

Bioremédiation

Les plastiques

De Hemricourt de Grunne Jonathan et Weekers Timothy

Table des matières

I. Introduction	3
II. Classification des plastiques	4
III. Structure, propriétés physico-chimiques et production	5
IV. Aspects environnementaux et législatifs	6
V. Techniques de bioremédiation.....	8
1. Les 4 étapes successives d'attaque des microorganismes	8
2. Techniques de quantification de la dégradation des plastiques.....	8
3. La biodégradabilité des plastiques	9
i. Mise en contexte	9
ii. Polyéthylène téréphtalate (PET).....	11
iii. Polystyrène (PS)	11
iv. Polypropylène (PP).....	12
v. Polyuréthane (PUR)	13
vi. Acide polylactique (PLA).....	13
vii. Polyéthylène (PE)	15
viii. Polychlorure de vinyle (PVC)	16
ix. Polyéthylène succinate (PES).....	17
x. Polyvinyl alcool (PVA)	17
xi. Polyamides (Nylons).....	18
xii. Mélanges de Polyesters avec d'autres polymères	18
xiii. Mélanges de Polyesters et d'amidon	20
4. Procédé de bioremédiation : le compostage	20
VI. Conclusion	21
VII. Bibliographie	22

I. Introduction

Les plastiques sont aujourd'hui utilisés dans des secteurs divers et variés comme l'emballage de nourriture, de produits pharmaceutiques, de cosmétiques, de détergents, de produits chimiques, ou encore dans l'industrie au sens large, dans l'automobile ou dans l'électronique. (Shah et al., 2008) (Melton et al. 2011)

En 2013, approximativement 299 millions de tonnes de plastique ont été produites dans le monde et moins de la moitié de cette production a été recyclée, incinérée ou disposée dans des décharges. Le reste est encore utilisé ou se trouve éparpillé sur les continents et dans les océans. (PlasticsEurope et al., 2014).

Les plastiques ont remplacé le bois et le métal au cours des dernières décennies grâce à leur durabilité et leur faible coût de production. La demande en plastiques ne cesse d'augmenter, et l'opinion publique est devenue défavorable à l'accumulation des déchets plastiques. De plus, la conscientisation de problèmes environnementaux et de santé demande la prise de nouvelles mesures. En conséquence, des recherches ont été lancées dès les années 1980 sur la production de nouveaux plastiques possédant une durabilité nécessaire à leur utilisation ainsi qu'une forte biodégradabilité. (Lucas et al., 2008) (Soroudi and Jakubowicz, 2013). En effet, les plastiques conventionnels ne sont généralement pas biodégradables, ou alors à une vitesse extrêmement faible. (Ghosh et al., 2013)

Dans ce rapport, nous voulons donc recenser les informations concernant la bioremédiation des différents types de plastiques, en passant en vue leur structure, leurs propriétés physico-chimiques, leur production, leur biodégradabilité ainsi que leurs impacts éventuels sur l'environnement et la santé.

II. Classification des plastiques

Nous pouvons distinguer plusieurs sortes de plastiques en fonction des matières premières utilisées pour leur production, et de leur biodégradabilité. La Figure 1 reprend différentes familles de plastiques en fonction des matières premières et de la biodégradabilité.

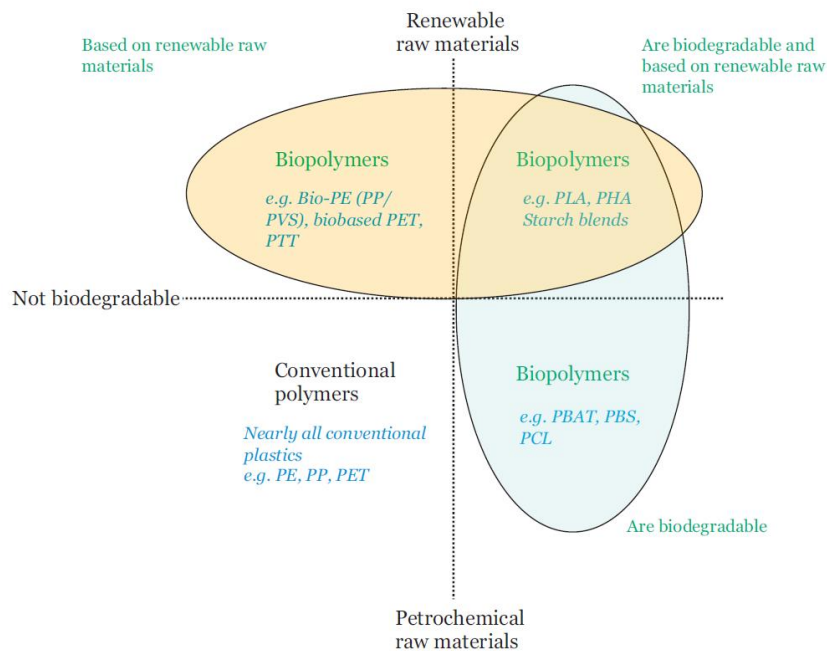


Figure 1: Types de bioplastiques, biodégradables ou non biodégradables. (Philp et al., 2013)

Cette classification n'est évidemment pas la seule possible. En effet, certains auteurs choisiront de se baser sur certaines propriétés chimiques et physiques alors que d'autres choisiront de se baser sur les matériaux utilisés lors de la fabrication. En général, on retrouve le plus souvent dans la littérature la classification suivante : les plastiques conventionnels, les plastiques basés sur des matières premières renouvelables et les plastique produits à partir de mélanges.

III. Structure, propriétés physico-chimiques et production

Tous les polymères utilisés dans l'industrie des plastiques possèdent la même structure moléculaire composée de différentes unités d'hydrocarbure répétées qui dépendra du plastique en question. Les polymères sont donc des molécules composées d'une unité de base qui se répète tout le long de la structure. Cette dernière peut se répéter des centaines ou des milliers de fois pour former un polymère particulier. Les plastiques quant à eux, sont constitués de polymères auxquels ont été rajoutés des colorants et des additifs. Ces longues chaînes de molécules donnent aux plastiques la force et l'élasticité nécessaires à leurs différentes applications. (Cantor and Watts, 2011)

On peut distinguer les polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcissables. Les premiers sont composés de chaînes de polymères individuelles ; les seconds sont composés de chaînes entre lesquelles se forment des liaisons chimiques, ce qui les rend plus robustes. Une seconde distinction est possible, selon que le polymère soit dans un état cristallin, semi-cristallin ou amorphe, ce qui va fortement affecter sa biodégradabilité. (Cantor and Watts, 2011; Tokiwa et al., 2009)

Les monomères sont la plupart du temps polymérisés grâce à de la chaleur et de la pression (Figure 4). Il existe deux façons de procéder : la polymérisation par addition, qui consiste à ajouter les monomères les uns après les autres sans production de coproduits ; et la polymérisation par condensation, où l'on observe la formation de coproduits comme de l'eau ou de l'acide chlorhydrique. (Cantor and Watts, 2011)

Les plastiques utilisés aujourd'hui sont fabriqués à partir de matières premières organiques et inorganiques comme le carbone, la silice, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène et le chlore. Les matériaux de base sont eux extraits du pétrole, du charbon et du gaz naturel. (Shah et al., 2008)

Dans un besoin pressant de mettre au point de nouveaux types de plastiques, de nouvelles molécules ont été créées. Notamment des matériaux basés sur un mélange entre du plastique et de l'amidon. Ce dernier est composé d'une mixture complexe de glucanes, qui peuvent être vus comme la condensation de polymères de molécules de glucose. Les deux composants majeurs de l'amidon sont des chaînes linéaires d'amylose et des chaînes ramifiées d'amylopectine. (Swanson et al., 1993)

L'amidon peut être modifié par greffe de branches de polymères synthétiques sur son squelette à l'aide d'un catalyseur ou encore être intégré dans des plastiques en tant que matrice lorsqu'il est sous forme de granules, ou encore lorsqu'il a été gélatinisé et séché. (Swanson et al., 1993)

La force de tension et la capacité d'élongation de ces mélanges vont grandement dépendre de l'humidité de l'amidon extrait ainsi que de la température et de la durée de conservation. Ceci est dû au fait que l'amidon utilisé est sous forme amorphe et donc facilement altérable en présence d'eau. (Swanson et al., 1993)

Plus généralement, les propriétés chimiques et physiques des plastiques vont influencer le mécanisme de biodégradation. Comme par exemple la température de fusion, qui va influencer la dégradation enzymatique. Au plus cette température est élevée, au moins la biodégradation sera efficace. (Tokiwa et al., 2009)

IV. Aspects environnementaux et législatifs

En Europe, il existe une loi concernant les monomères des plastiques : Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH). Cette dernière n'affecte pas les plastiques en tant que tels mais uniquement leurs monomères et leurs additifs sous forme libre. De plus, les Etats Unis, l'Europe, l'Australie et le Japon classent les plastiques comme des déchets solides, et ils y sont donc considérés tels quels. D'après (Rochman et al., 2013), si les pays classaient certains plastiques comme dangereux, leurs agences environnementales auraient le pouvoir d'améliorer les conditions actuelles. Les évaluations sont souvent uniquement effectuées sur des polymères biodégradables spécifiques, ce qui rend l'avancée assez lente (Eubeler et al., 2010). Mais aussi à cause des faibles performances, hauts coûts de production et blocage des industries de plastique conventionnel. (Philp et al., 2013)

