

Le PHA, un bioplastique bactérien

Les bioplastiques

Depuis juillet 2016, les sacs plastiques à usage unique d'une épaisseur inférieure à 50 microns sont interdits [1], qu'ils soient gratuits ou payants, et l'article L541-10-5 du code de l'environnement n'autorise plus non plus l'utilisation de sacs jetables pour les fruits et légumes, sauf s'ils sont compostables [2]. D'autre part, la loi de transition énergétique pour la croissance verte prévoit à l'horizon 2020 l'interdiction pure et simple des gobelets, couverts ou encore assiettes jetables en plastique, sauf s'ils sont compostables et partiellement ou totalement biosourcés. Il apparaît donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux plastiques, généralement désignés par le terme de bioplastiques, qui peuvent répondre à ces nouvelles contraintes, et surtout de bien comprendre ce que l'on entend par les termes biodégradable, compostable ou encore biosourcé qui définissent les bioplastiques.

Un peu de vocabulaire

Tout d'abord, il est indispensable de comprendre que l'empreinte environnementale d'un matériau plastique est déterminée, tout du moins pour la rédaction de ces textes de loi, d'une part par son origine, et d'autre part par sa fin de vie [3]. Ainsi, si un plastique est obtenu à partir d'une matière première renouvelable, comme une ressource animale ou végétale, il peut être qualifié de biosourcé. Malheureusement, la très grande majorité des plastiques actuels (pour ne pas dire la quasi-totalité) sont issus de ressources fossiles comme le pétrole ou le gaz naturel et leur utilisation importante dans d'innombrables domaines contribue à l'épuisement de ces ressources. En ce qui concerne la fin de vie, un matériau sera qualifié de biodégradable si, après usage, il se dégrade naturellement sous l'action principale de microorganismes. On préférera à ce terme jugé trop général (et qui sous-entend que l'on peut se débarrasser de ces plastiques dans la nature, ce qui n'est bien sûr pas souhaitable), le terme de compostable qui désigne les plastiques qui se dégradent dans les conditions d'un compost, qu'il soit industriel ou « maison », par fermentation biologique. Le cadre de la norme NF EN 13432 définit parfaitement les conditions à remplir pour qu'un plastique soit considéré comme compostable. Au final, un bioplastique peut donc être biosourcé sans être biodégradable, biodégradable sans être biosourcé (issu de pétrole le plus souvent), et enfin à la fois biosourcé et biodégradable [3].

Le marché global des bioplastiques est estimé à 4,16 millions de tonnes par an, dont les trois-quarts sont uniquement biosourcés, et un quart biodégradables [4]. Parmi les matériaux biodégradables, les plus répandus sont les mélanges à base d'amidon, les polyesters aliphatiques tels que le poly(acide lactique) (PLA), le poly(butylène succinate) (PBS), ou encore les polyesters aromatiques comme le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) [5]. Une dernière famille de polyesters est apparue plus récemment sur le marché ; il s'agit des polyhydroxyalcanoates (PHA) qui ne représentent que 1,6 % des plastiques biodégradables produits [6]. Ces PHA sont des composés issus de fermentation bactérienne et présentent l'intérêt d'être à la fois biosourcés et biodégradables. De surcroît, ils ont d'excellentes propriétés barrières aux gaz comme l'oxygène ou le dioxyde de carbone. Ils présentent de ce fait un intérêt majeur dans la fabrication des emballages qui correspondent au marché le plus important pour les matières plastiques puisqu'il consomme à lui seul près de 40 % de la production mondiale de plastiques.

Les PHA

Les polyhydroxyalcanoates, dont la formule générale est présentée sur la *figure 1*, sont des polyesters naturels produits par certaines bactéries. Selon le type de bactérie et en fonction des conditions de culture, il est possible d'obtenir toute une gamme de PHA aux propriétés différentes. Selon la nature de la chaîne carbonée latérale R et le nombre (x) de carbones du motif de répétition constituant la chaîne principale, il sera possible de jouer sur leur souplesse, leur extensibilité ou encore leur cristallinité. Les plus communs des PHA sont le polyhydroxybutyrate (PHB) et le poly(hydroxybutyrate-co-valérate) (PHBV).

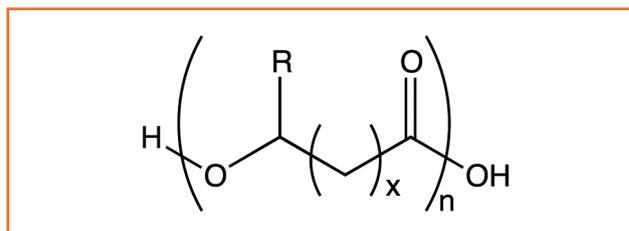


Figure 1 - Formule générale des polyhydroxyalcanoates (PHA). R est compris entre C1 et C18 et X entre 1 et 4 en général.

