



UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

LABORATOIRES BIOMAR ET ESA

BING-F531

Recherche bibliographique sur le plastique et ses voies de biodégradation

Auteurs :

Rafael COLOMER MARTINEZ

Nicolas PIRET

Professeur :

Dr. Isabelle GEORGE

21 décembre 2016

Table des matières

Liste des abréviations et acronymes	3
I Introduction	4
II Description du plastique	4
1 Caractéristiques chimiques	5
2 Caractéristiques physiques	6
III Utilisation, production, sources de pollution et types d'environnements contaminés	6
1 Utilisation du plastique	6
2 Production du plastique	7
3 Sources de pollution et types d'environnements contaminés	8
3.1 Dans les océans	8
3.2 Dans l'eau douce	8
3.3 Dans les estuaires	9
3.4 Dans les sols	9
IV Dangers potentiels pour l'environnement	9
1 Impact sur le littoral et les océans	9
2 Enchevêtrement	10
3 Ingestion	10
4 Ingestion de polluants organiques persistants (POP)	10
5 Les additifs	11
6 Invasion potentielle d'espèces étrangères	11
V Aspects législatifs	12
VI Biorémediation des milieux contaminés	12

1 Mécanismes et difficultés liés à la dégradation du plastique	12
1.1 Dégradation abiotique des plastiques	12
1.1.1 Photo-dégradation	12
1.1.2 Dégradation thermique	13
1.1.3 Dégradation par oxydation	13
1.1.4 Hydrolyse	13
1.1.5 Désintégration mécanique	13
2 Biodégradation des biopolymères	13
2.1 Introduction	13
2.2 Biodétérioration	14
2.2.1 Facteurs physiques, chimiques et enzymatiques de dégradation	14
2.3 Biofragmentation	14
2.3.1 Dépolymérisation aspécifique - biodégradation de la lignine	14
2.3.2 Dépolymérisation spécifique - biodégradation d'un polyester	17
3 PE	18
3.1 Efficacité de dégradation et produits de dégradation	18
4 PET	20
4.1 Efficacité de dégradation et produits de dégradation	21
5 PS	21
5.1 Efficacité de dégradation	22
6 PUR	23
6.1 Efficacité de dégradation et produits de dégradation	24
7 Polyamides	24

Liste des abréviations et acronymes

HIPS	<i>High Impact Polystyrene</i>
PBS	<i>Polybutylène succinate</i>
PEBD-LDPE	<i>Polyéthylène basse densité (Low density polyethene)</i>
PEHD-HDPE	<i>Polyéthylène haute densité (High density polyethene)</i>
PET	<i>Polyéthylène téréphtalate</i>
PLA	<i>Acide Polylactique</i>
PP	<i>Polypropylène</i>
PS	<i>Polystyrène</i>
PSE	<i>Polystyrène expansé</i>
PUR	<i>Polyuréthane</i>
PVC	<i>Chlorure de polyvinyle</i>

Première partie

Introduction

La croissance de la population mondiale et l'évolution des modes de vie entraînent une augmentation des besoins. Une agriculture intensive, un développement industriel massif et un mode de vie moderne basé sur la consommation en sont la conséquence. La production des déchets, issus de ces activités est de plus en plus importante et leur rejet dans l'environnement contribue à une pollution du milieu. Généralement, l'importance du polluant est liée à sa toxicité pour l'homme. D'autres polluants, non toxiques pour l'homme, sont à présent également considérés comme polluants de par un effet indirect pour l'homme suite à son accumulation dans l'environnement. La pollution par le plastique, matériau polymère, en est un exemple.

Le plastique est un symbole de la société de consommation que l'on retrouve partout sous différentes formes dans la vie quotidienne et dans les industries. Principalement issu du pétrole, il a des propriétés chimiques et physiques qui en font un produit résistant, léger et souple, facilement utilisable et rapidement jetable. Les polymères plastiques sont rarement utilisés à l'état brut et généralement, les résines polymères sont mélangées avec divers additifs pour améliorer les performances. Son faible coût de production lui donne un autre avantage et entraîne une production et une utilisation massives.

Causée par l'accumulation de déchets de matière plastique sous forme de déchets solides, la pollution par les matières plastiques, en augmentation, présente un problème d'ordre écologique pouvant avoir des répercussions indirectes sur l'homme. Elle se compose de déchets sous forme de débris visibles que l'on appelle macroplastiques posant des problèmes pour la faune marine notamment. D'autres déchets composés d'éléments plastiques de petite taille, soit fabriqués de la sorte soit provenant de la dégradation de déchets de plus grande taille, désignés sous le nom de microplastiques, causent maintenant d'importants dommages aux écosystèmes aquatiques transférant potentiellement des substances toxiques dans la chaîne alimentaire et pouvant donc affecter les grands animaux et les oiseaux et secondairement les hommes. Outre les effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques, certains additifs ajoutés lors de la fabrication pourraient avoir un effet néfaste sur la santé.

Comme ces matériaux ne sont que difficilement biodégradables, afin d'éviter leur accumulation dans l'environnement, la réutilisation et le recyclage sont des solutions actuellement proposées pour réduire l'impact de cette pollution.

Une prise de conscience des conséquences négatives des déchets plastiques a permis la mise en place de législations en matière de fabrication et distribution de ces produits afin de limiter les effets indésirables sur l'environnement et la santé humaine.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à une recherche plus approfondie sur les techniques de bioremédiation faisant intervenir des microorganismes par l'action directe de dégradation naturelle.

