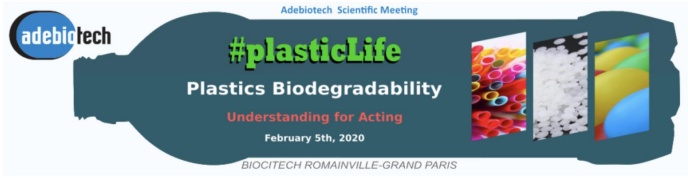


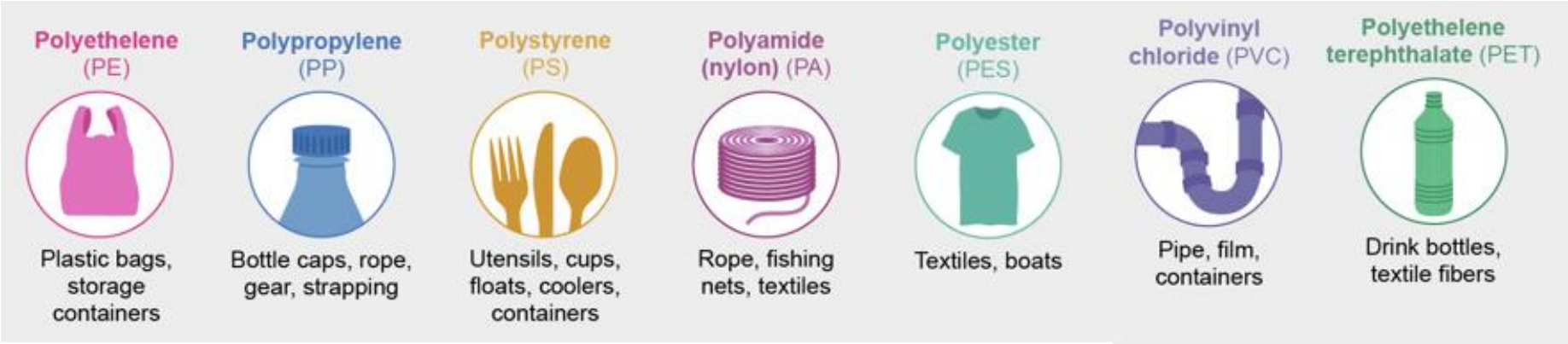
Les différentes facettes de la biodégradabilité des plastiques : faits scientifiques, méthodes d'évaluation, et *fausses idées*

Anne Marie Delort [1] & Emmanuelle Gastaldi [2]

[1] *Institut de chimie de Clermont-Ferrand, UMR 6264*
CNRS-Université Clermont-Auvergne-Sigma, Clermont-Ferrand, France
A-Marie.Delort@UCA.fr

[2] *Ingénierie des Agropolymères et Technologies Emergentes, IATE, UMR 1208*
INRA - Montpellier SupAgro - Université de Montpellier, Montpellier, France
Emmanuelle.Gastaldi@umontpellier.fr

Exploitation intensive des plastiques pour des applications très diversifiées



Accumulation déchets plastiques => dommages environnementaux

Terrestre

Marin

1. Terminologie et classification des polymères

2. Biodégradabilité : description des mécanismes impliqués

3. Paramètres qui influencent la biodégradabilité d'un polymère

4. Méthodes d'évaluation de la biodégradabilité

5. Intérêt et limites des tests normalisés

6. Controverses et fake news autour de la biodégradabilité des plastiques

Quelques définitions

Biodégradable : polymère ou matériau capable d'être métabolisé et donc être utilisé comme source de carbone par la microfaune et microflore de l'environnement dans des conditions précises.

Compostable : objet capable de se biodégrader en conditions de compostage normalisées et répondant à des exigences spécifiques en termes de désintégration, composition et écotoxicité de ses produits de dégradation

Bioplastique : polymère biodégradable **et**/~~ou~~ biosourcé totalement ou partiellement

Biosourcé : polymère issu de la transformation de la biomasse (rapport $^{14}C/^{12}C$)

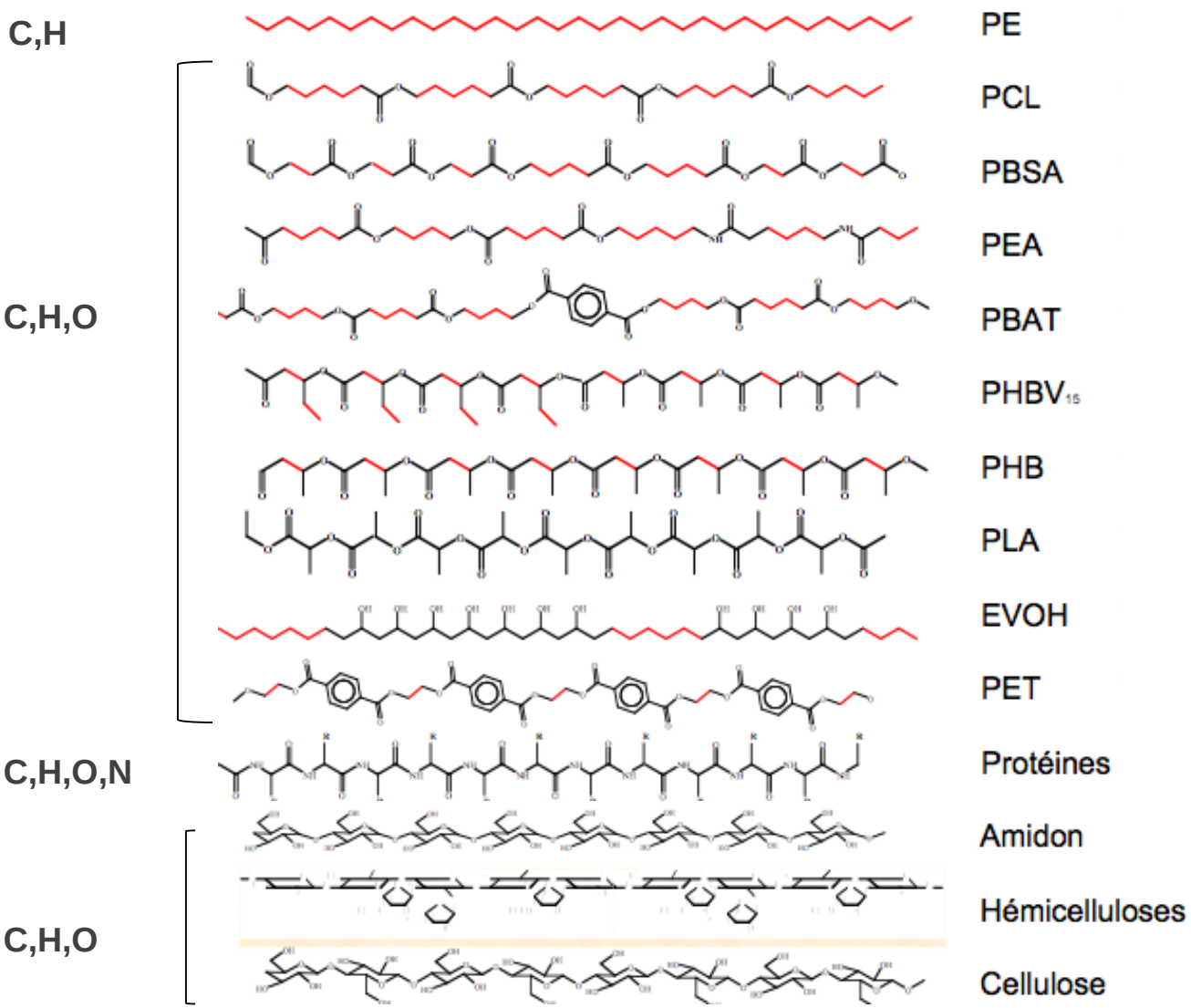
Biopolymère : polymères formés à partir de biomolécules issues du vivant (protéines, polysaccharides, PHA…)

Biomatériau : matériau non vivant à visé thérapeutique et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques (terme réservé au domaine médical)