Les dangers potentiels de ces plastiques touchent toutes les espèces vivantes terrestres et marines confondues. Au niveau des dangers physiques dans les océans, ces polluants peuvent par exemple contenir et transporter des espèces bactériennes jusqu'à un nouvel habitat, où celles-ci pourraient y endommager la faune et la flore locale. Ou encore tuer ou blesser des espèces importantes d'un point de vue écologique ou économique, comme les moules ou les coraux. Les mammifères, les reptiles et les oiseaux peuvent également être affectés en s'étouffant dans ces plastiques ou les mangeant. (Rochman et al., 2013)

Au niveau des dangers chimiques, lorsque les plastiques se fragmentent en pièces plus petites, ils sont susceptibles d'être ingérés par des poissons, des invertébrés ou des microorganismes, ce qui fait que ces microparticules se retrouvent dans la chaîne alimentaire et peuvent remonter jusqu'à l'homme. Certaines études montrent que ces micros plastiques peuvent causer des dommages en s'intégrant dans les cellules et les tissus ou encore que certains monomères de PVC, de polystyrène et de polyuréthane peuvent être cancérogènes. Ceci étant également valable pour les additifs constituant les plastiques. On peut également retrouver des traces de pesticides et de polluants organiques susceptibles de déstabiliser des procédés physiologiques clés comme l'immunité, la division cellulaire, causant des maladies, baissant la reproductibilité, ou déstabilisant le système endocrinien. (Rochman et al., 2013)

Il existe également des études recensant les effets néfastes des plastiques sur l'Homme, cela lors de leur fabrication en industrie. Notamment les effets de produits chimiques utilisés le long de la chaîne de production mais qui ne terminent pas dans le produit fini. (Álvarez-Chávez et al., 2012)

Il est également possible de faire un point sur la quantité d'émissions de gaz à effet de serre lors de la production des plastiques. En effet, ceci est également un paramètre à prendre en compte étant donné que les émissions de ces gaz doivent être grandement diminuées. C'est pourquoi des études ont été lancées afin de développer des plastiques moins dépendants du pétrole. La Figure 2 illustre la quantité d'équivalents CO₂ produits pour la production d'un kilo de différents polymères. (Philp et al., 2013)

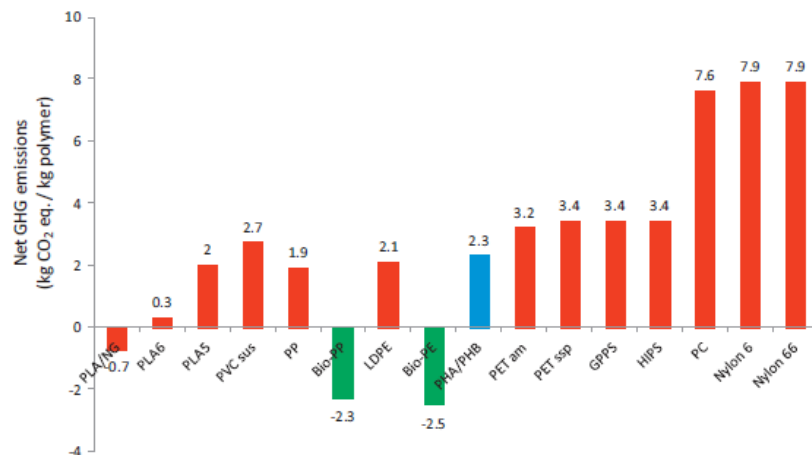


Figure 2: Emissions de gaz à effet de serre pour la production de plastiques. (Philp et al., 2013)

On peut donc constater que la majorité des plastiques synthétiques conventionnels émet énormément de dioxyde de carbone dans l'atmosphère lors de leur production industrielle. Il est cependant possible de grandement réduire ces émissions en synthétisant les plastiques à l'aide de microorganismes ou à l'aide de matières premières renouvelables.

V. Techniques de bioremédiation

1. Les 4 étapes successives d'attaque des microorganismes

La biodégradation des polymères peut-être divisée en plusieurs étapes clés pouvant toutes être limitantes dans le processus et arrêter la dégradation du polluant par les microorganismes. La dégradation est généralement effectuée par des biofilms. On peut distinguer 4 étapes :

- **La biodétérioration** due à l'action mécanique ou enzymatique des microorganismes se développant à la surface ou à l'intérieur du polymère. Au niveau de l'action physique, les microorganismes adhèrent au matériau via une matrice complexe faite de polysaccharides et de protéines, qui infiltre le polluant, altère la taille des pores et provoque des ouvertures dans ce dernier. D'un point de vue enzymatique, les microorganismes peuvent sécréter des lipases, estérases, protéases et uréases capables de cliver des liens spécifiques à l'aide de leurs cofacteurs à la surface des polymères. Certaines molécules chimiques sont néanmoins capables d'attaquer les liens covalents au cœur du polymère. (Lucas et al., 2008)
- **La biofragmentation** est un phénomène lytique indispensable afin d'obtenir des oligomères ou monomères car les microorganismes ne savent pas assimiler des molécules possédant un poids moléculaire aussi élevé que celui des plastiques. Ceux-ci sécrètent donc des enzymes spécifiques ou encore des radicaux libres capables d'attaquer les polymères. (Lucas et al., 2008)
- **L'assimilation** consiste en l'intégration des fragments produits à l'intérieur des cellules de microorganismes. Ceci apporte les sources d'énergie nécessaires afin de permettre la croissance et la formation de la structure interne des microorganismes. Ces produits de fragmentation peuvent être catabolisés par trois manières différentes : la respiration aérobie ou anaérobie, et la fermentation. Ces trois voies produisent finalement des molécules minérales non toxiques pour l'environnement ou la santé. (Lucas et al., 2008)
- **La minéralisation**, qui correspond à la dégradation complète du plastique en molécules oxydées comme du CO_2 , de l'eau ou du CH_4 . (Lucas et al., 2008)

Notons que la dégradation par les microorganismes peut-être favorisée par des facteurs abiotiques comme un traitement aux UV ou un traitement chimique oxydant, ce qui favorisera la formation de résidus plus facilement attaquables par les microorganismes. Ou encore par l'addition de surfactants favorisant la formation de biofilms. (Sivan, 2011)

2. Techniques de quantification de la dégradation des plastiques

Il existe plusieurs techniques de quantification de l'avancée de la dégradation des plastiques. Ces techniques vont dépendre de l'étape de dégradation dans laquelle le plastique se situe.

Au niveau de la biodétérioration, d'après (Lucas et al., 2008), les méthodes utilisées sont :

- L'évaluation des modifications macroscopiques du matériau, où des tests ont été normalisés sur boîtes de Pétri. Cependant, étant donné que les microorganismes sont capables d'utiliser d'autres sources carbonées, on utilise également différentes méthodes de microscopie comme la microscopie photonique, électronique ou de polarisation.

- La mesure de la perte de masse, qui est standardisée pour les tests de biodégradabilité in situ. Néanmoins cette méthode n'est pas très représentative car la perte de masse peut également être due à la perte de composés volatiles.
- L'évaluation de la biodétérioration interne par la modification des propriétés rhéologiques. On mesure la force de tension, l'élongation lors de la cassure, ainsi que le pourcentage d'élongation et l'élasticité. Il est aussi possible de décrire l'évolution thermique en utilisant des calorimètres différentiels.
- La mesure de la formation de produits de dégradation.

D'après (Lucas et al., 2008), un polymère est fragmenté lorsque l'on trouve des molécules de faible poids moléculaire dans le milieu. Les méthodes analytiques les plus utilisées sont :

- La chromatographie à exclusion de taille pour séparer les oligomères avec des poids moléculaires différents.
- L'identification des oligomères dans la phase gazeuse ou liquide par HPLC (High Performance Liquid Chromatography) et par GC (Gaz Chromatography).
- Les molécules intermédiaires peuvent être identifiées par Spectrométrie de masse et les structures des monomères peuvent être déterminées par NMR (Nuclear Magnetic Resonance). Les changements chimiques fonctionnels peuvent être détectés par FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier).
- Certains auteurs utilisent des tests enzymatiques afin d'estimer la tendance à dépolymériser un substrat. Le polymère est mélangé avec une enzyme dans un milieu de culture et le niveau d'hydrolyse est déterminé à l'aide des techniques citées auparavant.

Finalement, l'assimilation peut être estimée par des méthodes standardisées de mesure de la respiration des microorganismes. Cela consiste à mesurer la consommation d'oxygène (détectée par la baisse de pression), ou l'évolution du dioxyde de carbone. Si l'on se situe dans des conditions anaérobiques, on mesure l'augmentation de pression due à la libération de gaz qui sont identifiés par GC, FTIR ou titration (Lucas et al., 2008). Notons que les mesures de dioxyde de carbone peuvent être améliorées en faisant du marquage par isotope radioactif avec du ¹⁴Carbone (Shah et al., 2008).