Deuxième partie

Description du plastique

1 Caractéristiques chimiques

La matière de base du plastique est un polymère. On peut classer les polymères selon qu'ils sont naturels provenant du règne animal ou végétal comme la cellulose ou le caoutchouc ou artificiels, obtenus par transformation chimique de polymères naturels ou encore synthétiques obtenus par polymérisation de monomères. Les polymères sont un système formé par un ensemble de macromolécules, entités moléculaires de grande taille issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités monomères répétitives. Les macromolécules ainsi formées, plus grandes que les molécules simples, apporte au polymère de nouvelles propriétés, comme la viscosité ou la résistance, que l'on pourra utiliser dans la fabrication de nombreux produits. Le nombre d'unités monomères qui constitue le polymère est appelé le degré de polymérisation. La masse molaire du polymère est donc directement liée au degré de polymérisation. Les polymères synthétiques sont donc issus de la polymérisation [Fontanille and Gnanou, 2014].



FIGURE 1 – Exemples de structure chimique de composés polymères. [Fontanille and Gnanou, 2014]

Les polymères peuvent être classés selon leur structure et peuvent présenter des architectures linéaires, ramifiées ou réticulées. Les polymères peuvent être monodimensionnels et donc linéaires, résultant de la polymérisation des monomères bivalents.



FIGURE 2 – Représentation de a chaîne d'un polymère linéaire. [Fontanille and Gnanou, 2014]

Ils peuvent également être bidimensionnels essentiellement produits par la nature ou tridimensionnels soit naturels soit résultant de la polymérisation de monomères dont la valence est supérieure à deux ou encore par réticulation de polymères linéaires par voie chimique ou physique. Leur dimension moléculaire est infinie [Fontanille and Gnanou, 2014],[Valorplast, 2016].



FIGURE 3 – Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel. [Fontanille and Gnanou, 2014]

La polymérisation peut se faire par étapes de type polycondensation ou polyaddition comme c'est le cas pour des molécules linéaires thermoplastiques ou des molécules réticulées thermodurcissables. La polymérisation en chaîne est un autre type de réaction de polymérisation soit radicalaire, soit ionique comme c'est le cas du polystyrène [Fontanille and Gnanou, 2014]. Les plastiques sont rarement utilisés tels quels. Les résines sont mélangées avec d'autres matériaux appelés "additifs" pour modifier ou améliorer leurs propriétés et donc leur performance. Ceux-ci peuvent comprendre des charges inorganiques pour renforcer la matière plastique, des stabilisants thermiques pour permettre le traitement des matières plastiques à des températures élevées, des plastifiants pour rendre le matériau flexible et souple, des ignifugeants pour éviter la combustion, ainsi que des protecteurs solaire pour éviter la dégradation lorsqu'ils sont exposés à la lumière du soleil. D'autres produits ou colorants peuvent également être utilisés pour améliorer l'aspect du plastique [Andrady and Neal, 2009].

2 Caractéristiques physiques

Caractéristiques physiques Les polymères sont dits thermoplastiques, c'est-à-dire qu'à l'état fondu, le polymère devient malléable ce qui permet de les mouler [Plasticseurope, 2016b]. Ainsi, les polymères sont durs et rigides à température ambiante : c'est l'état vitreux et sont mous et flexibles à une certaine température qui est propre aux différents polymères généralement autour de 120°C. Il existe une température de transition vitreuse. Les polymères thermodurcissables étant réticulés, l'augmentation de la température ne permet pas de rompre, de manière réversible, les liaisons covalentes qui les relient car les liaisons des chaînes primaires se briseraient aussi. Il n'est donc pas possible de les ramollir en élevant la température. Les polymères sont également classés selon qu'ils sont cristallins, semi-cristallins ou amorphes [Lecomte-Beckers, 2009].

Troisième partie

Utilisation, production, sources de pollution et types d'environnements contaminés

1 Utilisation du plastique

Une part importante de l'utilisation du plastique concerne le secteur de l'emballage, mais aussi celui du bâtiment, des transports, de l'électricité et d'autres usages variés comme le matériel de sports et de loisirs [SCF, 2016].

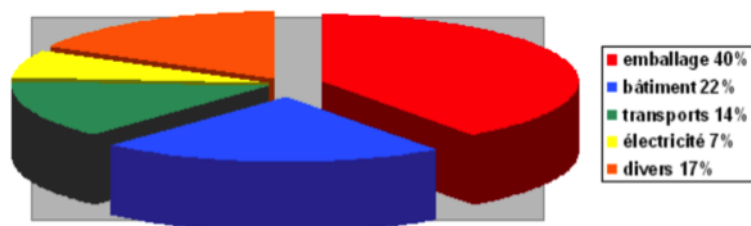


FIGURE 4 – Consommation des matières plastiques selon les secteurs d'utilisation [SCF, 2016]

La consommation est différente selon la forme d'utilisation. Le tableau ci-dessous reprend les différents types de plastique et leurs formes d'utilisation les plus courantes :

Type de polymère	Utilisations
Polyéthylène (PE)	Basse densité: bouteilles, jouets, sacs plastiques, sacs poubelle, revêtements, emballages, tubes pour le transport du gaz ou de l'eau Haute densité: jouets, articles de ménage et de cuisine, isolants électriques, sacs plastiques, emballages alimentaires
Polypropylène (PP)	Récipients alimentaires type Tupperware, industrie automobile
Polychlorure de vinyle (PVC)	Bâtiment, transport, emballages, électronique et domaine médical
Polytéréphtalate d'éthylène (PET)	Bouteilles, barquettes pour plats cuisinés allant au four
Polystyrène (PS)	Emballages alimentaires, emballages de repas à emporter, gobelets de distributeurs automatiques, couverts en plastique, boîtes de CD
Polyuréthane (PUR)	Rouleaux d'impression, pneus, semelles de chaussures, pare-chocs, matelas, sièges auto, usages biomédicaux
Polycarbonate (PC)	Bouteilles, récipients, appareils électriques, usages médicaux
Polyméthylpentène (PMP)	Matériel médical, seringues, abat-jour, radars, emballages alimentaires allant au micro-ondes
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	Revêtements antiadhésifs, joints, usages électriques et médicaux, matériel de laboratoire, pièces de pompes
Polysulfure de phénylène (PPS)	Utilisations dans l'électronique, la cuisine et l'automobile, matériel de laboratoire stérilisable
Polyisoprène (NR)	Gants, pneus, bottes, élastiques, gommes, tuyaux, usages médicaux
Polybutadiène (BR)	Pneus, balles de golf, intérieur des tuyaux
Acrylonitrile butadiène styrène (ABS)	Instruments de musique, bordures de cordon, usages électriques et médicaux, casques, canoës, appareils de cuisine, jouets
Styrène butadiène (SBR)	Pneus, chaussures, bâtiment, enduction du papier
Polyhydroxyalcanoate (PHA)	Appareils médicaux

