

La biotechnologie au service de la chimie pour obtenir des polymères bactériens biodégradables

Résumé Pour appréhender au mieux l'analyse du cycle de vie des polyhydroxyalcanoates (PHA), de leur conception jusqu'à leur fin de vie, cet article résume les différentes étapes clés de ce cycle. En particulier, la production de PHA en utilisant des substrats carbonés en présence de bactéries montre comment la biotechnologie peut constituer une alternative prometteuse aux processus chimiques habituellement employés pour l'élaboration de polymères. Dans un deuxième temps, différentes stratégies de formulation de PHA par mélange avec d'autres biopolymères ou par incorporation de nanocharges sont envisagées et les conséquences sur les propriétés fonctionnelles des PHA sont discutées. Enfin, la fin de vie des PHA est examinée en insistant sur leur capacité à se (bio)dégrader dans différents environnements, en particulier en milieu marin.

Mots-clés Chimie durable, polyhydroxyalcanoates (PHA), biosynthèse, ressources renouvelables, biodégradation.

Abstract Biotechnology serving chemistry to obtain biodegradable bacterial polymers

In order to handle the life cycle analysis of polyhydroxyalkanoates (PHA) in the best way, from the production to the end of life, this article describes the different key steps of this cycle. The PHA production using carbon substrates in the presence of bacteria shows how the biotechnology can offer a promising alternative to the chemical processes usually developed for the polymer elaboration. Then several strategies concerning the PHA formulation by blending with other biopolymers or by incorporating natural nanofillers are presented and the consequences in terms of functional PHA properties are detailed. Finally, the PHA end of life is considered by pointing out their ability to (bio)degrade in different environments, especially in marine media.

Keywords Sustainable chemistry, polyhydroxyalkanoates (PHA), biosynthesis, renewable resources, biodegradation.

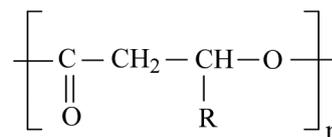
L'enjeu économique

Le développement de nouveaux matériaux polymères d'origine renouvelable et biodégradables constitue un enjeu majeur pour l'industrie chimique. En effet, 322 millions de tonnes de matières plastiques ont été produites à l'échelle mondiale en 2015 [1]. À l'heure actuelle, malgré une croissance exponentielle de la production des polymères biosourcés et/ou biodégradables, la dépendance de l'industrie des plastiques aux ressources fossiles reste très largement prépondérante puisque plus de 99 % des plastiques sont d'origine pétrochimique. Ces chiffres illustrent à la fois la part très faible que représente actuellement le marché des bioplastiques mais aussi l'ampleur des marchés potentiels. La production et le besoin en matières plastiques continuent de croître aujourd'hui ; tous les pays développés se trouvent face à de nouveaux challenges en rapport avec les problématiques liées au développement durable, comme la raréfaction des énergies fossiles ou la fin de vie des matériaux.

Les PHA, des polymères biosourcés aux propriétés modulables

Parmi les différents polymères d'origine renouvelable et biodégradables, les polyhydroxyalcanoates (PHA) constituent une famille très prometteuse (figure 1). Contenant une fonction ester répétée n fois dans leur chaîne, ils sont classés plus précisément parmi les polyesters.

Les PHA sont entièrement biosynthétisés par des bactéries à partir d'une matière première carbonée (appelée aussi substrat) et sont par nature biodégradables. La biodégradation d'un polymère résulte d'un ensemble de phénomènes successifs et/ou concomitants, d'origine physico-chimique



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 générique des PHA et structures chimiques de quelques homopolymères PHA.

et biologique, dont la conséquence est un dégagement d'énergie, d'eau, de dioxyde de carbone (en milieu aérobie) et/ou de méthane (en milieu anaérobie), et, éventuellement, de sous-produits non toxiques pour l'environnement. Grâce à la photosynthèse des plantes et des algues, la chlorophylle contenue dans celles-ci capte l'énergie lumineuse et l'utilise pour synthétiser une nouvelle matière organique sous forme de sucres à partir du dioxyde de carbone et de l'eau, ce qui est directement à l'origine du développement et de la croissance des végétaux.

Ces polyesters thermoplastiques biodégradables offrent donc une alternative prometteuse aux polymères issus de la pétrochimie et non biodégradables. Leur cycle de vie peut être considéré comme vertueux (*i.e.* « cradle to cradle » ou « du berceau au berceau »), sous réserve que certaines étapes soient