Cependant, l'augmentation de tests de biodégradabilité dérivés développés par des groupes de recherche différents, a engendré des interprétations confuses sur les mécanismes de biodégradation. (Lucas et al., 2008)

3. La biodégradabilité des plastiques

i. Mise en contexte

« La bioremédiation signifie toute forme de procédé utilisant des microorganismes, mycètes, plantes vertes ou leurs enzymes pour rendre à un environnement naturel altéré par des contaminants sa condition initiale. » (Fulekar, 2010)

Etant donné que les plastiques possèdent de longues chaînes d'hydrocarbures, celles-ci contiennent des charges très bien réparties ce qui les rend plus stables et difficilement modifiables par des enzymes. Leur stabilité structurelle fait qu'ils ne se dégradent pas aisément, et dès lors ils se retrouvent en grandes quantités dans l'environnement en tant

que déchets ainsi que dans les océans comme polymères insolubles via les eaux polluées (Shimao, 2001).

Dans les milieux marins, cela crée un réel problème car une fois les plastiques décomposés en microplastiques par des facteurs abiotiques et/ou biotiques, ceux-ci peuvent être ingérés par des organismes marins, et s'accumuler ainsi dans les chaînes trophiques de la faune aquatique, avec des conséquences encore mal connues et potentiellement dangereuses pour l'Homme et l'environnement (Rutkowska et al., 2002). Cela constitue un problème global qui nécessite une intervention à grande échelle (Sivan, 2011) (Rutkowska et al., 2002).

Dans l'environnement « terrestre » les plastiques se retrouvent dans les sols, dans les décharges, dans les centres d'enfouissement techniques, ou simplement dans la nature. Ce n'est que récemment, et du fait que la demande mondiale en plastique augmente toujours plus, que les scientifiques ont commencé à se pencher sur le problème de leur dégradation. Parmi les différentes techniques proposées et étudiées, utilisant des facteurs biotiques et/ou abiotiques, c'est la dégradation microbienne qui a paru être la plus prometteuse. Celle-ci gagne à être investiguée car certains microorganismes sont capables d'étonnantes prouesses chimiques et physiques, notamment lors de la consommation de certains substrats (Ghosh et al., 2013). Ce sont particulièrement les bactéries et mycètes qui sont concernés. Les enzymes qu'ils produisent sont capables de nombreuses réactions chimiques, et c'est notamment en jouant sur les équilibres électriques propres à certaines molécules qu'ils s'appuient pour provoquer des ruptures.

Les plastiques sont de longues chaînes de carbone et d'hydrogène (hydrocarbures), stables électriquement et qui dès lors représentent une grande difficulté d'intervention pour les enzymes. Une substance biodégradable est ainsi une molécule qui contient certains groupes différents, tels que du soufre, du phosphore, de l'oxygène, de l'azote etc. Un déséquilibre chimique existe alors, et c'est cela que l'enzyme va pouvoir exploiter pour fonctionner correctement. Un avantage de l'utilisation de bactéries et de mycètes dans la biodégradation de polymères est qu'ils sont capables de produire des enzymes contenant des groupements chimiques additionnels qui vont se placer sur la molécule cible afin de créer un déséquilibre électrique là où il n'y en avait pas initialement. Cette action va déstabiliser la molécule, et permettre une attaque par l'enzyme (Ghosh et al., 2013).

Il existe de nombreux types de plastiques dans le monde, qui diffèrent entre eux par leur fonction, par leur structure chimique, par leur procédé de fabrication, par leur dégradabilité, par leur résistance à la chaleur, par leur capacité de déformation, par les ressources que demande leur production. Étant donné toutes ces différences, de nombreuses études de bioremédiation ont été effectuées pour tenter de répondre à la problématique de dégradation causée par tous ces plastiques.

Ces polymères étant si différents entre eux, il est nécessaire d'étudier chaque type de plastique selon une approche particulière. Une technique de bioremédiation fonctionnant avec un plastique ne fonctionne pas spécialement pour un autre. Il est dès lors difficile de parler de bioremédiation pour les plastiques en général, et il conviendrait mieux d'évoquer des techniques de bioremédiation pour tel ou tel type de plastique. Par conséquent, les microorganismes concernés par la dégradation de cette matière vont être très variés, certains plus spécifiques que d'autres, vivant dans des conditions physico-chimiques différentes, et ayant des métabolismes tout aussi différents. (Ghosh et al., 2013) (Lucas et al., 2008)

Il est à noter que les facteurs abiotiques peuvent contribuer considérablement au processus de dégradation du plastique dans le sol. Cette dégradation abiotique peut être de plusieurs types : mécanique, chimique, thermique, et lumineuse. L'implication de paramètres abiotiques permet de fragiliser initialement la structure de certains plastiques, et à ce titre ces services ne sont pas considérés comme négligeables. (Lucas et al., 2008) (Jayasekara et al., 2005)

Sont citées ici les techniques récentes de biodégradation des plastiques utilisés et produits en grandes quantités dans le monde (PlasticsEurope et al., 2014), car ce sont eux qui se retrouveront dès lors dans l'environnement.

ii. Polyéthylène téréphtalate (PET)

Ce plastique est un polymère synthétique, polyester thermoplastique, couramment utilisé pour la fabrication d'emballages comme des bouteilles, films plastiques, et composants automobiles par exemple. Il est solide, durable, et stable chimiquement et physiquement. Cela en fait un matériau de choix pour les industries. (Sharon and Sharon, 2012). Il est cependant très résistant à la biodégradation environnementale, et constitue à ce titre un problème lorsqu'il se retrouve dans l'environnement. Effectivement il peut absorber des polluants organiques, et causer des dégâts pour la faune et la flore aquatique, entre autres. (Webb et al., 2012)

Il n'existe à ce jour aucune méthode de bioremédiation à échelle commerciale en ce qui concerne le PET. Cependant il a été montré que des communautés bactériennes sont capables de décomposer et consommer le DTP (diéthylène glycol téréphtalate), un sous-produit de la décomposition du PET (Zhang et al., 2004). D'autres études ont tout de même été faites dans le but d'investiguer une décomposition du PET par des microorganismes. Parmi celles-ci il y a (Labuzek et al., 2003), qui conclut que *Penicillium funiculosum*, s'il n'arrive à dégrader efficacement le PET, est capable d'induire des modifications dans la structure du polymère en utilisant des enzymes oxydantes (Labuzek et al., 2003).

Une autre étude prometteuse a été menée par (Sharon and Sharon, 2012). Elle étudie l'activité de bactéries se développant naturellement sur du PET. Les résultats obtenus montrent que le polyéthylène téréphtalate est dégradé lentement par une bactérie de type *Nocardia* avec l'aide d'une enzyme estérase. Ils en concluent qu'il serait donc intéressant d'éventuellement développer une bactérie produisant de grandes quantités d'estérases par exemple. (Sharon and Sharon, 2012)

iii. Polystyrène (PS)

Le polystyrène est un polymère synthétique hydrophobe très utilisé dans le monde (7,1% de la production européenne en plastiques en 2014) (PlasticsEurope et al., 2014). C'est un plastique dur de haut poids moléculaire, souvent employé dans la fabrication de couverts, de gobelets d'emballages, etc. Il est fort apprécié pour sa dureté ainsi que sa résistance thermique. Il est recyclable en le chauffant afin de lui donner une nouvelle forme, et se redurcit quand la température redescend. Cependant dans l'environnement, celui-ci ne se biodégrade pas pendant des centaines d'années, et est notamment résistant à la photolyse à cause de groupes phényles dans sa structure. Les problèmes qu'il cause au niveau de l'environnement sont considérables, de par sa durabilité, sa légèreté, et les grandes quantités qu'il représente (Bandyopadhyay and Basak, 2007).

Lorsqu'il est dégradé thermiquement ou chimiquement, il se décompose en molécules plus petites telles que du styrène, du benzène, du toluène, et de l'acroléine. Ces molécules peuvent également poser un problème sanitaire, comme par exemple le styrène qui est

potentiellement cancérigène (2011). La dégradation de cette molécule, monomère du polystyrène, est abondamment étudiée dans la littérature scientifique (Mooney et al., 2006).

Etant donné que le polystyrène n'est a priori pas biodégradable, moins d'études ont été faites sur sa décomposition éventuelle par des microorganismes que par des facteurs abiotiques. Plus d'études ont été faites sur sa dégradation thermique (Balakrishnan and Guria, 2007; Wall et al., 1966) par exemple.

Une étude sur la dégradation de polystyrène par des microorganismes a été effectuée par (Figueroa-Hernandez et al., 2009). Celle-ci visait à étudier la capacité de certaines bactéries à utiliser le polystyrène comme unique source de carbone. Les résultats obtenus sont qu'*Aspergillus niger*, *Micrococcus luteus*, et *Rhodococcus fascians* ont montré les plus hauts taux de dégradation, avec environ 6,26% de minéralisation pour *Rhodococcus fascians* au bout de 3 mois de culture.

Une autre étude réalisée dans la même optique fut réalisée en 2010 (Atiq et al., 2010). En mesurant la production de métabolites dans le milieu d'incubation (signifiant une activité hydrolytique des bactéries), ils ont déterminé que *Paenibacillus urinalis*, *Bacillus sp*, et *Pseudomonas aeruginosa* sont capables d'utiliser le carbone du polystyrène. Malheureusement les vitesses de consommation sont très lentes, et la structure chimique du polymère n'est pas significativement altérée (Atiq et al., 2010).

