



Le polystyrène à l'épreuve des enzymes : vers un surcyclage durable

Manon PUJOL

Résumé Les polymères synthétiques constituent un problème écologique majeur en raison de l'absence de solutions de recyclage efficaces et durables. Bien que la biocatalyse se soit récemment révélée prometteuse pour certains plastiques, les polymères vinyliques tels que le polystyrène restent très résistants à la dégradation enzymatique. Nous avons développé une double stratégie combinant la dispersion du polystyrène sous forme de nanoparticules dans l'eau et l'utilisation d'un système laccase-médiateur à haut potentiel redox. Cette approche a permis une réduction de la masse molaire jusqu'à 99 % et a produit de petites quantités d'acide benzoïque, benzaldéhyde et acétophénone.

Mots-clés Polymères, polystyrène, biocatalyse, enzyme, surcyclage, valorisation.

Abstract **Polystyrene challenged by enzymes: towards sustainable upcycling** Synthetic polymers pose a major ecological concern due to the lack of efficient and sustainable recycling solutions. Although biocatalysis has recently emerged as promising for certain plastics, vinyl polymers such as polystyrene remain highly resistant to enzymatic degradation. We developed a dual strategy combining the dispersion of polystyrene into nanoparticles in water with the use of a high-redox-potential laccase-mediator system. This approach enabled up to 99% molar mass reduction and produced small amounts of benzoic acid, benzaldehyde and acetophenone.

Keywords Polymers, polystyrene, biocatalysis, enzyme, upcycling, valorisation.

<https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2026.512.07>

Recyclage des plastiques : des pratiques courantes aux approches biocatalytiques

Un point sur le recyclage actuel des plastiques

Avec près de 9 milliards de tonnes produites depuis les années 1950, les polymères synthétiques – principaux constituant des plastiques – sont devenus indispensables à notre mode de vie [1]. Majoritairement dérivés des ressources fossiles, ces matériaux soulèvent un enjeu environnemental majeur en raison de leur persistance dans l'environnement et du manque de solutions durables pour les recycler. À l'échelle mondiale, environ 80 % des plastiques produits ont ainsi été enfouis ou dispersés dans l'environnement, 10 % incinérés et moins de 10 % recyclés [1]. En Europe, la situation reste préoccupante : seuls près d'un tiers des déchets plastiques sont recyclés, dont la moitié est exportée hors de l'Union européenne pour être traitée [2].

Les plastiques sont principalement recyclés par voie mécanique. Peu coûteuse, cette méthode conduit généralement à des plastiques recyclés de qualité inférieure, souvent relégués à des applications de moindre valeur, telles que des additifs pour les bitumes [3]. La reconversion chimique (recyclage ou surcyclage), qui vise à décomposer les chaînes polymères en monomères ou produits à plus haute valeur ajoutée, repose sur des procédés tels que la pyrolyse, la gazéification ou les traitements hydrothermaux, très énergivores et contraignants au niveau des équipements [4]. De nouvelles voies de re/surcyclage chimique des plastiques sont aujourd'hui explorées, comme la photochimie [5]. Mais leur industrialisation n'est pas encore viable : la durabilité et le coût des catalyseurs, le recours à des solvants organiques, ainsi que la complexité de la montée en échelle constituent des freins à leur déploiement.

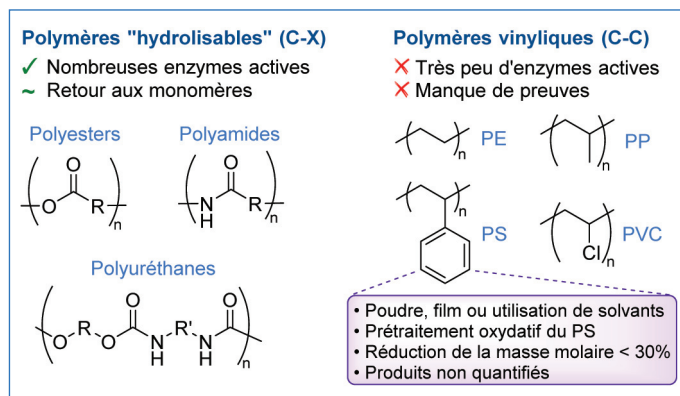


Figure 1 - Dépolymérisation enzymatique des polymères C-X et C-C.