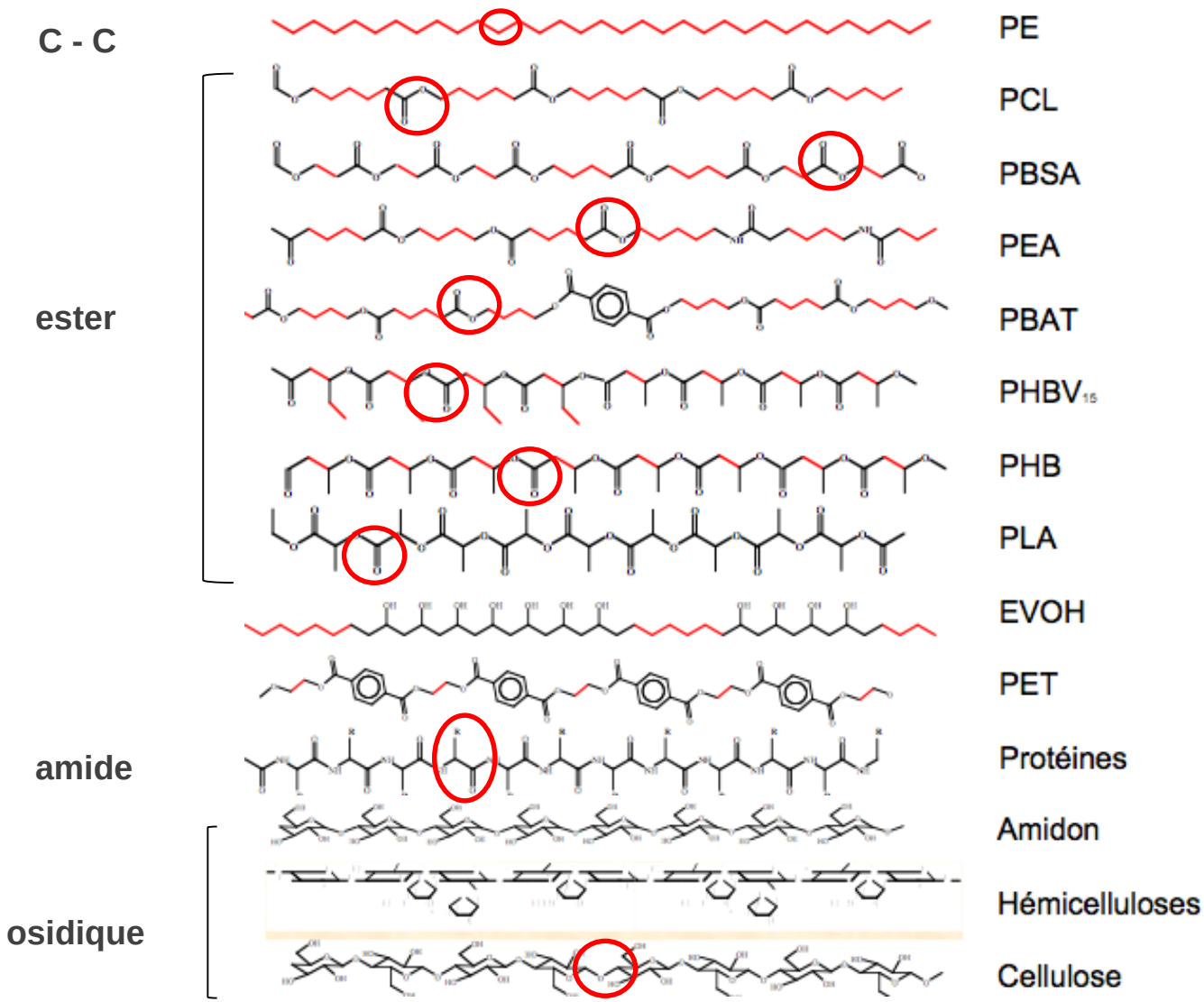
Classification des polymères

- Structure primaire CH, CHO, CHON
- Liaisons et fonctions chimiques : carbone – carbone, ester, amide, osidique
- Synthèse : biosynthèse *vs* synthèse chimique
- Origine du carbone : biosourcé *vs* fossile
- Biodégradable *vs* non biodégradable
- Etc.

➢ Structure primaire CH, CHO, CHON



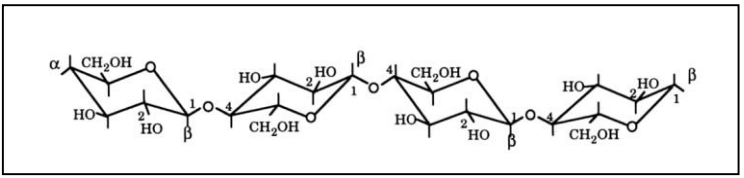
- Liaisons et fonctions chimiques : **carbone – carbone, ester, amide, osidique**



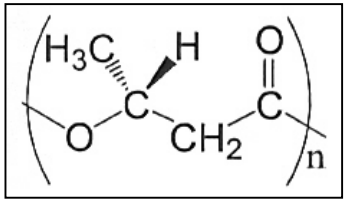
➢ Synthèse : **biosynthèse** *vs* **synthèse chimique**

Biosynthèse

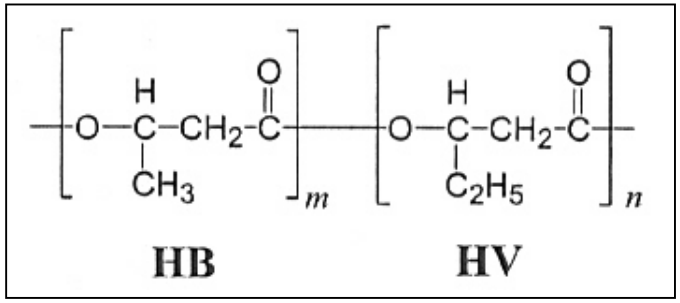
Cellulose (ou amidon)



PHB : Poly (3-HydroxyButyrate)



PHBV : Poly (3-HydroxyButyrate- co- HydroxyValerate)



Synthèse chimique

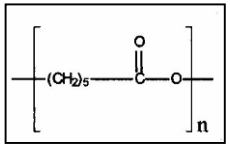
PE - Polyethylène

CH_2-$[CH_2]_n$-CH_2

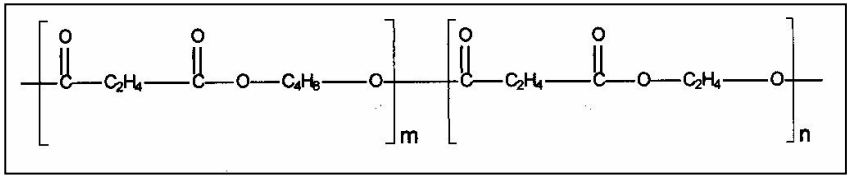
PVA - Poly Vinyl Alcool

CH_2CHOH-$[CH_2CHOH]_n$-CH_2

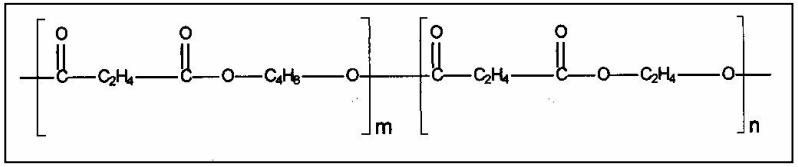
PCL - Poly ε-caprolactone



PEA – Poly Ester Amide



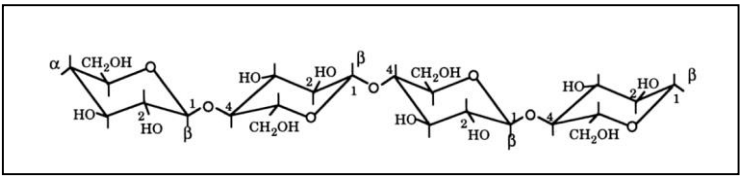
PBSA – Poly Butylene succinate- co- butylene adipate



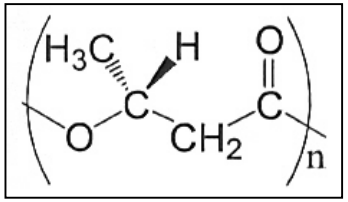
➢ Origine du carbone : **bio-sourcé** *vs* **fossile**

Bio-sourcé

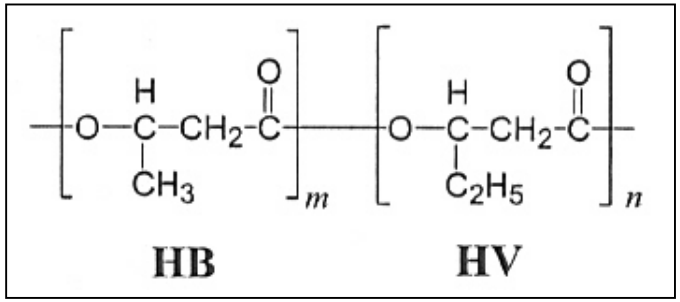
Cellulose (ou amidon)



PHB : Poly (3-HydroxyButyrate)



PHBV : Poly (3-HydroxyButyrate-co-HydroxyValerate)



