

Méthodes et protocole

Recyclage d'un biopolymère : dépolymérisation et re-polymérisation de l'acide lactique

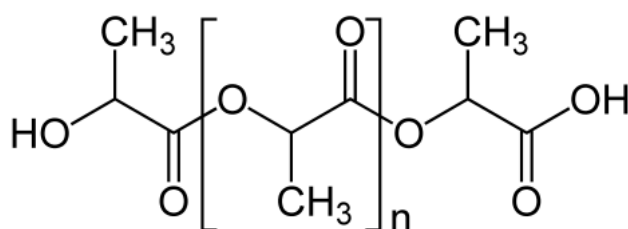
Jacques Blin, Simon Nègre et Célia Paolucci

2020 – 2021

Introduction

Les dommages environnementaux causés par l'utilisation massive du plastique sont aujourd'hui mondialement connus. L'utilisation du bioplastique, comme alternative plus éco-responsable, s'est répandue au cours de ces dernières années. L'Acide PolyLactique, plus connu sous le nom de PLA est l'un des bioplastiques les plus utilisés. Le monomère peut être obtenu à partir de ressources renouvelables comme le maïs ou la betterave. Ce polymère est également biodégradable en compostage industriel, c'est à dire à une température supérieure à 60°C. Il est souvent utilisé en remplacement du PET.

Au cours de notre PSE, nous nous sommes intéressés à la mise en place d'un recyclage de ce polymère. A partir d'un polymère industriel (issu de fil d'imprimante 3D) nous avons réalisé une dépolymérisation par voie enzymatique suivie d'une extraction du monomère par émulsion de membrane liquide. Nous avons ensuite souhaité polymériser à nouveau le monomère obtenu par polycondensation.



Polymère d'Acide Lactique

I) Dépolymérisation par voie enzymatique

Nous avons dans cette partie souhaité réaliser une dépolymérisation enzymatique du polymère d'acide lactique. Nous avons pour contrainte le fait que les enzymes utilisées se détériorent à un pH trop faible, or la dépolymérisation libère des monomères d'acide lactique qui vont faire diminuer le pH. Nous avons donc associé à notre dépolymérisation une extraction progressive du monomère qui sera détaillée en II.

- **Matériel**

- Solution tampon : phosphate de sodium et acide phosphorique
- Protéinase K
- Lipase

- **Protocole**

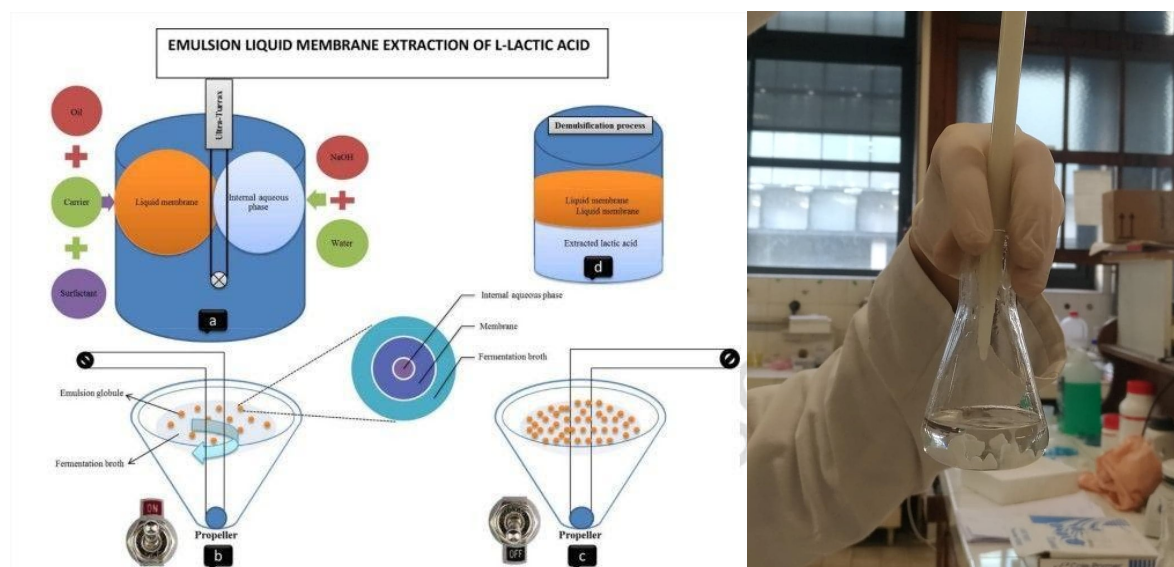
- Préparation de la solution tampon : dissoudre 3mmol de phosphate de sodium dans de l'eau distillée et ajouter 2mmol d'acide phosphorique. On obtient un pH de 7. Transférer dans une fiole jaugée de 100mL et compléter à l'eau distillée.
- Placer dans 10mL de solution tampon environ 200mg de PLA et 20mg d'enzyme.
- Agiter à 37°C pendant plusieurs jours.
- Suivre la dégradation du polymère par analyse UV en utilisant du chlorure de fer III à 3mg/mL qui va complexer avec le monomère en solution pour former un composé de couleur jaune.