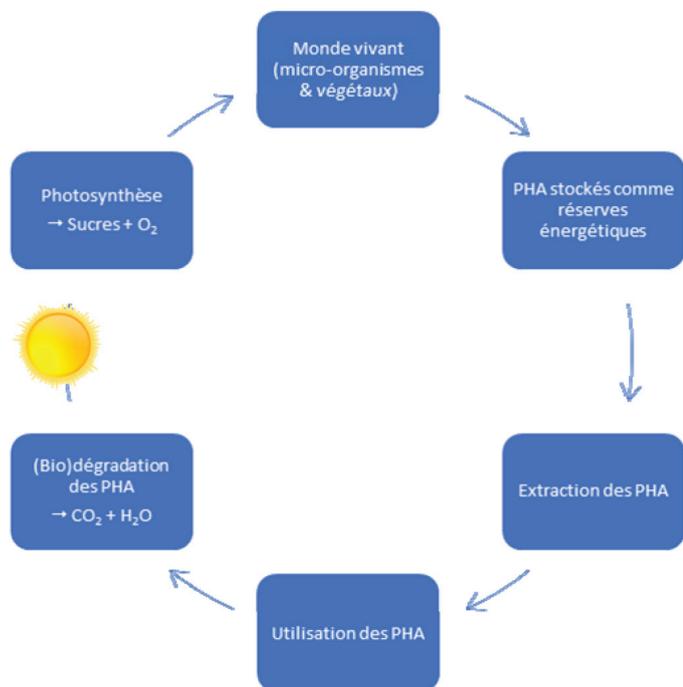


Figure 2 - Cycle de vie des PHA.

optimisées en termes d'impact environnemental (figure 2). Dans une approche dite « cradle to cradle », le principe est simple : tout déchet devient nourriture et réintègre le procédé de production. Il s'agit tout simplement d'une version moderne du célèbre précepte d'Antoine Lavoisier appliqué à des polymères biosourcés et biodégradables : *rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme, et ceci à l'infini*.

La plupart des PHA existent en fait sous forme de copolymères, c'est-à-dire d'un polymère contenant deux unités monomères mélangées de manière statistique [2]. Le plus courant est le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) qui est un copolymère formé par des unités 3-hydroxybutyrate et 3-hydroxyvalérate. Chaque unité monomère d'un PHA contient un atome de carbone asymétrique qui est toujours de configuration *R* car les enzymes de polymérisation (les PHA synthases) sont stéréospécifiques.

En fonction du nombre de carbones dans la chaîne, les PHA sont généralement divisés en deux grands groupes :

- les PHA à chaîne latérale courte (ou « short chain length », *scl*-PHA), qui sont formés d'unités monomères contenant jusqu'à 5 atomes de carbone ;
- les PHA à chaîne latérale moyenne (ou « medium chain length », *mcl*-PHA), formés d'unités monomères contenant entre 6 à 14 atomes de carbone.

Les propriétés physico-chimiques varient de manière extrêmement significative entre ces deux catégories [3]. En effet, les différences de morphologie observées influent drastiquement sur les propriétés. Les *scl*-PHA sont ramifiés par un groupe alkyle *R* peu encombrant (CH_3 ou C_2H_5), ce qui favorise la cristallisation des chaînes polymères et conduit à l'obtention de PHA très cristallins (cristallinité supérieure à 50 % pour le PHB). Dans le cas des *mcl*-PHA, leur cristallinité diminue au fur et à mesure que l'encombrement stérique du substituant *R* augmente jusqu'à obtenir des PHA quasi amorphes lorsque la taille trop encombrante du groupe *R* inhibe la cristallisation. Les PHA peuvent donc présenter toute une gamme de propriétés fonctionnelles (mécaniques, thermiques, barrière, etc.), lesquelles sont directement corrélées à leur morphologie.

De même, dans un copolymère de type PHA, la proportion respective des unités monomères influe notablement sur la morphologie et le comportement des PHA correspondants. Par exemple, dans le cas d'un copolymère PHBV, la cristallinité diminue régulièrement lorsque la teneur en 3-hydroxyvalérate dans le copolymère augmente, ce qui se traduit par une amélioration significative de la transparence comme l'illustre la figure 3. Ceci s'explique facilement par la présence du groupe éthyle dans l'unité 3-hydroxyvalérate générant plus d'encombrement stérique que le groupe méthyle dans le motif 3-hydroxybutyrate, inhibant ainsi partiellement les phénomènes de cristallisation.

Le caractère ajustable des propriétés des PHA au regard de leur morphologie est fascinant puisqu'il permet d'envisager de synthétiser « à façon » des polymères en jouant sur les substrats intégrés au départ du processus de biosynthèse. Comme nous le verrons par la suite, c'est la nature du (ou des) substrat(s) qui gouverne la structure chimique des PHA ; le triptyque substrat(s)-morphologie-proprietés est donc fondamental pour comprendre et imaginer toutes les potentialités que recèle cette famille de polymères.

Biosynthétiser à façon en jouant sur le couple bactérie-substrat

Les PHA sont des polyesters dont plus d'une centaine de types ont été identifiés depuis la découverte, par inadvertance, du premier d'entre eux, le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), isolé par Maurice Lemoigne à l'Institut Pasteur en 1926 chez la bactérie *Bacillus megaterium* [4]. Du fait de l'essor de la pétrochimie tout au long du XX^e siècle, ils sont très rapidement tombés en désuétude, mais ils font l'objet d'intenses recherches depuis le début des années 2000 grâce aux orientations de recherche priorisant la préservation de l'environnement. Ils offrent aussi de multiples possibilités en termes de propriétés associées et de marchés potentiels visés.