Fossile ou partiellement biosourcé

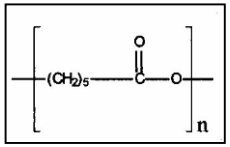
PE - Polyethylène

CH_2-$[CH_2]_n$-CH_2

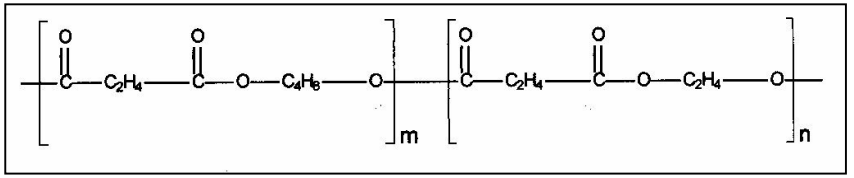
PVA - Poly Vinyl Alcool

CH_2CHOH-$[CH_2CHOH]_n$-CH_2

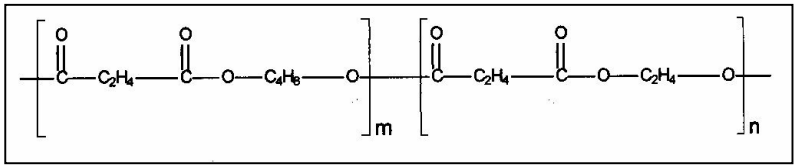
PCL - Poly ε-caprolactone



PEA – Poly Ester Amide

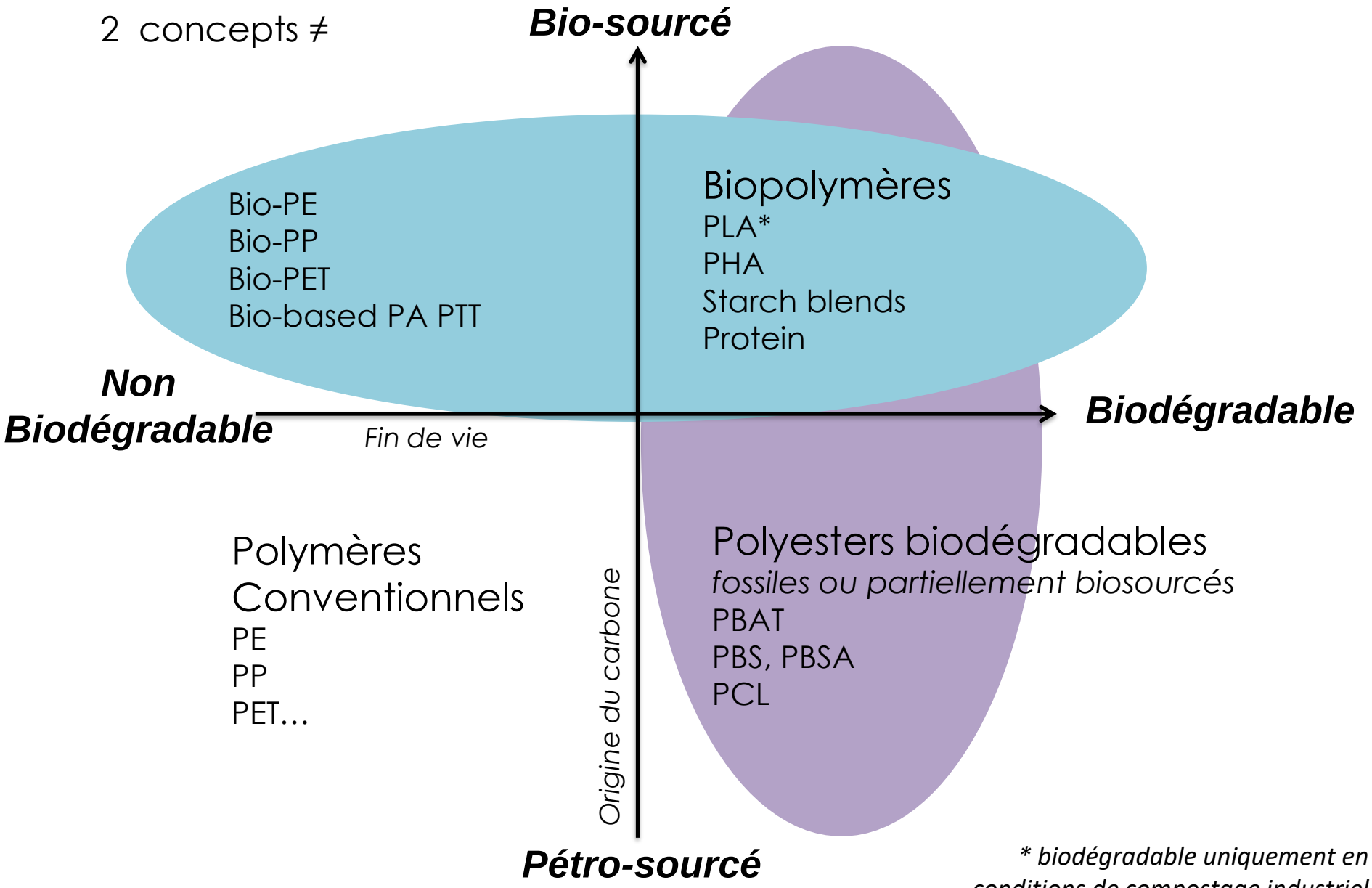


PBSA – Poly Butylene succinate- co- butylene adipate



➢ Biodégradable *vs* non biodégradable

2 concepts ≠



** biodégradable uniquement en conditions de compostage industriel*

1. Terminologie et classification des polymères

2. Biodégradabilité : description des mécanismes impliqués

3. Paramètres qui influencent la biodégradabilité d'un polymère

4. Méthodes d'évaluation de la biodégradabilité

5. Intérêt et limites des tests normalisés

6. Controverses et fake news autour de la biodégradabilité des plastiques

Mécanismes successifs ou concomittants

Biodégradation $= \sum$ [Physique | Chimique | Biologique]

Microorganismes

$CO_2 + H_2O + ATP$

Milieu aérobie

$CH_4 + CO_2 + H_2O + ATP$

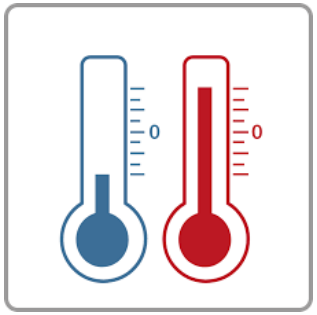
Milieu anaérobie

FRAGMENTATION	DEGRADATION	BIO-ASSIMILATION
abiotique >> biotique	abiotique & biotique	biotique
Dégradation superficielle *Sans diminution de Mw*	*Coupure des chaînes polymères et macromolécules en oligomères and monomères < 500 Da*	*Assimilation* *Minéralisation*

MACROSCOPIQUE → *MACROMOLECULAIRE* → *MOLECULAIRE*

FRAGMENTATION
= *DETERIORATION*

abiotique >>>>> biotique



phénomènes érosifs plus ou moins sévères
action humaine, eau, vent, passage d'animaux, croissances racinaires, érosion sableuse, alternance de gels et de dégels etc.

Dégradation superficielle
Sans perte importante de qualités physico-chimiques
Sans diminution de Mw

DEGRADATION

2 grands types de mécanismes impliqués

abiotique & biotique

HYDROLYSE (H_2O)

- Aérobiose
- Anaérobiose

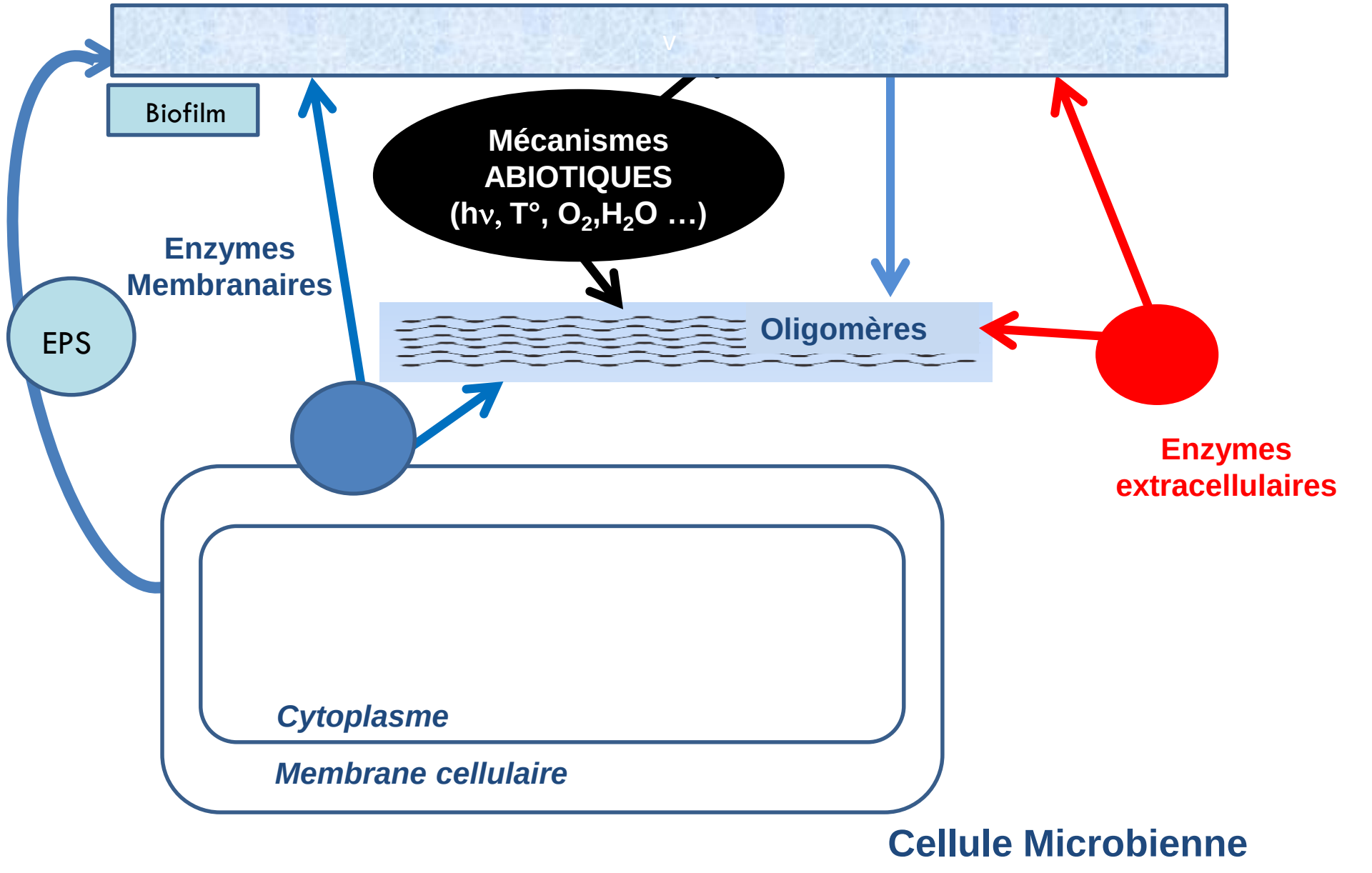
OXYDATION (O_2)

- Aérobiose

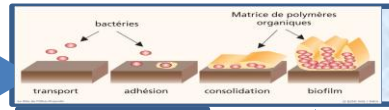
Coupure des chaînes polymères et macromolécules en oligomères and monomères

< 500 Da

Mécanismes complexes au niveau extracellulaire



Mécanismes complexes au niveau cellulaire



Polymère

Biofilm

ABIOTIQUE

Oligomères

Enzymes Membranaires

Biosurfactants

Enzymes extracellulaires

EPS

Transporteurs membranaires

Petits oligomères

ATP Métabolites

Enzymes du métabolisme central

CO_2
CH_4

Cytoplasme

Membrane cellulaire

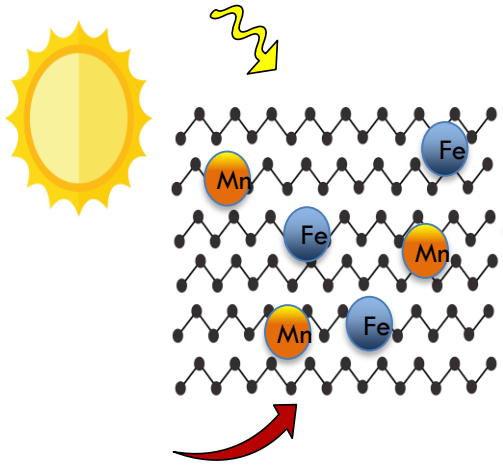
Biomasse (Protéines, ADN…)

