

Ainsi, après le tsunami qui a frappé le Japon en mars 2011, des scientifiques canadiens ont identifié 54 espèces inconnues au Canada, sur un seul morceau de polyester qui avait dérivé depuis l'archipel nippon. C'est considérable ! Une telle dispersion d'espèces peut modifier durablement des écosystèmes tout en véhiculant des pathogènes.

Deuxième type de dégât : l'étranglement. Lorsqu'on perd des filets de pêche, dont la plupart sont en polymère, ils continuent à pêcher et étranglent des organismes. Mais on a très peu d'études chiffrées sur ce phénomène. En Méditerranée, on estime toutefois que de 2 à 3 % des stocks de merlus sont perdus à cause des filets abandonnés. Enfin, le dernier problème, c'est l'ingestion. Certaines espèces y sont très sujettes, les tortues par exemple. Elles ne font pas la différence entre une méduse et un sac en plastique : dès qu'elles voient quelque chose de blanc flotter à la surface, elles l'avalent avec le risque d'avoir une occlusion intestinale. Ce phénomène touche aussi certains oiseaux, comme les albatros, qui ont une poche dans l'estomac dans laquelle ils gardent les déchets. Mais en dehors de ces dangers précis, le plastique est excrété assez vite par beaucoup d'espèces sans causer de dégât particulier. Ainsi les copépodes, organismes de base du plancton, l'éliminent en quelques heures et les moules en quelques jours. Il y a donc peu de risque de le retrouver chez l'homme via la chaîne alimentaire.

#### Peut-on améliorer cette situation ?

**F.G. :** Les mesures préventives sont toujours les meilleures, car le curatif coûte cher. Celle qui fait l'unanimité, c'est le recyclage. Actuellement, il est limité à 22 % des emballages, car il faut que la matière soit le plus homogène possible. Mais l'idée est de multiplier les usines de tri pour augmenter le taux de recyclage. Le plastique d'origine biologique pourra aussi constituer une solution, mais seulement s'il est entièrement biodégradable. ■

**Propos recueillis par Marie-Laure Théodule**

[1] M. Eriksen *et al.*, *PlosOne*, doi : 10.1371/journal.pone.0111913, 2014.

[2] J. R. Jambeck *et al.*, *Science*, 347, 6223, 2015.

# Des déchets, des bactéries et des bioplastiques

À l'heure où l'on interdit les sacs en plastique, un consortium breton met au point un procédé dans lequel des bactéries marines produisent des plastiques biodégradables à partir de détritiques de fruits et légumes.



**PAR Stéphane Bruzaud,**  
professeur des universités  
au laboratoire d'ingénierie  
des matériaux de Bretagne  
(université de Bretagne-Sud).



© UNIVERSITÉ BRETAGNE SUD (LIMAB)

**D'abord sous forme de poudre, le bioplastique produit par des bactéries marines peut recevoir des colorants avant d'être moulé.**

**L**es gobelets et les assiettes en plastique pour le pique-nique du dimanche, c'est bientôt fini. Dans le cadre du projet de loi sur la transition énergétique, l'Assemblée nationale a voté le 10 octobre 2014 l'interdiction des sacs de caisse en plastique à usage unique à partir du 1<sup>er</sup> janvier 2016. Mais aussi celle de la vaisselle jetable en plastique non compostable en 2020.

Le moment est donc venu de s'intéresser de plus près aux bioplastiques dont le marché, encore embryonnaire, est appelé à se développer. Car avec un taux de croissance de 3,9 % entre 2012 et 2013, la production mondiale de matières plastiques continue d'augmenter : elle a atteint 299 millions de tonnes en 2013, dont 40 % environ étaient destinées au marché de l'emballage. Et malgré une croissance exceptionnelle des plastiques biosourcés, de l'ordre de 20 % par an, plus de 99 % des plastiques sont encore d'origine pétrochimique. Or cette forte dépendance de l'industrie de la plasturgie à l'égard des ressources fossiles risque d'être difficile à gérer à terme. En effet, même si les avis >>>

# Des déchets, des bactéries et des bioplastiques

>>> divergent encore sur la cinétique d'épuisement des ressources fossiles, celles-ci vont de toute évidence se raréfier progressivement.

