



•

LES BIOPLASTIQUES, OU L'ART DE SE RÉINVENTER

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

I. LES POLYMÈRES

1. POLYMÈRES, MONOMÈRES
2. POLYMÉRISATION

II. LES BIOPLASTIQUES: UNE HISTOIRE DE POLYMÈRES

1. QUELQUES DÉFINITIONS...
2. LES BIOPOLYMÈRES
3. LE TRAVAIL EXPÉRIMENTAL (LABORATOIRE)
4. LA DÉCOMPOSITION DU BIOPLASTIQUE
5. L'AVENIR DU BIOPLASTIQUE
6. PLASTIQUE ET COVID-19

III. LES PHAs

1. LES PHAs: PRÉSENTATION, HISTOIRE & DIFFÉRENTS TYPES
2. LA SYNTHÈSE BACTÉRIENNE DU PHA
3. ESTÉRIFICATION DU PHA
4. LA FORMULATION DES PHAs
5. LA BIODÉGRADATION DES PHAs
6. PHA: QUELLES PERSPECTIVES ?

IV. QUAND L'INDUSTRIE MAURICIENNE SE TOURNE VERS LES BIOPLASTIQUES

V. OBTENIR DES POLYMÈRES BIODÉGRADABLES AU LABORATOIRE

CONCLUSION



“Mauritius was made first, and then heaven; and heaven was copied after Mauritius.”

Comme nous l'a dit Mark Twain, nous vivons sur une île paradisiaque du nom d'île Maurice. Bien que nous ayons le privilège de vivre au sein de celle-ci, elle n'est pas totalement respectée. De fait, elle est polluée de nos déchets, qui par la suite envahissent de plus en plus l'espace. Présents de la plus haute des montagnes jusqu'au fin fond des océans, les déchets sont omniprésents dans la vie de tous les jours.

Cela ne devrait pas être la norme. Nous ne pouvons rester les bras croisés à regarder notre paradis périr devant nos yeux. L'île Maurice est notre refuge, notre chez nous. Nous sommes la future génération, c'est nous qui bénéficierons de cette île à l'avenir. Ainsi, nous devons réagir face à cela, et le plus rapidement possible!

De là nous avons construit notre projet autour de la problématique des déchets. Plus précisément sur celle des déchets plastiques.

Sachant qu'en limiter l'usage serait une solution insuffisante, nous avons commencé par nous intéresser aux différentes alternatives au plastique. Le bioplastique nous semblait la meilleure solution. C'est donc sur cette voie que nous avons mené notre enquête. Comment le bioplastique pourrait-il résoudre la question de la pollution au plastique, tout en étant conçu à base de ressources 100% mauriciennes?

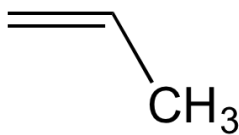
Maurice produit annuellement une moyenne de 600 000 tonnes de canne à sucre. La solution pratique qui nous est donc venue à l'esprit est le plastique conçu à base de résidus de canne à sucre. Suite à une enquête plus approfondie, nous avons découvert qu'à Maurice un projet sur la réalisation de bioplastique à partir de résidus de canne à sucre était en cours de développement, par le MSIRI (Institut de recherche de l'industrie sucrière à Maurice). Cela a donc abouti à une visite dans ces laboratoires pour en apprendre plus sur ce projet avec l'aide du responsable M. Gunshiam Umrit.

I. Les polymères

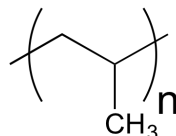
1. Polymères, monomères

Le plastique est composé de **polymères**. Ceux-ci sont formés par les **monomères**, des petites molécules qui s'associent à de nombreuses autres molécules identiques, et ainsi forment une longue chaîne.

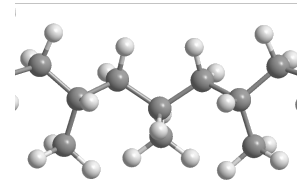
- Un *homopolymère* est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques, par exemple le polyéthylène, le polycaprolactone ou encore le polypropylène (ci-dessous).



(propène/propylène)

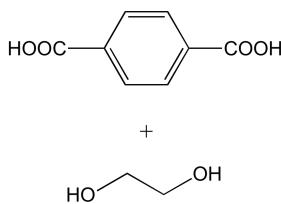


unité de répétition

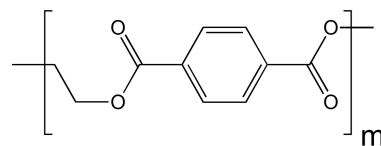


polypropylène

- Un *copolymère* est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes, tel que le PET.



Acide téréphtalique + éthylène glycol >>>> poly(éthylène téréphtalate) (PET)



2. Polymérisation

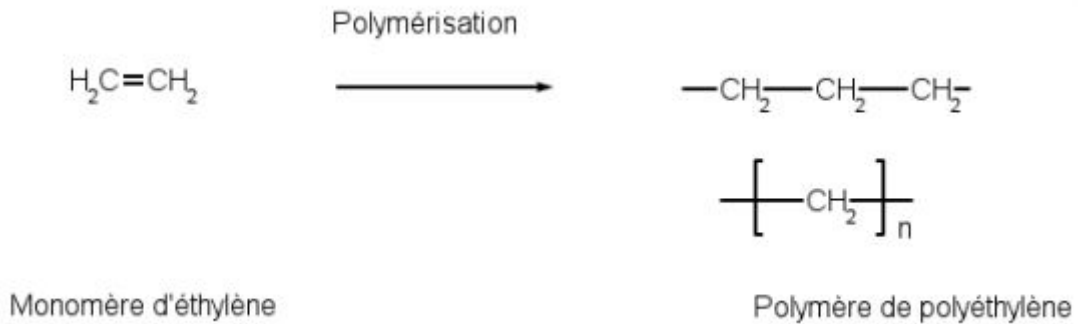
Cette transformation par association des monomères est appelée **polymérisation**. Il existe deux types de polymérisation: la **polymérisation en chaîne** et la **polycondensation**.

L'on parle de polymérisation en chaîne quand il y a formation d'un centre actif A^* qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère : $A^* + M \rightarrow AM^*$ puis $AM^* + nM \rightarrow AM^{*n+1}$

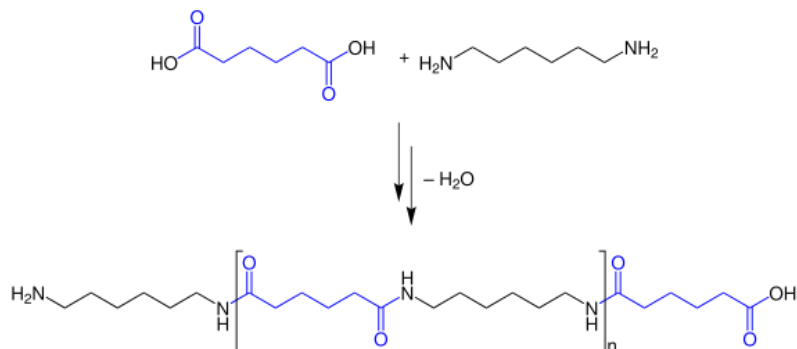
Plus spécifiquement, on parle de **polyaddition** lorsque les mêmes molécules s'additionnent, soit les monomères se succèdent. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement

l'ouverture d'une double liaison (C=C, par exemple) C'est le cas de la polymérisation de l'éthylène.

Notons que lors d'une polymérisation en chaîne, l'écriture du polymère est la même que celle du monomère.



Lorsque des petites molécules, telles que les molécules d'eau (H₂O), sont éliminées lors de la réaction entre les monomères, une *polycondensation* se produit, comme lors de la formation du nylon 6-6 (un polyamide) à partir de l'acide hexanedioïque et l'hexaméthylènediamine:



Généralement, les plastiques classiques sont composés de polymères d'éthylène: le polyéthylène (ci-dessus).

(Certains bioplastiques sont composés de polyéthylènes mais un additif leur est ajouté pour fragiliser les liaisons afin de faciliter leur fragmentation.)

II. Les bioplastiques: une histoire de polymères

1. Quelques définitions...

Le terme général "bioplastique" désigne à la fois les plastiques **biosourcés**, c'est-à-dire des plastiques biodégradables entièrement ou partiellement fabriqués à partir d'ingrédients naturels renouvelables. Cependant, certains matériaux biodégradables peuvent parfois provenir de ressources fossiles. Par conséquent, il est encore plus déroutant que le préfixe "Bio" ait tendance à faire penser que le matériau peut être considéré comme bénéfique pour l'environnement, mais ce n'est pas toujours le cas, car **certains plastiques biosourcés ne sont pas biodégradables**.

De ce fait, nous distinguons trois principaux types de plastiques:

- > Certains sont biosourcés et non biodégradables (notamment, le polyéthylène biosourcé (PE ou Bio-PE) ou les polymères de performance technique biosourcés, tels que le polyamide biosourcé (PA) ou le polyuréthane biosourcé (PUR))
- > D'autres sont biosourcés et biodégradables (tel que l'acide polylactique (PLA), les polyhydroxyalcanoates (PHA), le polybutylène succinate (PBS) ou autres polymères à base d'amidon)
- > Enfin, on distingue certains d'origine fossile et biodégradables (comme le poly butylène adipate téréphtalate (PBAT))

2. Les biopolymères

Les biopolymères, notamment la cellulose, sont des polymères d'organismes vivants ou des polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables.

