

Le recyclage enzymatique du PET

Résumé Malgré une production industrielle récente, les plastiques ont envahi notre quotidien, entraînant une prise de conscience collective sur la nécessité de considérer leur fin de vie comme un enjeu environnemental et sociétal. Cet article s'intéresse plus particulièrement au polyéthylène téréphtalate (PET) pour évoquer ses méthodologies de recyclage. Une attention particulière est portée sur la technologie de recyclage enzymatique révolutionnaire co-développée par Carbios et le Toulouse Biotechnology Institute, car elle permet son recyclage *ad infinitum*, contrairement au procédé thermomécanique usuel.

Mots-clés **Plastique, PET, recyclage, ingénierie enzymatique, procédé.**

Abstract **Enzymatic recycling of PET**

While only recently emerged, plastics ingrained in our daily lives, rising a collective awareness of the need to consider their end of life as an environmental and societal issue. This article specially focuses on polyethylene terephthalate (PET) and its recycling methodologies. A particular attention is paid to the revolutionary enzymatic recycling technology implemented by Carbios and the Toulouse Biotechnology Institute, as it allows PET recycling *ad infinitum*, unlike the usual thermomechanical process.

Keywords **Plastics, PET, recycling, enzymatic engineering, process.**

Les plastiques : classification, usage et production

Le terme plastique désigne un polymère synthétique, à l'instar des polymères naturels (cellulose, protéine, ADN), qui peut être moulé ou soufflé pour former un objet ou un film. Le premier plastique synthétique, la Bakélite, fut introduit en 1907 et aujourd'hui, il existe une diversité de polymères plastiques [1]. La liaison chimique entre monomères constitutifs, la masse moléculaire et le degré de polymérisation, ainsi que le procédé de fabrication vont régir différentes caractéristiques mécaniques et chimiques de ces polymères telles que par exemple leur organisation en microstructures (polymères cristallin, semi-cristallin ou amorphe), leur résistance, leur comportement à la chaleur ou encore leur transparence, et ainsi leurs applications et les solutions envisageables pour traiter leur fin de vie.

En 2017, 438 millions de tonnes (Mt) de plastiques étaient produites, réparties en 348 Mt de résines, 62 Mt de fibres et 27 Mt d'additifs [2]. En 2019, 40 % de la demande européenne en résines était destinée à la fabrication d'emballages, et les PP (polypropylène), PE (polyéthylène), PVC (chlorure de polyvinyle), PS (polystyrène) et PET (polyéthylène téréphtalate) représentaient 80 % de cette demande, toutes applications confondues [3].

Les plastiques et leur devenir

En 2017, 328 Mt de plastiques finissaient en déchets [2]. Or moins de 1 % sont biodégradables [4] et les plastiques dits inertes, tels que PP et PE, sont dégradés à l'échelle de centaines d'années. En Europe, 47 % des déchets plastiques de type résine ont pu être collectés et seulement 32,5 % recyclés en 2018, contre 42,6 % incinérés et 24,9 % mis en décharge [3]. Ce sont donc encore des millions de tonnes de plastiques qui s'accumulent dans notre environnement. L'impact du plastique sur la santé et les écosystèmes est un problème sanitaire largement débattu, en termes de maintien de la biodiversité à l'échelle mondiale, mais est également une menace pour les activités économiques qui en dépendent [5].

Dans le contexte actuel d'environnement durable et au regard des pollutions que ces matières engendrent, deux aspects sont particulièrement considérés lorsqu'un plastique est évoqué : l'origine des monomères, biosourcés ou issus du carbone fossile, et la gestion de sa fin de vie [6].

Focus sur le PET

Le PET apparaît au sortir de la Seconde Guerre mondiale pour la fabrication de fibres visant à remplacer le coton [7]. C'est un polyester thermoplastique semi-aromatique et semi-cristallin constitué de deux monomères régulièrement alternés – AT (acide téréphtalique) et EG (éthylène glycol). S'il existe du PET partiellement biosourcé, sa production (200 kt en 2019 [4]) est anecdotique par rapport au PET conventionnel produit par polycondensation de monomères issus de la pétrochimie (82 Mt/an) [8]. Il est utilisé principalement dans les domaines du textile (54 %, le polyester représentant 80 % des fibres synthétiques avec une production de 44 Mt/an) et de l'emballage [8].

