D'autres applications plus insolites comme les accessoires de sport (tee de golf à base d'amidon), les accessoires divers (peigne et stylo à base d'amidon, ouvre-bouteille, tapis de souris, jouets pour animaux domestiques) sont disponibles sur le marché. Ceux-ci ont plutôt des utilités « marketing ».

Enfin, on peut citer pour les biopolymères des applications à caractère « courte durée de vie et jetable » comme les couches culottes, les cotons tiges et les produits d'hygiène féminine.

#### 4. CONCLUSIONS

Ces dernières années ont été marquées par l'introduction des « bio-emballages » sur le marché européen. Selon l'association internationale du groupe de travail sur les polymères biodégradables (IBAW), 10 % des applications dans le secteur plastique pourraient être remplacés par les bio-plastiques notamment dans le secteur emballage. Leur biodégradabilité et compostabilité sont les deux propriétés essentielles pour ce secteur.

Deux directives européennes sont à ce jour les leviers à leur implantation dans ce domaine. D'une part, la directive 94/62/CE (révisée par la directive 2004/12/CE) vise à la prévention des déchets d'emballages, et d'autre part la directive 1999/31/EC concerne la réduction des déchets mis en décharge. Elles suscitent la mise en place d'une nouvelle stratégie de gestion des déchets en favorisant la valorisation par compostage.

Les biopolymères émergents sur le marché sont aujourd'hui ceux à base d'amidon et d'acide lactique (PLA) avec un développement important au niveau des recherches tant pour l'amélioration de leurs propriétés que l'effort de diminution de coût.

Les performances techniques de ces biopolymères, du moins certaines, ont été critiquées dans des applications spécifiques. La perméabilité aux gaz et l'instabilité à la température les handicapent dans des applications comme les emballages à atmosphère contrôlée. Ce frein devrait être provisoire et la technologie et la science disponibles actuellement apporteront rapidement les solutions. Tout récemment, la firme Biosphere Industrie Corporation a développé un matériau d'emballage totalement d'origine renouvelable à base d'amidon et de fibre végétale, le PPM

(Primary Packaging Materials) 100 et 200. En plus de sa résistance, des performances techniques améliorées comme la résistance aux micro-ondes, à la chaleur d'un four et au froid sont obtenus pour ce matériau qui peut ainsi contenir du liquide chaud.

Si les coûts des produits à base renouvelable sont aujourd'hui généralement supérieurs par rapport à ceux à base de pétrole, les biopolymères sont sans aucun doute déjà compétitifs dans les applications à haute valeur ajoutée comme le domaine médical, l'électronique ou l'informatique. La hausse du coût du pétrole pourrait toutefois faire diminuer progressivement cet écart de prix.

Dans le domaine des applications de commodité à faible valeur ajoutée telles que les emballages, la recherche de fonctionnalités spécifiques pour des « emballages intelligents » serait un créneau à développer. D'autres propriétés spécifiques sont également à exploiter. Par exemple, le fait que les biopolymères présentent diverses fonctions chimiques susceptibles d'interagir avec d'autres molécules, pourrait être mis à profit pour élaborer de nouveaux matériaux. Ceci pourrait ainsi apporter de nouvelles opportunités d'applications dans le domaine de l'agriculture.

Le succès du développement de ces marchés de niche dépendra de l'organisation de la chaîne d'approvisionnement et la recherche de nouvelles applications.

La place importante que pourraient avoir les biopolymères dans les prochaines années n'est plus irréaliste. La potentialité est bien réelle et les prévisions sont optimistes et favorables.

#### Remerciements

Cette synthèse bibliographique a été réalisée dans le cadre du projet PADDII financé par la Politique Scientifique Fédérale.

#### Bibliographie

- Ahmad S., Ashraf SM., Sharmin E., Zafar F., Hasnat A. (2002). Studies on ambient cured polyurethane modified epoxy coatings synthesized from a sustainable resource. *Prog. Cryst. Growth Character. Mater.* **45** (1), p. 83–88.
- Akiyama M., Tsuge T., Doi Y. (2003). Environmental life cycle comparison of polyhydroxyalkanoates produced from renewable carbon resources by bacterial fermentation. *Polym. Degrad. Stab.* **80**, p. 183–194.
- Asrar, Gruys KJ. (2002). Biodegradable Polymer (Biopol), *In* Doi Y., Steinbüchel A. (ed). *Biopolymers. Vol. 4, Polyesters III. Applications and Commercial Products*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p 53–81.