Cellule Microbienne

Combinaison de mécanismes Abiotique et Biotique (Oxydation)

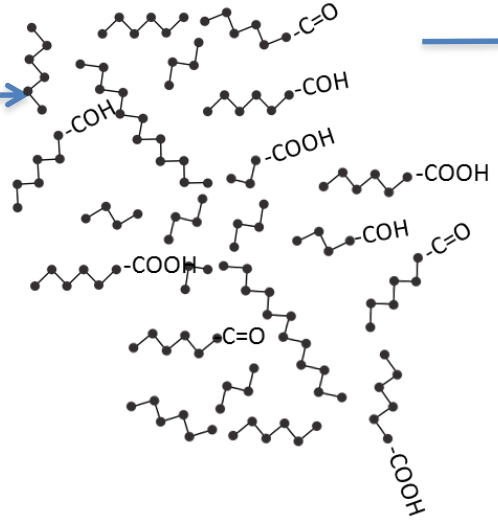
Exemple du Polyéthylène contenant des additifs métalliques

Lumière
Photo-oxydation

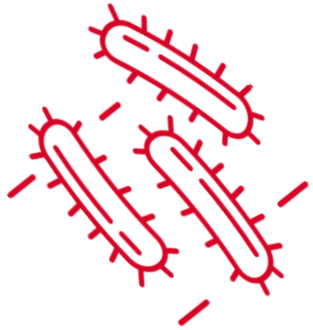


Thermo-oxydation
Chaleur

Oxydation
Formation des
Oligomères



Biodégradation
(Peroxydases, β-Oxydation des Acides gras)

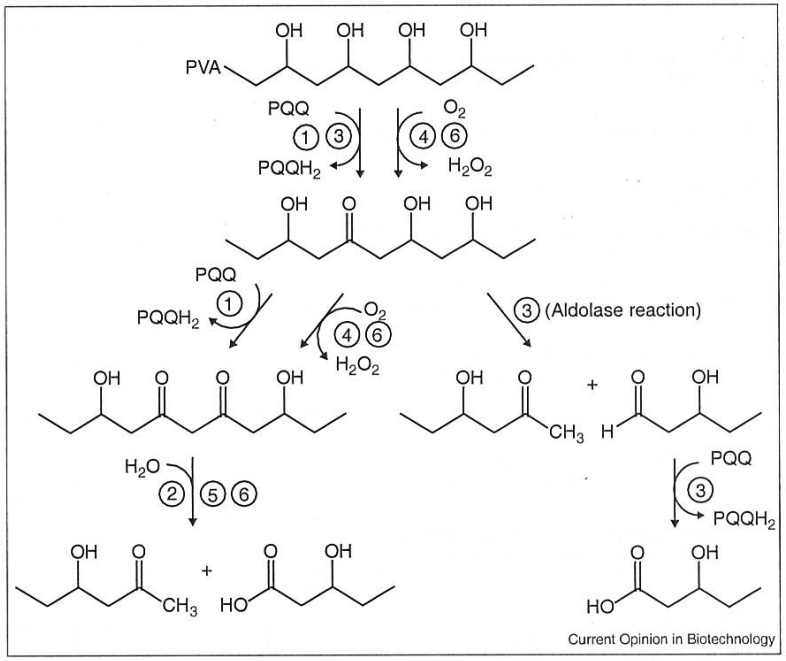


Microorganismes

Biodégradation impliquant les deux types de mécanismes Hydrolyse et Oxydation

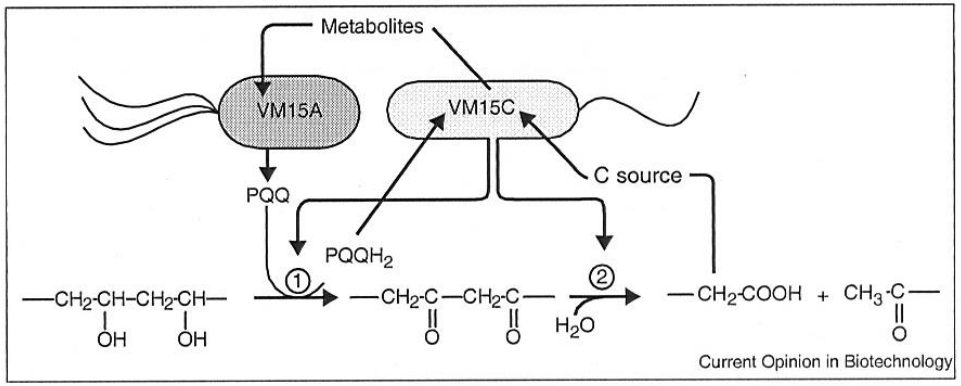
Exemple du PVA

Au sein de la même Bactérie



Proposed pathway for PVA degradation by various enzyme systems. 1, PQQ-dependent PVA dehydrogenase; 2, oxidized PVA hydrolase; 3, PVA-degrading enzyme with dehydrogenase and aldolase activities; 4, secondary alcohol oxidase; 5, β-diketone hydrolase; 6, PVA-degrading enzyme with oxidase and hydrolase activity.

Co-Métabolisme entre deux Bactéries



Symbiotic PVA utilization by bacteria. Two strains, *Pseudomonas putida* VM15A and *Pseudomonas* sp. VM15C, are unable to grow in isolation on PVA as sole carbon source. A mixture of the two strains is able to grow on PVA, however, in a symbiotic relationship. Strain VM15A releases the growth factor PQQ, which enables the growth of VM15C on PVA (see text for details). 1, PQQ-dependent PVA dehydrogenase; 2, oxidized PVA hydrolase.

BIO-ASSIMILATION
= minéralisation

biotique

➢ Aérobiose

$$C_{matériau} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + ATP + C_{biomasse} + C_{residuel}$$

respiration microbienne

croissance microbienne changement de diversité

Produits intermédiaires libérés

Quantifiable

➢ Anaérobiose

$$C_{matériau} \rightarrow CH_4 + CO_2 + ATP + H_2O + C_{biomasse} + C_{residuel}$$

fermentation microbienne

Non quantifiable

1. Terminologie et classification des polymères

2. Biodégradabilité : description des mécanismes impliqués

3. Paramètres qui influencent la biodégradabilité d'un polymère

4. Méthodes d'évaluation de la biodégradabilité

5. Intérêt et limites des tests normalisés

6. Controverses et fake news autour de la biodégradabilité des plastiques

3. Paramètres qui influencent la biodégradabilité d'un polymère

Milieu

Milieu

(sol, compost, eau douce, eau de mer)

Microorganismes

(bactéries/ch^{x}, conc, enz dégradantes)

Température

Oxygène

UV

Humidité

pH, force ionique

Turbulence

Conditions climatiques

Matériau

Composition chimique

Propriétés de surface (hydrophilicité, rugosité)

Masse molaire

Cristallinité (degré, type, organisation)

Propriétés thermiques (Tg, Tm)

Formulation & Structuration (additifs, renforts, nano, microcomposite…)

Surface spécifique (taille, forme, épaisseur)

1. Terminologie et classification des polymères

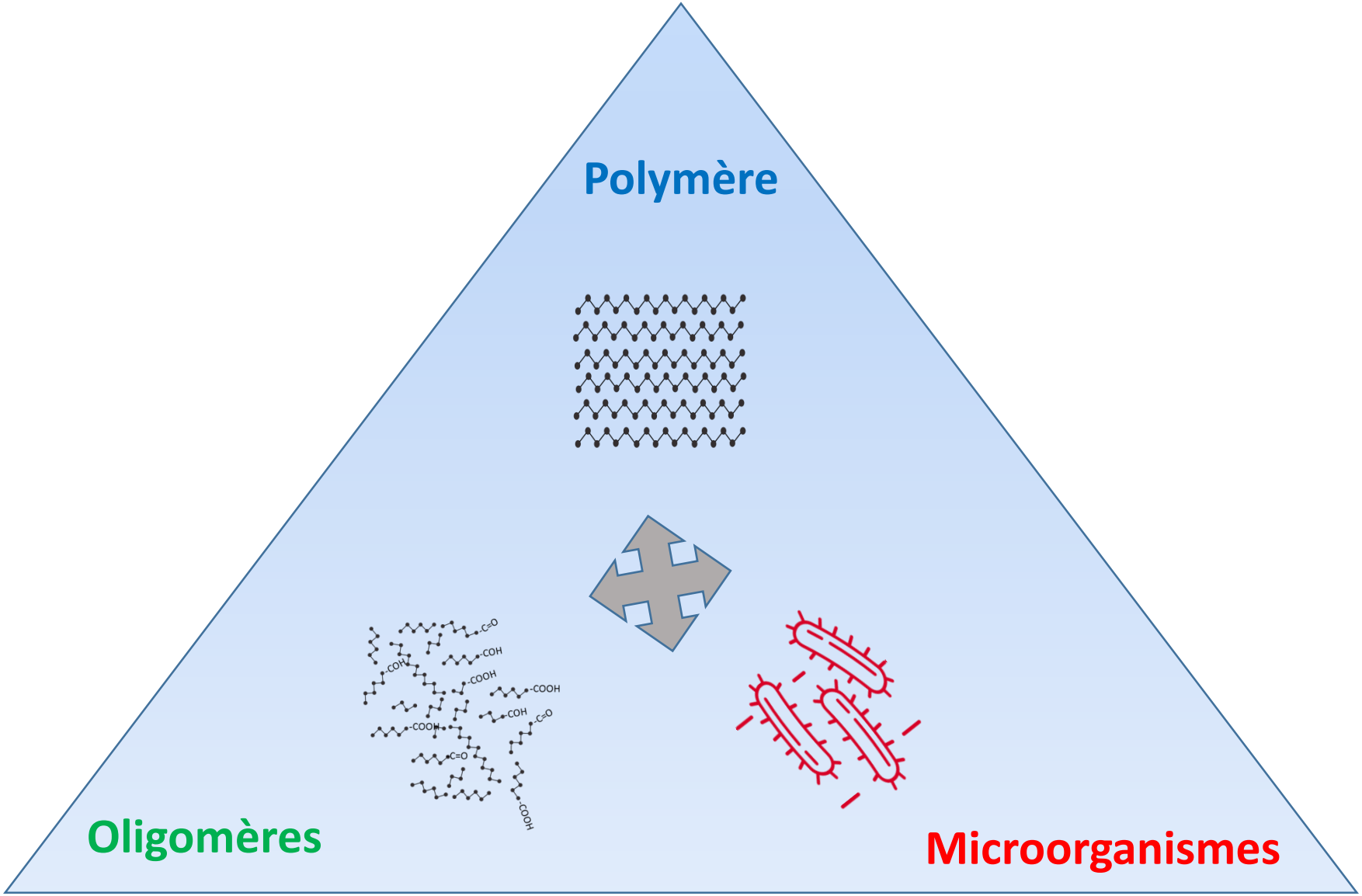
2. Biodégradabilité : description des mécanismes impliqués