La maîtrise de leur synthèse fait ici intervenir le domaine de la biotechnologie et non celui plus conventionnel de la chimie des polymères, comme cela est le cas pour tous les autres polyesters existants – poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), polylactide (PLA), poly(butylène succinate) (PBS), polycaprolactone (PCL)... La production de PHA est assurée grâce à une enzyme, la PHA synthase, à partir de sources de carbone variées, selon des procédés de biotechnologies qualifiées de « blanches » (aussi appelées biotechnologies de l'industrie ou biotechnologies industrielles) qui constituent une catégorie particulière de biotechnologies. Les PHA sont synthétisés et stockés dans le cytoplasme des cellules bactériennes, sous la forme d'inclusions insolubles, par une grande variété

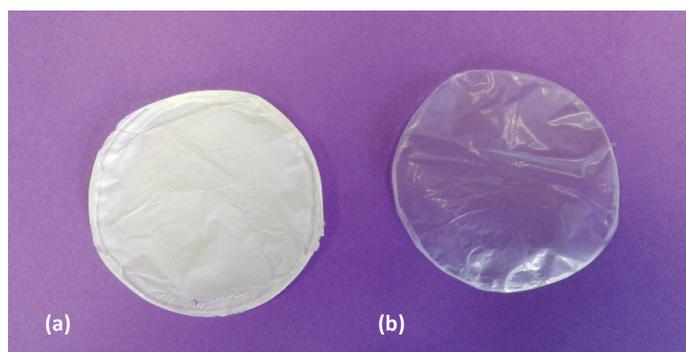


Figure 3 - Films d'un copolymère PHBV de 10 µm d'épaisseur : (a) 5 % en HV ; (b) 27 % en HV.

de bactéries : plus de 300 souches bactériennes capables de produire des PHA ont été recensées. Les PHA constituent pour les bactéries un matériau de stockage idéal de carbone et d'énergie en raison de leur faible solubilité et de leur masse molaire élevée, tout en exerçant une pression osmotique négligeable sur les parois de la cellule bactérienne.

Compte tenu du triptyque substrat(s)-morphologie-propriétés, le facteur clé de développement des PHA est lié au choix de sa matière première. La nature des PHA synthétisés dépend de la souche bactérienne productrice et des substrats carbonés disponibles dans son environnement. Il est possible d'obtenir des polymères à chaînes latérales variables si plusieurs sources de carbone sont simultanément assimilables. Outre les sources de matières premières habituelles telles que les sucres ou les huiles végétales, on voit donc apparaître depuis plusieurs années l'utilisation de ressources non comestibles ou bien la valorisation de déchets et de coproduits alimentaires, dans une logique industrielle et sociétale, permettant ainsi de s'affranchir des ressources agricoles à vocation alimentaire [5]. Ainsi, en fournissant à la culture une source de carbone spécifique (ou un mélange de substrats carbonés) dans des conditions optimales, on peut influencer la structure moléculaire des PHA (composition chimique, masse molaire, morphologie...), et donc leurs propriétés fonctionnelles telles que les propriétés mécaniques par exemple – comportement très rigide (dans le cas d'un PHA très cristallin) à très élastique (pour des PHA quasi amorphes) – ou les propriétés d'aspect (figure 3).

Ces résultats révèlent un aspect important de la production bactérienne de PHA, à savoir la spécificité de la souche bactérienne à métaboliser le substrat carboné. À cela s'ajoutent les progrès récents en biologie synthétique qui ont permis une meilleure compréhension des gènes et des voies métaboliques impliqués dans la production de PHA. Ainsi, l'utilisation d'une souche recombinante à partir d'une souche sauvage productrice de PHA dont le gène codant pour l'enzyme permettant à la souche de consommer son PHA (PHA dépolymérase) a été inactivé, permet d'améliorer la quantité de PHA accumulé dans une cellule. Mais il est aussi possible d'introduire des voies métaboliques supplémentaires dans un organisme modèle non producteur de PHA (*Escherichia coli* par exemple) afin de lui faire produire des PHA à partir d'un substrat particulier [6].

Un suivi de la production de PHA en temps réel

L'étude et la mise au point de techniques qualitatives et quantitatives de suivi, en temps réel, de la production de PHA ont été réalisées à l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDL) [7]. Le protocole mis en place permet de caractériser de façon