A ce jour il n'y a donc pas de solution applicable à grande échelle pour la dégradation du polystyrène. Des techniques existent concernant la biodégradation de ses sous-produits de dégradation (benzène et styrène par exemple). Mais les résultats obtenus méritent d'être plus amplement étudiés dans le futur afin de trouver des solutions efficaces quant à la bioremédiation d'environnements pollués contenant du polystyrène (spécialement des milieux aquatiques) (Kwon et al., 2015).

iv. Polypropylène (PP)

Le polypropylène est un type de thermoplastique également très répandu dans le monde. Il constitue 18,9% de la production en plastique en Europe en 2014 (PlasticsEurope et al., 2014). C'est un plastique qui se dégrade lorsqu'il est exposé aux UV (solaires par exemple). Plusieurs études ont également investigué sa potentielle dégradation par des microorganismes dans l'environnement.

Une première étude a été menée par (Cacciari et al., 1993) et celle-ci conclut que du PP est biodégradé dans l'environnement par des communautés de bactéries initialement présentes (dont l'activité est mesurée par la présence de métabolites secondaires), et ce sans prétraitement physique et/ou chimique, ainsi qu'en conditions pseudo-anaérobies. Des espèces fongiques (*Aspergillus niger*), ainsi certains *Pseudomonas* et *Vibrio* sont connus pour être capables de décomposer le polypropylène (Cacciari et al., 1993).

Une seconde étude appuie celle de 1993 par des analyses de spectrométrie FTIR et de microscopie SEM et OM. Elle montre qu'après une incubation de 11 mois et 2m de profondeur dans des conditions de sites d'enfouissement, une dégradation avancée (perte de masse moléculaire, de cristallinité, altérations structurales, fissures), effectuée par des microorganismes du sol, avait eu lieu sur le polypropylène (PP) ainsi que sur du polypropylène « bio-orienté » (BOPP). (Longo et al., 2011)

De plus le polypropylène est un thermoplastique, ce qui signifie qu'il peut être recyclé un nombre infini de fois. Il constitue dès lors un réel problème pour l'environnement que lorsqu'il est mélangé avec un autre type de plastique qui s'avère être peu ou pas biodégradable. (Longo et al., 2011)

v. Polyuréthane (PUR)

Le polyuréthane est un type de polymère synthétique issu de la condensation de polyisocyanate et de polyol. Son usage est très répandu mondialement, avec des applications dans les domaines médicaux, industriels et automobiles. Il constitue 7,4% de la production de plastique en Europe en 2014 (PlasticsEurope et al., 2014). On le retrouve souvent sous forme de mousse. (Howard, 2011)

Après des années à observer des problèmes environnementaux croissants, certaines études ont été effectuées, visant à étudier la dégradabilité du PUR dans les décharges (Kay et al., 1991; Phua et al., 1987; SAMUEL J. HUANG et al., 1981). Deux études successives (Howard, 2002, 2011) constituent une observation globale des techniques de biodégradation développées pour les différents types de polyuréthane. Les dégradations possibles peuvent être de type fongique et/ou bactérien.

Au niveau fongique, ces études concluent que *Chaetomium globosum* et *Aspergillus terreus* produisent des enzymes ayant des activités estérase et uréthane hydrolase, permettant de dégrader le PUR.

Au niveau bactérien, des *Bacillus sp.* et des *Pseudomonas* ont montré de bonnes capacités de dégradation de PURs. Plus spécialement, *Comamonas acidovorans* peut utiliser des polyesters de polyuréthane solide comme unique source de carbone et d'azote (Akutsu et al., 1998).

En conclusion, les PU de type polyester sont considérés plus biodégradable que ceux de type polyéther. Il serait intéressant de continuer à étudier les mécanismes d'attaque des enzymes polyuréthanases pour mieux comprendre les voies de dégradations du polyuréthane.

vi. Acide polylactique (PLA)

L'acide polylactique est un polymère synthétique biodégradable. Il connaît actuellement un grand succès de par sa grande disponibilité, sa bonne biodégradabilité, et ses propriétés mécaniques intéressantes. Il est produit par fermentation à partir de glucose de maïs ou par polymérisation d'acide lactique, et se présente sous différentes formes (conformation -L, -D, ou un mélange des deux) (Fukushima et al., 2009; Hoshino et al., 2003).

Des études ont montré que l'acide polylactique (PLA) se décompose entièrement dans le sol ou en compost (Ghorpade et al., 2001; Ho et al., 1999; Tsuji et al., 1998). Certains organismes comme la bactérie *Amycolatopsis sp.* ou le mycète *Tritirachium album* (produisant une protéinase K qui sera investiguée lors d'études ultérieures) sont capables de d'hydrolyser le PLA. Mais ce sont surtout des bactéries de type *Bacillus sp.* qui produisent le plus d'enzymes dégradant l'acide polylactique.

Une étude réalisée en 2009 (Fukushima et al., 2009) partait de l'hypothèse que certains argiles pouvaient favoriser la dégradation naturelle du PLA lorsqu'ils se trouvaient dans le sol. Cette étude conclut que l'addition de nano-argiles favorise effectivement cette dégradation, du fait qu'elles contiennent des groupes hydroxyles dans les couches silicatées de ces argiles. Egalement lors de cette expérience, la bactérie étant le plus impliquée dans la décomposition de PLA était *B. licheniformis*. Une étude ultérieure confirmera que parmi plusieurs enzymes dégradant le PLA, l' Alcalase produite par cette bactérie est la plus efficace pour dégrader les fibres d'acide polylactique. (Lee et al., 2014)

Ces résultats sont renforcés par une autre étude ayant été réalisée à la même époque, qui visait à étudier la dégradabilité naturelle de l'acide polylactique dans des environnements

réels (eaux usées, décharges, compost, et en laboratoire) (Rudeekit et al., 2009). La Figure 3 illustre les résultats obtenus dans le cas de l'expérience en conditions de sites d'enfouissement.

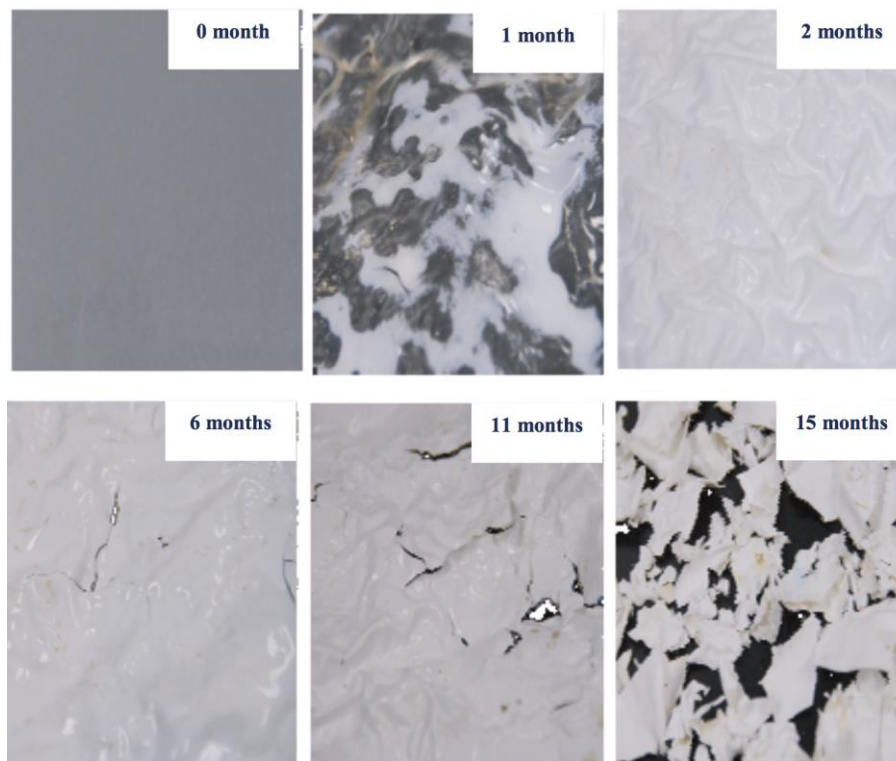


Figure 3 - Photos de la dégradation de PLA en conditions réelles de sites d'enfouissement (Rudeekit et al., 2009)

Selon cette étude, la dégradation de l'acide polylactique (Figure 4) est plus rapide dans des conditions de compost que dans des conditions d'eaux usées et/ou de sites d'enfouissement. Effectivement la température et l'humidité y sont plus élevées, ainsi que les concentrations en microorganismes. Ces derniers, présents en compost, sont capables d'hydrolyser et de consommer les plus petits fragments de PLA, ce qui favorise dès lors une dégradation optimale de ce matériau. Les conditions physico-chimiques du milieu choisi pour l'étude de la dégradation du PLA influencent aussi énormément les résultats.