TABLE 1 – Les différents types de polymères et leurs principales utilisations [Schäfer, 2015]

2 Production du plastique

La quantité de plastique produite dans le monde est passée de 230 à 322 millions de tonnes par an en dix ans [Plasticseurope, 2016a]. En France, par exemple, 80% de la production de matières plastiques concerne les thermoplastiques dont 70% pour le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP). Les thermodurcissables représentent 7% de la production produits essentiellement à partir du pétrole

[SCF, 2016]. Afin de diminuer la quantité de l'émission de gaz à effet de serre lors de la production du plastique, on se tourne à présent vers d'autres types de polymères d'origine végétale et donc renouvelable, à base d'amidon, de cellulose et les polylactides (PLA) pour la fabrication des emballages [Rabetafika et al., 2006].

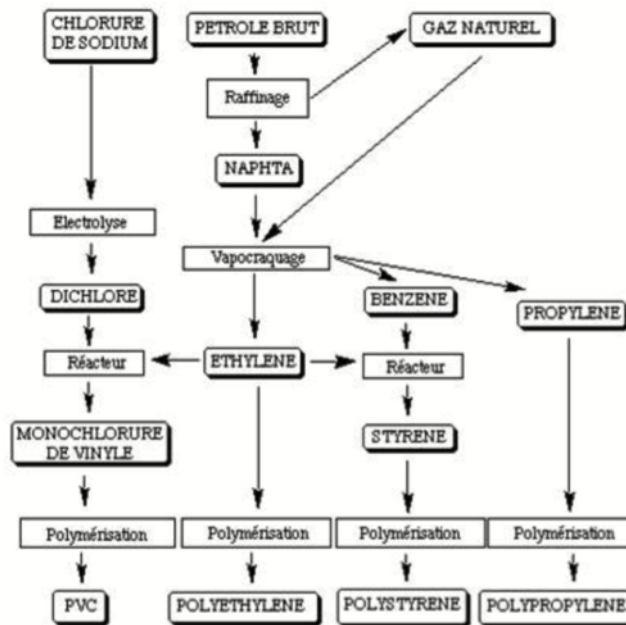


FIGURE 5 – Modes de fabrication des principaux thermoplastiques [SCF, 2016]

3 Sources de pollution et types d'environnements contaminés

Les plastiques peuvent pénétrer dans l'environnement lors de la production, par transformation des hydrocarbures, lors de l'utilisation et lors du traitement des déchets industriels et ménagers. On considère essentiellement la pollution causée par l'amoncellement des déchets plastiques. On distingue les macroplastiques et les microplastiques d'un diamètre de moins de 5 mm qui proviennent soit de la décomposition des macroplastiques soit de micro-billes [Lambert et al., 2014].

3.1 Dans les océans

Les sources océaniques comprennent les objets perdus ou jetés des navires de pêche commerciale, de transport de fret maritime ou par les plaisanciers ainsi que des plateformes pétrolières en mer [Lambert et al., 2014]. Après leur rejet dans l'environnement, les plastiques sont transportés et distribués dans différents types d'environnement. Selon leur poids, ils peuvent être transportés sur de longues distances. Au niveau des décharges également, des produits peuvent être transportés vers la mer, en cas de fortes précipitations [Lambert et al., 2014]. Suite aux courants marins, les débris plastiques se répandent dans l'environnement marin mondial et s'accumulent dans ce qu'on appelle des gyres océaniques [Wang et al., 2016].

3.2 Dans l'eau douce

On retrouve des microplastiques à la surface de lacs comme c'est le cas pour les grands lacs américains

et leurs rives. Il s'agit en général de polystyrène, de polyéthylène et de polypropylène. Les fleuves dans leur ensemble sont des vecteurs importants de micro-plastiques et contribuent ainsi à la pollution des mers [Schäfer, 2015].

3.3 Dans les estuaires

La pollution plastique est susceptible d'augmenter considérablement dans les estuaires car ce sont des endroits propices au développement de centres urbains. Les concentrations en plastiques sont fonction de la taille de la population. Les estuaires sont souvent considérés comme un lieu concentrant les polluants et susceptibles d'accumuler les matières plastiques [Vermeiren et al., 2016].

3.4 Dans les sols

Les sources de pollution du sol proviennent directement des détritiques jetés par terre et du déversement illégal des déchets.

Les déchets plastiques sont généralement collectés et transférés dans des décharges. Ils sont enfouis dans le sol et recouverts de terre régulièrement. Dans les pays en développement, il n'existe pas toujours d'infrastructure adéquate ni pour le ramassage des ordures ni pour l'enfouissement au niveau de décharges et les débris sont souvent soufflés par le vent [Lambert et al., 2014].