La nécessité de développer rapidement des nouveaux matériaux est d'autant plus cruciale que l'échéance se rapproche pour les sacs en plastique. Plus précisément, leur distribution gratuite ou leur vente sera interdite à la caisse des magasins, sauf s'ils répondent à deux conditions particulières : être biosourcés et compostables.

Que signifient ces deux termes ? Bien qu'utilisés dans le langage courant, ils ne sont pas définis par les divers dictionnaires de la langue française, car ils relèvent de normes techniques. Le premier, biosourcé, qualifie un plastique dont une fraction au moins est issue d'une matière première renou-

velable d'origine végétale ou animale. On utilise la datation au carbone-14 pour déterminer ce taux : certains plastiques peuvent être totalement biosourcés quand d'autres ne le sont que très partiellement. Dans la pratique, on applique la norme ASTM D6866 pour classer les plastiques selon leur teneur en matière renouvelable.

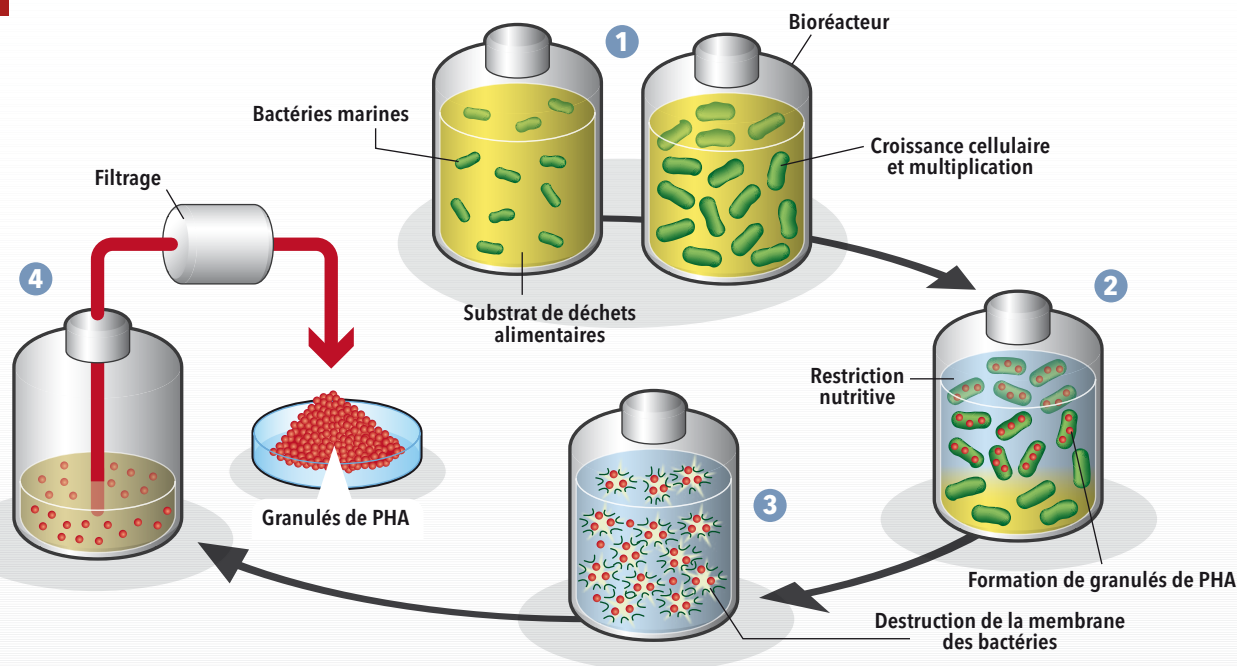
**Préserver les terres cultivables.** Quant au second terme, compostable, il désigne des plastiques capables de se dégrader en fin de vie par fermentation biologique en les mélangeant ou non à divers déchets organiques. Ce terme est défini en Europe par une norme reconnue au niveau mondial, la NF EN 13432. Elle décrit les conditions précises à satisfaire pour qu'un emballage puisse être déclaré biodégradable

par voie de compostage dans des conditions industrielles.