Les PHA sont synthétisés par des microorganismes qui possèdent l'aptitude de mettre en place un mécanisme de survie lorsqu'ils sont soumis à une carence en certains nutriments ou en présence d'un excès de carbone dans leur milieu nutritif. Les PHA sont accumulés sous forme d'inclusions microscopiques – de « granules » en quelque sorte – intracytoplasmiques qui constituent une réserve d'énergie ainsi qu'une source de carbone. À ce jour, plus de 300 types de bactéries ont été identifiées comme capables de produire différentes sortes de PHA dont les masses molaires se situent généralement entre 200 000 et 3 000 000 g·mol⁻¹. Le nombre et la taille des granules, la composition des monomères, la structure moléculaire et les propriétés physicochimiques qui en découlent varient en fonction du microorganisme mais aussi de la nature du substrat. Les PHA se divisent ainsi en trois principales catégories : les PHAscl (« short chain length ») à courtes chaînes carbonées latérales composées d'un à deux atomes de carbone, les PHAmcl (« medium chain length ») à chaînes latérales de tailles moyennes composées de trois à neuf atomes de carbone, et enfin les PHAlcl (« long chain length ») dont les chaînes latérales, constituées de plus de dix atomes de carbone, sont les plus longues. Les propriétés physicochimiques des biopolymères bactériens changent en fonction de la longueur des chaînes latérales : plus ces chaînes sont courtes, plus les PHA sont rigides, cassants, cristallins ; plus elles sont longues, plus les PHA sont souples, extensibles et flexibles. Les domaines d'applications qui en découlent sont donc très variables selon que le PHA se comporte comme un thermoplastique résistant ou comme un élastomère. En raison de leurs propriétés ajustables et de leur biocompatibilité, les PHA peuvent ainsi être utilisés dans la fabrication de matériaux d'emballage, de matériaux médicaux et d'implants, ou encore comme vecteurs de principes actifs.

Le processus de production des PHA est détaillé dans la *figure 2*. Les microorganismes producteurs de PHA sont d'abord cultivés et multipliés dans un réacteur de fermentation sur un milieu nutritif idéal, souvent composé de déchets organiques ou de coproduits et dans des conditions de température, de pression en oxygène et de pH contrôlées. Lorsque cette phase de

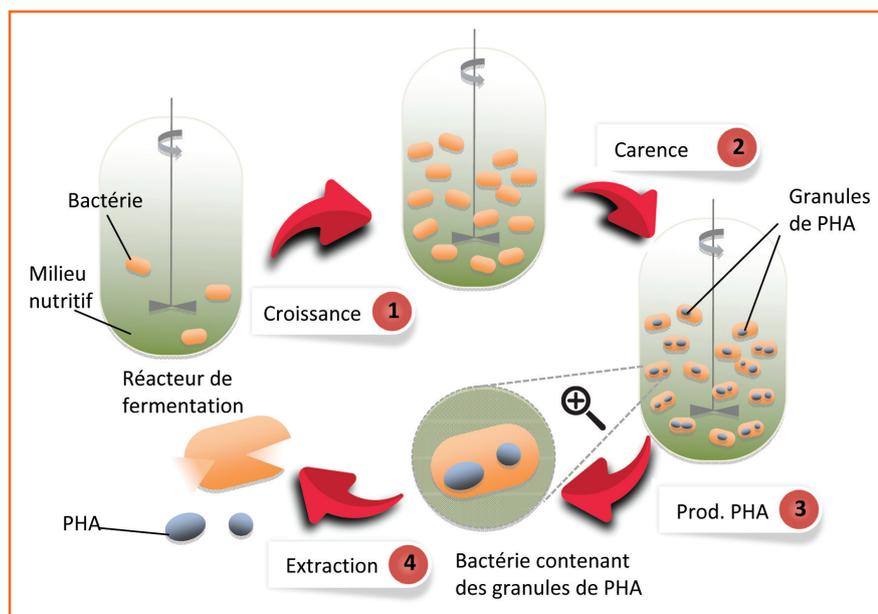


Figure 2 - Les différentes étapes de la production de PHA bactérien.

croissance a atteint son optimum, les bactéries sont soumises à un stress, le plus souvent une carence alimentaire, en supprimant un nutriment nécessaire à leur développement comme l'azote, le magnésium, le phosphate, l'oxygène, etc. Dans ces conditions de carence, la bactérie va produire des granules de PHA intracellulaires qui constituent une source d'énergie et de carbone. Lorsque cette phase de synthèse est terminée (généralement 24 h suffisent), les granules de PHA peuvent être extraits des bactéries. Cette étape nécessite de séparer les PHA des débris bactériens. La technique la plus commune et la plus efficace consiste à extraire les PHA à l'aide de chloroforme ou de dichlorométhane qui sont de bons solvants du polymère. Ce dernier pourra ensuite être éventuellement purifié par précipitation dans l'éthanol ou le méthanol. Malheureusement, si cette solution est la plus efficace, elle nécessite l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques, chlorés de surcroît, dont l'impact environnemental est peu compatible avec l'objectif de production d'un polymère « vert ». C'est pourquoi sont aussi étudiés d'autres procédés de récupération de PHA moins impactants pour l'environnement comme l'extraction enzymatique, combinée ou non avec l'utilisation de tensioactifs, ou encore l'extraction à l'hypochlorite de sodium.