Des débris liés aux eaux usées sont également une source à partir de laquelle les plastiques peuvent entrer dans l'environnement, notamment à partir de microbilles liés aux produits cosmétiques [Schäfer, 2015] ou utilisées dans le secteur industriel et agricole. Les produits de plus grande taille pourraient pénétrer dans l'environnement pendant les périodes de fortes pluies provoquant des débordements des eaux usées [Lambert et al., 2014].

Quatrième partie

Dangers potentiels pour l'environnement

La pollution par les plastiques provoque des effets directs et indirects associés à l'ingestion de micro-plastiques, ainsi que les réactions toxiques provoquées par les contaminants qu'ils renferment et les matières polluantes qui adhèrent à leur surface.

1 Impact sur le littoral et les océans

Les déchets dans les milieux aquatiques dégradent les paysages. De plus, lorsque la quantité de déchets est importante sur les plages, il y a un risque direct de perturbation de l'écosystème ainsi qu'un risque indirect suite au nettoyage mécanisé des plages. Les déchets peuvent également s'accumuler en profondeur. L'effet de la houle et des courants entraîne le mouvement des déchets plastiques de gros gabarit mais de faible densité [Henry, 2010]. L'accumulation des débris plastiques en profondeur peut perturber les échanges naturels entre l'eau et les sédiments en inhibant l'échange gazeux entre les eaux sus-jacentes et les eaux interstitielles des sédiments. L'hypoxie ou anoxie qui en résulte peut interférer avec le fonctionnement normal de l'écosystème [Derraik, 2002]. Le "septième continent" est un phénomène qui interpelle beaucoup à l'heure actuelle, décrit comme une immense plaque de déchets évoluant dans le nord de l'océan Pacifique, de la taille d'un tiers des Etats-Unis ou six fois le France. Il s'agit de micro-plastiques, en grande quantité,

en suspension à la surface et jusqu'à 30 mètres de profondeur. Cette pollution se retrouve dans cinq grands bassins océaniques, au sein du Pacifique Nord ainsi que du Pacifique Sud, de l'Atlantique Nord et Sud et de l'Océan Indien. Ces zones forment d'immenses vortex appelés gyres océaniques [Garrić, 2012]. On assiste également à la formation de ce qui est appelé "plastiglomérat" en anglais. Ce terme désigne des formations géologiques nouvelles et est utilisé pour décrire un matériau multi-composite induré, par agglutination de roche et de plastique fondu que l'on peut retrouver le long des littoraux [Corcoran et al., 2014].

2 Enchevêtrement

Les débris marins plastiques sont connus pour provoquer l'enchevêtrement dû au matériel de pêche abandonné. Ces débris peuvent causer la mort par noyade, suffocation, strangulation et des blessures [Lambert et al., 2014][Sigler, 2014]. Les sacs en plastique sont une menace pour les lions de mer en Californie et les phoques à fourrure en Australie et peuvent également être ingérés par les tortues de mer [Lambert et al., 2014], ce qui présente une menace pour les espèces dont les populations sont déjà réduites [Allsopp et al., 2006]. Enfin, les filets de pêche et les nasses abandonnés ou perdus peuvent continuer à "pêcher" c'est-à-dire piéger et à attraper du poisson même lorsqu'ils ne sont plus utilisés. Ce phénomène est connu sous le nom de pêche fantôme et il peut entraîner la capture de grandes quantités d'organismes marins. Par conséquent, il est devenu une préoccupation en ce qui concerne la conservation des stocks de poisson dans certaines zones et a entraîné des pertes économiques pour la pêche [Galgani and Loubersac, 2016].

3 Ingestion

Pour les oiseaux marins pélagiques tels que les albatros, les pétrels, le plastique sous forme de petits morceaux érodés se confond avec certains types d'aliments qu'ils consomment. Les micro-plastiques ressemblent au phytoplancton normalement consommé par les poissons et les cétacés. Les plastiques passent ainsi dans la chaîne alimentaire. L'ingestion de ces débris de plastique ainsi que d'autres objets entiers en plastique provoque une réduction de la capacité de l'estomac causant une mauvaise croissance et également des blessures internes [Sigler, 2014], une obstruction du tractus digestif, la famine et la mort [Lambert et al., 2014].

4 Ingestion de polluants organiques persistants (POP)

L'ingestion de plastique pourrait fournir une nouvelle voie d'exposition aux produits chimiques qui soit sont présents directement dans la composition des plastiques [Dussud, 2014], soit s'adsorbent à leur surface comme les hydrocarbures polyaromatiques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), certains pesticides et les polybromodiphényléthers (PBDE). Les polymères se désagrègent en particules plus petites ce qui augmente leur surface d'adsorption des produits chimiques. On commence à s'intéresser à l'interaction possible des micro-plastiques et des POP concernant principalement l'environnement aquatique bien qu'une pollution terrestre doive également être considérée puisque des pesticides peuvent être adsorbés par des micro-plastiques. Des microorganismes terrestres pourraient donc être également exposés aux pesticides [Lambert et al., 2014]. L'accumulation de ces composés toxiques dans la chaîne alimentaire peut entraîner des concentrations élevées dans certains aliments comme le poisson gras [Cravedi et al., 2007] et peut avoir un rôle de perturbateur endocrinien et également augmenter le risque de maladie [Lambert et al., 2014].