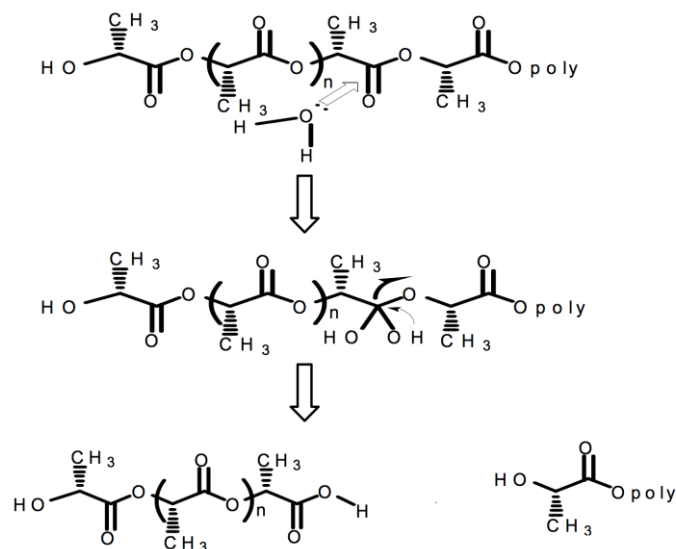


Figure 4 - Hydrolyse de l'acide polylactique et perte de poids moléculaire (Rudeekit et al., 2009)

Les résultats obtenus lors de ces différentes études prouvent que le PLA est un type de plastique aux propriétés environnementales intéressantes, et des études futures permettront peut-être d'optimiser les modes de biodégradation de ce matériau, tout en lui conférant des propriétés mécaniques séduisantes pour les industries mondiales. Il constitue un bon exemple de polymère synthétique biodégradable.

vii. Polyéthylène (PE)

Selon (Gulmine et al., 2003), il y a 3 types de polyéthylène communément employés dans l'industrie : low density (LDPE), linear low density (LLDPE), et high density (HDPE). Cette même étude a montré que la résistance à la dégradation de ces 3 matériaux est décroissante : HDPE > LLDPE > LDPE, HDPE étant le plus résistant. Le HDPE constitue à lui tout seul 17,4% des plastiques produits dans le monde, avec une consommation annuelle de 23 millions de tonnes (Mathur et al., 2011). Ces plastiques sont très récalcitrants de par leur structure, et se décomposent à une vitesse très faible, de l'ordre de la décennie.

Sachant cela, une autre étude a été faite en 2011 (Mathur et al., 2011), qui visait à étudier la dégradation d'origine microbienne de HDPE provenant d'une décharge. Un mécanisme pouvant fortement aider une dégradation microbienne est l'oxydation ou l'hydrolyse préalable du matériau par des enzymes, ce qui va rendre le polymère plus hydrophile. A cet effet, le plastique a été préchauffé à 70°C pendant 10 jours, pour accélérer sa dégradation. L'expérience totale fut faite à 30°C, 120rpm, et dura 1 mois. Après cela, la formation sur le plastique d'hyphes fongiques fut clairement observée. Le mycète se révéla être *Aspergillus niger* (ITCC n°6052) (Figure 5). Une dégradation en masse de 3,44% a été mesurée, ainsi qu'une réduction de la résistance à la traction de 61%. (Mathur et al., 2011)

(Yamada-Onodera et al., 2001) avaient également étudié la biodégradation de HDPE par *Penicillium simplicissimum* YK. Cela permit de comparer les dégradations chimiques et biologiques de ce type de plastique.

Même si la vitesse de dégradation observée est lente, la possibilité de trouver des microorganismes performants pour une biodégradation est mise en évidence, et d'autres études devraient être effectuées dans ce but. (Mathur et al., 2011)

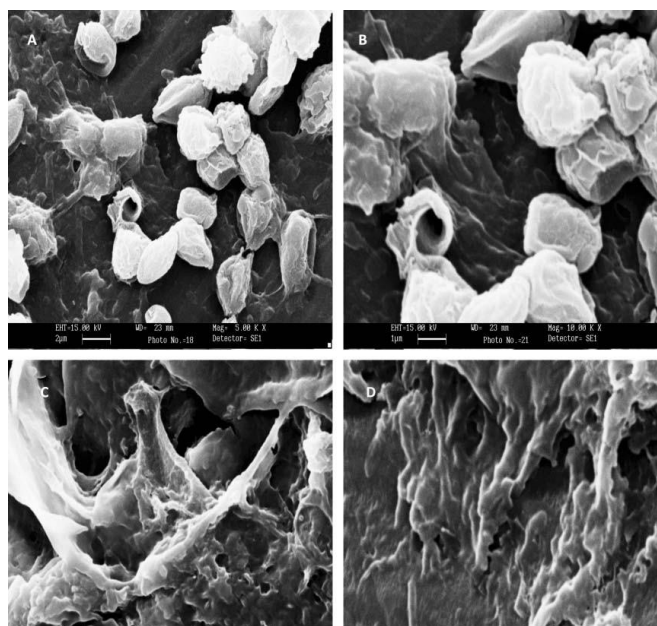


Figure 5 – Images de microscopie électronique de la colonisation et de la formation d'un biofilm par *Aspergillus niger* sur de l'HDPE après 30 jours d'incubation. (A) 5000x, (B) 10000x, (C) 5000x, (D) 10000x. (Mathur et al., 2011)

viii. Polychlorure de vinyle (PVC)

Le polychlorure de vinyle est un type de plastique largement utilisé dans le monde pour des tuyauteries, l'isolation électrique, le recouvrement de sols, les semelles de chaussures, etc. Ce plastique est très résistant, notamment aux substances chimiques, à l'humidité, et à l'abrasion. Ces propriétés garantissent son succès dans les industries, mais sont également responsables des difficultés que causent sa dégradation. Des études ont été faites sur sa dégradation thermique ou lumineuse (Allsopp and Vianello, 2000), mais peu ont été effectuées sur sa biodégradation (Shah et al., 2008).

Une étude réalisée en 2007 (Grossman et al., 2007) conclut que pour avoir une dégradation efficace du PVC, il est nécessaire de fragmenter préalablement le plastique en molécules de plus faible poids moléculaire, en oxydant par exemple le plastique, ou en favorisant des attaques par les microorganismes à différents endroits du polymère plutôt qu'en bout de chaîne. (Grossman et al., 2007; Kaczmarek and Bajer, 2007)

Une autre étude (Kirbaş et al., 1999) déclare qu'après une expérience réalisée en laboratoire, un PVC ayant un poids moléculaire faible peut être biodégradé par des mycètes lignivores, dans des conditions optimales de croissance et en présence d'oxygène.

(Kaczmarek and Bajer, 2007) sont ceux qui ont fabriqué un mélange de PVC et de cellulose. L'ajout de cellulose est connu pour étayer les propriétés physico-chimiques de certains polymères synthétiques.

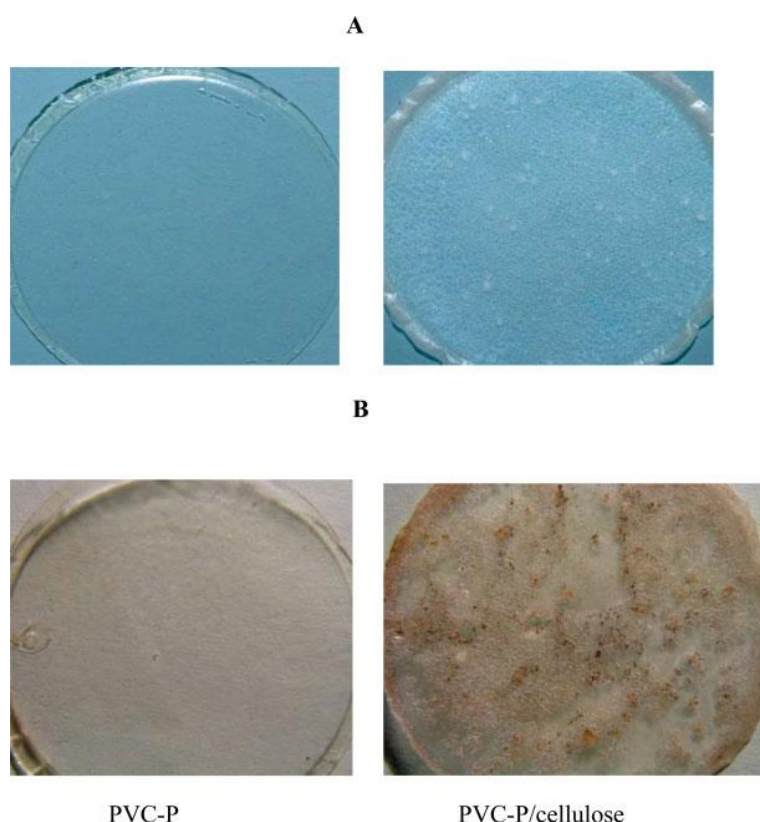


Figure 6 – Photos de PVC-P et du composite PVC-P/cellulose avant et après biodégradation en sol forestier. (Kaczmarek and Bajer, 2007)

Leurs résultats (Figure 6) montrent malheureusement que les vitesses de dégradation relatives du PVC-P (plastifié) et PVC-P/cellulose restent faibles. La structure de ces matériaux offre effectivement peu de moyens d'attaque pour les microorganismes. Cependant il est à noter qu'après 6 mois d'incubation en sol forestier, une décomposition

avait été entamée, ce qui laisse à supposer qu'un enfouissement prolongé aurait tout de même résulté en une certaine biodégradation, notamment par le mycète *Trichocladium sp.* (Kaczmarek and Bajer, 2007).