- Auras R., Harte B., Selke S. (2004). An overview of polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* **4**, p. 835–864.
- Bastioli C. (1998). Properties and applications of Mater-Bi starch based materials. *Polym. Degrad. Stab.* **59**, p. 263–272.
- Briassoulis D., Aristopoulou A., Bonora M., Verlodt I. (2004). Degradation characterisation of Agricultural Low-density Polyethylene Films. *Biosystems Eng.* **88** (2), p. 131–143.
- Chakar F., Ragauskas AJ. (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind. Crop Prod.* **20**, p. 131–141.
- Chandra R., Rustgi R. (1998). Biodegradable polymers, *Prog. Polym. Sci.* **23**, p. 1273–1335.
- Chen SC., Lu Y. (2004). Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery. *Adv. Drug Delivery Rev.* **56**, p. 1621–1633.
- Chen GQ., Wu Q. (2005). The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. *Biomaterials* **26**, p. 6565–6578.
- Chiellini E., Chiellini F., Cinelli P., Ilieva VI. (2003). Bio-based polymeric materials for agriculture applications. In Chiellini E., Solaro R. *Biodegradable polymers and plastics*. New-York, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers, p. 185–220.
- Davis G. (2003). Characterization and characteristics of degradable polymer sacks. *Mater. Charact.* **51**, p. 147–157.
- Davis G., Song JH. (2006). Biodegradable packaging based on raw materials from crop and their impact on waste management. *Ind. Crop Prod.* **23** (2), p. 147–161.
- De Wilde B. (2003a). *Compostable packaging - a potential or a threat for compost?* Gent, Belgium: Organic Waste Systems.
- De Wilde B. (2003b). Plastiques biodégradables : emballages compostables, point de la situation. *Pack News* **154**.
- Dierckx S., Dewettinck K. (2002). Seed gums. In Vandamme EJ., De Baets S., Steinbüchel A. (eds.). *Biopolymers, vol. 6. Polysaccharides II*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 321–343.
- Gattin R., Copinet A., Bertrand C., Couturier Y. (2001). Comparative biodegradable on study of starch-and polylactic acid-based materials. *J. Polym. Environ.* **9** (1), p. 11–17.
- Gross Richard A., Kalra Bharu (2002). Biodegradable polymers for the environment. *Science* **297**, p. 803–807.
- Gu JD. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *Int. Biodeter. Biodegr.* **52**, p. 69–91.
- Hasirci V., Lewandrowski K., Gresser JD., Wise DL., Trantolo DJ. (2001). Versatility of biodegradable biopolymers: degradability and an *in vivo* application. *J. Biotechnol.* **86**, p. 135–150.
- Klauss M., Bidlingmaier W. (2004). Pilot scale field test for compostable packaging materials in the city of Kassel, Germany. *Waste Manage.* **24**, p. 43–51.
- Klemm D., Schmauder HP., Heinze T. (2002). Cellulose. In Vandamme EJ., De Baets S., Steinbüchel A. (ed.). *Biopolymers, vol. 6. Polysaccharides II*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 275–319.
- Kumar R., Choudhary V., Mishra S., Varma IK., Mattiason B. (2002). Adhesives and plastics based on soy protein products. *Ind. Crop Prod.* **16**, p. 155–172.
- Liu JW., Zhao Q., Wan CX. (2001). Research progresses on degradation mechanism *in vivo* and medical applications of polylactic acid. *Space Med. Eng.* **14** (4), p. 308–312.
- Liu X., Sun Q., Wang H., Zhang L., Wang JY. (2005). Microspheres of corn protein, zein, for an ivermectin drug delivery system. *Biomaterials* **26**, p. 109–115.
- Lorcks J. (1998). Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *Polym. Degrad. Stab.* **59**, p. 245–249.
- Lunt J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **59**, p. 145–142.
- Martin DP., Williams SF. (2003). Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial. *Biochem. Eng. J.* **16**, p. 97–105.
- Masahiko O. (2002). Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.*, p. 87–133.
- Mazollier C., Taullet A. (2003). Paillages et ficelles biodégradables: une alternative pour le maraîchage bio. *Alter Agri* **59**, p. 10–13.
- Mecking S. (2004). Nature or petrochemistry? Biologically degradable materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, p. 1078–1085.
- Middleton JC., Tipton AJ. (1998). Synthetic biodegradable polymers as medical devices. *Med. Plast. Biomater. Mag.* **March 1998**, p. 30–39.
- Okada M. (2002). Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* **27**, p. 87–133.
- Onar N., Pamukkale (2005). *Usage of biopolymers in medical applications*, available on <<http://www.ft.vslib.cz/indoczech-conference/conference-proceedings/>>
- Paster M., Pellegrino JL., Carole TM. (2003). *Industrial bioproducts: today and tomorrow*. Report prepared for the US Department of Energy, Washington, DC.
- Petersen K., Vaeggemose Nielsen P., Bertelsen G., Lawther M., Olsen MB., Nilsson NH., Mortensen G. (1999). Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Sci. Technol.* **10**, p. 52–68.
- Pillai O., Panchagnula (2001). Polymers in drug delivery. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **5**, p. 447–451.
- Plastics Europe (Association of Plastics Manufacturers in Europe) (2001). *Biodegradable plastics. Position*.
- Plastics Europe (Association of Plastics Manufacturers in Europe) (2004). *Plastics in Europe. An analysis of plastics consumption and Recovery in Europe*.
- Ralet MC., Bonnin E., Thibault JF. (2002). Pectins. In Vandamme EJ., De Baets S., Steinbüchel A. (eds.).

