



Production « à façon » de polyhydroxyalcanoates : vers des polymères biodégradables aux propriétés contrôlées

*Tatiana Thomas, Pierre Lemechko, Magali Le Fellic, Stéphane Bruzaud**

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polymères issus de ressources renouvelables, obtenus par fermentation en présence de certaines espèces de bactéries. Ils forment une famille de polyesters thermoplastiques biodégradables fournissant une alternative prometteuse aux polymères issus de la pétrochimie, tant du point de vue de leur mode de synthèse, de leurs propriétés d'usage ou de leur impact environnemental. Des études récentes ont démontré leur biodégradabilité toute particulière, en milieu marin notamment.

Il est désormais connu que la production de PHA est assurée grâce à une enzyme, i.e. la PHA synthase, à partir de sources de carbone variées, selon des procédés de biotechnologies qualifiées de « blanches » ou industrielles. Lorsque les bactéries sont placées dans des conditions de carence en azote ou en phosphore, les PHA sont accumulés (jusqu'à 80% du poids sec) sous forme de granules dans le cytoplasme de la bactérie où ils constituent une réserve de carbone et d'énergie. La nature des PHA synthétisés dépend de la souche bactérienne productrice et des substrats carbonés disponibles dans son environnement (Figure 1). 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 (unités monomères, composition chimique, masse molaire, etc.) et donc leurs propriétés fonctionnelles (caractéristiques thermiques, opacité vs transparence, propriétés mécaniques, biodégradabilité, etc.).

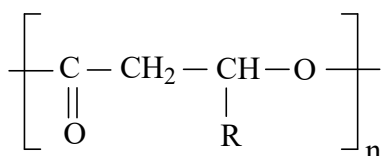


Figure 1 : Formule générique des PHA (R : groupe alkyle)

En fonction du nombre de carbone dans la chaîne, les PHA sont généralement divisés en 2 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 (R = CH₃ et C₂H₅) ;
- les PHA à chaîne latérale moyenne (ou medium chain length : *mcl*-PHA), formés d'unités monomères contenant entre 6 à 14 atomes de carbone (R ≥ C₃H₇).

La conférence présentera différents exemples de production de *scl*-PHA et de *mcl*-PHA de manière à montrer comment le choix des substrats intégrés au départ du processus de biosynthèse permet de jouer sur la structure chimique et la morphologie des PHA produits et donc d'ajuster les propriétés physico-chimiques de ceux-ci. Le triptyque substrat(s)-morphologie-propriétés est fondamental pour comprendre et imaginer toutes les potentialités que recèle cette famille de polymères.

Les propriétés physico-chimiques varient de manière extrêmement significative entre ces 2 catégories de PHA. Les *scl*-PHA sont ramifiés par un groupe alkyle R peu encombrant ce qui favorise la cristallisation des chaînes polymères et conduit à l'obtention de PHA très cristallins (cristallinité supérieure à 50% pour certains *scl*-PHA), et possédant des températures de transition vitreuse de quelques degrés Celsius, proches de la température ambiante. Dans le cas des *mcl*-PHA, leur cristallinité diminue au fur et à mesure que l'encombrement stérique du substituant R augmente

* Université de Bretagne-Sud, Institut de Recherche Dupuy de Lôme, UMR CNRS 6027, 56100 Lorient



Premières rencontres nationales du GDR Polymères et Océans
Université Paris-Est Créteil, 24 – 26 juin 2019

jusqu'à obtenir des PHA quasi-amorphes lorsque la taille trop encombrante du groupe R inhibe la cristallisation. Dans ce cas, les températures de transition vitreuse correspondantes peuvent être abaissées jusqu'à -40°C conférant à ces *mcl*-PHA des propriétés caoutchoutiques à température ambiante. Les PHA peuvent donc présenter toute une gamme de propriétés fonctionnelles (mécaniques, thermiques, barrière, aspect, etc.) lesquelles sont directement corrélées à la morphologie des PHA.

Quelques études illustrant la production « à façon » de *scl*-PHA seront développées, aussi bien à partir de substrats commerciaux ou de coproduits issus d'effluents industriels. Ces *scl*-PHA peuvent être obtenus en utilisant des bactéries marines ou des bactéries terrestres. Des travaux approfondis ont été menés sur une souche *Halomonas*, d'origine marine, pour la caractériser et pouvoir l'exploiter la plus avantageusement possible.

D'autres exemples de biosynthèse contrôlée conduisant à la production de *mcl*-PHA seront aussi présentés. Dans ce cas, des bactéries commerciales sont utilisées, en particulier des souches *Pseudomonas*, en présence d'acides gras, ce qui conduit à des *mcl*-PHA au comportement mécanique qualifié d'élastomère.