Sachant à quel point le PVC est un type de plastique récalcitrant, il est nécessaire d'effectuer plus d'étude quant à sa dégradabilité dans l'environnement à long-terme, à son impact sur l'environnement, ainsi que sur la production de sous-produits de dégradation potentiellement dangereux.

ix. Polyéthylène succinate (PES)

Le polyéthylène succinate est un polyester aliphatique largement utilisé dans le monde pour faire des sacs de courses, des films pour l'agriculture, et comme agent de protection pour du papier. D'un point de vue environnemental, ce plastique est très intéressant car il contient des liens esters qui le rendent biodégradable. Il possède également des propriétés mécaniques proches du polyéthylène (PE) et du polypropylène (PP). Le polyéthylène succinate a donc un haut potentiel de substitution de ces deux plastiques synthétiques dans l'industrie (Fujimaki, 1998).

Dans une étude de 2013 (Tribedi and Sil, 2013), la technique de la biostimulation a été utilisée. Cette technique vise à introduire dans un sol contaminé des microorganismes adéquats capables de dégrader le polluant visé. Cela ne fonctionne pas toujours comme espéré, car les microorganismes peuvent être sujets à une compétition pour le substrat avec d'autres organismes, ou pourraient endommager l'équilibre des populations microbiennes déjà présentes dans le sol (Teng et al., 2010).

L'étude faite par (Tribedi and Sil, 2013) a cependant fonctionné. Au cours de l'étude, une partie de la population microbienne du sol a migré vers le polyéthylène succinate afin de l'utiliser comme source de carbone. Avec le temps la diversité de la population microbienne a diminué, mais la communauté restante s'est trouvée être plus spécifique quand à la dégradation du PES. Cela montre que l'effet fondateur (Provine, 2004) y est de mise, et que la capacité de biodégradation de ce substrat par les bactéries est augmentée avec le temps. Cette étude ne donne pas de chiffres quant à la dégradation du PES, mais stipule que la dégradation par les microorganismes est considérable.

Une autre étude visant à étudier la dégradabilité du PES a été effectuée en 2011 (Tribedi et al., 2011). Une incubation de 10 jours à 30°C de différents échantillons de sols de décharges fut faite. Les conclusions faites sont qu'une espèce de *Pseudomonas* a été isolée, qui est efficace dans la dégradation du PES. C'est l'activité estérase de cet organisme qui contribue fortement à la dégradation. Ce microorganisme a dès lors un haut potentiel d'utilisation en bioremédiation de PES, car il est adapté à différents milieux environnementaux, et peut à ce titre être utilisé dans des projets de bioremédiation in-situ. (Tribedi et al., 2011)

x. Polyvinyl alcool (PVA)

La PVA est un polymère de vinyle avec une chaîne principale uniquement liée par des liens C-C équivalents à ceux trouvés chez le PE, le PP et le PS. Parmi tous les polymères de vinyle, le PVA est connu pour être le seul étant biodégradable par les microorganismes. Etant soluble dans l'eau mais ayant également des caractéristiques d'un thermoplastique, il peut être façonné dans des formes variées comme des films plastiques. (Eubeler et al., 2010)

Les microorganismes capables de le dégrader ne sont pas omniprésents dans l'environnement et la plupart des souches recensées appartiennent au genre *Pseudomonas*. La voie de dégradation proposée consiste en une première dégradation du PVA par une

déshydrogénase pour former du polyvinyle de cétène. Ce dernier est ensuite clivé par une hydrolase pour donner des produits comme du méthyle de cétène ou des terminaisons carboxylate. Plusieurs systèmes enzymatiques capables de dégrader le PVA ont été recensés, la chaîne carbonée est toujours clivée en premier par une déshydrogénase ou une oxydase, ce qui est suivi par l'attaque d'une hydrolase ou d'une aldolase. La Figure 7 illustre la dégradation du PVA par *Pseudomonas sp.* (Eubeler et al., 2010)

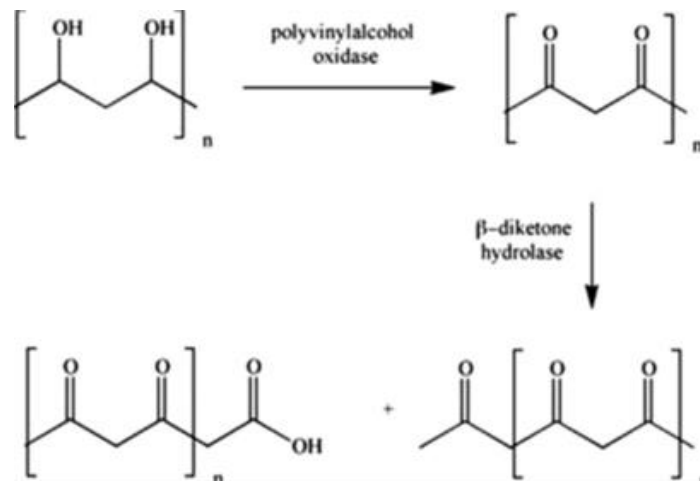


Figure 7: Dégradation du PVA par *Pseudomonas sp.* (Eubeler et al., 2010)

xi. Polyamides (Nylons)

Les polyamides, ou plus communément nylons, sont des thermoplastiques semi-cristallins, possédant des propriétés mécaniques, thermiques et chimiques très robustes, ainsi qu'une faible perméabilité aux gaz. Il est évident que ces propriétés vont grandement influencer la persistance de ces polymères dans l'environnement. Il existe plusieurs sortes de nylons mais nous nous attarderons sur deux d'entre eux, le nylon 6 et le nylon 4. (Melton et al., 2011; Tokiwa et al., 2009)

Au niveau du nylon 6, on a pu observer que des souches de *Flavobacterium sp* et de *Pseudomonas sp* dégradaient des oligomères du nylon 6 mais ne peuvent pas dégrader le polymère en lui-même. De plus, certaines souches de champignons ont été observées comme dégradant le nylon 6 par un procédé d'oxydation. (Tokiwa et al., 2009)

Pour le nylon 4, on a pu observer sa dégradation lorsqu'il est enfoui dans le sol ou dans des boues activées. Ces résultats ont pu confirmer que ce type de nylon était bien biodégradable dans l'environnement. Il a été possible d'isoler des souches de *Pseudomonas sp* depuis des boues activées, capables de dégrader le nylon 4. (Tokiwa et al., 2009)

Cependant, la dégradation généralisée des polyamides n'est toujours pas claire, il est donc nécessaire de continuer les recherches concernant les différentes voies de biodégradation. (Tokiwa et al., 2009)

xii. Mélanges de Polyesters avec d'autres polymères

Cette technique est approchée afin de diminuer le prix de production ainsi que de modifier les propriétés et les taux de dégradation. En effet, des polymères moins coûteux pourraient être incorporés entre eux. Le facteur qui influence le plus les propriétés finales du polymère est la miscibilité des mélanges, cependant, la formation de mélanges miscibles avec des polymères non-biodégradables peut diminuer ou même inhiber la dégradation des composants biodégradables. (Tokiwa et al., 2009)

Les plastiques développés ont été effectués en combinant du PCL (Polycaprolactone, polyester synthétique biodégradable) avec des plastiques conventionnels comme le LDPE, le PP et le PS. Les activités enzymatiques ont été évaluées et les mélanges avec le LDPE et le PP ont conservés les propriétés du PCL seul. Par contre, la biodégradabilité du PCL dans le mélange avec du PS a chuté drastiquement. Plus généralement, il semblerait que au plus la miscibilité du PCL et des plastiques conventionnels augmente, au plus la dégradation du PCL dans le mélange est difficile par le champignon *Rhizopus arrhizus*. (Tokiwa et al., 2009)

Différents mélanges de PHB (polymère produit naturellement par certaines bactéries et biodégradable dans des conditions dépourvues ou non en oxygène) ont également été réalisés avec des polymères biodégradables et non-biodégradables. La dégradation enzymatique du mélange entre du PHB et du PCL a été effectuée à l'aide de PHB dépolymérase isolée depuis *Alcaligenes feacalis* T1, et les résultats montrent que la perte de poids du mélange baisse linéairement si l'on augmente la quantité de PCL. (Tokiwa et al., 2009). La Figure 7 représente le mécanisme de dégradation des polyesters par une dépolymérase.