L'approche enzymatique pour valoriser les plastiques

En parallèle, la biocatalyse, réalisée en milieu aqueux, a permis des progrès significatifs dans le recyclage des polymères dits « hydrolysables », c'est-à-dire ceux dont la chaîne principale contient des hétéroatomes, tels que le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), le polylactide (PLA) ou certains polyamides (figure 1) [6]. L'exemple le plus emblématique est celui de la société française CARBIOS, qui dépolymérise enzymatiquement les bouteilles en PET à l'échelle pilote, permettant de récupérer les monomères d'origine pour resynthétiser du PET en boucle fermée [7]. En revanche, les polymères non hydrolysables, constitués uniquement de liaisons C-C dans leur squelette – comme le polystyrène (PS), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) ou le polyvinyle de chlorure (PVC) – restent largement résistants à la dégradation enzymatique (figure 1) [6]. Quelques travaux montrent des résultats encourageants, mais aucune approche n'a encore démontré une efficacité avérée [8].

Un polystyrène qui semble résister aux enzymes

Avec une production d'environ 20 millions de tonnes par an [9], le polystyrène est l'un des plastiques les plus utilisés. Il possède une vaste gamme d'application, allant des matériaux d'isolation phonique et thermique aux emballages alimentaires. Quelques études montrent l'action de micro-organismes sur le polystyrène, tels que les micro-organismes intestinaux du ver de farine, ainsi que l'action de bactéries, champignons et enzymes, mais souvent sans preuves expérimentales convaincantes [6]. Parmi les résultats les plus prometteurs, Du *et coll.* ont réussi à réduire la masse molaire du polystyrène d'environ 30 % grâce à une peroxydase décolorante en présence de H₂O₂ (figure 1) [10]. Toutefois, le polystyrène a préalablement dû subir une étape d'oxydation pour permettre sa dégradation enzymatique.

Déverrouiller le surcyclage enzymatique du polystyrène

Élaboration de la stratégie : rendre le polystyrène plus accessible à un système enzymatique

Durant mon postdoctorat au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO, Université de Bordeaux – CNRS – Bordeaux INP) entre mai 2023 et décembre 2025, je me suis intéressée à la mise au point d'une stratégie pour débloquent la dégradation enzymatique du polystyrène. Encadrée par le Professeur Daniel Taton (LCPO), expert en chimie des polymères, nous avons travaillé en collaboration avec le Dr. Bastien Bissaro, spécialiste des enzymes fongiques au Laboratoire Biodiversité et Biotechnologiques Fongiques (BBF, Aix-Marseille Université – INRAE), afin de développer un projet interdisciplinaire [11].

Dans les travaux antérieurs, le polystyrène – comme d'autres polymères vinyliques – est généralement étudié sous forme de poudre, de films ou dissous dans un solvant organique [6, 10]. Ces conditions limitent l'interaction de ces matériaux hautement hydrophobes avec des enzymes, qui opèrent le plus souvent en milieu aqueux. Partant de l'hypothèse que la faible accessibilité du polystyrène constitue le principal frein à sa dégradation enzymatique, nous avons développé une double stratégie pour favoriser son interaction avec un système enzymatique. Pour cela, nous avons d'un côté dispersé le polystyrène dans l'eau sous forme de nanoparticules, c'est-à-dire sous forme de latex colloïdalement stable à l'aide d'un tensioactif, le dodécylsulfate de sodium (SDS) (figure 2).

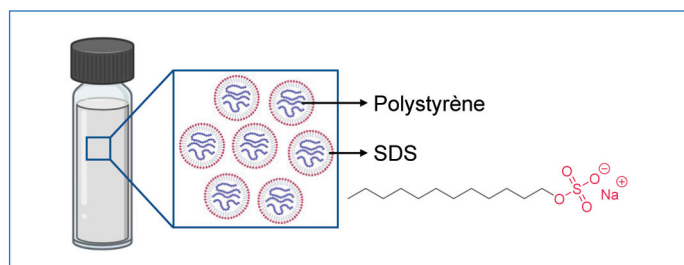


Figure 2 - Latex de polystyrène stabilisé à l'aide du tensioactif SDS.

