



Erosion et fragmentation de polymères semi-cristallins. Relargage de microparticules dans l'océan.

Matthieu George^{}, Thibaut Gaillard^{*}, Frédéric Nallet[†], Emmanuelle Gastaldi[‡], Pascale Fabre^{*}*

La pollution des océans par les déchets plastiques est devenue un problème environnemental majeur résultant de son accumulation dans les environnements terrestre et marin. Lorsqu'ils sont mal gérés, les plastiques pénètrent dans le milieu aquatique où ils subissent une dégradation et une fragmentation en microplastiques désormais omniprésents dans tous les milieux aquatiques (Law, 2017). Outre le fait qu'il est impossible d'éliminer les microplastiques du milieu marin, leur impact sur l'environnement est plus important. Diverses études ont montré que de nombreux types d'organismes marins ingéraient des microplastiques, ce qui entraînait des effets néfastes à plusieurs niveaux de la chaîne alimentaire et des écosystèmes marins (Rochman et al., 2016 ; Chae et al., 2017). On soupçonne également que les microplastiques, qui constituent un nouvel habitat pour les micro-organismes, sont des vecteurs de bactéries potentiellement pathogènes (Kirstein et al., 2016 ; Dussud et al., 2018).

Le devenir des polymères dans le milieu aquatique dépend à la fois de phénomènes abiotiques (UV, stress mécanique) et biotiques, dus à la colonisation du plastique par des micro-organismes marins (bactéries, phytoplancton, champignons, etc.). Une des principales étapes de la biodégradation est la constitution d'un biofilm et la réduction de la longueur des chaînes de polymère via des exo-enzymes produites par des bactéries issues du biofilm. Une fois que les chaînes de polymère sont suffisamment courtes, elles peuvent être assimilées par les bactéries (Ennouri et al., 2017). Alors que les phénomènes abiotiques entraînent l'endommagement et la fragmentation d'un polymère par des mécanismes d'oxydation et d'hydrolyse, la création de défauts structurels et la propagation de fractures, il est généralement admis que seuls les phénomènes biotiques conduiront à la biodégradation complète d'un polymère, c'est-à-dire à sa conversion en biomasse, eau et CO₂. En milieu marin, de nombreuses questions demeurent quant à la cinétique relative de la dégradation abiotique et biotique et à leur impact respectif en termes de fragmentation (Shah et al., 2008). Par exemple, plusieurs articles (Ter Halle et al., 2016 ; Cozar et al., 2018) ont récemment rapporté que la distribution en taille des particules collectées dans l'océan entre 5 mm et quelques centaines de microns ne semble pas correspondre à un processus de fragmentation monocinétique.

Les profils d'érosion des polymères semi-cristallins ont fait l'objet d'études approfondies en laboratoire dans des conditions enzymatiques ou bactériennes et divers profils de dégradation ont été observés, leur apparition est principalement liée à la différence de cinétique d'érosion entre les régions cristallines et amorphes (Morse et al., 2011 ; Martinez-Tobon et al., 2018). À ce jour, il y a beaucoup moins d'études sur la manière dont l'évolution des patterns de surface influencera à son tour le processus d'érosion, et pourra conduire à la fracture ou à la génération de fragments.

Afin d'étudier le processus d'érosion enzymatique, nous avons utilisé le système bien connu PDLLA / protéinase K (Yamashita et al., 2005). Etant particulièrement intéressés par le rôle des hétérogénéités à l'échelle de quelques nanomètres à quelques micromètres, nous avons utilisé un polymère de composition chimique donnée (PDLLA, 1,7% de D-mer, Mn = 95 kg / mol, indice de polydispersité I = 1,63) et de morphologie contrôlée par traitement thermique.

* Laboratoire Charles Coulomb (L2C), Université de Montpellier, CNRS, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

† Centre de recherche Paul-Pascal (CRPP), Université de Bordeaux, CNRS, 115 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France

‡ Ingénierie des technologies agropolymères et technologies (IATE), 2 place Pierre Viala, 34060 Montpellier Cedex 02, France



Trois types d'échantillons ont été étudiés : 100% amorphe (A), semi-cristallin avec 5% (SC5) et 35% (SC35).

Les morphologies des échantillons ont été caractérisées par calorimétrie différentielle (DSC), microscopie optique polarisée (POM) et microscopie électronique à balayage (MEB).

La cinétique enzymatique de l'érosion a été mesurée par des expériences de perte de masse pour les 3 polymères et les profils d'érosion ont été observés au fil du temps par microscopie à force atomique (AFM) et MEB.

Afin d'interpréter les résultats, nous avons combiné un modèle d'érosion géométrique simple à deux phases avec le modèle bien connu de Michaelis-Menten pour la cinétique enzymatique. Notre modèle d'érosion géométrique est basé sur l'évolution du front d'érosion avec le temps induit par la différence de taux d'érosion entre les régions cristallines et amorphes. Ce nouveau modèle rend très bien compte des résultats expérimentaux (Gaillard et al, 2019).

De plus, nous avons observé une libération de fragments dépendante de la morphologie, que le modèle est également capable de prédire. En particulier, on observe la libération de sphérulites (cf. figure 1) tant qu'ils sont inférieurs à une taille critique déterminée dans le modèle.

Ces résultats peuvent permettre de tirer d'importantes conséquences pour la compréhension de la formation de micro-plastiques dans l'océan.

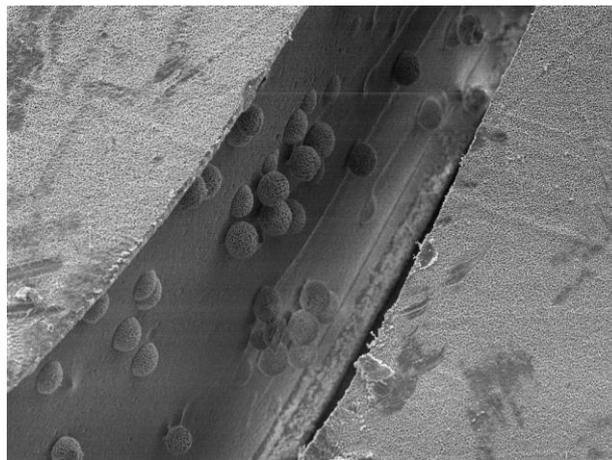


Figure 1 - Observation MEB de sphérulites sur le point d'être libérés de la surface d'un échantillon de PLA semi-cristallin.

Références

- Chae, Y.J. 2017 Mar. Pollut. Bull. 124, 624–632.
Cózar A. et al 2018 PNAS vol. 111, no. 28, 10239–10244
Dussud C. et al 2018 Environ. Pollut. 236, 807–816
Ennouri H. et al Environ 2017 Microbiol 19 : 159–173
Gaillard, T., George, M., Nallet, F., Gastaldi, E., Fabre, P., 2019 Submitted to Journal of Env. Science of Technology
Kirstein, I.V., et al, 2016. Mar. Environ. Res., 120 : 1-8.
Law, K. L., 2017. Annu. Rev. Mar. Sci. 9 : 205-29
Martínez-Tobón, D. I., et al, Applied Microbiology and Biotechnology 2018 102:8049–8067
Morse, M.-C., et al, 2011. Polymer 52 547-556
Rochman, C. M., et al, Ecology 2016 97(2), 302–312
Shah, A. A., et al, 2008. Biotechnol. Adv. 26 (3) 246-265
Ter Halle, A. et al, 2016. Environ. Sci. Technol. 50, 5668–5675
Yamashita, K., Kikkawa, Y., Kurokawa, K., and Doi, Y., 2005. Biomacromolecules, 6, 850–857.