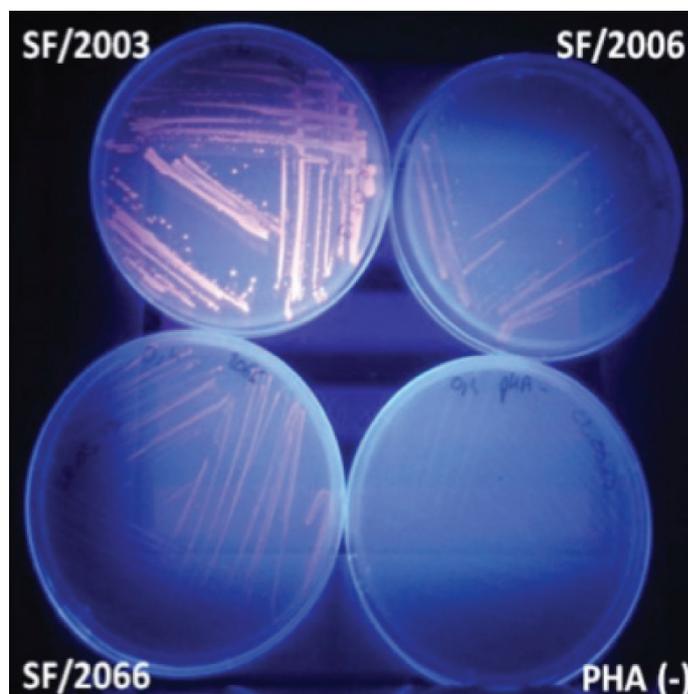


Figure 4 - Observation sous table UV à 312 nm de la fluorescence émise par quatre souches bactériennes, dont une (PHA (-)) ne produit pas de PHA.

normée l'efficacité d'un couple substrat/bactérie vis-à-vis de la production de PHA grâce à l'utilisation d'un fluorochrome (Nile red) spécifique aux composés lipidiques des granules de PHA (figure 4). L'étude a été menée avec l'objectif d'être transposable en conditions industrielles, c'est-à-dire de permettre la caractérisation en ligne de l'avancement de la production de PHA lors de fermentations en bioréacteur. La fluorescence liée à l'adsorption du Nile red sur la paroi phospholipidique des granules de PHA est alors détectée par couplage entre des techniques microscopiques et spectrométriques et permet de conduire à une évaluation qualitative et semi-quantitative de la teneur en PHA dans le milieu de culture ainsi qu'au suivi de la biosynthèse (figure 5).

L'augmentation de la fluorescence est clairement observée sur les clichés ; il est aussi possible de mesurer l'indice de fluorescence pour suivre la cinétique de production de PHA au cours du processus de biosynthèse. Ce suivi est capital pour optimiser les processus de biosynthèse puisque la bactérie, fabriquant ces granules de PHA comme substance de réserve, peut les réutiliser à tout moment. Le déroulement de la biosynthèse se décompose donc en trois phases successives :

- développement cellulaire au cours duquel les bactéries croissent et se multiplient lorsqu'elles sont placées dans un environnement nutritif favorable ;

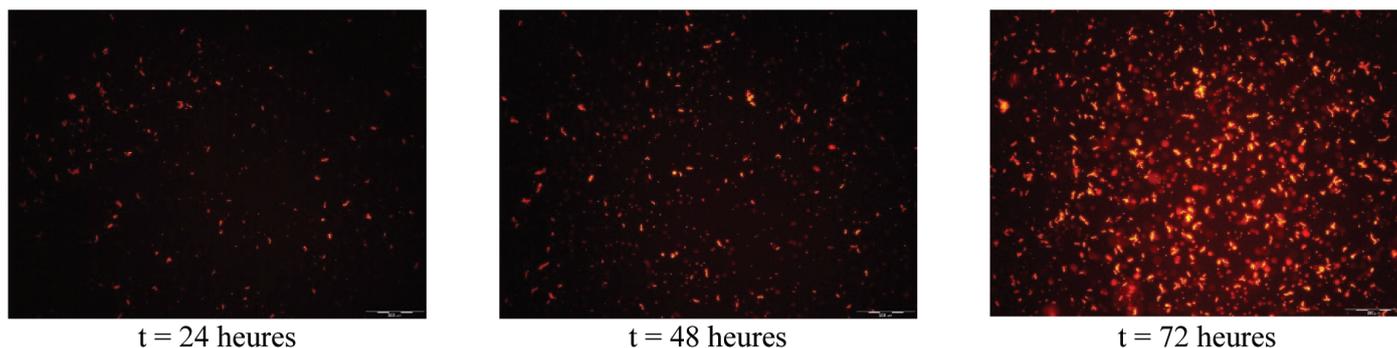


Figure 5 - Suivi de la phase de production de PHA au microscope à épifluorescence.

- production qui correspond à la biosynthèse des granules de PHA au sein du cytoplasme de la bactérie quand celle-ci est confrontée à un environnement carencé en nutriments ;
- consommation de ces granules de PHA par la bactérie afin d'assurer sa survie.

On comprend tout l'enjeu de développer des protocoles parfaitement calibrés en termes de cinétique de polymérisation pour être en mesure de stopper la biosynthèse au moment du pic de production de PHA (fin de la phase 2).

La formulation des PHA : un outil pour améliorer et/ou ajuster les propriétés

Suivant leur composition chimique, les PHA obtenus présentent des propriétés fonctionnelles très variées. En effet, comme nous l'avons décrit précédemment, leurs propriétés physico-chimiques dépendent de leur composition chimique et de leur morphologie, elles-mêmes influencées par la nature de la source carbonée utilisée pour la croissance des bactéries et la synthèse des PHA, ce qui offre une large gamme de produits couvrant de nombreux domaines d'applications. Du fait de cette grande diversité de structure chimique, les polymères à base de PHA présentent un large portefeuille de propriétés potentielles.