D'un autre côté, nous avons sélectionné un système enzymatique avec un haut potentiel d'oxydation afin de pouvoir oxyder les liaisons C–H et C–C du polystyrène : le système laccase-médiateur. Les laccases sont des oxydases déjà impliquées dans les systèmes naturels pour la dégradation

de biopolymères récalcitrants comme la lignine, un des principaux constituants du bois. En raison du caractère polymère du substrat et de son potentiel d'oxydation élevé, le mécanisme de dégradation repose généralement sur l'oxydation préalable d'une petite molécule par la laccase, laquelle agit ensuite comme médiateur redox pour l'oxydation du substrat polymère (figure 3).

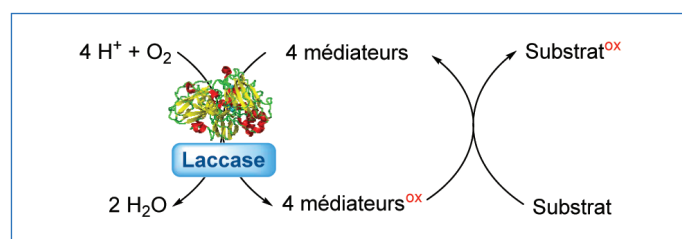


Figure 3 - Mécanisme d'oxydation d'un substrat par le système laccase-médiateur.

Preuves de concept et premières performances sur un latex de polystyrène synthétisé en émulsion

Comme preuve de concept, nous avons tout d'abord synthétisé un polystyrène directement en émulsion par polymérisation radicalaire libre (FRP) en présence de SDS. Cette approche, classique en chimie des polymères, est largement utilisée pour la synthèse industrielle de latex polymères, lesquels trouvent de nombreuses applications dans le domaine des revêtements, notamment les peintures et les adhésifs. Le latex de polystyrène a ensuite été incubé en présence de la laccase commerciale de *Trametes versicolor* et du médiateur 1-hydroxybenzotriazole (HBT) pendant 48 h à 40 °C sous atmosphère d'air, ce qui a conduit à une diminution de la masse molaire au pic (M_p) du PS de 97 % telle que déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (figure 4).

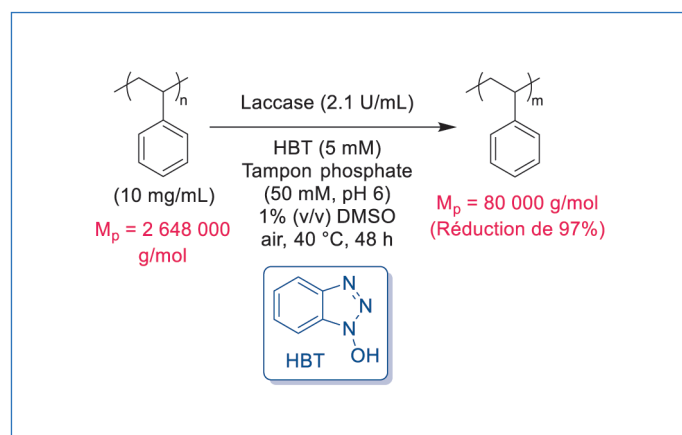


Figure 4 - Dégradation d'un latex de polystyrène synthétisé en émulsion par le système laccase-HBT.

Par comparaison, aucune dégradation n'a été observée avec du PS sous la forme de poudre, film ou dissous dans un solvant organique d'un système biphasique eau/solvant organique. Cela souligne que la forme latex du PS débloquent sa dégradation enzymatique en présence du système laccase-médiateur. Afin d'améliorer le procédé, de nombreux paramètres de la réaction ont été étudiés, comme la cinétique, la concentration en PS, laccase et HBT, la disponibilité en O₂, ou encore le pH. Des additions répétées en laccase et HBT se sont révélées le plus efficace, permettant une diminution de la masse molaire (M_p) du PS de 2 648 000 g·mol⁻¹ à 28 000 g·mol⁻¹, soit une réduction de 99 %.