5 Les additifs

Les types et les fonctions des additifs utilisés dans la production des plastiques sont très variés. Les plus importants d'un point de vue environnemental sont ceux qui ont un potentiel de perturbateur endocrinien et sont donc potentiellement dangereux [Lambert et al., 2014]. Il peut s'agir du nonylphénol, du bisphénol A et des phtalates. Le 4-nonylphénol entre dans la composition de certaines matières plastiques et, avec les autres déchets, peuvent se retrouver dans l'eau. Il est capable d'avoir un effet oestrogénique et peut donc interférer avec la reproduction et pourrait augmenter le taux de cancer mammaire [Cravedi et al., 2007]. Le bisphénol A (BPA) est un monomère intervenant dans la synthèse des matières plastiques et de résine époxy que l'on retrouve dans beaucoup de contenants plastiques. Il est également un perturbateur endocrinien à effet oestrogénique et peut être impliqué également dans la perturbation des fonctions de la thyroïde [El Cadi et al., 2012]. Quant aux phtalates, ce sont des dérivés de l'acide phtalique qui interviennent dans la composition de produits tels que les chlorure de polyvinyle (PVC) ou les polyéthylène téréphtalate (PET). On peut également les retrouver dans les aliments à partir d'emballages plastiques. Ils ont une action anti-androgénique et une toxicité embryo-foetale [Cravedi et al., 2007]. Les phtalates ne sont pas chimiquement liés à la matrice polymère et migrent donc des produits dans lesquels ils sont utilisés par volatilisation et peuvent pénétrer dans l'atmosphère [Lambert et al., 2014].

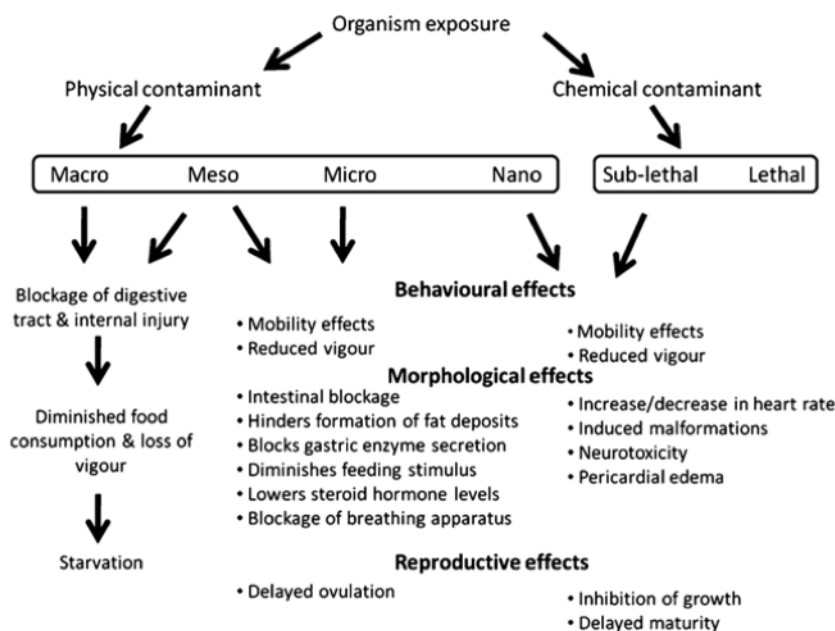


FIGURE 6 – Effets pouvant être observés lors de l'exposition aux polluants plastiques au niveau des animaux marins [Lambert et al., 2014]

6 Invasion potentielle d'espèces étrangères

Les déchets plastiques flottants sur les océans peuvent être un substrat pour une faune de microorganismes, bactéries, diatomées, algues [Derraik, 2002] et dériver sur de longues distances contribuant ainsi à la dispersion des espèces [Lambert et al., 2014] pouvant atteindre des régions où elles ne sont pas autochtones. La lenteur du déplacement des emballages plastiques donne le temps aux différents organismes de s'adapter à leur nouvel environnement [Greenpeace, 2016] entraînant une compétition avec les espèces existantes et dès

lors une perturbation de l'équilibre écologique. Ce biotope peut être qualifié de "plastisphère". Ces supports plastiques peuvent favoriser certains microorganismes qui sont parfois pathogènes ou invasifs [Monsaingeon, 2016].

Cinquième partie

Aspects législatifs

Les aspects législatifs concernent la fabrication des objets en matière plastique concernant leurs composants ainsi que leur élimination sous forme de déchets.

La Convention internationale pour la prévention de la pollution par les navires (MARPOL) est la principale convention internationale concernant la prévention de la pollution en mer, que les causes soient liées à l'exploitation ou à des accidents. La Convention MARPOL a été adoptée le 2 novembre 1973. Certaines annexes portent sur la prévention des rejets accidentels, sur les rejets en mer des eaux usées ainsi que sur l'interdiction de jeter à la mer des matières plastiques, sous quelque forme que ce soit [OMI, 2016].

L'industrie des polymères est réglementée par la législation de l'UE relative à l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques (REACH) et concerne principalement les monomères et les additifs qui les composent [PR, 2009]. Une loi concernant les monomères et les additifs entrant dans la fabrication des plastiques détermine une liste de monomères et additifs autorisés dans les pays de l'Europe. Ces produits concernent les matériaux et objets entrant en contact avec les denrées alimentaires [PE, 2011].

Différentes directives européennes relatives aux emballages et déchets d'emballages ont été revues et modifiées régulièrement depuis 1994 concernant la gestion des déchets. Au vu des différentes directives concernant la gestion des déchets, considérant l'augmentation de l'utilisation des plastiques et notamment des sacs plastiques à usage unique, le Parlement européen reconnaît la nécessité de se doter, au travers de la législation européenne, de mesures spécifiques en matière de déchets plastiques. Entre autres, il convient de favoriser le remplacement des matériaux et additifs plastiques les plus dangereuses pour la santé humaine et l'environnement et réduire l'usage de sacs en plastique à usage unique voire éliminer [PE, 2014].

C'est ainsi que l'interdiction de la mise à disposition de sacs plastiques à usage unique est appliquée depuis le premier décembre 2016 en Wallonie, en Belgique, suite à un décret ne visant pour l'instant que les sacs en plastique d'une épaisseur inférieure à 50 microns [MB, 2016].