Ces polymères ont connu un véritable essor ces dernières années en raison de leurs origines biologiques, et surtout de leurs propriétés biodégradables.

De plus, ils peuvent remplacer ou même se mélanger avec d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures, offrant donc des applications intéressantes.

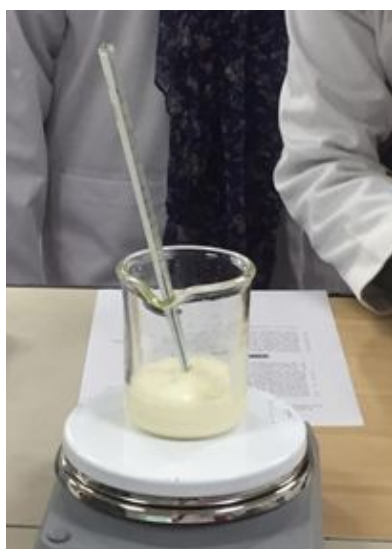
En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables occupent progressivement plus d'espace, les biopolymères sont de plus en plus mis en avant.

3. Le travail expérimental (laboratoire) :

Synthèse de l'acide polylactique

1. Introduire environ 50mL de lait dans un bécher.
2. Placer un barreau aimanté dans le bécher, le mettre sur l'agitateur magnétique chauffant. Mettre en marche une agitation lente et régulière et chauffer jusqu'à que le lait atteigne la température de 40 °C.
3. Enlever le bécher de la plaque et ajouter, à l'aide d'une éprouvette graduée 15 mL de vinaigre blanc, puis de l'eau distillée. Des particules solides doivent apparaître.
4. Agiter avec un agitateur en verre puis filtrer.
5. Rincer le résidu solide avec du vinaigre blanc puis de l'eau distillée.
6. Récupérer le résidu, le sécher à l'aide de papier filtre.
7. Etaler sur une plaque de verre et le faire sécher à l'étuve.

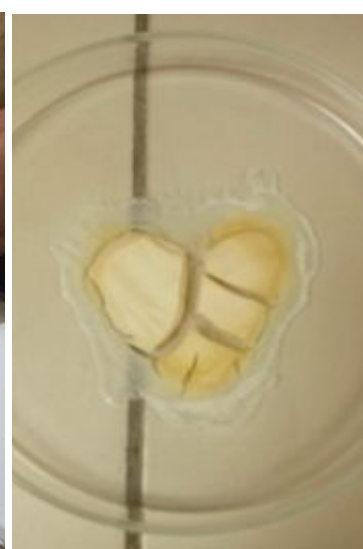
NB : les H^+ du vinaigre catalysent la réaction



**Bécher de lait sur la plaque
chauffante**



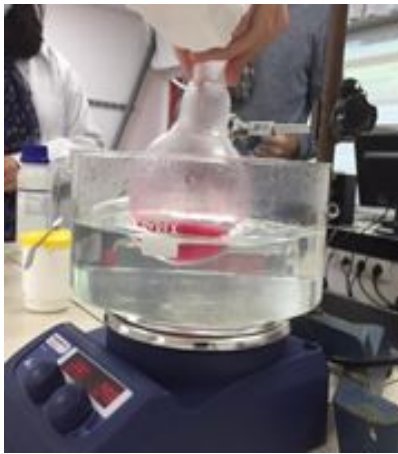
Filtrage du résidu solide



Solide (polymère) séché

Synthèse du polysaccharide de type amidon :

1. Peser dans un ballon 2,5 g d'amidon de maïs
2. Ajouter, à l'aide d'une éprouvette graduée, 2 cm³ de solution de glycérol
3. Ajouter quelques gouttes de colorant alimentaire
4. Avec précaution, ajouter 3 cm³ d'acide chlorhydrique puis 20 cm³ d'eau distillée.
5. Plonger le ballon dans le bain marie à ébullition pendant 15 minutes en agitant.
6. Lorsque la solution est devenue visqueuse, ajouter 3 cm³ de soude.
7. Verser le contenu sur une plaque en étalant uniformément.
8. Mettre la plaque à l'étuve et laisser sécher.



Chauffage du ballon



Étalage de la solution visqueuse



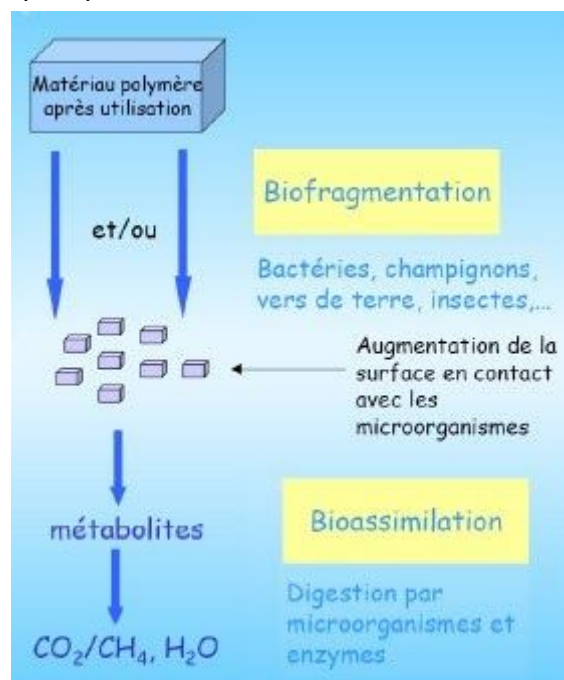
Séchage

4. La décomposition du bioplastique

a. Par biodégradation:

Un matériel biodégradable peut se décomposer en dioxyde de carbone, en méthane, en eau, en minéraux. C'est à dire qu'il peut être assimilé par l'environnement sous l'action de micro-organismes, de l'humidité, de l'oxygène, de la température. Ces matériaux sont constitués de polymères naturels ou biopolymères qui peuvent être **d'origine agricole ou microbienne**.

La biodégradation du bioplastique se fait en deux phases: la **fragmentation** puis la **bio-assimilation**. Lors de la fragmentation la matière se casse en plusieurs parties beaucoup plus petites grâce à certaines bactéries qui attaquent et cassent la matière. Ensuite, ces parties sont bio-assimilées, c'est-à-dire digérées, par des micro-organismes. Ces bioplastiques sont souvent fait à base de matières végétale tel que l'amidon de maïs ou de pomme de terre, et depuis peu de betterave.



b. Par biofragmentation :

Les plastiques bio-fragmentables sont constitués d'un mélange de polymères synthétiques de type polyéthylène et d'additifs minéraux ou végétaux comme l'amidon ou la cellulose qui est réparti dans tout le polymère. Ainsi, ces matériaux se fragmentent sous l'effet de rayons UV, de la température ou de l'humidité. Il reste alors des morceaux visibles ou non qui ne sont pas assimilables par le sol et donc non biodégradables. En effet, c'est l'additif qui est assimilé par l'environnement laissant alors le polyéthylène fragmenté.

Ainsi la biodégradation ne laisse aucune empreinte polluante alors que la biofragmentation laisse toujours des traces qui peuvent être nuisible à l'écosystème. Il faut donc choisir des produits biodégradables sur les produits biofragmentables.

5. L'avenir du bioplastique

Selon l'Association européenne des bioplastiques, moins de la moitié des 2,05 millions de tonnes de bioplastiques produites dans le monde en 2017 étaient biodégradables (soit 880 000 tonnes).

Quant à la France, elle produit 38 000 tonnes de bioplastiques chaque année.

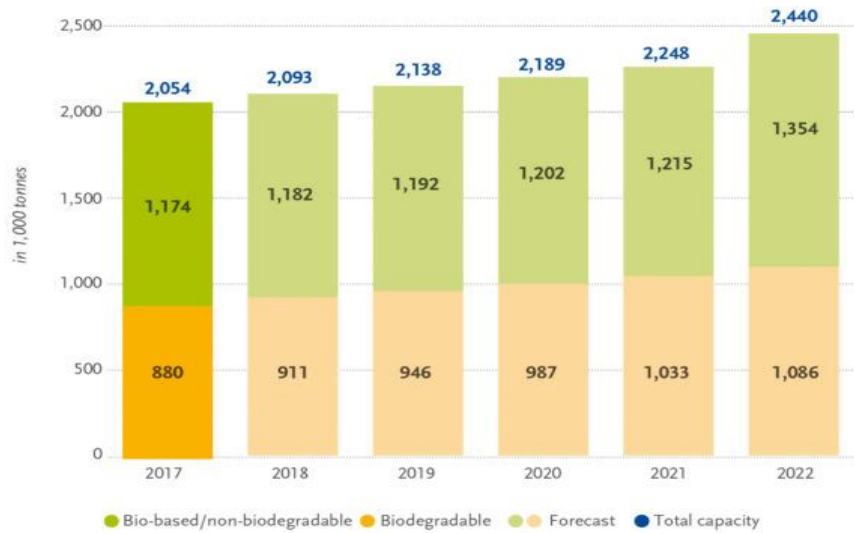
Le marché des bioplastiques est en croissance depuis les années 2000. Il a commencé à se renforcer au début du siècle puis a ralenti en raison du bas prix de son principal concurrent: le pétrole.