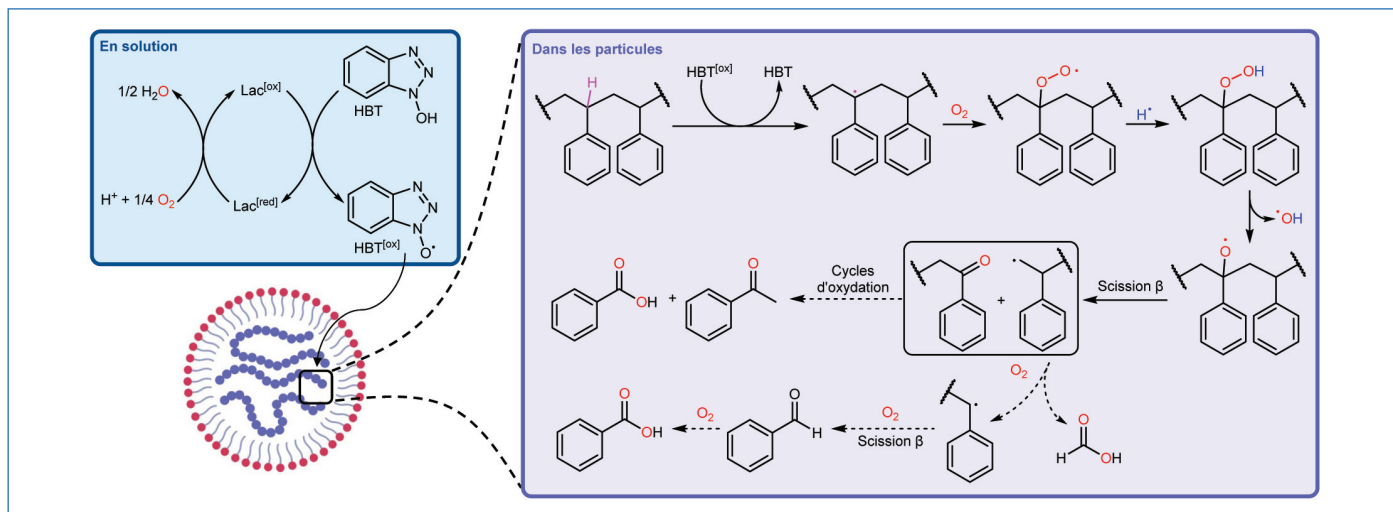


Figure 5 - Mécanisme de surcyclage d'un latex de polystyrène par le système laccase-HBT.

Du déchet au latex : dégradation de polystyrènes postdispersés

Une fois la preuve de concept établie, nous avons étudié si du polystyrène commercial ainsi que des déchets de PS expansé pouvaient être enzymatiquement dégradés *via* leur transformation en latex par postdispersion dans l'eau. Pour cela, les latex de PS ont été préparés par la méthode d'émulsification – évaporation du solvant : les polystyrènes ont été dissous dans le dichlorométhane, puis cette phase organique a été émulsifiée dans une phase aqueuse contenant le tensioactif SDS, avant que l'évaporation du dichlorométhane ne conduise à la formation de nanoparticules de polystyrène stabilisées en solution aqueuse. Des additions répétées du système enzymatique (laccase + HBT) ont conduit aux meilleurs taux de dégradation, avec une diminution du M_p du PS commercial et des déchets de PS expansé d'environ 65-70 %.

De la dégradation à la valorisation : vers la formation de produits à fortes valeurs ajoutées

Outre l'obtention de taux de dégradation du PS par voie enzymatique sans précédents, la formation de molécules à haute valeur ajoutée (acide benzoïque, benzaldéhyde, acétophénone) a également été observée. Sur le plan mécanistique, le procédé repose sur un transfert d'atome d'hydrogène (HAT) en présence de dioxygène. Plus précisément, la laccase, présente en phase aqueuse, oxyde le HBT en son radical nitroxyle (figure 5). Après diffusion dans les nanoparticules de PS, le radical HBT oxyde les chaînes de polystyrène. Le radical de PS ainsi formé peut ensuite réagir avec le dioxygène de l'air, entraînant une scission bêta du polystyrène. Enfin, plusieurs cycles de réactions avec le dioxygène et de scissions bêta conduisent à la formation de l'acide benzoïque, du benzaldéhyde et de l'acétophénone.