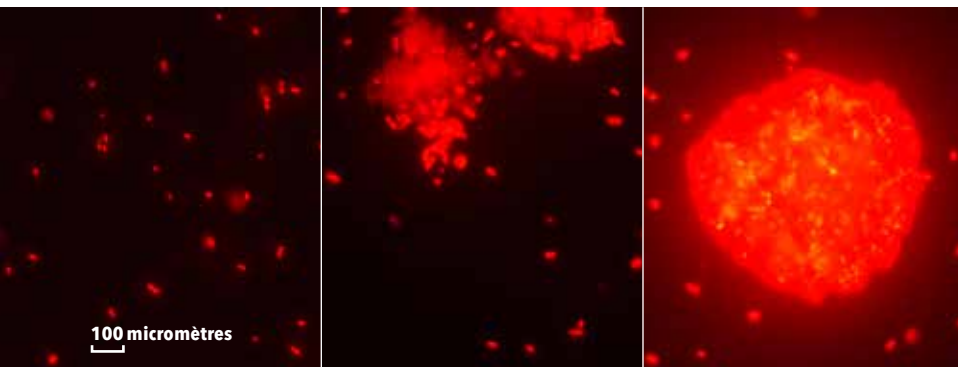
Mais comment produire ces plastiques biosourcés et compostables ? Il faut trouver un procédé respectueux de l'environnement. Et qui permette de transformer des matières premières d'origine végétale en un produit industriel compostable ayant les mêmes propriétés que les matières plastiques. Actuellement, la majeure partie des polymères\* biosourcés disponibles sur le marché est issue de la transformation des sucres et des amidons complexes extraits de différentes plantes : maïs, blé, canne ou betterave à sucre... Leur production nécessite donc de mobiliser des surfaces cultivables, ce qui n'est pas souhaitable, car cela se fait au détriment des cultures alimentaires. Une autre catégorie de polymères biosourcés est produite à partir d'huiles

\*UN POLYMÈRE est une macromolécule qui constitue la matière de base d'un plastique.

**Fig.3** Production des polyhydroxyalcanoates ou PHA



**LES BACTÉRIES MARINES** mises en culture dans un bioréacteur avec un substrat riche en carbone grandissent et se multiplient (1). Elles sont transvasées dans un autre bioréacteur où l'apport en éléments nutritifs (azote, phosphore, etc.) est réduit. Privées de nourriture, les bactéries font des réserves et accumulent des granules de PHA (2). La membrane de la cellule bactérienne est détruite par pression mécanique, avec des enzymes ou des agents chimiques (les tensio-actifs) (3). Après avoir été filtrés, les granules de PHA sont récupérés (4).



**Les granulés de PHA (en rouge) s'accumulent peu à peu dans le cytoplasme de cette bactérie (en noir). Cette image au microscope montre le niveau de production au bout de 10 heures, 50 heures et 67 heures (de gauche à droite).**

végétales : huiles de palme, de soja, de colza, de ricin... Ce qui pose également le problème d'occupation des terres cultivables. En outre, beaucoup de ces bioplastiques ne sont pas compostables.

Pour contourner ces deux problèmes – mobilisation de terres agricoles et biodégradabilité incomplète – mais aussi pour valoriser une filière de production locale, notre laboratoire, le LIMATB (laboratoire d'ingénierie des matériaux de Bretagne), s'est intéressé à une certaine famille de polymères, les polyhydroxyalcanoates ou PHA. Ces polyesters\* nous paraissent très prometteurs pour trois raisons : on peut les faire synthétiser entièrement par des bactéries placées dans un substrat de matière carbonée ; ils peuvent servir à la fabrication d'emballages ; ils sont totalement biodégradables.

De nombreux types de PHA ont été identifiés aujourd'hui. Mais le premier d'entre eux, le poly3-hydroxybutyrate avait été découvert par hasard, dès 1926 par le Français Maurice Lemoigne à l'Institut Pasteur, chez la bactérie *Bacillus megaterium*. Le biologiste avait constaté que des suspensions aqueuses de cette bactérie s'acidifient lorsqu'elles sont privées d'oxygène. Il attribua ce phénomène à l'acide  $\beta$ -oxobutyrique. Et quelques années plus tard, il mit en évidence la formation d'un matériau solide, le PHA, dans le cytoplasme de cette bactérie, suite à l'acidification du milieu. Il suggéra dans ses publications

que ce matériau était issu « de la déshydratation et de la polymérisation de l'acide  $\beta$ -oxobutyrique ». Et l'on a compris par la suite que les PHA sont synthétisés et stockés dans le cytoplasme des cellules bactériennes grâce à une enzyme, la PHA synthase.