L'emballage est le principal domaine d'application des bioplastiques, représentant 66% des déchets plastiques non recyclés dans le monde.

Toutefois de nombreux marchés prometteurs sont en cours de développement, l'automobile en est un exemple. Ces dernières années les constructeurs automobiles se tournent de plus en plus vers le bioplastique pour la fabrication de composants plastiques tels que le pavillon ou les pare-soleil. C'est le cas de grands constructeurs comme Toyota et Mercedes. Ils mettent en avant l'impact écologique moindre, réduisant la dépendance au pétrole qui est une ressource en déclin, et dont le prix est très variable contrairement au bioplastique. Mais au-delà de ces arguments environnementaux, le bioplastique présente aussi des qualités que le plastique traditionnel n'a pas, par exemple une meilleure résistance au changement de température.

De 2017 à 2022, **le marché des bioplastiques augmentera d'environ 20%**. Selon les dernières prévisions, la capacité de production atteindra 2,44 millions de tonnes d'ici 2022 (voir graphique ci-dessous).

Global production capacities of bioplastics



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2017).
More information: www.bio-based.eu/markets and www.european-bioplastics.org/market

6. Plastique et COVID-19

L'urgence sanitaire provoquée par la pandémie de coronavirus a engendré une brusque augmentation de l'utilisation des plastiques à usage unique, notamment en raison de la demande accrue en équipements médicaux et de protection (masques, gants, vitres protectrices en plexiglas...) mais aussi de la demande en plastique commercial (emballages). Le combat contre le COVID-19 a ralenti les tentatives de réduire voire interdire l'usage de plastique à usage unique: ainsi, le ministre de l'environnement canadien Jonathan Wilkinson a annoncé fermement vouloir poursuivre la politique anti-plastiques du gouvernement mais a concédé un ralentissement des mesures anti-plastiques, ainsi qu'une réévaluation de l'agenda climatique. Aux Etats-Unis, Starbucks a rendu obligatoire l'usage unique de ses contenants en plastique et la Californie a autorisé la distribution gratuite de sacs plastiques à usage unique dans ses supermarchés, l'Etat du Maine a suspendu son projet d'interdiction du plastique à usage unique jusqu'à janvier 2021. Les gouverneurs de New York et de l'Oregon ont également pris des mesures semblables, alors que San Francisco et New Hampshire sont allés jusqu'à interdire l'usage de sacs plastiques réutilisables.

Aussi les industriels profitent-ils de hausse des besoins en plastique pour vanter les avantages 'hygiéniques' du plastique à usage unique. En Europe, le lobby des transformateurs européens de plastique, EuPC, tente de convaincre la Commission « *de reporter d'au moins un an la mise en œuvre au niveau national de la directive SUP [sur les plastiques à usage unique] et de lever toutes les interdictions* », selon un article du Monde.



III. Les PHAs

1. Les PHAs: Présentation, histoire & différents types

Le PHA, polyhydroxyalcanoates sont des polyesters linéaires ayant en commun une même unité de répétition avec 4 carbones sur l'alcane et un groupe carbonyle (C=O), qui se déclinent sous différentes formes qui possèdent des chaînes latérales (alkyles) de longueurs différentes.

Ces biopolymères ont été découverts par Maurice Lemoigne en 1926 à l'Institut Pasteur chez la bactérie *Bacillus Megaterium*, sous forme de PHB, **polyhydroxybutyrate** (avec un groupe méthyle en chaîne latérale). Après avoir observé une acidification des bactéries, il a constaté la formation d'un matériau solide, il l'a attribué à la polymérisation de l'acide β -oxobutyrique.

On distingue plusieurs types de PHA, le PHB étant le plus répandu.

$$\left[\begin{array}{c} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O} \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{R} \end{array} \right]_n$$

R	Nom	Acronyme
CH ₃	Poly(3-hydroxybutyrate)	PHB
C ₂ H ₅	Poly(3-hydroxyvalérate)	PHV
C ₃ H ₇	Poly(3-hydroxyhexanoate)	PHHx
C ₅ H ₁₁	Poly(3-hydroxyoctanoate)	PHO
C ₈ H ₁₇	Poly(3-hydroxyundécénoate)	PHU

Figure 1 - Formule générale des PHA et structures chimiques de quelques homopolymères PHA.



Maurice Lemoigne

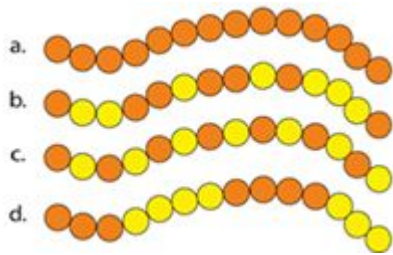
On peut classer les PHAs selon la longueur de leur chaîne alkyle, soit en 3 catégories :

- Les **PHA scl** (short chain length, à chaîne courte) : des monomères comportant jusqu'à 5 atomes de carbones (donc jusqu'à 2 sur l'alkyle)
- Les **PHA mcl** (medium chain length, à chaîne moyenne) : des monomères comportant de 6 à 14 carbones (donc jusqu'à 11 en alkyle)
- Les **PHA lcl** (long chain length, à chaîne longue) qui comportent plus de 14 carbones (plus de 11 en alkyle)

Il faut noter que la longueur de la chaîne latérale influe sur la cristallinité : plus l'alkyle est long, plus son encombrement stérique est grand, ce qui diminue la cristallinité (et souvent un gain en transparence du plastique. Inversement, les PHA scl sont les plus cristallins.)

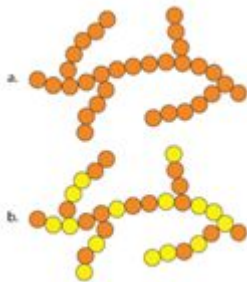
On peut classer les polymères selon leur arrangement dans l'espace. On distingue:

- Les polymères **linéaires**, qui sont constitués de grandes chaînes dont les monomères sont reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces 'chaînes' macromoléculaires sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère: ce sont des ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals qui confèrent au polymère sa nature rigide et solide. Lors d'une augmentation de température, l'agitation moléculaire va défaire les liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids, comme un liquide visqueux. La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la **température de transition vitreuse**.

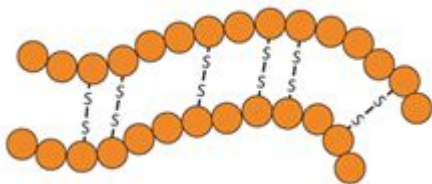


(a.: homopolymère,
 b. : copolymère statistique,
 c. : copolymère alterné,
 d. : copolymère séquencé)

- Les polymères **ramifiés** qui présentent un comportement plus visqueux lors de la transition vitreuse.



- Les polymères **réticulés** qui possèdent des liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation et forme un réseau.



- Les polymères **amorphes**

Lexique:

Alkyle: alcane auquel il manque un H

Alcane: hydrocarbure saturé

Groupe carbonyle: liaison C=O (à ne pas confondre avec groupe carboxyle qui comporte également un groupe hydroxyle O-H)

2. La synthèse bactérienne des PHAs

a. L'action des bactéries

Contrairement aux autres polymères tels le PET (polytéréphtalate d'éthylène) ou le PLA, la synthèse des PHAs se fait grâce à la fermentation d'un substrat, en l'absence de nutriments, nécessaires à leur croissance, (milieu appauvri en magnésium, sulfate, azote, phosphate et/ou oxygène). Les PHAs sont alors des réserves de carbone et d'énergie. Les PHAs sont observés sous la forme de granules intracytoplasmiques. Grâce à leur faible solubilité et leur haut poids moléculaire, ils n'exercent ainsi qu'une faible pression osmotique sur les parois de la cellule bactérienne.

Il faut savoir que le type de PHA obtenu dépend du substrat et de la souche bactérienne (plus de 300 souches productrices de PHA connues à ce jour).

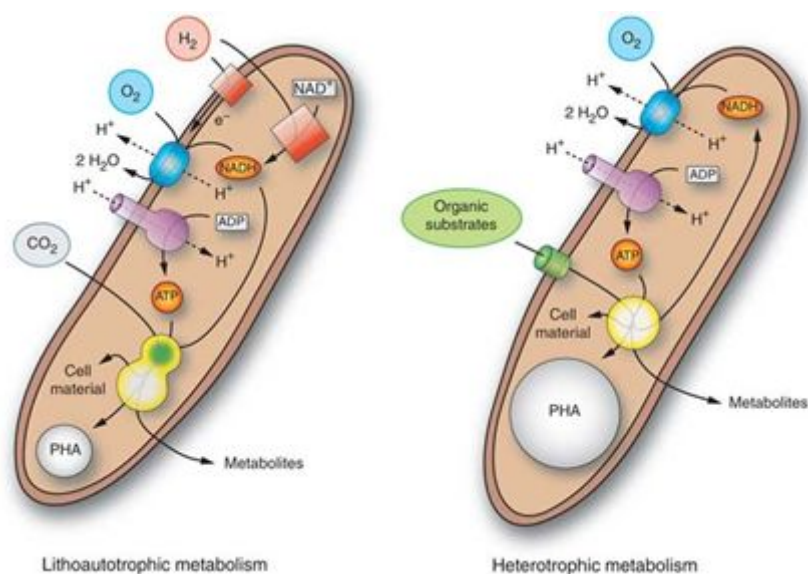


Schéma (source: Nature) de la bactérie *Ralstonia eutropha* utilisée au MSIRI

b. Étapes de la biosynthèse

La synthèse s'effectue grâce à des enzymes:

- PHAs_{cl} (*short chain length*-PHA): La biosynthèse des PHAs_{cl} comme le PHB fait intervenir trois enzymes à partir de l'acétyl-CoenzymeA (acétyl-CoA). L'acétyl-CoA est produit à la fois lors de l'oxydation des acides gras et des sucres.