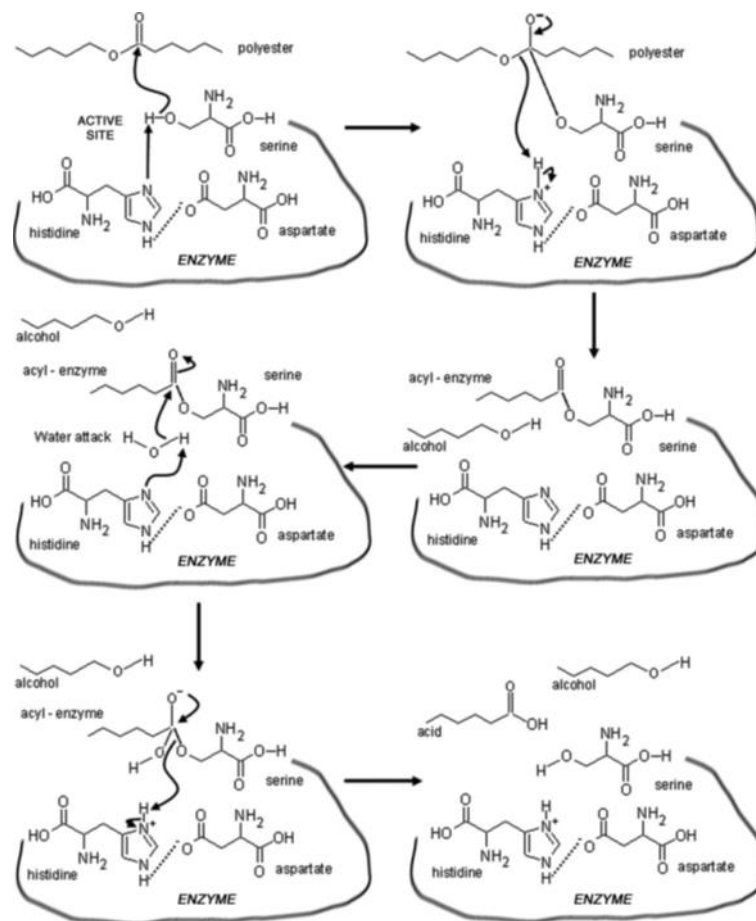


Figure 8: Mécanisme de dégradation des polyesters par une dépolymérase. (Lucas et al., 2008)

Différents mélanges de PCL avec du PLA ont été créés et l'on a pu observer une dégradation enzymatique en utilisant une protéinase K où une lipase de *Pseudomonas*. La protéinase était capable de dégrader le domaine amorphe du PLA mais pas sa partie cristalline, ni pour le PCL. Alors que la lipase peut dégrader les domaines amorphes et cristallins du PCL mais pas du PLA. (Tokiwa et al., 2009)

xiii. Mélanges de Polymères et d'amidon

Les mélanges entre des polymères synthétiques et de l'amidon sont intéressants au niveau des coûts car l'amidon est renouvelable, bon marché et disponible tout le long de l'année. Les mélanges peuvent être sous forme de granules, d'amidon gélatinisé ou d'amidon modifié chimiquement (Tokiwa et al., 2009). Tous les mélanges ne seront pas discutés mais nous donnerons quelques exemples.

Une autre étude sur la biodégradabilité d'un mélange de PE et d'amidon a été effectuée dans des conditions aérobies et anaérobies. Il a été observé que la perte de carbone depuis le mélange est beaucoup plus lente comparé à celle de l'amidon pur. Il a également été montré que le PE était biodégradable par une souche de bactérie du genre *Streptomyces* dégradant la lignine et également par le champignon *Phanerochaete chrysosporium*, s'il était présent dans un mélange avec 6% d'amidon et en présence de pro-oxydant. Le taux de dégradation du PE étant bien évidemment dépendant de la quantité d'amidon et des conditions environnementales. Il a également été montré que si l'amidon était modifié chimiquement, la biodégradabilité du mélange chutait très rapidement comparé à de l'amidon non modifié. (Shah et al., 2008)

La biodégradation d'un mélange de PCL et d'amidon gélatinisé en utilisant de l'acétate d'amidon de blé a été étudiée à l'aide de l'enzyme α -amylase. Il a été observé que la biodégradabilité du mélange baissait rapidement lorsque la quantité de PCL augmentait. Un autre mélange a également été testé, où l'amidon utilisé provenait d'un mélange de différentes céréales comme le manioc, le blé et le sagou. Il se trouve que la force de tension était mauvaise et que l'élongation restait correcte, mais surtout que si l'on augmentait la quantité d'amidon, le mélange devenait plus biodégradable en utilisant une lipase. (Tokiwa et al., 2009)

Des autres candidats ont également été étudiés, comme le mélange avec du PLA, car les deux produits sont biodégradables et dérivables de ressources renouvelables. En effet, l'amidon peut améliorer la biodégradabilité et baisser le coût, alors que le PLA peut contrôler les propriétés physiques du mélange. Cependant, l'amidon étant hydrophile, il interagit très difficilement avec les polyesters hydrophobes, c'est pourquoi il a fallu trouver une molécule afin de permettre la compatibilité, comme de l'anhydride maléique. Ce mélange a prouvé son efficacité car une biodégradabilité plus élevée que le mélange classique PLA/ amidon a été observée. (Tokiwa et al., 2009)

4. Procédé de bioremédiation : le compostage

Le compostage est un procédé déjà bien connu qui contrôle la décomposition et la transformation de matériaux biodégradables en substances humiques. Ce procédé de bio-oxydation passe à travers une phase mésophile et thermophile et résulte en la production de dioxyde de carbone, d'eau, de minéraux et de composés organiques stabilisés. Pour la plupart des opérations, une combinaison de déchets solides et de boue fournit les meilleurs rendements. (Shah et al., 2008)

Les conditions environnementales doivent se situer à haute température (environ 60°C), en présence d'oxygène et avec une quantité suffisante d'eau (environ 50%). Les plastiques doivent se désintégrer de sorte que le plastique résiduel n'est pas distinguable des autres composés organiques dans le compost fini. On considère qu'un plastique a subi une désintégration satisfaisante s'il ne reste pas plus de 10% de son poids sec original après passage sur un tamis de 2mm. (Shah et al., 2008). Néanmoins, la majorité des plastiques utilisés aujourd'hui ne permettent pas de faire du compostage qui serait rentable économiquement dans un temps raisonnable.

VI. Conclusion

La majorité des plastiques utilisés de nos jours posent toujours de grands problèmes quand à leur traitement en tant que déchet. Les seules techniques employées pour les traiter sont l'incinération, le recyclage et l'enfouissement. Aucune de ces techniques n'apporte de solution globale sans être écologiquement idéale. Le compostage par des microorganismes spécifiques est un procédé potentiellement intéressant mais la forte persistance des plastiques utilisés aujourd'hui rend cette pratique difficile. On voit également que la majorité des études concernant la dégradation des plastiques dans l'environnement sont loin d'aboutir à une solution efficace à grande échelle.

Le défi du futur est donc la création de nouveaux plastiques qui gardent des caractéristiques en adéquation avec les exigences des différentes industries et utilisateurs, tout en étant rapidement biodégradables, dans des conditions environnementales variées.

Aujourd'hui nous disposons des techniques pour réaliser de nombreuses dégradations de polymères. Néanmoins, ces méthodes sont testées en laboratoire sans être encore applicables in situ. Une solution alternative dans le domaine industriel consiste à concevoir de mélanges de polymères minimisant la persistance environnementale. Il est donc très important de continuer à rechercher les microorganismes dégradant ces polymères ou produisant des enzymes capables de les dégrader. Cependant, il reste encore à standardiser les méthodes analytiques de biodégradation afin de produire des résultats et des solutions robustes.

Ultérieurement, l'étude de la biodégradabilité des plastiques et des moyens de bioremédiation devrait également s'étendre aux différents types de milieux aquatiques ainsi qu'aux formes huileuses et gazeuses des polymères.

VII. Bibliographie

- Akutsu, Y., Nakajima-Kambe, T., Nomura, N., and Nakahara, T. (1998). Purification and Properties of a Polyester Polyurethane-Degrading Enzyme from *Comamonas acidovorans* TB-35. *Appl. Environ. Microbiol.* **64**, 62–67.
- Allsopp, M.W., and Vianello, G. (2000). Poly(Vinyl Chloride). In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA),.
- Álvarez-Chávez, C.R., Edwards, S., Moure-Eraso, R., and Geiser, K. (2012). Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement. *Journal of Cleaner Production* **23**, 47–56.
- Atiq, N., Ahmed, S., Ishtiaq Ali, M., Andleeb, S., Ahmad, B., and Robson, G. (2010). Isolation and identification of polystyrene biodegrading bacteria from soil (Faculty of Life Sciences, University of Manchester, United Kingdom: Department of Microbiology, Quaid-i-Azam University, Islamabad 45320, Pakistan; Faculty of Life Sciences, University of Manchester, United Kingdom).
- Balakrishnan, R.K., and Guria, C. (2007). Thermal degradation of polystyrene in the presence of hydrogen by catalyst in solution. *Polymer Degradation and Stability* **92**, 1583–1591.
- Bandyopadhyay, A., and Basak, G.C. (2007). Studies on photocatalytic degradation of polystyrene. *Mater. Sci. Technol.* **23**, 307–314.
- Cacciari, I., Quatrini, P., Zirletta, G., Mincione, E., Vinciguerra, V., Lupattelli, P., and Giovannozzi Sermanni, G. (1993). Isotactic polypropylene biodegradation by a microbial community: physicochemical characterization of metabolites produced. *Appl Environ Microbiol* **59**, 3695–3700.
- Cantor, K.M., and Watts, P. (2011). 1 - Plastics Materials. In *Applied Plastics Engineering Handbook*, M. Kutz, ed. (Oxford: William Andrew Publishing), pp. 3–5.
- Eubeler, J.P., Bernhard, M., and Knepper, T.P. (2010). Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **29**, 84–100.
- Figuerola-Hernandez, C., Cruz-Guerrero, A., Reyes-Velazquez, M., and Ramirez-Romero, G. (2009). MICROBIAL DEGRADATION OF POLYSTYRENE (Atlixco No. 186 Col. Vicentina, México D.F. 09340, México: Departamento de Biotecnología Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa., Av. San Rafael).
- Fujimaki, T. (1998). Fujimaki, T. Processability and properties of aliphatic polyesters, "BIONOLLE", synthesized by polycondensation reaction. *Polym. Degrad. Stab.* **59**, 209-214. *Polymer Degradation and Stability - POLYM DEGRAD STABIL* **59**, 209–214.
- Fukushima, K., Abbate, C., Tabuani, D., Gennari, M., and Camino, G. (2009). Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* **94**, 1646–1655.
- Fulekar, M.H. (2010). Bioremediation Technology for Hazardous Wastes - Recent Advances. In *Bioremediation Technology*, M.H. Fulekar, ed. (Springer Netherlands), pp. 135–166.