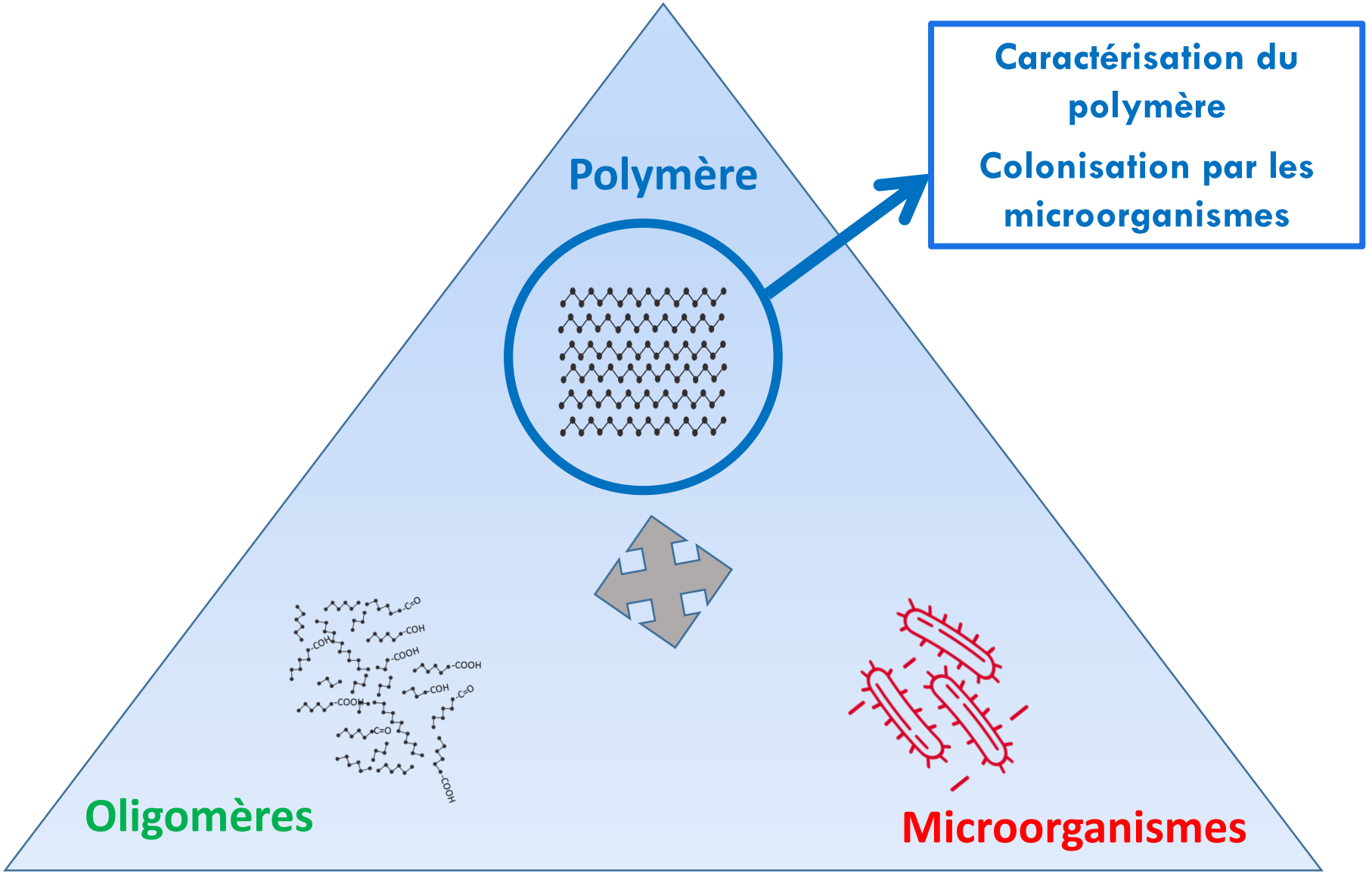
3. Paramètres qui influencent la biodégradabilité d'un polymère

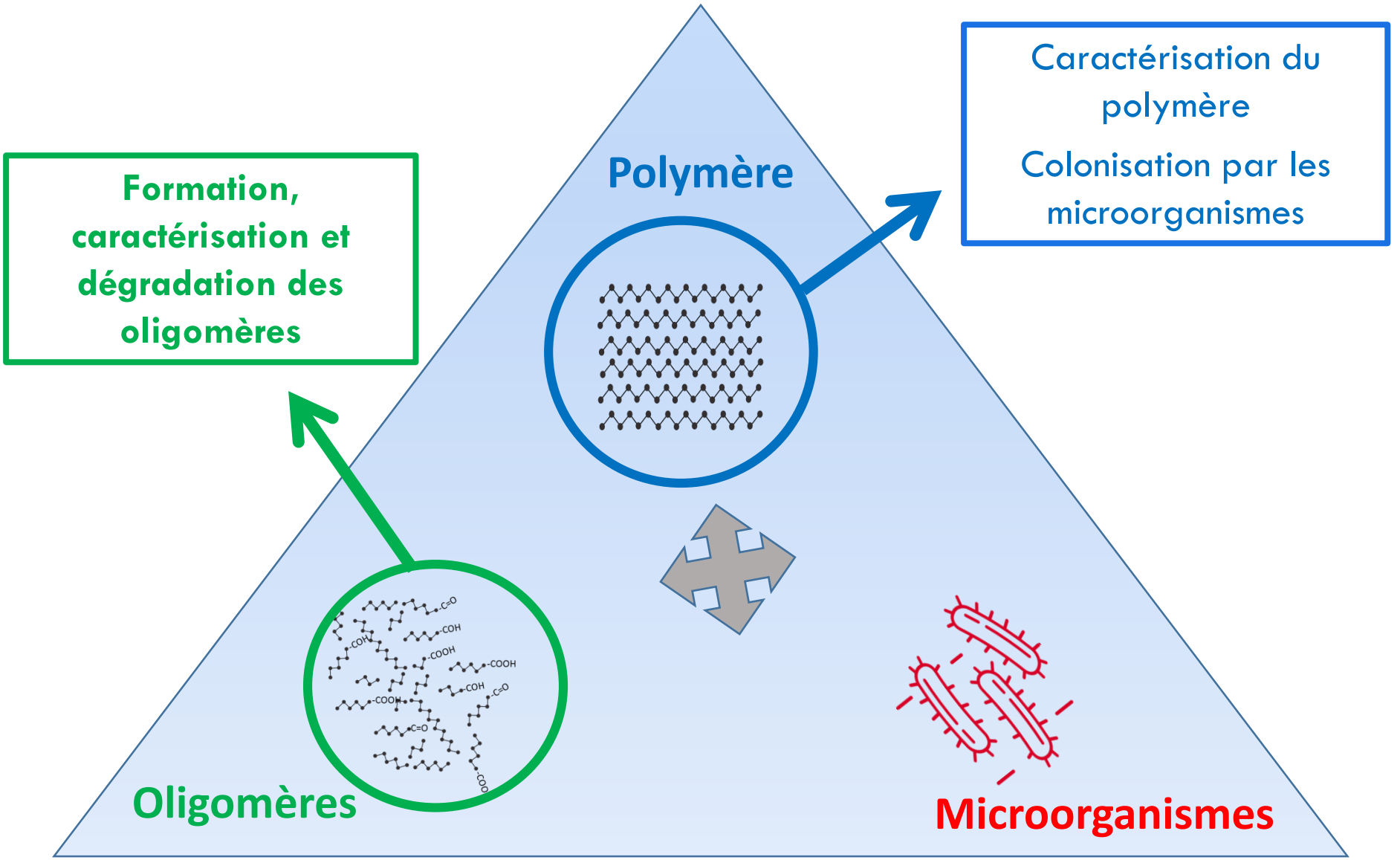
4. Méthodes d'évaluation de la biodégradabilité