La première réaction est catalysée par la Bêta-cétothiolase qui forme l'acétoacétyl-CoA. Dans un deuxième temps, la réductase, NADPH dépendante, réduit le carbonyle en alcool pour donner le (R)-3-hydroxyacyl-CoA. La PHB polymérase, la dernière enzyme, catalyse la condensation des résidus 3-hydroxyacyl-CoA pour aboutir à la synthèse du PHB. Cette enzyme est stéréospécifique et ne reconnaît que les (R)-3-hydroxyacyl-CoA.

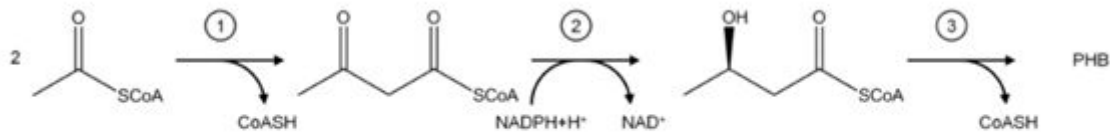


Figure 5: Biosynthèse du PHB en 3 étapes: 1) β -cétothiolase, 2) acétoacétyl-CoA réductase, 3) PHA synthase.

Lexique :

Groupe acyle : carbonyle lié à un groupe alkyle

Groupe acétyle : type d'acyle dont le groupe alkyle est un méthyle (H_3C)

Séréospécificité : Les stéréo-isomères sont des isomères dont les atomes ont la même configuration spatiale. Dans la chaîne principale, les PHAs possèdent un carbone asymétrique de configuration R (il existe aussi une configuration, ce sont donc des polymères isotactiques. Cette stéréospécificité qui leur donne aussi un caractère cristallin est due à la stéréospécificité des enzymes responsables de la biosynthèse des PHAs.

Isotactique : désigne un polymère ayant tous ses monomères dans la même configuration spatiale.

- PHAmcl (*medium chain length*-PHA)

Le métabolisme de synthèse des PHAmcl diffère totalement de celui des PHAscl. En effet, il ne constitue pas une voie métabolique, il utilise des voies métaboliques impliquant les acides gras.

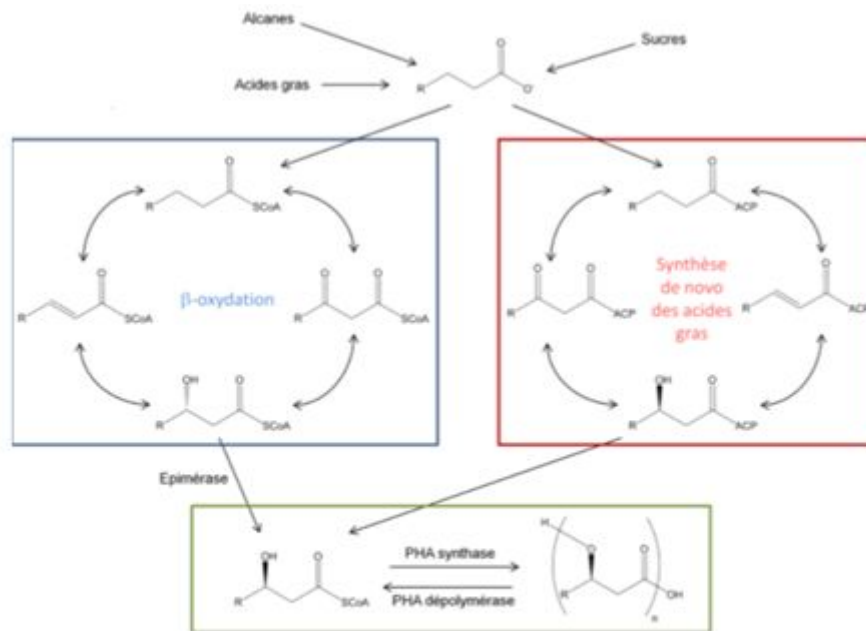


Figure 6: Détails des voies métaboliques de biosynthèse des PHAmcl. (CoA = coenzyme A, ACP = acyl carrier protein).

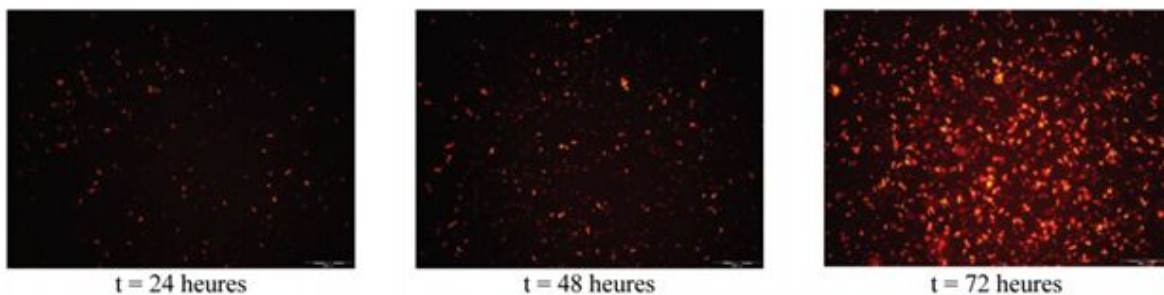
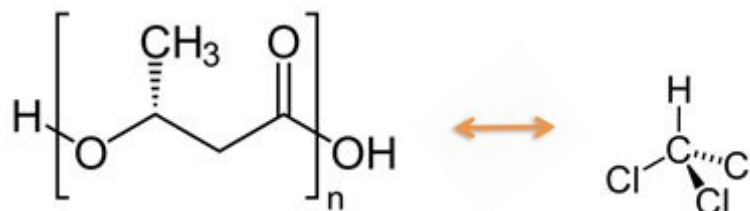


Figure 5 - Suivi de la phase de production de PHA au microscope à épifluorescence.

L'extraction :

Les PHAs sont extraits du cytoplasme par des **solvants organiques: chloroforme, dichlorométhane, ou hypochlorite de sodium**. Ils contiennent des lipides qui sont ensuite éliminé par précipitation dans **l'éthanol et le méthanol**.

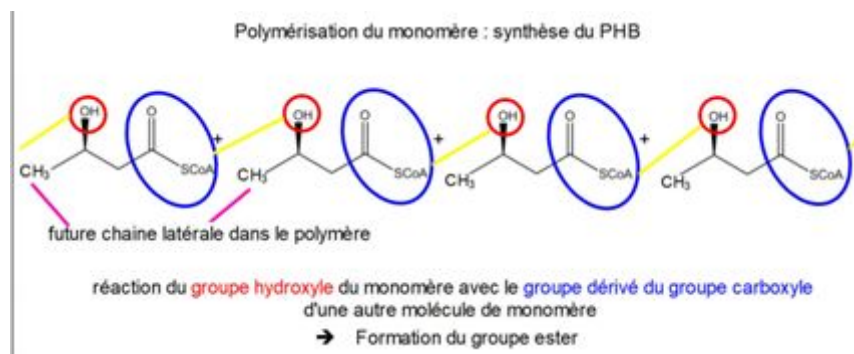
L'efficacité chloré lors de la solvation des PHA résulte de l'interaction polaire entre le chlore et l'atome de carbone du carbonyle du PHA.



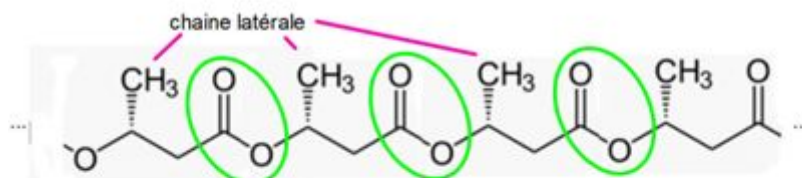
L'extraction peut également avoir lieu par traitement enzymatique : des enzymes lytiques (capable de provoquer mort d'une cellule) détruisent la paroi des cellules des bactéries et libèrent les biopolymères (granules de PHA).