- Biopolymers*, vol. 6. *Polysaccharides II*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 345–380.
- Reddy CS., Ghai R., Rashmi, Kalia VC. (2003). Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresour. Technol.* **87**, p. 137–146.
- Reddy N., Yang Y. (2005). Biofibers from Agricultural byproducts for industrial applications. *Trends Biotechnol.* **23** (1), p. 22–27.
- Ruan W., Chen J., Lun S. (2003). Production of biodegradable polymer by *A. eutrophus* using volatile fatty acids from acidified waste water. *Process Biochem.* **39** (3), p. 295–299.
- Rutot D., Dubois P. (2004). Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ? *Chim. Nouv.* **86**, p. 66–75.
- Schroeter J. (1997). Creating the framework for a widespread use of biodegradable polymers (standardization, labelling, legislation, biowaste management). *Polym. Degrad. Stab.* **59**, p. 377–381.
- Scott G. (2000). « Green » Polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **68**, p. 1–7.
- Shih IL., Shen MH., Van YT. (2006). Microbial synthesis of poly- $\epsilon$ -lysine and its various applications. *Bioresour. Technol.* **97** (9), p. 1148–1159.
- Shimao M. (2001). Biodegradation of plastics. *Biotechnology* **12**, p. 242–247.
- Södergard A., Stolt M. (2002). Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Prog. Polym. Sci.* **27**, p. 1123–1163.
- Steiner PR. (1994). Biobased, biodegradable geotextiles USDA forest service research update. In *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Pacific Rim bio-based composites symposium, nov 6-9 Vancouver, Canada*
- Stevens ES. (2002). What makes green plastics green? *Biocycle*, **march 2003**, p. 24–27.
- Tester RF., Karkalas J. (2002). Starch. In Vandamme EJ., De Baets S., Steinbüchel A. (eds) *Biopolymers. Vol. 6. Polysaccharides II*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 381–438.
- Tharanathan RN. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends Food Sci. Technol.* **14**, p. 71–78.
- Tsuji H. (2002). Polylactides. In Doi Y., Steinbüchel A. (eds). *Biopolymers. Vol. 4. Polyesters III, Applications and Commercial Products*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 129–177.
- Van Dam JEG., de Klerk-Engels B., Struik PC, Rabbinge R. (2005). Securing renewable resource supplies for changing market demands in a bio-based economy. *Ind. Crop Prod.* **21**, p. 129–144.
- Van de Velde K., Kiekens P. (2002). Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polym. Test.* **21**, p. 433–442.
- Vert M. (2002). Polymères de fermentation. Les polyacides lactiques et leurs précurseurs, les acides lactiques. *Actual. Chim.* **11-12**, p. 79–82.
- Vink ETH., Rabago KR., Glassner DA., Springs B., O'Connor RP., Kolstad J., Gruber PR. (2004). The sustainability of natureworks™ polylactide polymers and ingeo™ polylactides fibers: an update of the future. *Macromol. Biosci.* **4**, p. 551–564.
- Warwel S., Bruse F., Demes C., Kunz M., Klaas MRG. (2001). Polymers and surfactants on the basis of renewable resources. *Chemosphere* **43**, p. 39–48.
- Williams S., Martin D. (2002). Applications of PHAs in medicine and pharmacy. In Doi Y., Steinbüchel A. (eds). *Biopolymers. Vol. 4. Polyesters III, Applications and Commercial Products*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 91–127.
- Xiu-LI W., Yang K., Wang YZ. (2003). Properties of Starch blends with biodegradable Polymers. *J. Macromol. Sci., Part C – Polymer Reviews* **43** (3), p. 385–409.
- <<http://www.arkhe.net/> (2005)
- <<http://www.biopolymers.nl> (2005)
- <<http://www.fujitsu.com/global/news/pr/archives/month/2005/20050113-01.html> (2005)
- <<http://www.innoviafilms.com/> (2005)
- <<http://www.natureworkslc.com/> (2005)
- <<http://www.nodax.com/> (2005)
- <<http://www.novamont.com/> (2005)
- <<http://www.omnexus.com/> (2005)
- <<http://www.toyota.co.jp/en/environment/recycle/design/recycle.html> (2005)
- <<http://www.vbm.fr> (2006)

(71 réf.)