Bien que les rendements en ces composés, de l'ordre de quelques pourcents, restent à ce stade modestes, ils présentent un intérêt majeur pour la chimie industrielle. Le benzaldéhyde est notamment employé comme arôme en raison de sa note d'amande, l'acide benzoïque comme agent antifongique et antibactérien, et l'acétophénone comme agent odorant, intermédiaire de synthèse ou solvant.

Une demande de brevet protégeant le procédé de dispersion du polystyrène et la méthode associée de valorisation par voie enzymatique a été déposée [12], et les résultats de cette

collaboration interdisciplinaire ont été publiés dans la revue *Angewandte Chemie* [11]. Le développement du procédé se poursuit actuellement, tant pour en améliorer l'efficacité que pour l'étendre au surcyclage d'autres polymères vinyliques. Bien que cette approche soit encore éloignée d'une application industrielle, ces résultats inédits laissent entrevoir un avenir dans lequel les déchets plastiques pourraient être transformés en composés d'intérêt, tels que des arômes ou des principes actifs pharmaceutiques.

Manon Pujol remercie les personnes impliquées dans ce travail, Daniel Taton et Bastien Bissaro.

- [1] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.*, **2017**, 3(7), <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- [2] European Parliament, Plastic waste and recycling in the EU: facts and figures, *Renewable Carbon News*, <https://renewable-carbon.eu/news/plastic-waste-and-recycling-in-the-eu-facts-and-figures>, consulté le 14/01/26.
- [3] Z.O.G. Schyns, M.P. Shaver, Mechanical recycling of packaging plastics: a review, *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, 42, 2000415, <https://doi.org/10.1002/marc.202000415>
- [4] R.-X. Yang, K. Jan, C.-T. Chen, W.-T. Chen, K.C.-W. Wu, Thermochemical conversion of plastic waste into fuels, chemicals, and value-added materials: a critical review and outlooks, *ChemSusChem*, **2022**, 15, e202200171, <https://doi.org/10.1002/cssc.202200171>
- [5] S. Oh, E.E. Stache, Recent advances in oxidative degradation of plastics, *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53, p. 7309-27, <https://doi.org/10.1039/D4CS00407H>
- [6] V. Tournier *et al.*, Enzymes' power for plastics degradation, *Chem. Rev.*, **2023**, 123, p. 5612-701, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00644>
- [7] V. Tournier *et al.*, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, **2020**, 580, p. 216-19, <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2149-4>
- [8] A.A. Stepanov *et al.*, Revisiting the activity of two poly(vinyl chloride) and polyethylene-degrading enzymes, *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 8501, <https://doi.org/10.1038/s41467-024-52665-z>
- [9] Plastics Europe, *Plastics – the fast Facts 2023*, **2023**, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023>, consulté le 14/01/26.
- [10] Y. Du *et al.*, Oxidative degradation of pre-oxidated polystyrene plastics by dye decolorizing peroxidases from *Thermomonospora Curvata* and *Nostocaceae*, *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 436, 129265, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129265>
- [11] M. Pujol *et al.*, Harnessing colloidal dispersion for laccase-driven enzymatic depolymerization of polystyrene, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2026**, 65, e13937, <https://doi.org/10.1002/anie.202513937>
- [12] M. Pujol *et al.*, *Method for degrading a vinyl polymer*, Patent n° PCT/EP2025/082415, 10/11/2025.

Manon PUJOL* est postdoctorante au LCPO (CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP). Elle est lauréate du Prix Jeunes Talents France L'Oréal-UNESCO *Pour les Femmes et la Science* 2025.

*manon.pujol@bordeaux-inp.fr.