3. Estérification du PHA

L'estérification: Puisque le PHA est un polyester, nous nous sommes intéressés aux **polyesters**, qui possèdent en commun la fonction **ester** obtenu par une estérification (est une réaction entre un alcool (groupe OH) et un acide carboxylique (R-COOH), qui sont transformés en un ester (R-COO-R) et de l'H₂O, la réaction n'étant pas totale, elle peut avoir lieu inversement=hydrolyse). Dans le cas des polyesters et donc des PHAs, c'est grâce à l'estérification qu'il existe un lien entre les monomères: puisqu'on obtient un groupe ester suite à la réaction entre le groupe hydroxyle du monomère avec le groupe dérivé du groupe carboxyle d'un autre monomère (ici SCoA). (Il y a une éjection d'une petite molécule du groupe dérivé du groupe carboxyle)



On obtient :



Groupe **ester** obtenu : comme la macromolécule ainsi formée possède une succession de groupes ester, c'est un polyester

Le groupe méthyle -CH₃ est la chaîne latérale

Pour chaque groupe ester formé, il y a éjection de SCoAH c'est pour cela que c'est appelé une polycondensation

4. La formulation des PHAs

a. Généralités

De manière générale, les PHAs présentent une pauvre résistance **aux acides et aux bases**, plus denses que l'eau (dégradation sédimentaire possible), moins collants que polymères conventionnel (intérêt industriel), température de fusion 160-170 C, 40-60% de cristallinité, Module d'Young 1-2 (peu rigide, élastique). Ils présentent également une bonne résistance à la dégradation hydrolytique (en condition neutre), aux UV et sont solubles dans les solvants chlorés, et non toxiques et biocompatibles.

De manière générale, Les PHAs sont solubles dans les **solvants chlorés** et plus la taille des chaînes latérales augmentent, plus la solubilité des PHAs augmentent dans d'autres solvants comme le tétrahydrofurane (THF), l'acétone.... Ils sont **insolubles dans l'eau** et sont relativement **résistants à la dégradation hydrolytique**. Le PHB peut être moulé, renforcé avec des charges minérales, filé et possède d'excellentes **propriétés barrière aux gaz**.

Les PHAs obtenus possèdent des propriétés très variées, selon de la composition monomérique, de leur morphologie (longueur de la chaîne alkyle par exemple) et de la source carbonée utilisée en substrat, ainsi que la souche bactérienne. Ce pléthore de propriétés fait du PHA un matériau versatile aux nombreuses applications.

Il faut préciser que la formulation des PHAs (la modulation de leurs propriétés) permet de résoudre certains défauts mécaniques (la température de dégradation par exemple). Il s'agit d'une optimisation, afin d'améliorer les caractéristiques thermiques, mécaniques, entre autres.

b. Extrusion et nano-charges/plastifiants

- La formulation des PHAs peut se faire par voie fondue avec **extrusion** (granulés de polymères qu'on va fondre puis modeler): par exemple, l'incorporation de PPC dans une matrice de PHA aboutit à une amélioration de la ductilité du PHBV. Cet extrusion nécessite parfois une étape de compatibilisation entre les composants, par exemple entre le PHA et le PLA (par réaction de greffage radicalaire).

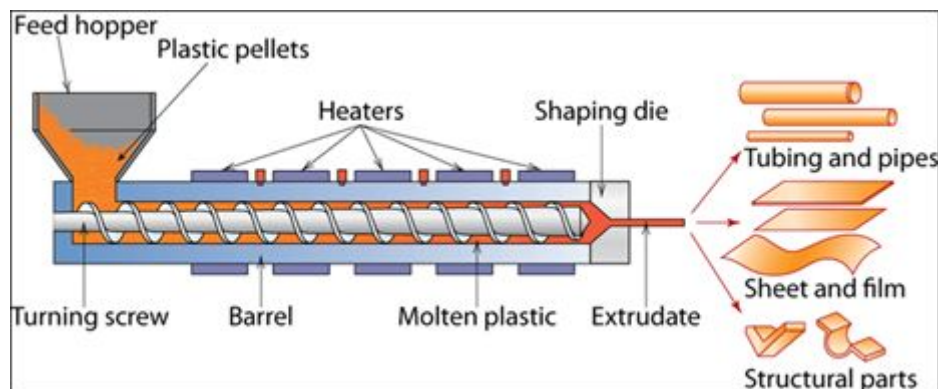
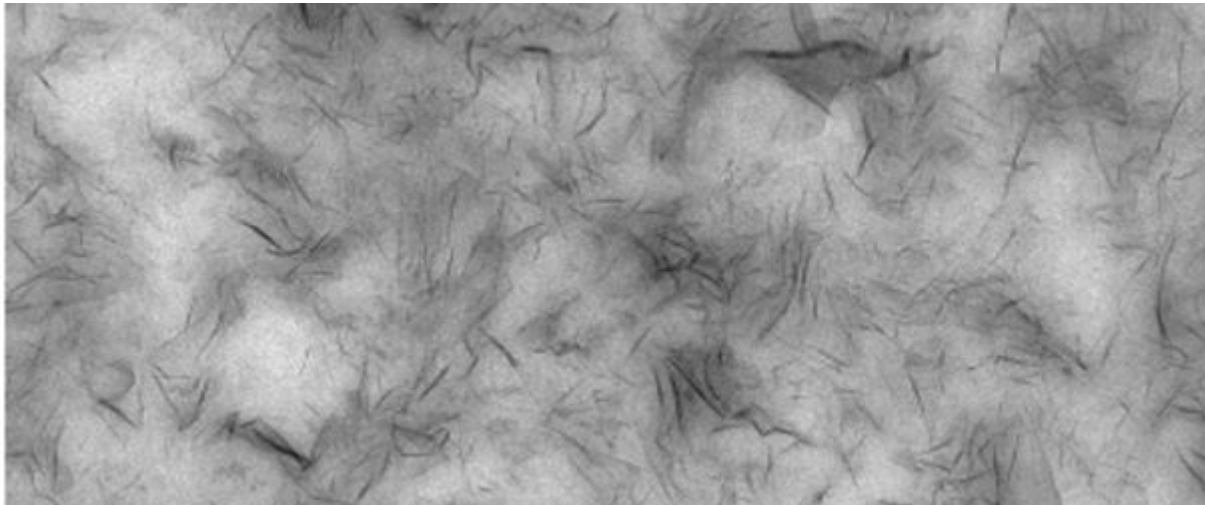


Schéma de l'extrusion (source : ResearchGate)

- Une autre technique consiste en **l'incorporation de plastifiants ou encore de nanocharges** (minérales pour le renfort mécanique, thermique, barrière au gaz) mais il faut noter que ces mélanges polymères-charges produisent des matériaux de mauvaise qualité en raison de la faible compatibilité entre composants.



Film nanocomposite (PHBV-argile) (source: article Actualité Chimique)

Tableau 2: Caractéristiques mécaniques des PHBAcl (Rai 2011).

Composition (%mol)	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)
3HB - 3HV - 3HHx			
100 - - -	3,5	40	4
97 - 3 - -	2,9	38	5
91 - 9 - -	1,9	37	8
86 - 14 - -	1,5	35	12
80 - 20 - -	1,2	32	50
75 - 25 - -	0,7	30	-
98,5 - - 2,5	0,63	43	6
90 - - 10	0,23	21	400
80 - - 20	0,15	20	850

Fig. 1

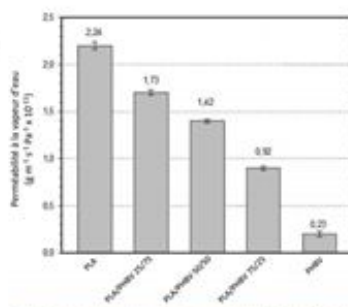


Figure 2 - Permabilité à la vapeur d'eau de mélanges PHBV/PLA (T = 23 °C) (50 % d'humidité).

Fig.2

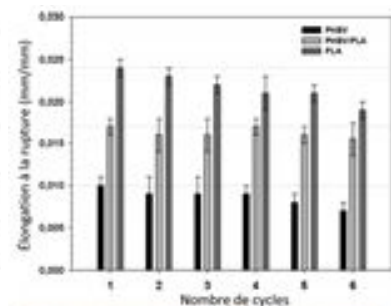


Figure 3 - Variation de l'élongation à la rupture du PHBV, du PLA et d'un mélange PHBV/PLA (50/50) en fonction du nombre de cycles d'entrainement.

Fig. 3

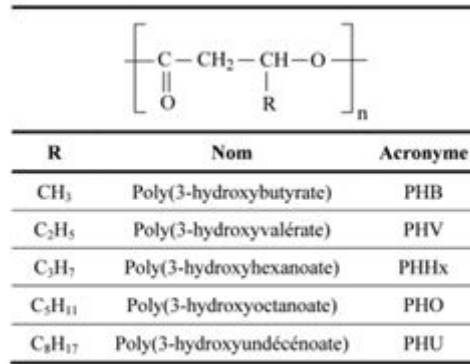


Figure 1 - Formule générale des PHA et structures chimiques de quelques homopolymères PHA.

Fig.4

Lexique:

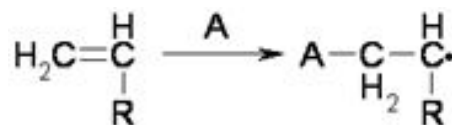
Greffage radicalaire: la polymérisation radicalaire consiste à faire apparaître un radical (atome avec un électron hors-doublet) qui initie la réaction en chaîne. Ci-dessous (A symbolise l'amorceur).