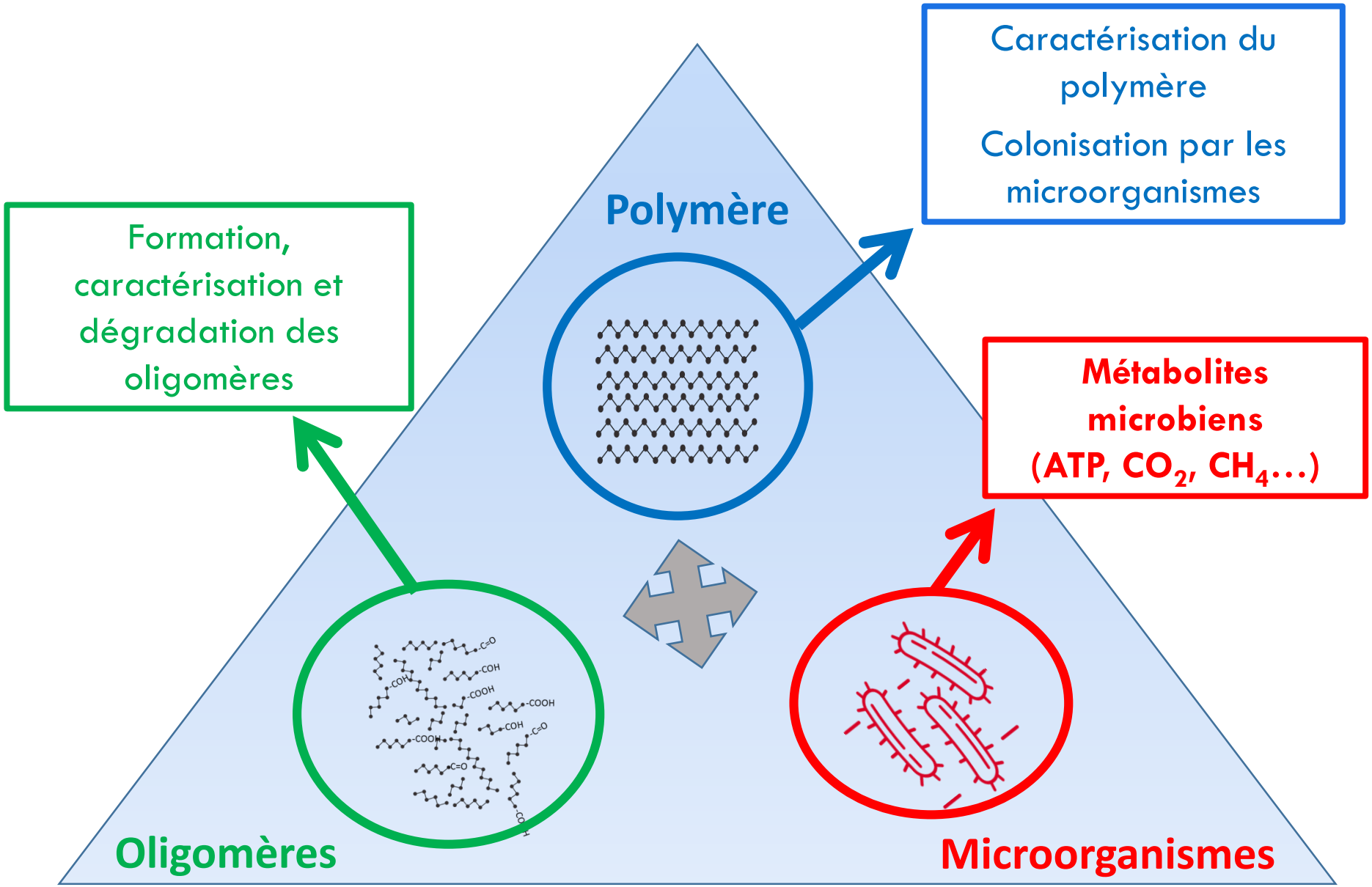
5. Intérêt et limites des tests normalisés

6. Controverses et fake news autour de la biodégradabilité des plastiques


Polymère
Oligomères
Microorganismes


Caractérisation du polymère
Colonisation par les microorganismes
Polymère
Oligomères
Microorganismes


Formation, caractérisation et dégradation des oligomères
Polymère
Caractérisation du polymère
Colonisation par les microorganismes
Oligomères
Microorganismes


Caractérisation du polymère
Colonisation par les microorganismes
Polymère
Formation, caractérisation et dégradation des oligomères
Métabolites microbiens (ATP, CO_2, CH_4…)
Oligomères
Microorganismes

➢ Analyse Macroscopique

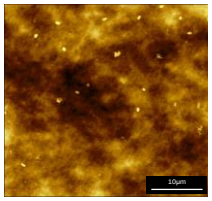
- **Caractérisation du polymère**

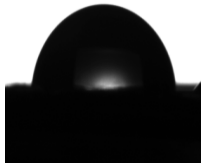
Dégradation mécanique (Tensile tests)

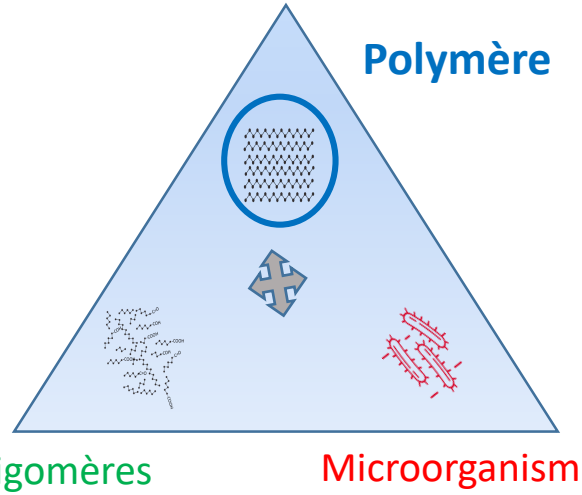
Erosion de surface (SEM)

Rugosité (AFM)

Hydrophobicité (Tension de surface)







➢ Analyse Macroscopique

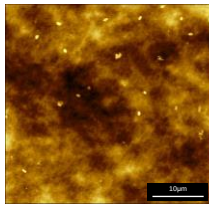
• Caractérisation du polymère

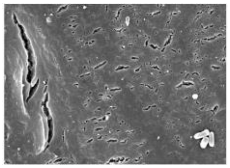
Dégradation mécanique (Tensile tests)

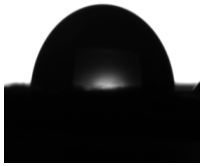
Erosion de surface (SEM)

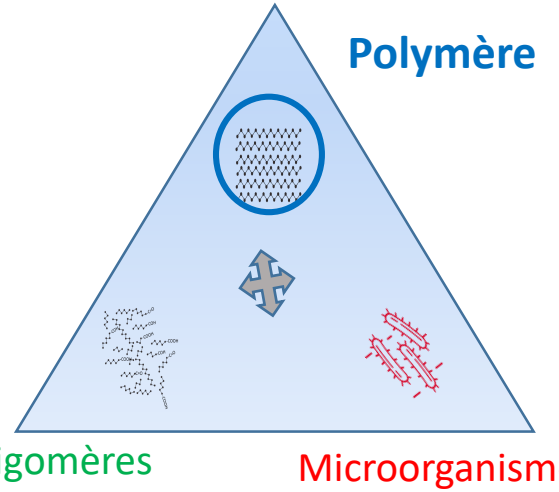
Rugosité (AFM)

Hydrophobicité (Tension de surface)







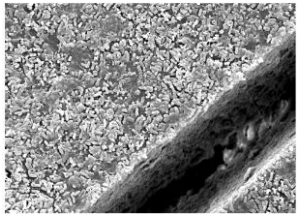


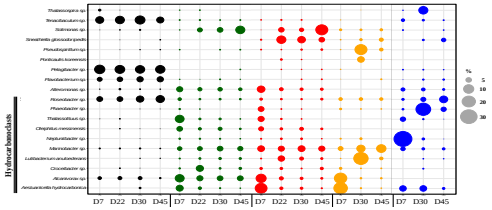
• Colonisation par les microorganismes

Formation du biofilm (MEB, IR)

Dénombrement (qPCR, Microscopie épifluorescence)

Biodiversité (Génomique)





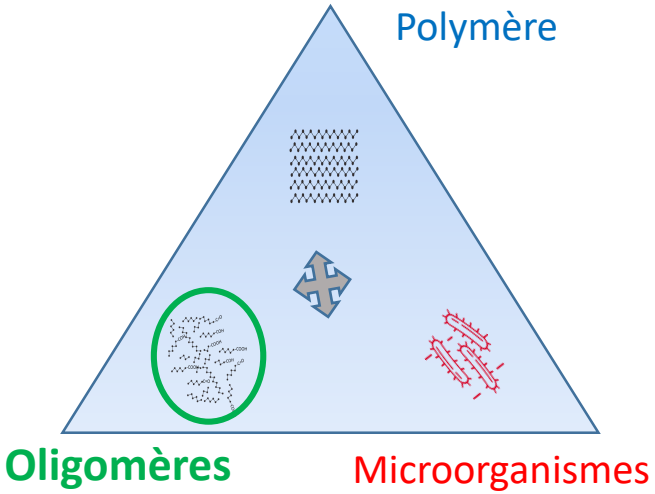
➢ Analyse Moléculaire

- **Caractérisation des oligomères**

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Spectrométrie de masse (SM)

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)



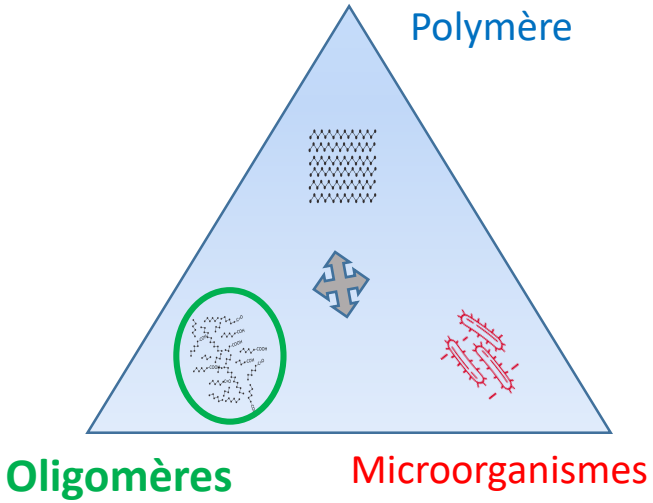
➢ Analyse Moléculaire

• Caractérisation des oligomères

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Spectrométrie de masse (MS)