Cependant, en raison du développement de la pétrochimie tout au long du XX<sup>e</sup> siècle, la découverte des PHA resta relativement confidentielle pendant plusieurs décennies. C'est seulement vers les années 1990 que les scientifiques s'intéressèrent à ces polymères en raison de leur caractère biodégradable. Depuis lors, plus de 300 souches bactériennes capables de produire des PHA ont été recensées par différentes équipes à travers le monde. Une telle variété présente un grand intérêt, car elle permet d'optimiser le choix du couple bactérie-substrat carboné afin d'obtenir le meilleur rendement.

### Tirer parti des ressources locales.

En pratique, pour produire des PHA, nous utilisons un procédé de fermentation qualifié de discontinu, car il se déroule en deux étapes. La première phase consiste à mettre en culture les bactéries avec un substrat riche en carbone, pendant plusieurs heures, dans un bioréacteur, afin qu'elles grossissent et se multiplient. Le bioréacteur est une cuve qui permet de contrôler les conditions de fermentation : température, pression en oxygène et acidité, entre autres. Nous avons décidé d'utiliser des bactéries marines issues d'une collection privée appartenant à l'université de Bretagne-Sud (UBS). Elles proviennent de souches isolées en

mer d'Iroise sur différents mollusques (palourdes, coques, seiches...). Pour le substrat, nous avons choisi des déchets végétaux issus de la filière agroalimentaire bretonne (fruits et légumes) afin de nous affranchir des cultures agricoles à vocation alimentaire. Et aussi parce que notre objectif est de développer l'économie territoriale en utilisant des ressources disponibles localement.

À l'issue de cette première phase, l'étape de production des PHA proprement dite peut commencer. Elle va durer 70 heures environ. Nous transvasons notre mélange dans un second bioréacteur où l'on diminue le substrat, afin de restreindre la quantité d'éléments nutritifs (magnésium, azote ou phosphore) nécessaires à la croissance et au développement des bactéries. C'est lorsque les bactéries sont ainsi privées de nourriture qu'elles se mettent à fabriquer et à accumuler dans leur cytoplasme des granules de PHA en tant que substance carbonée de réserve. En raison de leur faible solubilité, ces granules, dont la taille est inférieure à un micron, exercent une pression négligeable sur les parois de la cellule bactérienne. C'est donc un matériau de stockage de carbone et d'énergie idéal pour les bactéries.

Nous avons en outre cherché à optimiser la production des PHA en fonction des différents couples substrat-bactérie possibles et afin d'obtenir une production aux qualités constantes. Nous avons donc mis au point une technique de suivi en temps réel de cette production. Pour cela, nous injectons dans le cytoplasme des bactéries un marqueur fluorescent, qui réagit aux composés lipidiques des granules de PHA. Cela nous permet d'évaluer qualitativement et quantitativement la teneur en PHA du milieu de culture. En pratique, nous parvenons à produire plusieurs grammes de PHA par litre.

Enfin, dernière étape pour obtenir du bioplastique : extraire les PHA du cytoplasme des bactéries [fig. 3]. Il faut d'abord séparer les bactéries de leur milieu de culture, par centrifugation ou filtration. Puis détruire la membrane de la cellule bactérienne pour en extraire les PHA. Pour cela, nous avons volontaire- >>>

\*UN POLYESTER est un polymère contenant des fonctions esters dans sa chaîne macromoléculaire. Ces fonctions sont susceptibles d'être hydrolysées amorçant ainsi le processus de dégradation.

## Des déchets, des bactéries et des bioplastiques

»» ment renoncé à la méthode classique en chimie, qui consiste à utiliser des solvants chlorés, chloroforme ou dichlorométhane, coûteux et nocifs pour l'environnement. D'autres méthodes ne présentent pas ces inconvénients. Par exemple, on peut éclater la cellule bactérienne par pression mécanique, recourir à des enzymes pour dégrader les parois bactériennes et libérer les granulés de PHA, ou encore utiliser des tensio-actifs\*. Dans notre laboratoire, nous avons recours à une combinaison de ces procédés dont le détail reste confidentiel. Les granulés de PHA obtenus pourront servir ensuite à la production de produits en plastique, par exemple des sacs ou d'autres emballages.