Néanmoins, la formulation des PHA est souvent envisagée pour pallier aux éventuelles faiblesses des propriétés de mise en œuvre de ces polymères (transfert d'échelle du procédé, rhéologie ou température de dégradation) au regard de certains procédés de transformation. Elle est aussi nécessaire pour optimiser les propriétés fonctionnelles des PHA (propriétés mécaniques, stabilité thermique, propriétés barrières...). Cette étape d'optimisation consiste principalement en la préparation de mélanges par voie fondue *via* un procédé d'extrusion avec d'autres biopolymères afin de combiner leurs apports respectifs sur une propriété donnée (souplesse vs. rigidité, imperméabilité vs. perméabilité, transparence vs. opacité, etc.). Il est souvent indispensable de passer par une étape de compatibilisation chimique entre les deux composants du mélange pour obtenir une homogénéité suffisante au sein du matériau. La formulation de mélanges à base de PHA peut être envisagée, en présence de poly(propylène carbonate) (PPC) qui est un polymère partiellement biosourcé (fabriqué à partir d'oxyde propylène et de dioxyde de carbone) mais totalement biodégradable [8]. L'incorporation de PPC dans une matrice PHA permet notamment d'améliorer la ductilité du PHBV de manière très significative. D'autres mélanges ont aussi été élaborés, en particulier en présence de polylactide (PLA) [9]. La caractérisation de ces mélanges contenant différentes teneurs en PHA et en PLA montre que les propriétés mécaniques, thermiques et barrières peuvent être modulées assez finement en jouant sur les proportions des composants du mélange (*figure 6*). Enfin, la compatibilisation des mélanges PHA-PLA a été significativement améliorée par des réactions de greffage radicalaire sur les PHA, en présence d'anhydride maléique.

Une autre voie peut consister en l'incorporation de charges pour améliorer et/ou moduler certaines propriétés recherchées pour des applications ciblées : plastifiants (souplesse, extensibilité, allongement...), (nano-)charges minérales ou végétales (renfort mécanique ou propriétés barrières) [10]. Sous réserve qu'elles soient bien dispersées à l'échelle nanométrique (*figure 7*), l'incorporation de charges lamellaires de type argile conduit à l'amélioration d'un ensemble de propriétés simultanément. Il est possible d'augmenter les propriétés

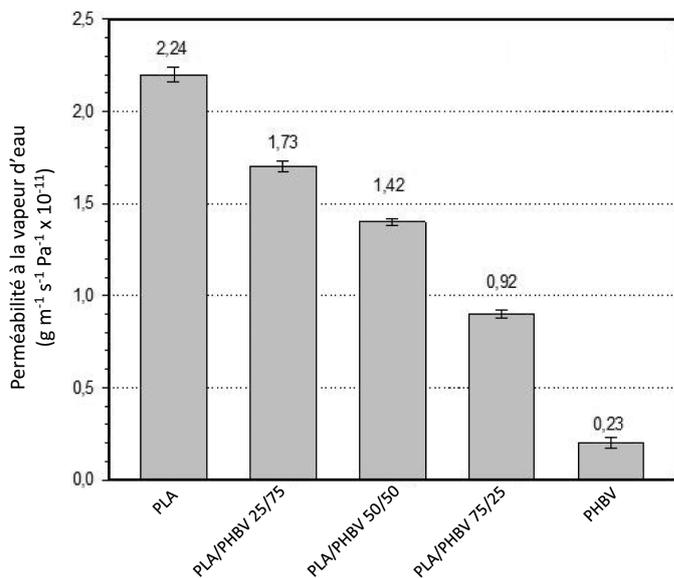


Figure 6 - Perméabilité à la vapeur d'eau de mélanges PHBV/PLA (T = 23 °C à 50 % d'humidité).

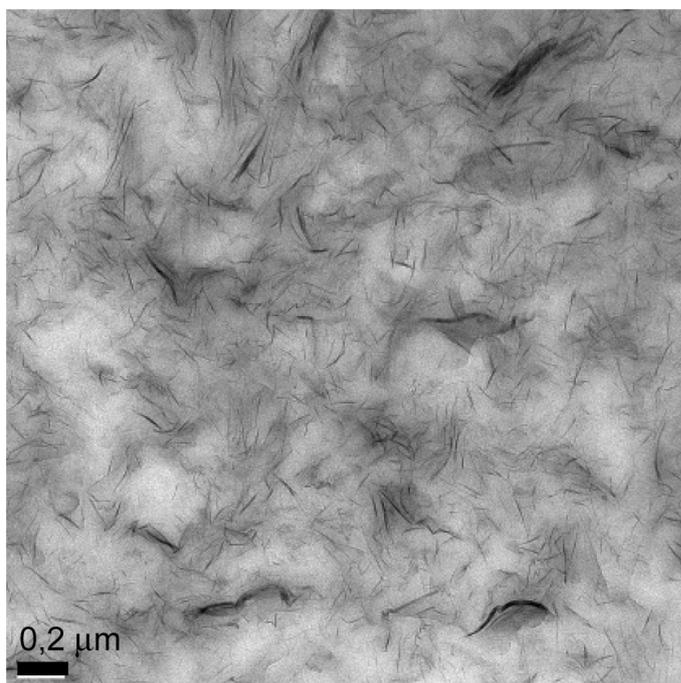


Figure 7 - Cliché de microscopie électronique à transmission d'un film nanocomposite PHBV-argile (5 % en masse).