Les solutions de recyclage du PET : un enjeu collectif et des solutions diverses

La décomposition du PET en milieu marin est estimée à plus de cent ans [9] ; il est donc particulièrement important de gérer au mieux sa fin de vie. Bien que les emballages en PET soient collectés à hauteur de 70 % en Europe, à peine 10 % des bouteilles sont réellement recyclées en nouvelles bouteilles [10]. En effet, le procédé de recyclage thermomécanique utilisé actuellement ne permet de recycler qu'une faible fraction de PET, car il souffre des problèmes de pollution des déchets intrants, ce qui implique des étapes de tri drastiques en amont [11].

Par ailleurs, l'étape de fusion du PET mise en œuvre dans ce procédé thermomécanique engendre une dégradation des propriétés du plastique, et ce PET recyclé doit donc être mélangé à du PET vierge pour obtenir un PET de qualité suffisante pour l'application primaire [12]. Ce PET recyclé est donc

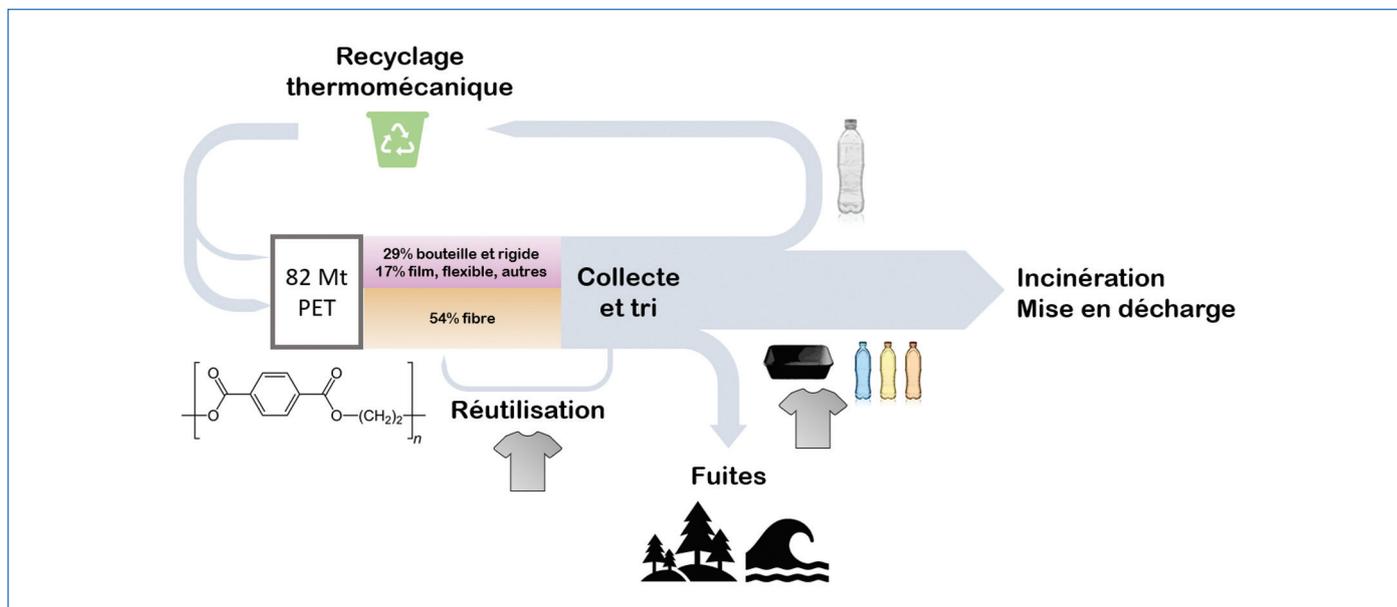


Figure 1 - Flux de matière PET : encore trop peu de déchets PET valorisés en boucle fermée.

principalement destiné à des applications secondaires, telles que le textile, lui-même très mal voire non recyclé (80 % des fibres sont incinérées ou mises en décharge). Finalement, certains produits en PET ne peuvent pas être recyclés par cette technique (fibres, PET coloré, opaque ou multicouche). C'est donc en réalité un recyclage en boucle ouverte, qui ne résout pas sa fin de vie ultime.

Alors qu'en 2014, le recyclage par voie chimique du PET avait été estimé économiquement viable pour un débit minimum de 150 kt par an, et ainsi plutôt envisagé pour du « up-cycling » en produits de haute valeur ajoutée [13-14], deux projets industriels de recyclage de PET par voie chimique ont récemment été annoncés par les sociétés Loop Industries et Eastman.