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

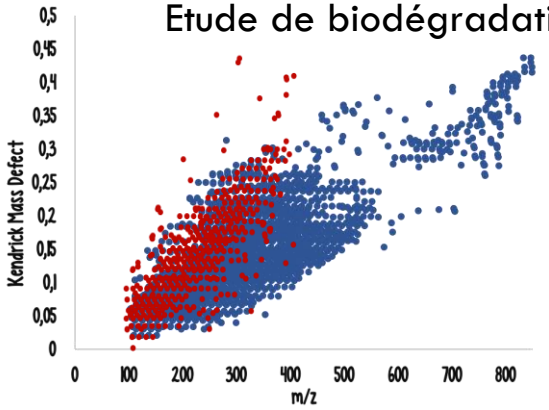


• Biodégradation des oligomères

Spectrométrie de masse (MS)

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

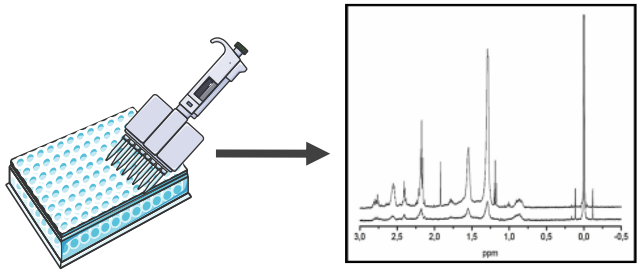
Etude de biodégradation par CL-MS



Avant biodégradation
Mw = 100-850 Da

Après biodégradation
Mw < 400 Da

Screening haut débit par RMN ^{1}H



➢ Bio-assimilation

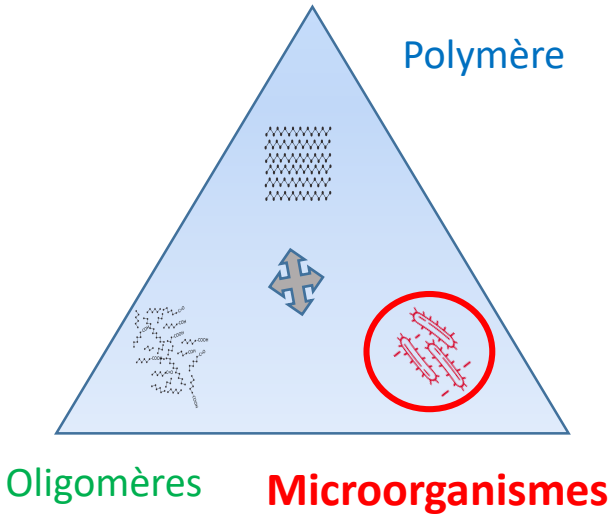
- **Analyses à l'abondance naturelle**

Production d' ATP (test enzymatique : luciférase)

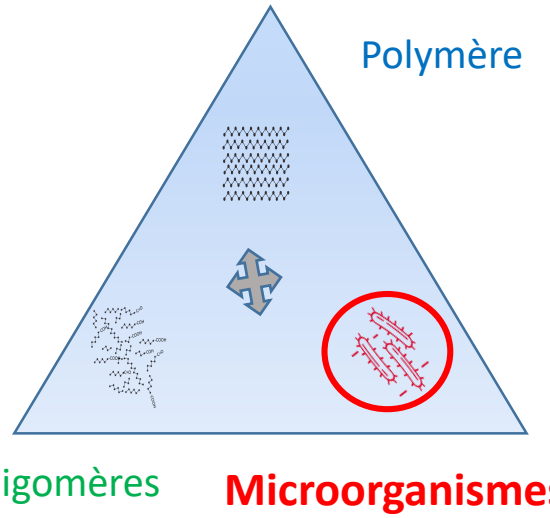
Consommation d'O_2 (respirométrie)

Production de CO_2 (respirométrie, GC-MS)

Production de CH_4 (Analyse GC-MS)



➢ Bio-assimilation



- **Analyses à l'abondance naturelle**

Production d' ATP (test enzymatique : luciférase)

Consommation d'O_2 (respirométrie)

Production de CO_2 (respirométrie, GC-MS)

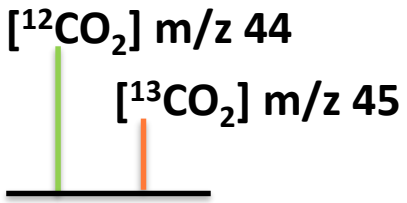
Production de CH_4 (Analyse GC-MS)

- **Après enrichissement au ^{13}C***

Production de $^{13}CO_2$ (GC-MS)

Analyses de métabolites ^{13}C (LC-MS, GC-MS, Nano-SIMS)

Intégration dans la biomasse (^{13}C RMN du solide)



Mesure du rapport isotopique par GC-MS

*Enrichissement ^{14}C possible: Comptage radioactivité

1. Terminologie et classification des polymères

2. Biodégradabilité : description des mécanismes impliqués

3. Paramètres qui influencent la biodégradabilité d'un polymère

4. Méthodes d'évaluation de la biodégradabilité

5. Intérêt et limites des tests normalisés

6. Controverses et fake news autour de la biodégradabilité des plastiques

Pourquoi a-t-on besoin de tests normalisés?

- Démontrer la **bio-assimilation complète** du C organique du matériau /µorg => besoin de **quantifier**

  - Bio-assimilation ≠ « dégradation »
    ex : coupure de chaînes, hydrolyse…

  - Bio-assimilation ≠ modifications induites par la biodégradation
    ex : érosion, cristallinité X_c, index carbonyle, propriétés mécaniques

- Mesurer un **taux de biodégradation** de façon fiable par ≠ laboratoires
  => besoin de s'appuyer sur des **méthodes & conditions répétables et reproductibles**

- Normes = méthodes, conditions, **milieux,** seuil de **performance, durée**
  => Normes de spécification ≠ méthodes d'analyse et d'essai

- **Conditions accélérées (H%, T)** ≠ conditions réelles

- Caractère **non obligatoire** des normes relatives matériaux biodégradables

Normes **Méthodologiques**

Harmonise les méthodes pour quantifier les exigences et les performances

NF EN ISO 14855

Determination of the ultimate aerobic biodegradability of **plastic materials** under controlled **composting conditions** - Method by analysis of evolved carbon dioxide

Définit comment la biodégradation doit être mesurée

Seuil biodégradation de la cellulose ≥ 70 % en 45 jours

=> **Critère sur la validité du test**

Normes de **Spécification**

Fixe des exigences et des seuils de performance à atteindre

NF EN 13432

Requirements for **packaging** recoverable through **composting and biodegradation** - Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging

Fixe les exigences de biodégradation

Seuil ≥ 90% en 6 mois

=> **Critère sur le produit**

Etiquettage : « emballage compostable » ou « plastique compostable »

=> NF EN 13432 ou NF EN 14995 ~~(NF EN ISO 14855)~~

Environmental Science & Technology

Article

Cite This: Environ. Sci. Technol. XXXX, XXX, XXX–XXX

pubs.acs.org/est

Environmental Deterioration of Biodegradable, Oxo-biodegradable, Compostable, and Conventional Plastic Carrier Bags in the Sea, Soil, and Open-Air Over a 3-Year Period

Imogen E. Napper* and Richard C. Thompson

International Marine Litter Research Unit, School of Biological and Marine Sciences, University of Plymouth, Drake Circus, Plymouth, Devon PL4 8AA, U.K.

A carrier bag labelled as biodegradable after 3 years in the marine environment

Environmental Science & Technology

Article

Cite This: Environ. Sci. Technol. XXXX, XXX, XXX–XXX

pubs.acs.org/est

Table 1. Information on the Tested Carrier Bags and the Properties As Stated on the Manufacture'S Website[a]

designated label for testing	degradation properties (as stated on bag)	information stated on web sites linked to the product
Oxobio1	degradable plastics (D_2W trademark, logo)	oxo-biodegradable (https://www.symphonyenvironmental.com/d2w/)
Oxobio2	planet safe plastic; incorporating EPI's totally degradable plastic additives (EPI trademark, logo)	oxo-biodegradable (http://www.epi-global.com/en)
biodegradable	biodegradable bag (exo plastics logo, sustainable bioplastic; biodegradable ISO 14855)	no claims about biodegradability on exo plastics web site (https://www.exoplastics.com/) ISO 14855 is an international standard covering aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions
compostable	completely compostable, recycle me with food	plant-based compostable foodservice packaging (https://www.vegware.com/about/info_1.html) compostable packaging is designed to be recycled together with food waste. https://www.vegware.com/close-the-loop/info_50.html EN13432 is the packaging waste directive and standards for compostability http://www.bpf.co.uk/topics/standards_for_compostability.aspx
conventional	high density polyethylene; no degradation properties stated	no manufacturer given

Etiquettage :