mécaniques des PHA, tout en améliorant les propriétés barrière ou la tenue thermique. La régulation de la biodégradation peut aussi être possible en jouant sur la teneur en nanocharge ou sur le type de nanocharge [11]. D'autres charges d'origine naturelle dont la mise en œuvre est moins complexe que celle des nanocharges lamellaires peuvent être envisagées telles que du carbonate de calcium (sur la base d'une poudre de coquilles d'huître finement broyées par exemple) ou bien des charges lignocellulosiques (farine de bois, de grignons d'olive...). Dans tous les cas, les mélanges polymères-charges conduisent souvent à des matériaux composites fragiles et très peu performants en raison de la faible compatibilité entre les deux composants.

La fin de vie des PHA en milieu marin

Enfin, pour appréhender au mieux l'analyse du cycle de vie des PHA de leur conception jusqu'à leur fin de vie, il convient

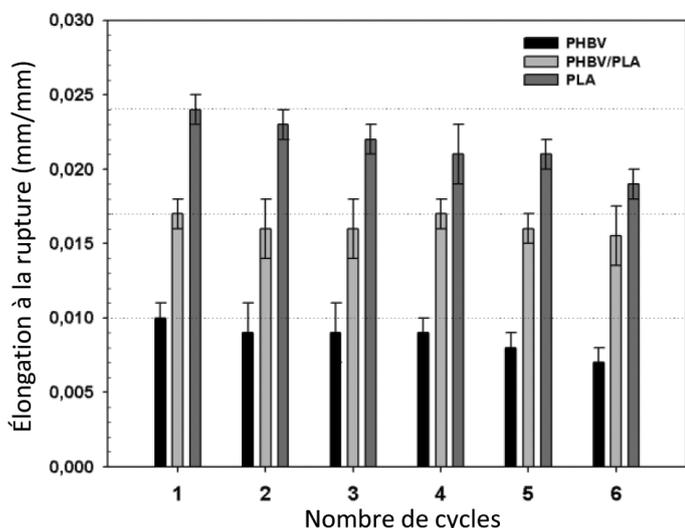


Figure 8 - Variation de l'élongation à la rupture du PHBV, du PLA et d'un mélange PHBV/PLA (50/50) en fonction du nombre de cycles d'extrusion.

de s'interroger sur les différentes possibilités de fin de vie envisagées (recyclage, biodégradation ou méthanisation). Pour ce qui est de l'aspect recyclage, les PHA sont sensibles à la dégradation thermomécanique et doivent absolument être stabilisés. Des études sur la recyclabilité des mélanges à base de PHA et de PLA ont mis en évidence le rôle stabilisant du PLA [12]. Cet aspect peut être illustré par les propriétés mécaniques du PHBV seul qui diminuent régulièrement avec le nombre de cycles alors que celles des mélanges PHBV/PLA restent relativement stables jusqu'à six cycles d'extrusion (figure 8).

L'étude de la durabilité et de la biodégradabilité des PHA dans l'eau et en milieu marin a aussi été entreprise dans différentes conditions. La caractérisation multi-échelle des différents échantillons vieillis a conduit à une meilleure connaissance des phénomènes de dégradation mis en jeu. Les phénomènes de dégradation liés à l'hydrolyse chimique des chaînes de PHA et à l'hydrolyse enzymatique ont été découplés et l'identification de ces mécanismes a montré que la part prise par chacun de ces phénomènes dépendait de la température de vieillissement ainsi que de la proportion de bactéries présentes dans le milieu [13]. Les bactéries de notre environnement disposent d'un arsenal exo-enzymatique riche et capable de permettre la dégradation de macromolécules organiques qu'elles sont incapables de bio-assimiler de manière directe en raison de leur masse molaire élevée. Le suivi de la cinétique de biodégradation et la détermination du pourcentage de biodégradation ont montré que les PHA étaient particulièrement biodégradables dans l'environnement grâce à une activité microbienne élevée [14-15]. Cette biodégradabilité élevée est due à des mécanismes de dégradation enzymatique de surface qui se déroulent principalement par des phénomènes d'érosion du matériau, de la surface vers l'intérieur (figure 9). Ce sont