Enfin, des procédés de transformation du déchet plastique, en carburant (pyrolyse ou gazéification) ou en énergie (incinération), permettent de le valoriser sans pour autant permettre son recyclage à proprement parler.

La figure 1 présente une vision globale des flux de matières PET.

Complémentaire à toutes ces technologies, le recyclage enzymatique présente de nombreux avantages, la spécificité de l'enzyme permettant :

- de s'affranchir d'un tri drastique en amont ;
- de traiter toutes sortes de déchets PET (résines claires, colorées, opaques, complexes, matières textiles, fibres...);
- une conduite en conditions douces de température et pression, en milieu aqueux ;
- un retour aux monomères, synonyme donc de recyclage à l'infini pour limiter le recours au carbone fossile.

En 2012, la société française Carbios, pionnière dans le monde de la bioplasturgie, vient proposer aux chercheurs du Toulouse Biotechnology Institute (TBI) de relever ensemble ce défi en montant le projet Thanaplast™, financé par BPI France entre 2012 et 2017, et suivi par le projet Circular Economy PET financé par l'Ademe entre 2018 et 2021.

Le recyclage enzymatique avec Carbios et TBI

La première enzyme permettant de dépolymériser du PET fut identifiée en 2005 [15]. Depuis, de nombreuses enzymes ont

été décrites comme présentant des capacités d'hydrolyse du PET, avec des performances malgré tout limitées ne permettant pas de laisser entrevoir un procédé industriel [16], et ce malgré un effort permanent pour développer des méthodologies expérimentales ou informatiques permettant de découvrir de nouvelles PETases [17-18] ou de les optimiser [19]. Ces enzymes appartiennent à la classe des α/β hydrolases : lipases, estérases et cutinases (EC 3.1), mais leur mode d'action est encore peu compris et la nature du substrat joue un rôle clé (taille, forme, épaisseur et cristallinité).

En avril 2020, TBI et Carbios font la couverture de la revue *Nature* pour leur travaux [20]. En alliant les sciences de la vie et les sciences des matériaux, les auteurs développent un procédé de recyclage enzymatique du PET reconnu comme la technologie enzymatique de plus haut TRL (« technology readiness level » 5) [21]. Ils proposent une solution de premier plan pour aller vers une économie circulaire du PET : l'enzyme permet de dépolymériser 90 % d'une suspension à 200 g/L de déchets de PET colorés en AT et EG en moins de 10 h avec une productivité jamais égalée (16,7 g d'AT.L⁻¹.h⁻¹). Les monomères EG et AT peuvent ensuite être purifiés puis utilisés pour produire du PET et fabriquer de nouvelles bouteilles de qualité alimentaire [22], dont les propriétés sont identiques à celles produites par polymérisation de monomères issus de la pétrochimie, démontrant ainsi la circularité du procédé (figure 2).

Mais comment y sont-ils arrivés ? Ils ont su répondre à des phénomènes antinomiques...

Le PET est caractérisé par une température de transition vitreuse (T_g) avoisinant 75 °C, proche de celle où les zones amorphes deviennent mobiles et donc accessibles. Les PETases dépolymérisent principalement les PET de faible cristallinité par action sur ces zones amorphes [23]. Malgré tout, l'incubation prolongée du PET à une température voisine de la T_g va induire un réarrangement des fractions amorphes vers une architecture plus ordonnée, cristalline, limitant alors la dépolymérisation enzymatique. Ce phénomène de recristallisation peut donc être considéré comme une réaction compétitive à la cinétique d'hydrolyse enzymatique.

Grâce à cette connaissance de la matière, Carbios a pu établir le cahier des charges pour son procédé [24] : substrat de faible