- **Analyse**

L'analyse par UV s'est avérée difficile car la solution de chlorure de fer III n'était pas stable et son absorbance variait au cours du temps. De plus, nous avons dû fortement diluer les solutions car le spectrophotomètre saturait rapidement. Nous n'avons pas noté de différence notable entre la dépolymérisation par la lipase et la protéinase K. Nous avons pu, dans les deux cas, observer une dépolymérisation, mais celle-ci était faible.

II) Récupération du monomère par émulsion de membrane liquide

Nous avons souhaité réaliser l'extraction du monomère par émulsion de membrane liquide afin que l'enzyme ne soit pas dans un milieu à pH trop élevé. Cependant, l'expérience précédente n'ayant pas donné un résultat concluant, nous avons travaillé avec de l'acide lactique pur commercial.



- **Matériel**

- Phase aqueuse interne : Soude
- Phase organique : huile de tournesol, Span 80, dioctylamine/aliquat 336
- Phase aqueuse externe : Acide Lactique

- **Protocole**

- Dissoudre de la soude dans de l'eau à 10% molaire
- Mélanger à part de l'huile de tournesol, du Span 80 (4% en masse), et du dioctylamine ou Aliquat 336 (3% en masse)
- Réaliser une solution d'acide lactique à 12mol/L
- Agitation de l'émulsion à l'ultra-turax à 12000 tours/min
- Ajouter goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter l'émulsion dans la phase aqueuse externe, placée dans un bain de glace
- Après mélange, laisser décanter et récupérer la phase émulsion et la phase aqueuse externe.
- Briser l'émulsion à la centrifugeuse et récupérer la phase aqueuse interne contenant les monomères d'acide lactique

- **Analyse**

Nous avons réussi à obtenir une émulsion stable après mélange à l'ultra-turax. Cependant, une fois mise en contact avec la solution aqueuse externe, nous observons au microscope et par analyse pH que l'émulsion se détériorait progressivement. Nous avons essayé plusieurs concentrations des

différents produits de la phase organique, ainsi que deux porteurs différents (Aliquat 336 et dioctylamine), mais nous n'avons pas réussi à optimiser suffisamment les paramètres pour obtenir une émulsion stable au contact de la phase aqueuse externe.

III) Repolymérisation du monomère par polycondensation

Nous sommes partis d'une solution commerciale d'acide lactique. Nous avons réalisé une polycondensation par estérification successive des différents monomères.



- **Matériel**

- Acide Lactique
- Dichlorométhane
- DMAP
- DCC
- HCl
- Sulfate de sodium anhydre
- Heptane ou chloroforme

- **Protocole**

- Réaliser un montage Dean-Stark. Dans le ballon, introduire 4,5g d'acide lactique et 140mL de dichlorométhane
- Après avoir éliminé l'eau, introduire 0,44g de DMAP
- Refroidir le mélange à 0°C
- Ajouter petit à petit 14g de DCC sous agitation
- Laisser agiter pendant 24h
- Eliminer le précipité blanc par filtration puis laver le mélange deux fois avec HCl, deux fois à l'eau, puis le sécher avec du sulfate de sodium anhydre
- Evaporer le solvant
- Purifier par reprécipitation dans l'heptane ou le chloroforme
- Après évaporation, on obtient une poudre blanche
- Le polymère peut être caractérisé par IR, RMN et SEC

- **Analyse**

Nous avons obtenu un polymère très visqueux avec un rendement de 46%. On trouve un DPn de 11.