des enzymes de type PHA-dépolymérase et excrétées par les mêmes microorganismes produisant les PHA qui sont responsables de la dégradation enzymatique hétérogène [16]. Le mécanisme de biodégradation des PHA est similaire à celui de la biosynthèse, mais dans le sens opposé. La première étape consiste en l'adsorption des PHA-dépolymérase à la surface du polymère, en se fixant aléatoirement, lesquelles sont ensuite capables d'hydrolyser les chaînes polymères. Les enzymes attaquent prioritairement les chaînes présentes dans la phase amorphe mais d'autres enzymes sont aussi capables de s'attaquer à la phase cristalline. Plus de 80 PHA-dépolymérase ont été isolées et caractérisées à partir de nombreux microorganismes. Les conditions de biodégradation ont donc une influence déterminante sur le développement des microorganismes qui influent non seulement sur la production et la sécrétion des PHA-dépolymérase mais aussi sur l'activité des enzymes. En plus des caractéristiques intrinsèques des PHA (structure chimique, masse molaire et cristallinité), l'humidité, la température, la présence ou l'absence d'oxygène, le pH et la disponibilité des nutriments sont des paramètres essentiels pour le développement de la communauté microbienne dans l'environnement et dont dépendent la cinétique et le taux de biodégradation des PHA. On peut citer, à titre d'exemple, que le PHBV (8 % en HV) est biodégradé à plus de 90 % après 220 jours, alors que la cellulose, utilisée comme référence en matière de biodégradation, ne l'est qu'à 50 % dans les mêmes conditions (test de biodégradation réalisé en eau de mer additivée de sable marin à 25 °C) [14].

Un potentiel d'applications quasi infini

La biomasse végétale comme animale est un réservoir quasi infini pouvant être utilisé pour la production d'une multitude de produits biosourcés, en particulier de biopolymères. La production de polymères à base de PHA a la particularité d'impliquer conjointement les filières des biotechnologies blanches et de la plasturgie, sans que la chimie traditionnelle ne soit directement impliquée dans les processus de biosynthèse. Néanmoins, la chimie peut constituer un outil de choix pour la fonctionnalisation ou la formulation des PHA.

La gestion de la fin de vie des produits biosourcés est aussi une question cruciale pour limiter l'accumulation des déchets. Il s'avère que cette famille de biopolymères présente des caractéristiques extrêmement prometteuses en termes de biodégradabilité dans le respect des normes en vigueur.

Les biopolymères sont généralement considérés comme une alternative « eco-friendly » aux polymères d'origine pétrochimique du fait de leur mode de production par des ressources renouvelables et de leur biodégradabilité. Mais pour mieux connaître les impacts environnementaux (changements climatiques, diminution des ressources, acidification, écotoxicité...) de ce type de matériau et les quantifier précisément,

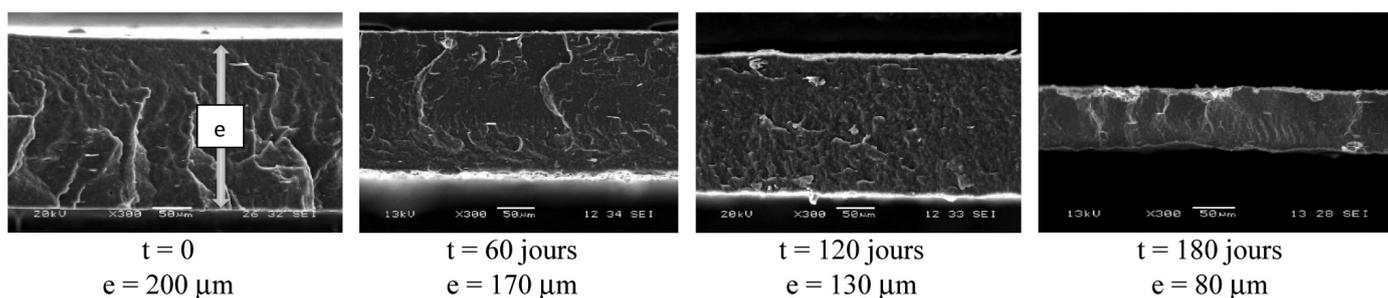


Figure 9 - Clichés de microscopie électronique à balayage d'un film PHBV vieilli en eau de mer naturelle (10,9 < T < 19,8 °C).

il convient maintenant de réaliser des analyses pertinentes et rigoureuses de leur cycle de vie (production, transport, utilisation, fonctionnement et fin de vie). Quoiqu'il en soit, l'utilisation de ressources exclusivement renouvelables, les avancées technologiques pour développer des procédés vertueux et les différents scénarios de fin de vie avantageux pour les PHA sont des atouts qui, sans aucun doute, en feront des matériaux de choix dans un futur proche.

Les domaines d'applications potentiellement concernés par le développement des PHA sont l'emballage, les biens de consommation ou l'impression 3D. Des applications dans d'autres secteurs industriels tels que le domaine biomédical et la cosmétique sont aussi envisagées. Néanmoins, leurs prix élevés, dus en particulier à leur manque de disponibilité, les réservent pour l'instant aux marchés de niche à forte valeur ajoutée. On peut imaginer que les prochaines lois interdisant progressivement, si la matière n'est pas biodégradable, l'utilisation de microbilles exfoliantes, de bâtonnets ouatés ou de différents objets pour la vaisselle jetable (gobelets, assiettes) serviront de catalyseur au développement de ces matériaux [17].