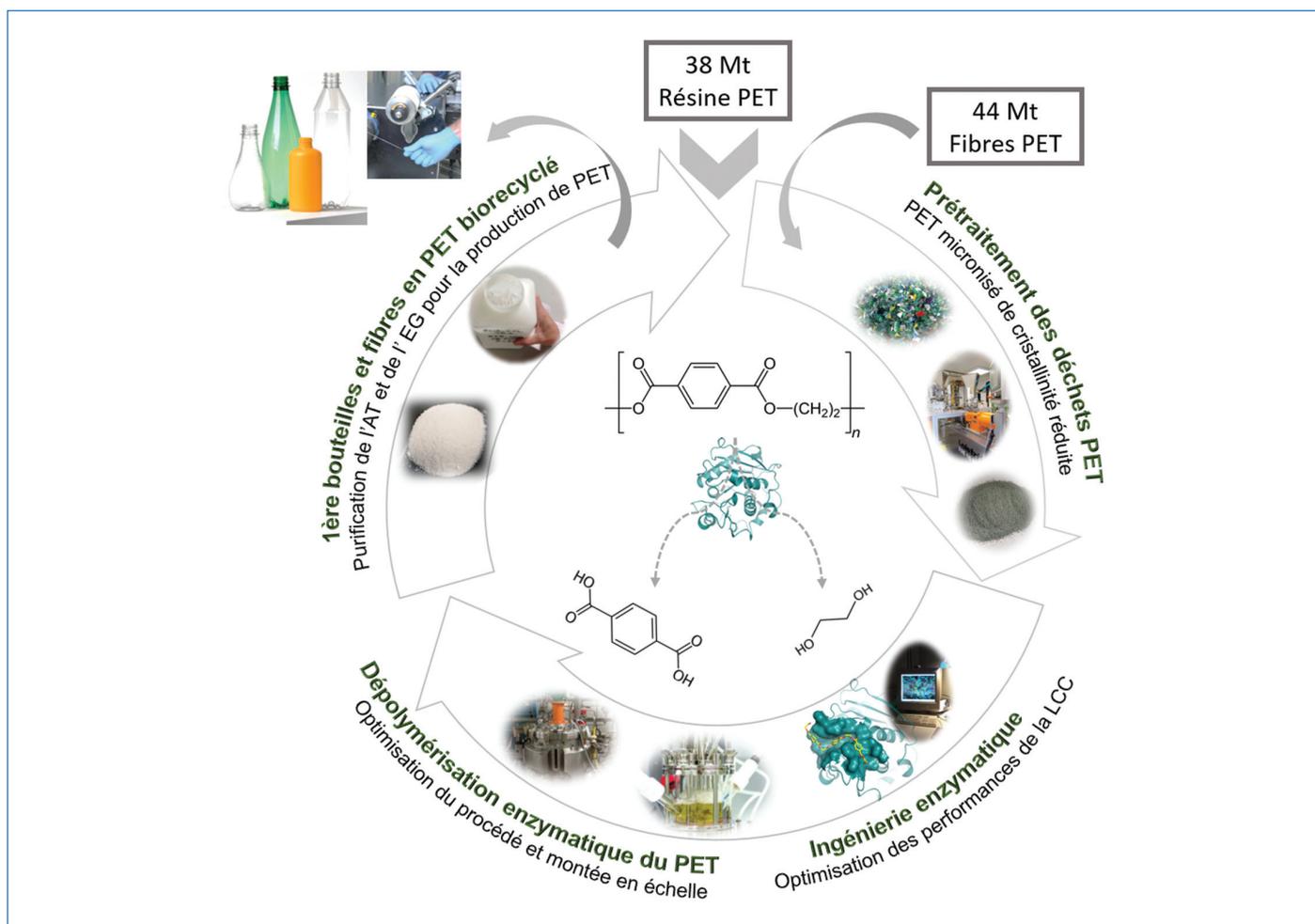


Figure 2 - Le recyclage enzymatique : une solution révolutionnaire vers une économie circulaire du PET. Tous déchets en PET, fibre et résine, collectés puis prétraités, peuvent être dépolymérisés par l'enzyme développée conjointement par Carbios et TBI. Les monomères TA et EG issus de ce procédé sont ensuite purifiés pour servir à la synthèse de PET vierge. Ce procédé a permis de fabriquer les premières bouteilles et fibres en PET 100 % recyclé par voie enzymatique.