Un photo-amorceur excité se transforme en un radical libre très instable qui va interagir avec le monomère le plus proche. Celui-ci est une molécule porteuse d'une double liaison réactive. Le radical libre va capter un électron d'un des doublets électroniques de la double liaison pour former une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère, il s'agit de la première phase : l'amorçage. On dit que le monomère est actif. Cette réaction a consommé un électron du radical libre et un électron de la double liaison du monomère. L'autre électron de cette double liaison va chercher très rapidement lui aussi à se lier et va ouvrir la double liaison d'un autre monomère et ainsi de suite, c'est la propagation.



La dernière étape est la terminaison, elle consiste en la liaison du polymère formé jusqu'à présent, avec un monomère capable de désactiver le monomère actif en bout fin de chaîne du polymère. C'est la fin de la réaction en chaîne.

La polymérisation en chaîne a toujours ces mêmes étapes, ce qui différencie les types de polymérisation c'est la nature du centre actif qui active la polymérisation. Ci-dessus il s'agit d'un radical, mais cela pourrait être un carbocation, donc d'une polymérisation cationique ou d'un carbanion (polymérisation anionique).



Pour en savoir plus sur la polymérisation en chaîne (dont radicalaire).

<http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf>

<http://chimie.sup.pagesperso-orange.fr/polymeres/POLYMERISATION%20CHAINES.html#Toc122680212>

<https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/physique-vulgarisation-polymeres-synthes-tiques-709/page/5/>

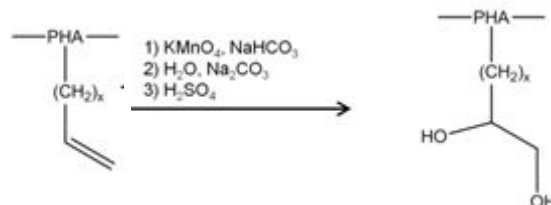
c. Propriétés selon les mélanges

Ces propriétés sont cependant très modulables, comme vous pouvez le constater sur ce tableau (fig. 1): différentes combinaisons de PHA, en diverses proportions, sont possibles et permettent de modifier les propriétés mécaniques selon l'usage. Par exemple, vous remarquerez que plus la proportion de HV (poly hydroxyvalérate) est grande, plus le PHA est élastique (baisse du module d'Young, hausse de l'élongation à la rupture) : cela en raison d'une **baisse de cristallinité causé par l'encombrement stérique** du PHV (qui a une chaîne latérale plus longue). La combinaison de PHB et de PHHx a 17% augmente l'élasticité (élongation à la rupture). La perméabilité du PHBV à la vapeur d'eau est améliorée après extrusion avec le PLA (fig. 2).

d. La fonctionnalisation

Fonctionnaliser les PHAs peut s'avérer nécessaire pour concevoir des matériaux sur mesure. Par exemple, des méthodes ont été développées afin d'introduire des fonctions réactives polaires qui modifient la nature hydrophobe des PHAs (l'eau étant un solvant polaire, la solubilité dans celle-ci est améliorée). Des molécules bioactives peuvent être greffées sitôt que l'on introduit la fonction acide carboxylique. Il est possible d'effectuer cette fonctionnalisation en variant le substrat mais cette méthode demeure coûteuse et fastidieuse (les bactéries ne synthétisent pas aisément à partir de substrats complexes). Il est plus judicieux de modifier chimiquement des PHA après synthèse bactérienne.

Par exemple, l'introduction de 2 fonctions alcools (diols vicinaux) sur les insaturations d'un PHOU permet de rendre le PHA soluble dans le méthanol (et plus généralement les solvants protiques polaires) et insoluble dans le chloroforme, le THF et l'acétone. Schéma ci-dessous.



5. La biodégradation des PHAs

Les groupes esters, qui constituent le lien entre monomères et permet la formation du polymère, sont hydrolysés afin de dégrader le PHA. Cette dégradation a lieu de 2 manières :

a. Une dégradation intracellulaire

Pour satisfaire les besoins cellulaires de la bactérie, l'enzyme intracellulaire PHA-dépolymérase est produite (cf. schéma de l'inclusion intracytoplasmique). Cette enzyme, située à la surface des granules de PHA, permet la dégradation du PHA. Dans le cas du PHB, le PHB-depolymerase dépolymérise le PHB en présence d'enzymes hydrolases. On obtient l'acide (R)-b-hydroxybutyrique. L'enzyme déshydrogénase permet la formation de l'acide acétoacétique, qui est ensuite transformé en acétoacétyl-CoA, molécule qui est dégradée en acétyl-CoA par la β -cétotliolase (qui est également active lors de la synthèse du PHB) En présence d'oxygène, l'acétyl-CoA qui résulte de la dégradation des PHAs peut entrer dans le cycle de l'acide citrique et être oxydé en CO₂.

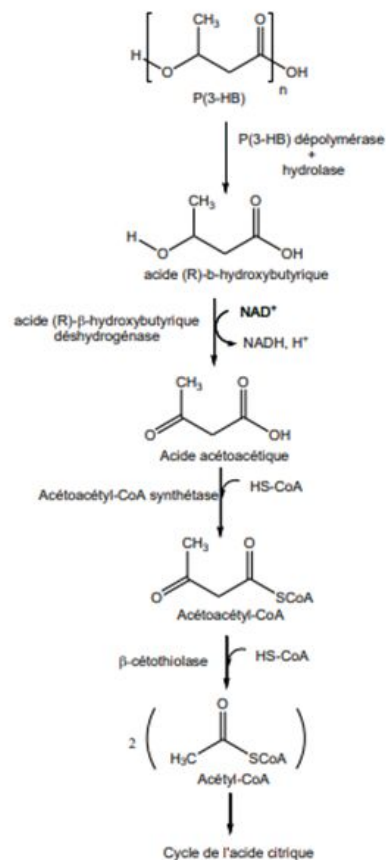


Figure 8: Dégradation intracellulaire du PHB (Hocking 1998).

b. Une dégradation extracellulaire

Dans le milieu naturel, certains microorganismes (bactéries, champignons) sécrètent les enzymes extracellulaires PHA-dépolymérase et hydrolases qui dégradent les PHAs en les hydrolysant pour les assimiler, avec production de CO₂, H₂O ou CH₄. De nombreux facteurs affectent leur biodégradabilité : le type de milieu (sol, eau douce ou marine) la température, le pH, le taux d'humidité, la quantité de nutriments et des facteurs spécifiques aux PHAs comme sa composition et son taux de cristallinité, la présence d'additifs.

Par exemple, la vitesse de dégradation diminue lorsque la cristallinité du polymère augmente. Effectivement, la vitesse de dégradation de différents PHAs ont été étudiée et se classent ainsi : P3HB4HB > PHBHV (20%3HV) > PHBHV (3%3HV) > PHB. On remarquera que plus la proportion de PHV (polyhydroxyvalérate) est grande, plus la dégradation est rapide : il faut se rappeler que les PHV sont moins cristallins (en raison d'une chaîne latérale éthyle, donc plus longue) et facilitent la dégradation. Le taux de biodégradation du PHA a été estimé en milieu marin à 0.04–0.09 mg·jour⁻¹·cm⁻² (p = 0.05) et qu'une bouteille en PHA prendrait 1.5-3.5 années pour se dégrader.

Il existe deux types PHA dépolymérase extracellulaires : les PHAscl dépolymérase et les PHAmcl dépolymérase. Plus de 80 PHA dépolymérase sont connues à ce jour (principalement des PHAscl dépolymérase). Les principaux microorganismes capables de dégrader le PHAmcl appartiennent aux genres *Pseudomonas* ou *Stenotrophomonas*.

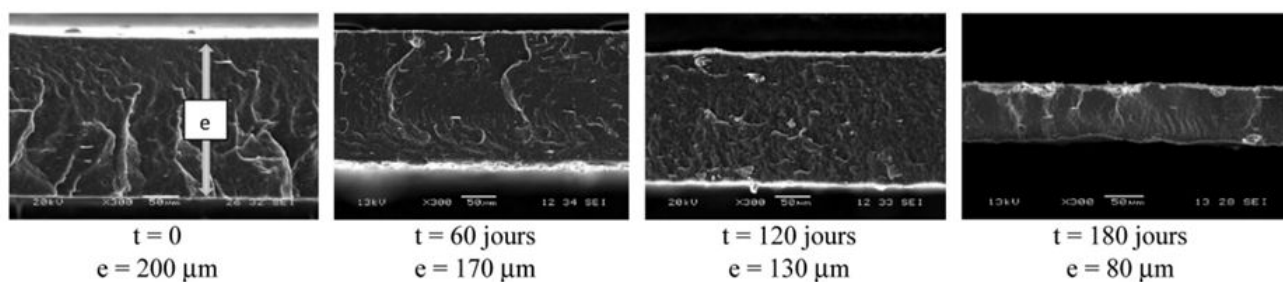
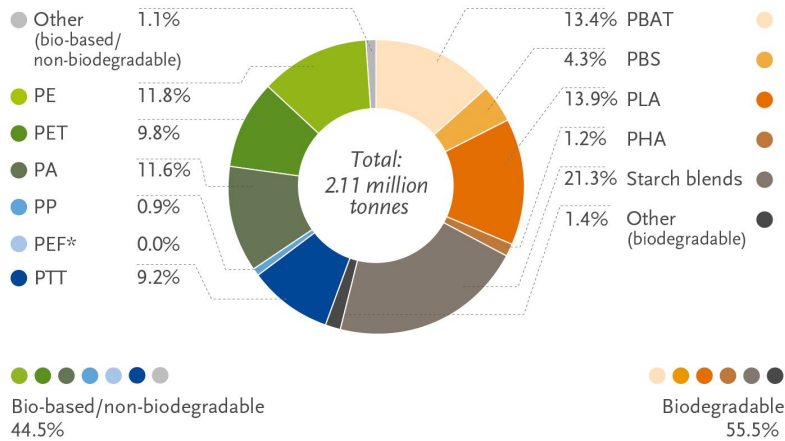


Figure 9 - Clichés de microscopie électronique à balayage d'un film PHBV vieilli en eau de mer naturelle (10,9 < T < 19,8 °C).