Sixième partie

Biorémédiation des milieux contaminés

1 Mécanismes et difficultés liés à la dégradation du plastique

1.1 Dégradation abiotique des plastiques

1.1.1 Photo-dégradation

Dans les conditions ambiantes, la photo-dégradation est l'un des principaux moyens par lesquels les matières plastiques sont dégradées. Les principaux processus impliqués sont les coupures de chaînes au cours du photo-vieillessement [Ramone, 2015] lorsqu'elles sont exposées à un rayonnement ultraviolet (UV) (290-400

nm) ou à un rayonnement visible (400-700 nm). La longueur d'onde UV la plus dommageable pour un matériau spécifique dépend des liaisons présentes. Pour le polyéthylène, il s'agit de 300 nm et pour le polypropylène de 370 nm [Lambert et al., 2014].

1.1.2 Dégradation thermique

La dégradation thermique est la détérioration moléculaire d'un polymère à la suite d'une augmentation de température provoquant la scission de la chaîne polymère principale. Des changements de propriétés affectent le polymère dans son entièreté tant au niveau du poids moléculaire que de ses propriétés de résistance, cristallinité, fragilisation ou craquage [Lambert et al., 2014].

1.1.3 Dégradation par oxydation

Les procédés d'oxydation peuvent être photo ou thermiquement induits et sont considérés comme importants, en particulier pour les matériaux non hydrolysables [Lambert et al., 2014].

1.1.4 Hydrolyse

Le taux d'hydrolyse dépend de la présence de liaisons covalentes hydrolysables telles que les groupes ester, éther, anhydride, amide, carbamide (urée) ou ester amide (uréthane) dans le polymère [Lambert et al., 2014]. La première étape de dégradation du plastique est l'hydrolyse des fonctions esters qui a lieu aléatoirement sur la chaîne carbonée. La cinétique de la réaction dépend de la température, de la morphologie du polymère et de la présence d'acide ou de base [Ramone, 2015]. Cette réaction entraîne une altération des propriétés du plastique et sa résistance.

1.1.5 Désintégration mécanique

La rupture est une désintégration mécanique provoquée par des forces internes et externes accompagnée ou non d'une déformation [Kausch, 2001]. Ce procédé se distingue de la dégradation car les liaisons moléculaires des matériaux restent inchangées. Les plastiques sont exposés à différentes formes de dégradation mécanique que ce soit suite aux conditions climatiques, aux mouvements de l'eau ou à des dégâts réalisés par les animaux ou les oiseaux [Lambert et al., 2014].

2 Biodégradation des biopolymères

2.1 Introduction

C'est dans le courant des années 1970 qu'est défini pour la première fois le terme de biodégradation [Domergues and Mangenot, 1970]. La première ébauche de définition fait statut d'un procédé cyclique où des microorganismes dégradent des composés carbonés, en accroissant leur biomasse, jusqu'à l'état primaire minéral des éléments à savoir du CO_2 , de l' H_2O et des sels. C'est par le biais de ces réactions que le carbone est recyclé. Des décennies de travaux scientifiques ont progressivement étoffé cette vision cyclique simpliste de la biodégradation. En effet, la complexité de la dégradation biotique devient proportionnelle à la diversité métabolique des organismes qui la perpétue. C'est dans cette dynamique que de nombreux travaux ont démontré que le recyclage de polymères complexes comportait de nombreuses étapes qui pouvaient s'arrêter à n'importe quel intermédiaire et utilisaient aussi bien des enzymes que des facteurs abiotiques

comme principaux acteurs de ces dégradations [Meerts et al., 2013; George, 2014]. Une telle dégradation peut être structurée comme proposé par [Lucas et al., 2008].

2.2 Biodétérioration

L'étape de biodétérioration débute par la croissance des microorganismes à la surface ou à l'intérieur du matériau [Hueck, 2001; Walsh, 2001]. Le matériau se recouvre progressivement d'un biofilm constitué d'un consortia structuré de microorganismes divers [Wallström et al., 2005]. Ces derniers vont modifier progressivement les propriétés mécaniques et physico-chimiques du substrat par des actions séquentielles d'ordre physique et chimico-enzymatique [Gu, 2003].

2.2.1 Facteurs physiques, chimiques et enzymatiques de dégradation

La sécrétion d'une glue formée d'une matrice polymérique par laquelle les microorganismes adhèrent à la surface du matériau entraîne progressivement par infiltration la modification, l'élargissement et l'affaiblissement des pores. Certains organismes développent également des filaments qui pénètrent la surface et provoquent des fissures. Tous ces phénomènes entraînent la fragilisation du matériau [Bonhomme et al., 2003]. Ces polymères sécrétés agissent également comme surfactants, facilitant les échanges entre phases aqueuses et hydrophobes ce qui permet une pénétration plus rapide des microorganismes [Wang et al., 2011].

Par la suite, l'utilisation de molécules organiques (PLA, PBS, etc.) ou inorganiques (ammonium, nitrites, composés soufrés, etc.) comme accepteur d'électrons ou source d'énergie par les microorganismes entraîne leurs dégradations successives et coopératives en sous-produits actifs, le plus souvent acides [Regnault, 1990][Göpferich, 1996]. Ces acides peuvent soit réagir de manière directe avec la surface du matériau soit former des complexes stables avec des ions de la matrice. La stabilisation par cations d'acides organiques est considérée comme la première cause de biodégradation [Warscheid and Braams, 2000].