Le projet BluEcoPHA

L'Ademe et les Régions Bretagne et Pays de la Loire ont apporté leur soutien financier à un programme de recherche de plusieurs années sur la production de PHA à partir de fermentation bactérienne aérobie de déchets de l'industrie agroalimentaire (IAA). Les projets successifs Biocomba, PHA-Pack et actuellement BluEcoPHA ont permis de mettre en place une filière locale de valorisation de déchets IAA via la production de PHA par une bactérie marine [7]. Cette étude associe des partenaires académiques comme l'équipe Chimie et Ingénierie

des Procédés de l'Institut des Sciences chimiques de Rennes (UMR 6226, Université de Rennes 1/École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes), ou l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDL) de l'Université de Bretagne Sud, mais aussi des partenaires industriels comme Séché Environnement, le groupe Triballat-Sojasun ainsi que les sociétés Elixance et Europlastiques. Ce projet, labellisé par le pôle de compétitivité Valorial, inclut les animateurs des réseaux de l'emballage et des biotechnologies en Bretagne, BreizPack et CBB-Capbiotek. À l'issue du projet BluEcoPHA, il est prévu de produire à l'échelle industrielle un polyester bactérien souple de la famille des PHA particulièrement adapté à une utilisation dans le domaine de l'emballage alimentaire. Des procédés d'extraction plus respectueux de l'environnement seront aussi proposés, comme l'extraction enzymatique combinée à des tensioactifs « verts ».

Finalement, si le marché des bioplastiques est actuellement en plein essor (même si les derniers chiffres tendent à démontrer une stagnation de la production à l'horizon 2020 [5]), il est en majeure partie constitué de polymères biosourcés non biodégradables. Les polyesters bactériens de la famille des PHA présentent l'avantage d'être à la fois compostables et issus de matières premières renouvelables. Les caractéristiques spécifiques des PHA comme leur transparence, leur relative souplesse, leurs propriétés barrières aux gaz, font de ces polymères des candidats de choix dans de nombreuses applications, au premier lieu desquelles l'emballage qui représente à l'heure actuelle le plus grand marché des plastiques. Restent néanmoins quelques verrous à lever pour que le PHA devienne véritablement un polymère d'avenir, comme le prix de production qui demeure élevé, surtout en comparaison des plastiques conventionnels (3 à 4 fois moins chers). En outre, il est nécessaire de veiller au respect de l'environnement tout au long de la chaîne de production, que ce soit au niveau de la phase fermentaire mais aussi et surtout au niveau de l'extraction qui devra se faire en limitant le plus possible le recours aux solvants organiques. Seule une analyse approfondie de leur cycle de vie (ACV) permettra de déterminer précisément l'impact environnemental de la production et de l'utilisation de ces polyesters bactériens [8].

- [1] Articles R543-72-1 à R543-72-3 du code de l'environnement.
- [2] Bernier J.-C., Sus aux sacs, *L'Act. Chim.*, **2017**, 416, p. 5.
- [3] Andrieux C., Binet E., Des mots pour le dire... en français. La fin programmée des sacs en plastique enrichit notre vocabulaire, *L'Act. Chim.*, **2017**, 417, p. 9.
- [4] www.european-bioplastics.org/market
- [5] Latieule S., Produits biosourcés : croissance au ralenti pour les capacités mondiales de bioplastiques, *InfoChimie Magazine*, **2017**, 541, p. 40.
- [6] Corre Y.-M., Bruzaud S., Audic J.-L., Grohens Y., Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: a comprehensive and comparative study, *Polym. Test.*, **2012**, 31, p. 226.
- [7] Elain A., Le Fellic M., Corre Y.-M., Le Grand A., Le Tilly V., Audic J.-L., Bruzaud S., Rapid and qualitative fluorescence-based method for the assessment of PHA production in marine bacteria during batch culture, *World J. Microbiol. Technol.*, **2016**, 31, p. 1555.
- [8] Étude ACV des PHA à paraître dans le rapport de projet BluEcoPHA financé par l'Ademe.

Cette fiche a été préparée par **Jean-Luc Audic**, **Patrick Louergue** et **Lydie Paugam**, chercheurs au sein de l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés de l'Institut des Sciences chimiques de Rennes (jean-luc.audic@univ-rennes1.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.