- Ghorpade, V.M., Gennadios, A., and Hanna, M.A. (2001). Laboratory composting of extruded poly(lactic acid) sheets. *Bioresource Technology* 76, 57–61.
- Ghosh, S.K., Pal, S., and Ray, S. (2013). Study of microbes having potentiality for biodegradation of plastics. *Environmental Science and Pollution Research International* 20, 4339–4355.
- Grossman, R.F., Schleicher, J.E., and D'Alessio, L. (2007). Considerations affecting landfill biodegradability of PVC. *J Vinyl Addit Technol* 13, 133–135.
- Gulmine, J.V., Janissek, P.R., Heise, H.M., and Akcelrud, L. (2003). Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability* 79, 385–397.
- Ho, K.-L.G., Iij, A.L.P., Gadea-Rivas, A., Briceño, J.A., and Rojas, A. (1999). Degradation of Polylactic Acid (PLA) Plastic in Costa Rican Soil and Iowa State University Compost Rows. *Journal of Polymers and the Environment* 7, 173–177.
- Hoshino, A., Tsuji, M., Ito, M., Momochi, M., Mizutani, A., Takakuwa, K., Higo, S., Sawada, H., and Uematsu, S. (2003). Study of the Aerobic Biodegradability of Plastic Materials under Controlled Compost. In *Biodegradable Polymers and Plastics*, E. Chiellini, and R. Solaro, eds. (Springer US), pp. 47–54.
- Howard, G.T. (2002). Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 49, 245–252.
- Howard, G.T. (2011). Microbial biodegradation of polyurethane (Louisiana 70402, USA: Department of Biological Sciences Southeastern Louisiana University Hammond).
- Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., and Lonergan, G. (2005). Biodegradability of a Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation. *J Polym Environ* 13, 231–251.
- Kaczmarek, H., and Bajer, K. (2007). Biodegradation of plasticized poly(vinyl chloride) containing cellulose. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 45, 903–919.
- Kay, M.J., Morton, L.H.G., and Prince, E.L. (1991). Bacterial degradation of polyester polyurethane. *International Biodeterioration* 27, 205–222.
- Kırbaş, Z., Keskin, N., and Güner, A. (1999). Biodegradation of Polyvinylchloride (PVC) by White Rot Fungi. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 63, 335–342.
- Kwon, B.G., Koizumi, K., Chung, S.-Y., Koder, Y., Kim, J.-O., and Saido, K. (2015). Global styrene oligomers monitoring as new chemical contamination from polystyrene plastic marine pollution. *Journal of Hazardous Materials* 300, 359–367.
- Labuzek, S., Nowak, B., and Pajak, J. (2003). The Susceptibility of Polyethylene Modified with Bionolle to Biodegradation by Filamentous Fungi (University of Silesia, Jagiellońska 28, 40-032 Katowice, Poland: Department of Biochemistry).
- Lee, S.H., Kim, I.Y., and Song, W.S. (2014). Biodegradation of polylactic acid (PLA) fibers using different enzymes. *Macromol. Res.* 22, 657–663.
- Longo, C., Savaris, M., Zeni, M., Brandalise, R.N., and Grisa, A.M.C. (2011). Degradation study of polypropylene (PP) and bioriented polypropylene (BOPP) in the environment. *Materials Research* 14, 442–448.

Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., and Nava-Saucedo, J.-E. (2008). Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere* 73, 429–442.

Mathur, G., Mathur, A., and Prasad, R. (2011). Colonization and Degradation of Thermally Oxidized High-Density Polyethylene by *Aspergillus niger* (ITCC No. 6052) Isolated from Plastic Waste Dumpsite. *Bioremediation Journal* 15, 69–76.

Melton, G.H., Peters, E.N., and Arisman, R.K. (2011). 2 - Engineering Thermoplastics. In *Applied Plastics Engineering Handbook*, M. Kutz, ed. (Oxford: William Andrew Publishing), pp. 7–21.

Mooney, A., Ward, P.G., and O'Connor, K.E. (2006). Microbial degradation of styrene: biochemistry, molecular genetics, and perspectives for biotechnological applications. *Applied Microbiology and Biotechnology* 72, 1–10.

Philp, J.C., Bartsev, A., Ritchie, R.J., Baucher, M.-A., and Guy, K. (2013). Bioplastics science from a policy vantage point. *New Biotechnology* 30, 635–646.

Phua, S.K., Castillo, E., Anderson, J.M., and Hiltner, A. (1987). Biodegradation of a polyurethane in vitro. *J. Biomed. Mater. Res.* 21, 231–246.

PlasticsEurope, EuPC, EPRO, PlasticsEurope's Market Research, and Statistics Group (PEMRG) (2014). *Plastics – the Facts 2014* An analysis of European plastics production, demand and waste data.

Provine, W.B. (2004). Ernst Mayr: Genetics and speciation. *Genetics* 167, 1041–1046.

Rochman, C.M., Browne, M.A., Halpern, B.S., Hentschel, B.T., Hoh, E., Karapanagioti, H.K., Rios-Mendoza, L.M., Takada, H., Teh, S., and Thompson, R.C. (2013). Policy: Classify plastic waste as hazardous. *Nature* 494, 169–171.

Rudeekit, Y., Numnoi, J., Tajan, M., Chaiwutthinan, P., and Leejarkpai, T. (2009). Determining Biodegradability of Polylactic Acid under Different Environments (114 Thailand Science Park, Paholyothin Road, Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120: National Metal and Materials Technology Center).

Rutkowska, M., Heimowska, A., Krasowska, K., and Janik, H. (2002). Biodegradability of Polyethylene Starch Blends in Sea Water. *Polish Journal of Environmental Studies* 11, 267.

SAMUEL J. HUANG, CHRISTOPHER MACRI, MARK ROBY, CHRISTINE BENEDICT, and J. A. CAMERON (1981). Biodegradation of Polyurethanes Derived from Polycaprolactonediacols. In *Urethane Chemistry and Applications*, (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY), pp. 471–487.

Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., and Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* 26, 246–265.

Sharon, C., and Sharon, M. (2012). Studies on Biodegradation of Polyethylene terephthalate: A synthetic polymer (15 Madam Cama Road, Mumbai, Maharashtra, India; Jambhul Phata, Ambarnath (W), Maharashtra, India: Department of Biochemistry, Institute of Science, 15 Madam Cama Road, Mumbai, Maharashtra, India).

Shimao, M. (2001). Biodegradation of plastics. *Current Opinion in Biotechnology* 12, 242–247.

Sivan, A. (2011). New perspectives in plastic biodegradation. *Current Opinion in Biotechnology* 22, 422–426.

Soroudi, A., and Jakubowicz, I. (2013). Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. *European Polymer Journal* 49, 2839–2858.

Swanson, C.L., Shogren, R.L., Fanta, G.F., and Imam, S.H. (1993). Starch-plastic materials—Preparation, physical properties, and biodegradability (a review of recent USDA research). *J Environ Polym Degr* 1, 155–166.

Teng, Y., Luo, Y., Sun, M., Liu, Z., Li, Z., and Christie, P. (2010). Effect of bioaugmentation by *Paracoccus* sp. strain HPD-2 on the soil microbial community and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from an aged contaminated soil. *Bioresource Technology* 101, 3437–3443.

Tokiwa, Y., Calabia, B.P., Ugwu, C.U., and Aiba, S. (2009). Biodegradability of Plastics. *Int J Mol Sci* 10, 3722–3742.

Tribedi, P., and Sil, A.K. (2013). Founder effect uncovers a new axis in polyethylene succinate bioremediation during biostimulation. *FEMS Microbiol Lett* 346, 113–120.

Tribedi, P., Sarkar, S., Mukherjee, K., and Sil, A.K. (2011). Isolation of a novel *Pseudomonas* sp from soil that can efficiently degrade polyethylene succinate. *Environ Sci Pollut Res* 19, 2115–2124.

Tsuji, H., Mizuno, A., and Ikada, Y. (1998). Blends of aliphatic polyesters. III. Biodegradation of solution-cast blends from poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *J. Appl. Polym. Sci.* 70, 2259–2268.

Wall, L.A., Straus, S., Flynn, J.H., McIntyre, D., and Simha, R. (1966). The Thermal Degradation Mechanism of Polystyrene¹. *J. Phys. Chem.* 70, 53–62.

Webb, H.K., Arnott, J., Crawford, R.J., and Ivanova, E.P. (2012). Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate). *Polymers* 5, 1–18.

Yamada-Onodera, K., Mukumoto, H., Katsuyaya, Y., Saiganji, A., and Tani, Y. (2001). Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK. *Polymer Degradation and Stability* 72, 323–327.

Zhang, J., Wang, X., Gong, J., and Gu, Z. (2004). A study on the biodegradability of polyethylene terephthalate fiber and diethylene glycol terephthalate. *J. Appl. Polym. Sci.* 93, 1089–1096.

(2011). US lists styrene as “reasonably anticipated” carcinogen. *Reinforced Plastics* 55, 10.