La détérioration de certains polymères fait également intervenir des enzymes extracellulaires qui affaiblissent certains liens au sein de la molécule. Ces dernières sont extrêmement variées suivant leur substrat, leur optimum d'activité ou leur spécificité. [Banerjee et al., 2014]

2.3 Biofragmentation

Afin d'assimiler de larges molécules, une fragmentation est nécessaire. Les acteurs de cette décomposition sont principalement des enzymes et chacune d'elle possède un mode de clivage bien particulier. Dans la décomposition des polymères, on distinguera deux modes principaux d'action enzymatique : les enzymes hydrolytiques (dégradation de la cellulose, de l'amidon, etc.) et les enzymes d'oxydation (dégradation de la lignine, etc.). Les enzymes hydrolytiques (hydrolysases) agissent de manière ciblée et spécifique sur des liens particuliers comme les estérases (liens esters) ou les peptidases (lien peptidique). Les enzymes d'oxydation (oxydo-réductases, peroxydases, oxydases) catalysent des réactions d'oxydation facilitant la dégradation de molécules.

2.3.1 Dépolymérisation aspécifique - biodégradation de la lignine

La lignine diffère sensiblement entre les espèces végétales mais sa base structurale est un polymère de composés organiques (monomères de monolignols) [Whetten and Sederoff, 1995]. Avec un polymère aussi complexe où l'action enzymatique spécifique est parfois compliquée (zones hydrophobes, cristallines ou avec

des encombrements stériques empêchant la fixation de l'enzyme sur son substrat) les organismes ont recours préférentiellement à des enzymes d'oxydation [Lucas et al., 2008]. Ces dernières étant peu spécifiques, des études ont démontré que la biodégradation d'un biopolymère récalcitrant tel que la lignine et celle d'un polymère synthétique tel que le PE employaient les mêmes enzymes [Pometto et al., 1992; Iiyoshi et al., 1998]. Toutefois, la biodégradation du PE est plus difficile, car les sites d'attaque par les organismes sont principalement des liens carbone-oxygène, qui sont très peu présents dans les PE [Motta et al., 2009].

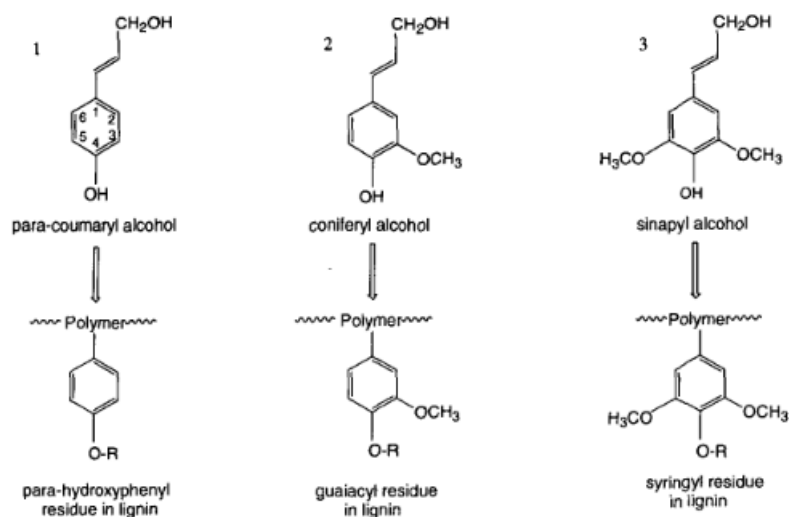


FIGURE 7 – Exemple de monolignols et des résidus de lignine conséquents. [Whetten and Sederoff, 1995]

Le mécanisme global de dégradation de la lignine suit deux voies différentes. La première est non-enzymatique (abiotique et chimique principalement ; non représentée dans la figure 8) et la deuxième est enzymatique, faisant intervenir, entre autres, des enzymes précédemment mentionnées [Dashtban et al., 2010].

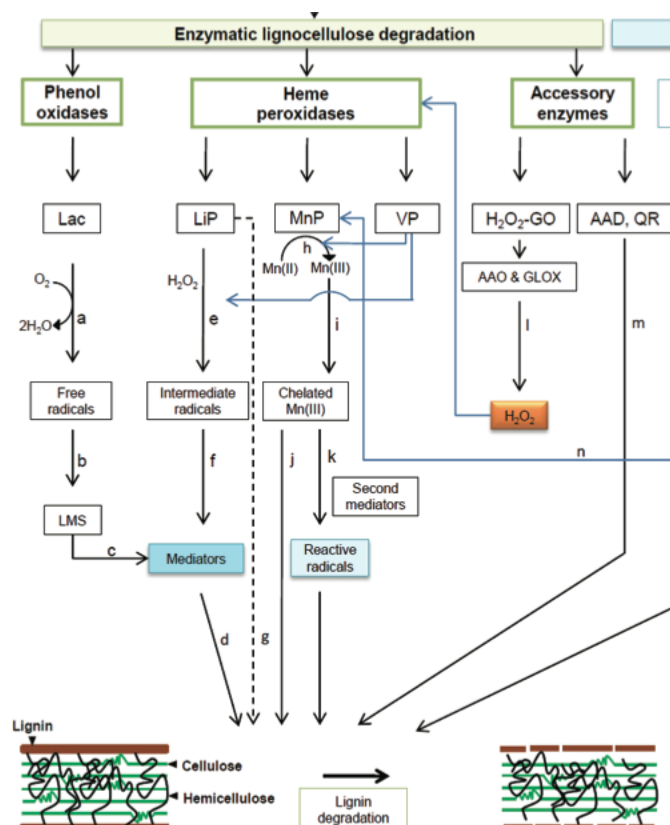


FIGURE 8 – Diagramme schématisique de la biodégradation de la lignine par un basidiomycète (fungi à pourriture blanche) : les étapes principales et les enzymes concernées. [Dashtban et al., 2010]

Ce complexe enzymatique extracellulaire secreté lors de la dégradation de la lignine est communément appelé le système ligninolytique [Crawford and Crawford, 1980]. Parmi ces enzymes, le mode d'action privilégié demeure l'utilisation de peroxydases (enzymes d'oxydation) qui aboutit à la formation de peroxyde d'hydrogène, un puissant oxydant. On retrouve aussi bien chez les bactéries que les fungi, l'emploi récurrent de lignine peroxydase (LiP), manganèse peroxydase (MnP) (appelées les hèmes peroxydases) ainsi que des phénols-oxydases, au mécanisme d'action sensiblement différent, tels que les laccases utilisant le cuivre comme cofacteur [Martínez et al., 2005].