cristallinité initiale, conduite de procédé proche de la Tg pour maximiser l'accessibilité à l'enzyme, et enzyme suffisamment efficace pour rivaliser avec la cinétique de recristallisation du polymère. Grâce à une étape d'amorphisation, la cristallinité des déchets PET peut être diminuée. Une étape de micronisation permet ensuite l'obtention d'une poudre fine et maximise ainsi la surface accessible [25]. Reste le biocatalyseur efficace... : une enzyme apte à dépolymériser un maximum de PET, à une température aussi proche que possible de la Tg, et dans un temps suffisamment faible pour ne pas atteindre une cristallinité incompatible avec la dépolymérisation enzymatique. Grâce aux compétences en ingénierie enzymatique et design moléculaire des chercheurs du TBI et de Carbios, la meilleure enzyme connue à cette date, la « leaf-branch compost cutinase » (LCC [26]), a été optimisée. Onze acides aminés constituant le site actif de la LCC, identifiés par « docking » moléculaire d'un substrat modèle, ont été changés par les dix-neuf autres existant dans la nature (mutagenèse de saturation) pour évaluer l'efficacité de ces monovariants. Le remplacement d'un F en I en position 243 permet de gagner 27,5 % d'activité spécifique et d'un Y en G en position 127 d'augmenter de 2,3 °C la thermorésistance de l'enzyme. D'autre part, l'ajout d'un pont disulfure dans la structure de l'enzyme (D238C-S283C) permet également d'augmenter de 9,5 °C la thermorésistance de la LCC. La combinaison de ces mutations positives a permis d'obtenir un quadruple variant efficace à 72 °C et d'atteindre 90 % de

dépolymérisation du PET en moins de 10 h quand l'enzyme originelle est inactivée par cette température tôt dans la réaction et ne permet de dépolymériser que 50 % d'un réacteur à très haute teneur en déchets PET (200 g/L).

Ce processus de recyclage enzymatique pourrait réduire l'empreinte carbone du traitement des déchets de PET. En effet, en tenant compte de la substitution de la production de PET vierge, il pourrait permettre une économie de 30 % d'émissions de CO₂ par rapport à une fin de vie en incinération ou mise en décharge (d'après l'analyse préliminaire du cycle de vie du recyclage du PET effectuée par Carbios en 2021 [22]).

Développement industriel et perspectives

Le mariage réussi entre sciences de la vie et sciences des matériaux, entre recherche publique et privée, a permis de conduire à l'élaboration d'un procédé circulaire de recyclage *ad infinitum* applicable à tous déchets PET. Le procédé décrit par Tournier *et al.* valorise les déchets plastiques colorés de type résine peu valorisés à l'heure actuelle [20]. L'Oréal, Nestlé Waters, PepsiCo et Suntory Beverage & Food Europe ont pu utiliser le PET issu de ce procédé pour la production de bouteilles en PET 100 % recyclé par voie enzymatique.

Depuis, cette technologie a été validée pour le recyclage de déchets textiles, et une fibre blanche en PET 100 % recyclé par voie enzymatique a pu être fabriquée [27]. L'enzyme sera produite à grande échelle par Novozymes, le leader mondial

de la production d'enzymes. Le procédé est optimisé dans le démonstrateur de Carbios, inauguré à Clermont-Ferrand le 29 septembre 2021, où un réacteur de 20 m³ permet de traiter deux tonnes de PET par cycle, soit l'équivalent de 100 000 bouteilles ou 20 000 t-shirts.

Carbios projette la création en France, à Longlaville, d'une unité industrielle qui permettra de traiter 50 000 tonnes de déchets PET par an via ce procédé à l'orée 2025 [28].

- [1] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, **2014**.
- [2] R. Geyer, Production, use, and fate of synthetic polymers, in *Plastic Waste and Recycling. Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions*, T. Letcher (ed.), Elsevier, **2020**, p. 13-32.
- [3] PlasticsEurope, *Plastics – the Facts 2020. An analysis of European plastics production, demand and waste data*, **2020**, https://plasticseurope.org/fr/wp-content/uploads/sites/2/2021/11/Plastics_the_facts-WEB-2020_versionJun21_final-1.pdf
- [4] European Bioplastic, *Facts and figures 2019*, **2019**, https://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_Facts_and_figures.pdf
- [5] J.R. Jambeck *et al.*, Plastic waste inputs from land into the ocean, *Science*, **2015**, *347*, p. 768-771.
- [6] S. Duquesne, Le recyclage des matériaux plastiques: techniques, enjeux et avenir, *L'Act. Chim.*, **2020-2021**, 456-457-458, p. 126-132.
- [7] J.R. Whinfield, A chemistry of "terylene", *Nature*, **1946**, *158*, p. 930-931.
- [8] A. Singh *et al.*, Techno-economic, life-cycle, and socioeconomic impact analysis of enzymatic recycling of poly(ethylene terephthalate), *Joule*, **2021**, *5*, p. 2479-503.
- [9] D. Stanica-Ezeanu, D. Matei, Natural depolymerization of waste poly(ethylene terephthalate) by neutral hydrolysis in marine water, *Sci. Rep.*, **2021**, *11*, art. 4431.
- [10] N. Wierckx *et al.*, Plastic biodegradation: challenges and opportunities, in *Consequences of Microbial Interactions with Hydrocarbons, Oils, and Lipids: Biodegradation and Bioremediation*, Springer, **2018**, p. 1-29.
- [11] K. Ragaert, L. Delva, K. Van Geem, Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Management*, **2017**, *69*, p. 24-58.
- [12] F. Alvarado Chacon, M.T. Brouwer, E.U. Thoden van Velzen, Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part I: Optical and mechanical properties, *Packag. Technol. Sci.*, **2020**, *33*, p. 347-357.
- [13] J. Payne, M.D. Jones, The chemical recycling of polyesters for a circular plastics economy: challenges and emerging opportunities, *ChemSusChem*, **2021**, *14*, p. 4041-70.
- [14] L. Dissanayake, L.N. Jayakody, Engineering microbes to bio-upcycle polyethylene terephthalate, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **2021**, *9*, <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.656465>
- [15] R.J. Müller, H. Schrader, J. Profe, K. Dresler, W.D. Deckwer, Enzymatic degradation of poly(ethylene terephthalate): rapid hydrolyse using a hydrolase from *T. fusca*, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, *26*, p. 1400-405.