6. Les PHAs: quelles perspectives ?

Malgré l'essor de l'industrie des bioplastiques, ceux-ci ne représentent qu'environ 1% du plastique total fabriqué. De plus, les PHAs ne représentent qu'une petite partie (1.2 %) du total du bioplastique (biodégradable et/ou biosourcé) pouvant être fabriqué:

Global production capacities of bioplastics 2019 (by material type)



*PEF is currently in development and predicted to be available in commercial scale in 2023.

Source: European Bioplastics, nova-Institute (2019)

More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

Cependant, la nature modulable des PHAs leur confère tout un pléthore d'applications et présente un avantage par rapport aux autres bioplastiques tel le PLA: par exemple, le PLA et le PBS ne sont pas propres à un usage impliquant des hautes températures, et résistent mal au passage au micro-ondes ou ne sont pas utilisables pour des contenants de boissons chaudes par exemple: 'PLA and PBS tend not to perform well at high temperature and looked in detail at the various commercially available PHAs (P4HB, P(3HB-co-4HB), PHBV, PH3B, PBHH, etc.).', d'après PlasticsToday.

Voici un tableau résumant quelques applications du PHA:

	PACKAGING FILM			P4HB PBHH	<ul style="list-style-type: none"> Flexible Good moisture and oxygen barriers Ductile
	PLASTIC BAGS			P(3HB-co-4HB) PBHH	<ul style="list-style-type: none"> Flexible Tough Ductile
	FOOD CONTAINERS			PHBV	<ul style="list-style-type: none"> Stiff High operating temperature Tough
	DISPOSABLE CUTLERY			PH3B PHBV	<ul style="list-style-type: none"> Strong Stiff High softening temperature
	MEDICAL SUTURES			P(3HB-co-4HB)	<ul style="list-style-type: none"> Biocompatible Resorbable Strong

IV. Quand l'industrie mauricienne se tourne vers les bioplastiques



Compte-rendu et Interview de Gunshiam Umrit

M. Gunshiam Umrit

Nous nous sommes rendus au siège du Mauritius Sugarcane Industry Research Institute (MSIRI) et nous avons été reçus par le responsable du département de recherche sur le bioplastique, Monsieur Gunshiam Umrit. Ce projet est subventionné par le *Mauritius Research and Innovation Council* et une compagnie sucrière privée, Omnicane Ltd. Monsieur Umrit est à la tête d'un laboratoire qui comprend des agro-chimistes et microbiologistes: en tout 7 personnes y travaillent. Il a accepté de nous partager son expérience dans la mise au point de ce protocole de synthèse, en nous présentant les tenants et les aboutissants.

Le projet de développer du bioplastique à partir de la canne à sucre, a débuté dans les années 2012-13 et a malheureusement connu un ralentissement important, faute de financement. La baisse du prix du sucre (de 36 à 37% programmé en 2017), due à l'abolition du tarif préférentiel de l'UE sur le sucre mauricien, de même que l'interdiction de la production de plastique non dégradable ont favorisé son développement par la suite.

L'abolition du tarif préférentiel européen a conduit à une baisse du prix de la canne à sucre mauricienne et a une crise du secteur.« L'industrie cannière fait face à une situation précaire, si on tient compte de la chute drastique du prix du sucre », estime le ministre de l'Agro-industrie Mahen Seeruttun en mai 2019. Pour preuve, en quinze ans, le nombre de petits planteurs de canne est passé de 32 000 à moins de 12 000.

Cela a engendré une volonté de diversification de l'industrie cannière, notamment à travers la réutilisation de la mélasse (production d'éthanol grâce à la fermentation) et de la bagasse (production d'énergie, principalement électrique) par exemple. Un coproduit de la canne ayant une valeur ajoutée plus élevée que le sucre a été recherché. Tenant compte des émissions de GES qu'engendre la production de plastique traditionnelle (à base de pétrole), l'Institut a cherché à développer un plastique biodégradable.

La Mauritius Sugarcane Industry Research Institute (MSIRI), à Réduit.



V. Obtenir des polymères biodégradables (PHA) au laboratoire

Dans le processus de fabrication ce sont les monomères qui sont utilisés; ils nourrissent certaines bactéries, qui convertissent le carbone en bioplastique. Il est possible de simplifier ce processus par le protocole suivant:

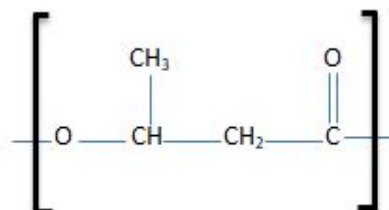
Protocole :

- 1/ il faut hacher la paille, et la passer dans un tamis d'un millimètre.
- 2/ la traiter avec de l'acide dilué (phosphorique ou sulfurique) pour la rendre plus souple, à une température de 121°C pendant une heure.
- 3/ récupérer la Lignocellulose par filtration
- 4/ enlever la lignine de ce filtrat à l'aide de solutions alcalines, dans un autoclave à 100°C pendant 1 heure.
- 5/ hydrolyser les résidus avec des enzymes afin de convertir les polymères (Lignocellulose) en monomères.
- 6/ incuber le mélange pendant 24 h, à une température de 50°C
L'hydrolysate enzymatique qui en résulte, est un aliment, il sert de source de carbone pour la synthèse de PHA par les bactéries *Ralstonia eutropha*.
- 7/ Après avoir grandi pendant 2 jours puis été cultivées dans un milieu riche pour la croissance bactérienne (par exemple 10 mL de *Terrific Broth* à 30°C) et agitées pendant 72 heures, les cultures de bactéries sont introduites dans des fioles de 15mL contenant l'hydrolysate enzymatique. La fermentation a donc lieu.
- 8/ récolter les cellules par centrifugation
- 9/ traiter les bactéries avec du détergent (Laurylsulfate de sodium, Hypochlorite de sodium)
- 10/ extraire le bioplastique (appelé polyhydroxyalcanoates) avec du chloroforme, filtrer la biomasse bactérienne, et précipiter avec du méthanol.

Le bioplastique qui a été synthétisé, le **polyhydroxyalcanoate**, a pour propriétés d'être biodégradable et biocompatible. Il est majoritairement présent sous la forme de poly(3-hydroxybutyrate), le terme polyhydroxyalcanoate peut se décomposer de la manière suivante:

- poly : plusieurs molécules, sont attachées entre elles
- alcan : chaîne carbonée
- oate : la réaction qui permet la polymérisation est une estérification (fabrication d'un ester) par formation du groupe -O-C=O, qui constitue le lien entre les monomères.

La formule du poly(3-hydroxybutyrate) est la suivante:



En raison de la structure moléculaire de ce plastique, il ne sera pas destiné à l'usage conventionnel, mais pourra être utilisé pour les instruments de chirurgie, notamment pour les fils résorbables, et pour la fabrication de médicaments, en raison de sa bonne biocompatibilité. Néanmoins, des entreprises telle Coca-Cola utilisent le plastique à base de bagasse (Brésil), le processus de fabrication qui y est développé est moins long et moins coûteux qu'à Maurice.

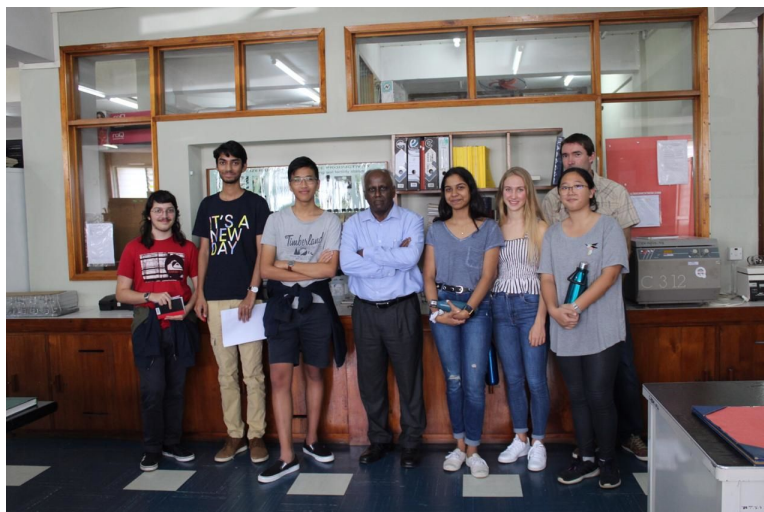
L'industrie cannière produit 50 000 tonnes de pailles par an, sur 50 000 hectares de terres cannières. Parmi ces 50 000 t, une partie est réservée au maintien de la fertilité des sols. Du fait d'un marché national restreint, le savoir-faire et la technologie devront être exportés, et l'équipe de l'Institut aura probablement à travailler en collaboration avec d'autres pays producteurs de paille. La production sur base pilote qui est nécessaire avant la commercialisation est en cours. Ainsi un partenariat a été développé avec l'Australie, plus précisément avec la *Queensland University of Technology*, qui fournit les infrastructures de production, en respectant un accord de confidentialité qui a été conclu en 2016.