[1] Bruzaud S., Des déchets, des bactéries et des bioplastiques, *La Recherche*, **2015**, 499, p. 57.
 [2] Sudesh K., Abe H., Doi Y., Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters, *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, p. 1503.
 [3] Laycock B., Halley P., Pratt S., Werker A., Lant P., The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates, *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39, p. 397.
 [4] Lemoigne M., Produit de déshydratation et de polymérisation de l'acide β -oxybutyrique, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **1926**, 8, p. 770.
 [5] Elain A., Legrand A., Corre Y.M., Le Fellic M., Le Tilly V., Loulergue P., Audic J.L., Bruzaud S., Valorization of local agro-industrial processing waters as growth media for polyhydroxyalkanoates production, *Ind. Crops. Prod.*, **2016**, 80, p. 1.
 [6] Gao X. et al., Production of copolyesters of 3-hydroxybutyrate and medium-chain-length 3-hydroxyalkanoates by *E. coli* containing an optimized PHA synthase gene, *Microb. Cell Fact.*, **2012**, 11, p. 130.
 [7] Elain A., Le Fellic M., Corre Y.M., Le Tilly V., Legrand A., Audic J.L., Bruzaud S., Rapid and qualitative fluorescence-based method for the assessment of PHA production in marine bacteria during batch culture, *J. Microbiol. Biotechnol.*, **2015**, 31, p. 1555.

[8] Corre Y.M., Bruzaud S., Grohens Y., Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(propylene carbonate) blends: an efficient method to finely adjust properties of functional materials, *Macromol. Mater. Eng.*, **2013**, 298, p. 1176.
 [9] Zembouai I., Bruzaud S., Kaci M., Benhamida A., Corre Y.M., Grohens Y., Mechanical recycling of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide based blends, *Polym. Test.*, **2013**, 32, p. 842.
 [10] Bruzaud S., Polyhydroxyalkanoates-based nanocomposites: an efficient and promising way of finely controlling functional material properties, in *Handbook of Polymer Nanocomposites: Processing, Performance and Application, Vol. A: Layered Silicates*, J.K. Pandey, R. Reddy, A.K. Mohanty, M. Misra (eds), Springer-Verlag, **2014**, Chap. 1, p. 1-20.
 [11] Ray S.S., Yamada K., Okamoto M., Ueda K., Control of biodegradability of polylactide via nanocomposite technology, *Macromol. Mater. Eng.*, **2003**, 288, p. 203.
 [12] Zembouai I., Bruzaud S., Kaci M., Benhamida A., Corre Y.M., Grohens Y., Mechanical recycling of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends, *J. Polym. Env.*, **2014**, 22, p. 449.
 [13] Mukai K., Yamada K., Doi Y., Enzymatic degradation of poly(hydroxyalkanoates) by a marine bacterium, *Polym. Degrad. Stab.*, **1993**, 41, p. 85.
 [14] Deroiné M., Le Duigou A., Davies P., César G., Bruzaud S., Natural degradation and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in liquid and solid marine environments, *J. Polym. Env.*, **2015**, 23, p. 493.
 [15] Deroiné M., Le Duigou A., Corre Y.M., Le Gac P.Y., Davies P., César G., Bruzaud S., Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), *Polym. Degrad. Stab.*, **2014**, 105, p. 237.
 [16] Iwata T., Doi Y., Kasuya K., Inoue Y., Visualization of enzymatic degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] single crystals by an extracellular PHB depolymerase, *Macromolecules*, **1997**, 30, p. 833.
 [17] Loi n° 2015-992 relative à la transition énergétique pour la croissance verte (art. 73 et 75) et loi n° 2016-1087 relative à la reconquête de la biodiversité (art. 124).

Stéphane BRUZAUD*

professeur à l'Université de Bretagne-Sud. Il développe au sein de l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDLD) des activités sur l'ingénierie des biopolymères, de leur production à partir de ressources renouvelables jusqu'à leur fin de vie.

Pierre LEMECHKO,

ingénieur de recherche au sein de l'IRDLD.

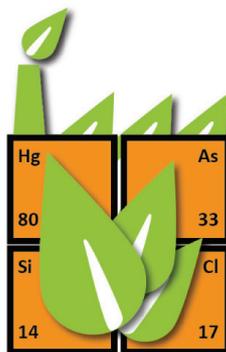
* stephane.bruzaud@univ-ubs.fr



Polluants à l'état de trace : les progrès de la chimie, de la science analytique et de la science des procédés
 Les défis industriels et environnementaux posés par Hg, As, Si et Cl

Rueil-Malmaison (près de Paris) France ■ 3 - 5 décembre 2018

www.rs-trace-pollutants.com



Pour **PARTAGER, ÉCHANGER, DÉBATTRE** entre spécialistes multidisciplinaires des secteurs du pétrole, du gaz, des mines, du recyclage des matériaux, de la dépollution des sols et du traitement des eaux autour des **PROGRÈS** réalisés dans le domaine de la **GESTION DES POLLUANTS À L'ÉTAT DE TRACE**. Seront abordées dans le programme aussi bien les nouvelles méthodes de détection et de caractérisation des polluants que les solutions destinées à leur élimination.



@IFPENinnovation #pollutants2018