- [16] R. Gao, H. Pan, J. Lian, Recent advances in the discovery, characterization, and engineering of poly(ethylene terephthalate) (PET) hydrolases, *Enzyme Microb. Technol.*, **2021**, *150*, DOI: 10.1016/j.enzmictec.2021.109868.
- [17] D. Danso, *et al.*, New insights into the function and global distribution of polyethylene terephthalate (PET)-degrading bacteria and enzymes in marine and terrestrial metagenomes, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2018**, *84*, <https://doi.org/10.1128/AEM.02773-17>
- [18] I. Karunatilaka, L. Jaroszewski, A. Godzik, Novel putative polyethylene terephthalate (PET) plastic degrading enzymes from the environmental metagenome, *Proteins Struct. Funct. Bioinform.*, **2022**, *90*, p. 504-511.
- [19] B. Zhu, D. Wang, N. Wei, Enzyme discovery and engineering for sustainable plastic recycling, *Trends Biotechnol.*, **2022**, *40*, p. 22-37.
- [20] V. Tournier *et al.*, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, **2020**, *580*, p. 216-219.
- [21] J.C.S. Sales, A.G. Santos, A.M. de Castro, M.A.Z. Coelho, A critical view on the technology readiness level (TRL) of microbial plastics biodegradation, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **2021**, *37*, 116.
- [22] De grandes marques mondiales présentent leurs premières bouteilles issues d'un procédé de recyclage enzymatique, **2021**, www.carbios.com/fr/premieres-bouteilles-recyclage-enzymatique
- [23] Å.M. Ronkvist, W. Xie, W. Lu, R.A. Gross, Cutinase-catalyzed hydrolysis of poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 5128-38.
- [24] A. Marty, Method for the enzymatic degradation of polyethylene terephthalate, Brevet W02020/094646, **2020**.
- [25] M.L. Desrousseaux, H. Texier, S. Duquesne, A. Marty, M. Dalibey, M. Chateau, A process for degrading plastic products, Brevet W02017198786, **2017**.
- [26] S. Sulaiman *et al.*, Isolation of a novel cutinase homolog with polyethylene terephthalate-degrading activity from leaf-branch compost by using a metagenomic approach, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2012**, *78*, p. 1556-62.
- [27] Carbios fait avancer la circularité des textiles grâce à sa technologie de recyclage enzymatique et valide la dernière étape technique du projet CE-PET 1 cofinancé par l'Ademe, **2022**, www.carbios.com/fr/recyclage-textiles
- [28] Carbios et Indorama Ventures lancent en France le projet de construction de la première usine au monde de biorecyclage de PET, **2022**, www.carbios.com/fr/carbios-indorama-france

Sophie DUQUESNE¹, chargée de recherche INRAE, et Vincent TOURNIER², co-directeur scientifique adjoint de Carbios.

¹Toulouse Biotechnology Institute (TBI), Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, Toulouse.

²Carbios, Biopôle Clermont Limagne, Saint-Beauzire.

sophie.duquesne@insa-toulouse.fr; vincent.tournier@carbios.com

45
Sc
21

Culture
sciencesChimie



Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les
**PROGRAMMES
D'ENSEIGNEMENT**
Contenu validé par des
CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas
AGENDA, ACTUALITÉS
événements, conférences, parutions
scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