« emballage compostable » NF EN 13432

« plastique compostable » NF EN 14995

~~Biodegradable bag~~ NF EN ISO ~~14855~~

Norme de spécification = norme multi-critères

Cas des normes
NF EN 13432
NF EN 14995

TEST $= \sum$

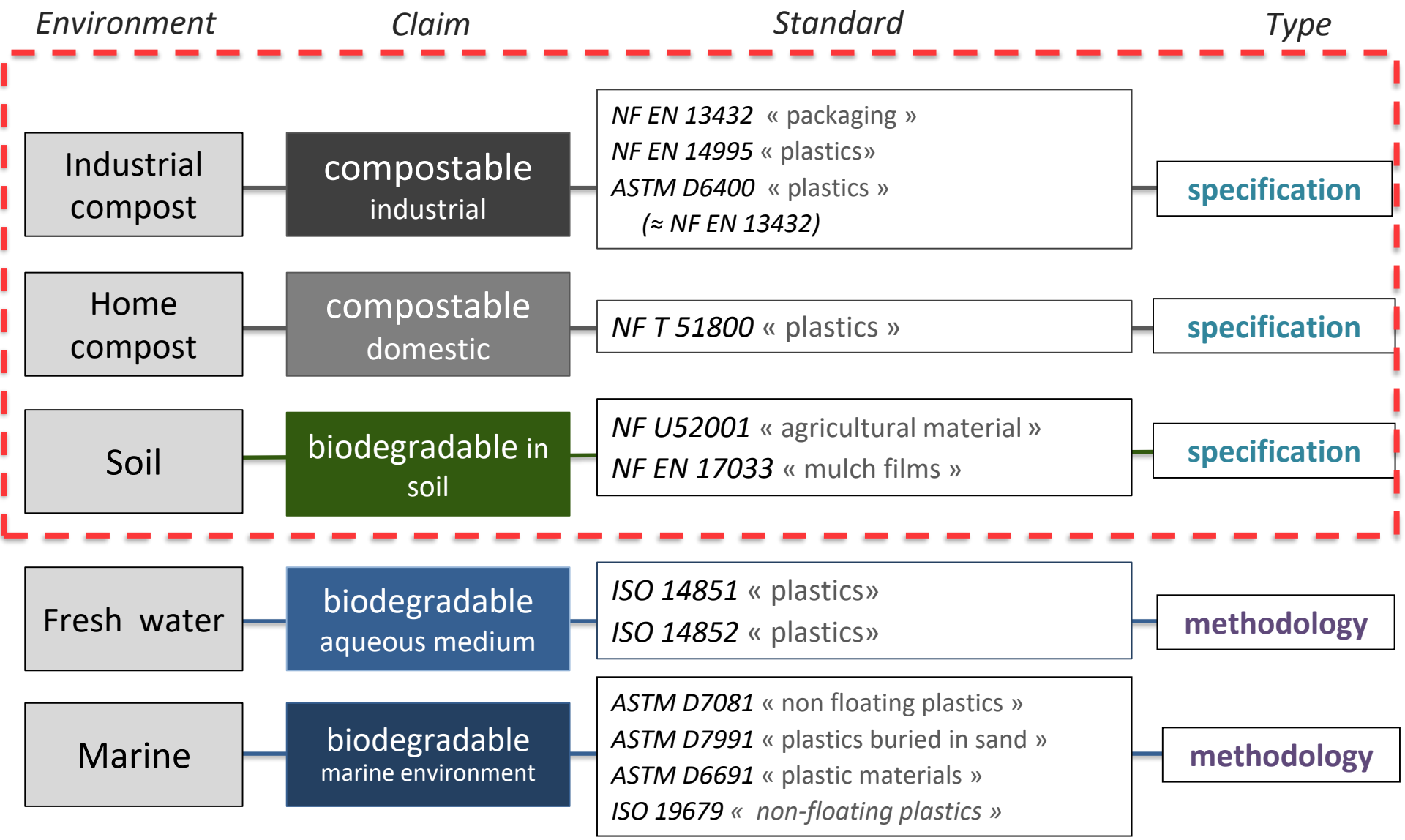
- **biodégradable**
  vitesse, seuil
  ← relatif à l'environnement
- **non écotoxique**
  germination, vers de terre, algues d'eau douce
- ne contient pas de métaux lourds
  (Hg, Pb, Co …)
- ne contient pas de mlc organiques
  (phtalates, PCB, HAP …)

+

- **Désintégrable**
  vitesse, seuil
  ↓ relatif à l'environnement

Caractéristiques du matériau polymère + additifs (formulation)

Caractéristiques du produit fini fabriqué à partir du matériau


Environment
Claim
Standard
Type
Industrial compost
compostable industrial
NF EN 13432 « packaging »
NF EN 14995 « plastics»
ASTM D6400 « plastics »
(≈ NF EN 13432)
specification
Home compost
compostable domestic
NF T 51800 « plastics »
specification
Soil
biodegradable in soil
NF U52001 « agricultural material »
NF EN 17033 « mulch films »
specification
Fresh water
biodegradable aqueous medium
ISO 14851 « plastics»
ISO 14852 « plastics»
methodology
Marine
biodegradable marine environment
ASTM D7081 « non floating plastics »
ASTM D7991 « plastics buried in sand »
ASTM D6691 « plastic materials »
ISO 19679 « non-floating plastics »
methodology

1. Définition des polymères biodégradables et description des mécanismes impliqués

2. Paramètres qui influencent la biodégradabilité d'un polymère

3. Méthodes d'évaluation de la biodégradabilité

4. Intérêt et limites des tests normalisés

5. Controverses et 'fake news' autour de la biodégradabilité des plastiques

Vitesse de biodégradation de différents végétaux dans ≠ milieux

	Compost 58°C	Sol 28°C	
Fibre de bois	71% => 24 mois	74% => 22 mois	✗
Fibres de Lin	**91% => 7.5 mois**	**95% => 12 mois**	✓
Feuilles de chêne	76% => 12 mois	91% => 30 mois	✗
Feuille de bouleau	76% => 12 mois	56% => 12 mois	✗
Aiguilles de pin	52% => 12 mois	62% =12 mois	✗

Exigences

NF EN 13432/14995 => **90% in 6 mois** (compost industriel)

NF-T51- 800 => **90% in 12 mois** (compost domestique)

NF EN 17033 => **90% in 24 mois** (sol)

OWS - European projects AIR, FAIR, BIOPAL, BIOPACK

Un équipe réussit à filmer pour la première fois la reproduction de deux sacs plastiques

Cet événement encore rarissime il y a un siècle prouve que le sac plastique ne s'est jamais aussi bien porté dans nos Océans. L'équipe de tournage a filmé cette scène dans une des réserves de plastique financée par les associations de défense du pétrole et soutenues par la plupart des gouvernements du monde.

Canulard publié
par J.F. Ghiglione
repris par
le journal Gorafi
et les réseaux sociaux

http://www.legorafi.fr/2018/04/18/une-equipe-de-la-bbc-filme-pour-la-premiere-fois-la-reproduction-de-deux-sacs-plastiques-dans-locean-indien/

Take home message

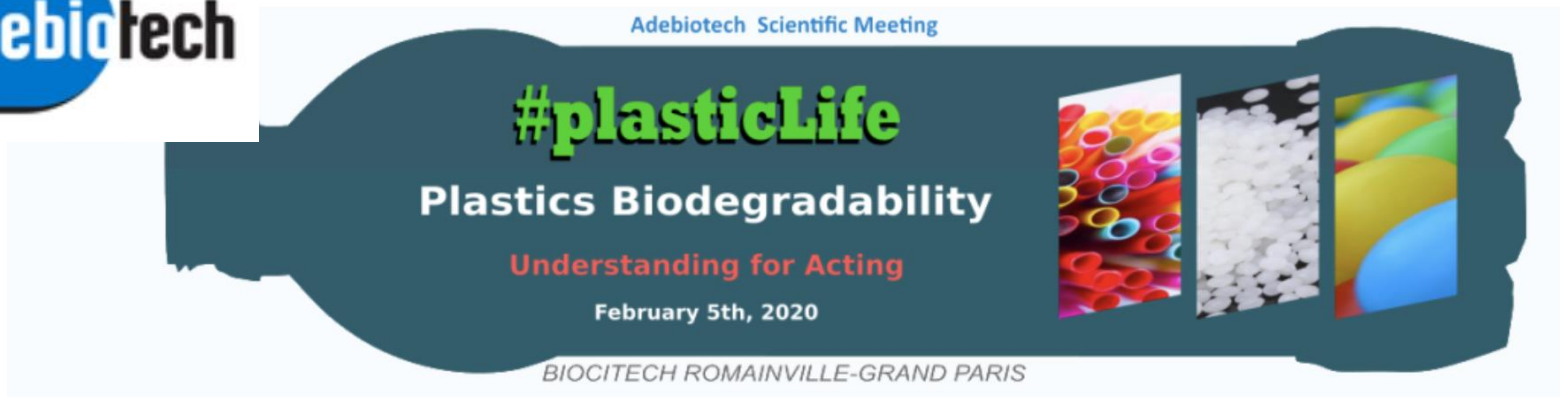
- ✓ Les mécanismes impliqués dans la biodégradabilité d'un polymère sont **complexes** et donc nécessitent des **connaissances interdisciplinaires**

- ✓ Concevoir un matériau biodégradable implique
  - de pouvoir le **prouver scientifiquement**
  - d'**évaluer** de façon simple et fiable

- ✓ Prévoir le devenir d'un polymère dans l'environnement naturel (eau, mer, sol, air) **n'est pas possible actuellement**

- ✓ Les normes permettent de fixer des **seuils et durées de biodégradation** dans des conditions modèles
  - conditions accélérées ≠ conditions réelles
  - permet d'exclure des matériaux non biodégradables

- ✓ Biodégradabilité = **option de fin de vie** en cohérence avec une **application visée**



Merci pour votre attention

Anne Marie Delort

Institut de chimie de Clermont-Ferrand
UMR 6264
CNRS-Université Clermont-Auvergne-Sigma, Clermont-Ferrand, France
A-Marie.Delort@UCA.fr

Emmanuelle Gastaldi

Ingénierie des Agropolymères et Technologies Emergentes, IATE
UMR 1208
INRA - Montpellier SupAgro - Université de Montpellier, Montpellier, France
Emmanuelle.Gastaldi@umontpellier.fr