Notes

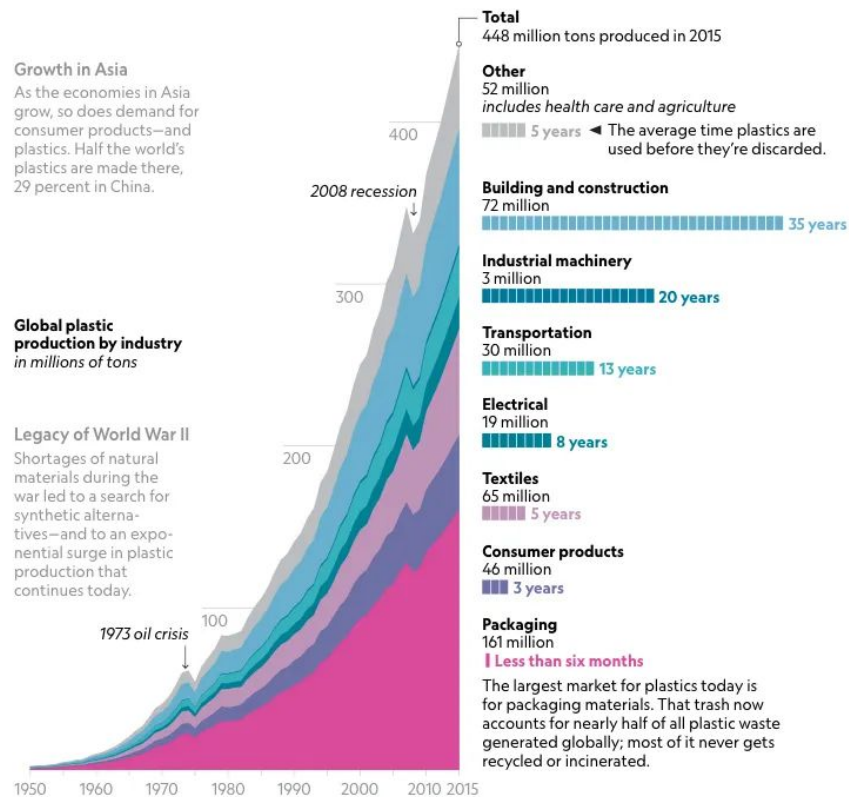
La **lignocellulose est composée de lignine, d'hémicellulose et de cellulose. Elle est présente dans la paroi des cellules des végétaux, de la paille (comme la canne à sucre). Ses molécules s'organisent en polymères. Le glucose qu'elle renferme peut être converti en de nombreux produits par fermentation, tels des biocarburants ou des bioplastiques.*

***La **lignine** est un des principaux composants de la canne à sucre. Dans certaines cellules végétales, elle confère une rigidité importante, en se déposant dans la paroi des cellules. Cette rigidité est un défaut pour la conception du bioplastique, empêchant l'extraction de la cellulose, d'où l'importance de l'extraire lors du processus de développement.*

Notre équipe au laboratoire du MSIRI



Conclusion: Les bioplastiques, une réelle solution?



Quantités de plastique produites et leurs usages (National Geographic)

Le monde moderne est hautement plasticovore. Les sociétés humaines ont produit plus de **9 milliards de tonnes de plastique** depuis les années 1950. Et **165 millions** de ceux-ci ont déjà été déversés dans les océans : chaque année, environ **9 million** de tonnes finissent en milieu marin. La majorité du plastique produit annuellement est utilisée comme emballages (plus d'un tiers du total de plastique produit en 2015). Seul **9%** du plastique produit dans le monde est recyclé et les impacts tangibles de la pollution au plastique sur les écosystèmes, le climat et la qualité de la vie accusent une cruelle réalité. Ainsi, le bioplastique s'inscrit ainsi dans un contexte d'une **crise de pollution au plastique** et semble prometteur. En effet, il est prévu que le marché du bioplastique augmente de \$17 milliards pour atteindre près \$44 milliards en 2022, mais le plastique biodégradable ne constitue aujourd'hui **que 5%** (principalement du PHA ou du PLA) des productions de plastique mondiales.

Si les émissions GES relativement faibles lors de la production des bioplastiques et la biodégradabilité de ceux-ci demeurent des atouts indéniables, il reste que des **traitements**

industriels à haute température sont souvent nécessaires à la dégradation de certains bioplastiques, et le manque d'infrastructures adéquates peut rendre impossible ce traitement dans certaines régions du monde où le bioplastique est relégué aux décharges. Le **coût de production du bioplastique** peut également être prohibitif. Le PLA (acide polylactique) peut se révéler **20 à 50 fois plus cher** que le plastique normal en raison du procédé de fabrication complexe : nous avons rencontré cette même problématique au MSIRI où le PHA produit ne peut qu'être destiné aux applications médicales, à hautes valeurs ajoutées.

Cependant, le progrès scientifique permet d'entrevoir des possibilités d'expansion du marché et des applications du bioplastique. Au Michigan State University, les scientifiques étudient une méthode de **production à coûts réduits** qui se fonde sur la sécrétion de glucose par des cyanobactéries, glucose dont se servent des bactéries pour synthétiser les polymères. Qui plus est, des chercheurs de l'université de Stanford et la startup Mango Materials explorent la possibilité de synthétiser le PHA (polyhydroxyalcanoate) **à partir de méthane issu des décharges** et d'usines de traitement d'eau.

Ainsi, si le plastique d'origine fossile semble toujours bien ancré dans nos habitudes de consommation et dans la production industrielle, les alternatives ouvertes par le bioplastique sont **fort prometteuses**, étant donné les prévisions commerciales actuelles et la sensibilisation autour de crise des polluants plastiques océaniques (ex. The Ocean CleanUp). Il reste à noter qu'au niveau local, les travaux sur le bioplastique peuvent inaugurer **la naissance d'un nouveau secteur**, hautement technique et fondé sur le partage de savoirs, en favorisant le développement économique mauricien.

Que de potentiel, donc, pour ce secteur d'avenir !



'We depend on plastic. Now we're drowning in it', National Geographic

Voir l'article que nous avons rédigé pour le blog du lycée:

<https://llb-secondaire.blog/2020/06/24/36eme-olympiades-de-chimie-le-bioplastique-ou-l-art-de-se-reinventer/>

Bibliographie

<https://defimedia.info/secteur-en-crise-mahen-seeruttun-lindustrie-canniere-fait-face-une-situation-precaire>

<https://www.idp-innovation.com/les-bioplastiques-la-solution-a-tous-les-maux/>

<https://www.encyclo-ecolo.com/Bioplastique>

<http://le-bioplastique.e-monsite.com/pages/ii-la-degradation-du-bioplastique.html>

<http://le-bioplastique.e-monsite.com/pages/iv-conclusion.html>

http://www.cndp.fr/portails-disciplinaires/fileadmin/user_upload/Physique-chimie/Ressources_RNSTL/Polymeres.pdf

<http://pedagogie.ac-limoges.fr/physique-chimie/IMG/pdf/biopolymeres-2.pdf>

<https://www.lactualitechimique.org/La-chimie-des-substances-renouvelables>

<http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf>

<http://www.lactualitechimique.org/La-biotechnologie-au-service-de-la-chimie-pour-obtenir-des-polymeres-bacteriens-biodegradables>

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00804382/document>

<https://www.nationalgeographic.com/environment/habitats/plastic-pollution/>

<https://phys.org/news/2017-12-truth-bioplastics.html>

<https://www.sciencedaily.com/releases/2019/11/191121121806.htm>

<https://www.rtl.fr/actu/conso/coronavirus-la-crise-sanitaire-fait-exploser-la-consommation-de-plastique-jetable-7800503866>
https://www.lemonde.fr/planete/article/2020/04/12/a-la-faveur-de-la-crise-sanitaire-le-plastique-a-usage-unique-fait-son-retour-en-force_6036357_3244.html
<https://www.bbc.com/future/article/20191030-why-biodegradables-wont-solve-the-plastic-crisis>
<https://globalnews.ca/news/6949868/ottawa-coronavirus-plastics-ban/>
<https://phys.org/news/2020-05-covid-future-plastic.html>
<https://www.scientificamerican.com/article/bioplastics-could-solve-a-major-pollution-problem/>
<https://www.nytimes.com/2020/04/24/us/california-plastic-bag-ban-coronavirus.html>
<https://www.plasticstoday.com/packaging/pha-bioplastics-tunable-solution-convenience-food-packaging/157388153458558>