En fin de vie, les PHA présentent un autre intérêt, leur biodégradabilité. En effet, le processus de polymérisation est réversible sous l'action d'une enzyme, la PHA dépolymérase, excrétée par les mêmes bactéries à l'origine de production des PHA. Ces bactéries sont donc capables de dégrader le PHA lorsqu'on les met au régime afin d'en récupérer

les nutriments et l'énergie nécessaires à leur survie. En fait, un nombre important de bactéries et de champignons peuvent dégrader les PHA en présence ou non d'oxygène. La cinétique et le taux de biodégradation dépendent de nombreux facteurs, dont la population microbienne, le taux d'humidité, la température, la présence d'oxygène, l'acidité du milieu mais également le type de PHA.

**Plastique biodégradable à 90 %.** Ainsi, dans notre laboratoire, nous avons validé qu'un certain type de PHA est particulièrement biodégradable en milieu naturel marin. Nous avons réalisé un test de biodégradation dans un liquide à 25 °C composé d'eau de mer et de sable. Résultat : ce PHA a été dégradé à plus de 90 % après 220 jours. Par comparaison, la principale matière des végétaux, la cellulose, qui fait référence en la matière, n'est dégradée qu'à 50 % dans le même milieu.

\* **UN TENSIO-ACTIF** est un agent chimique capable de modifier la tension superficielle entre deux surfaces.

## Vers une filière industrielle biosourcée en Bretagne

Depuis 2010, les collectivités locales des régions Bretagne et Pays de Loire ont soutenu financièrement deux projets successifs, **Biocomba puis Phapack**. Objectif : mettre au point un procédé de fabrication par des bactéries marines d'un polyester de la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA). Ces projets sont conduits par trois laboratoires académiques : le laboratoire de génie des matériaux de Bretagne, l'École nationale supérieure de chimie de Rennes et le laboratoire de génie des procédés, environnement, agroalimentaire de l'université de Nantes. De plus, un consortium industriel local a été fédéré autour du projet. Il regroupe les fournisseurs de déchets Sêché Environnement et Triballat, le producteur d'emballage Europlastiques et le formulateur en plasturgie Cap Ouest. Enfin, ces projets sont animés par le réseau des industriels de l'emballage en Bretagne Breizpack et labellisés par le pôle de compétitivité Valorial. L'objectif final est de développer une filière industrielle pour la réalisation d'emballages en PHA pour l'agroalimentaire. Les premiers résultats ont déjà permis de développer un procédé de fabrication durable et respectueux de l'environnement qui n'utilise pas de solvants pour extraire les PHA des bactéries. Il s'agit désormais de mettre au point un protocole industriel pour produire des emballages à base de PHA.

La très forte biodégradabilité de ce PHA offre une perspective intéressante à l'heure où l'on cherche à limiter la pollution des mers et des océans par les emballages en plastique. En effet, depuis 1997, année de la découverte par l'explorateur américain Charles Moore d'un premier « continent de plastique » dans l'océan Pacifique, de nombreuses expéditions ont mis en évidence la prolifération dramatique de ces déchets dans tous les océans du monde. Les conséquences sont désastreuses pour la faune et la flore marines, d'autant que la dégradation des plastiques traditionnels peut prendre plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines d'années. Étant particulièrement concernés par ces problèmes de pollution maritime, nous nous sommes associés en 2014 à l'expédition de la goélette *Tara* en Méditerranée dans l'objectif d'évaluer et de caractériser la pollution au plastique sur cette mer fermée.

Désormais, notre laboratoire travaille à l'industrialisation de la production de PHA (lire « Vers une filière industrielle biosourcée en Bretagne », ci-dessous). Il existe un grand nombre de substrats et de bactéries possibles. On peut donc générer avec les PHA une large palette de polyesters aux propriétés mécaniques et physico-chimiques variées, notamment en termes de souplesse ou de rigidité. De telles qualités ouvrent la voie à des marchés de masse : emballages, produits d'hygiène jetables (rasoirs, brosses à dents, etc.). Même si pour l'instant, les prix de fabrication élevés des PHA les réservent aux marchés des niches à forte valeur ajoutée : biomédical, impression 3D ou électronique.

Cependant, nous pensons que l'utilisation de ressources exclusivement renouvelables, les avancées technologiques pour développer des procédés industriels « propres » et la biodégradabilité feront des PHA des bioplastiques de choix dans un futur proche. ■

### Pour en savoir plus

- > Les *Dossiers de la Recherche*, août 2012, p. 83.
- > <http://tinyurl.com/limatb-bioplastique>
- > <http://people.univ-ubs.fr/stephane.bruzaud>