Phenol oxidases (laccases)

Ces oxydo-réductases glycosylées utilisent de l'oxygène moléculaire pour oxyder des composés (non-)aromatiques tels que des phénols, des thiols, des arylamines, etc. La réduction de l'oxygène à travers cette réaction produit deux molécules d'eau. Les produits de cette oxydo-réduction sont des radicaux libres qui peuvent servir de substrats intermédiaires (médiateurs) à d'autres enzymes [Baldrian, 2006; Claus, 2004; Ferraroni et al., 2007; Thurston, 1994].

Hème peroxydases

Cette famille d'enzymes comprend les LiP et les MnP précédemment décrites.

- LiP : glycoprotéines qui catalysent l'oxydation d'une série de composés non-phénoliques par l'intermédiaire de peroxyde d'hydrogène. Le substrat est dépolymérisé (les liens C-C et éther sont clivés)

et forme des radicaux intermédiaires réactifs. Ces derniers subissent des réactions non-enzymatiques de dégradation et d'arrangement pour aboutir à la formation de nouveaux composés. La formation de nouvelles fonctions (groupes hydroxyle, carbonyle ou carboxyle) augmente le caractère polaire du polymère ce qui favorise les attaques microbiennes [Lucas et al., 2008]. Contrairement aux autres peroxidases de la même famille, les LiP sont capables également de dégrader certains composés sans intermédiaires grâce à un potentiel redox particulièrement élevé [Wong, 2009].

- MnP : glycoprotéines qui catalysent la réduction du substrat et l'oxydation de Mn(II) en Mn(III) qui agit par la suite comme médiateur rédox lorsqu'il est chélaté. Ce dernier peut alors oxyder des substrats phénoliques. Pour l'oxydation de substrats non-phénoliques par Mn(III), un second médiateur doit être formé en radical réactif [Wong, 2009; Dashtban et al., 2010].

2.3.2 Dépolymérisation spécifique - biodégradation d'un polyester

De manière sensiblement identique à l'excrétion des enzymes lignolytiques, certains microorganismes sécrètent également des enzymes extracellulaires, dites enzymes hydrolytiques ou hydrolases. Cette famille enzymatique comporte de nombreux sous-types en fonction du lien spécifique qu'elles clivent comme mentionné ci-dessus. De telles enzymes agissent de manière spécifique sur des polymères peu encombrés comme le PHB (polyhydroxybutarate) ou le PEA (polyéthylène adipate) [Scherer et al., 1999]. Ces enzymes possèdent de manière générale une triade catalytique (3 résidus d'acides aminés : aspartate, histidine et sérine). La déprotonation du résidu de sérine génère un groupement alcoolate (RO^- , nucléophile très réactif) qui attaque le lien ester dans le cas des estérases [Dodson and Wlodawer, 1998]. La dépolymérisation produit des composés organiques (un alcool et un acide carboxylique par lien ester d'un polyester), aboutissant parfois aux monomères qui constituaient précédemment le polymère de base.

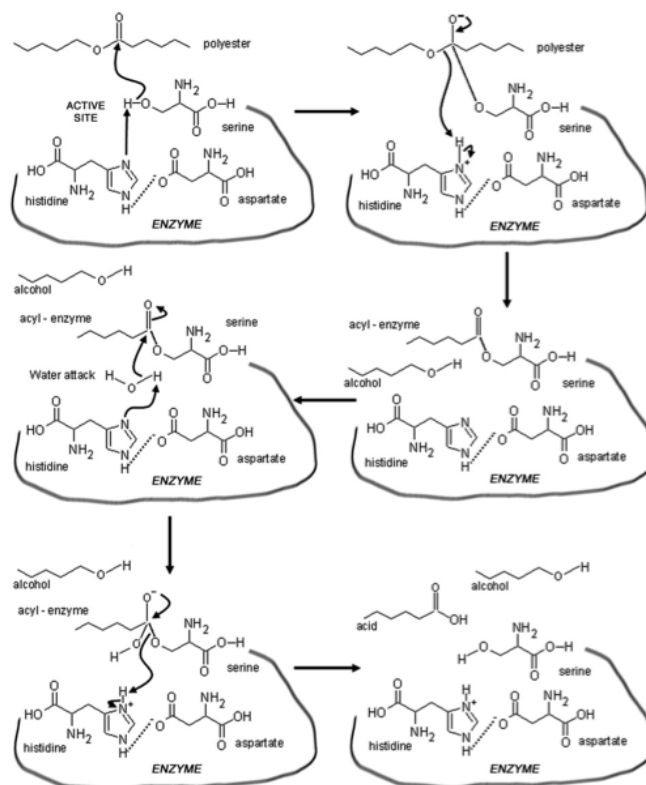


FIGURE 9 – Schéma de dégradation d'un polyester par l'action de la triade catalytique d'une hydrolase (esterase) [Lucas et al., 2008]

Ces derniers ne sont pas toujours assimilables par ces microorganismes dépolymérisateurs mais bien par d'autres organismes. Ces mécanismes de dégradation coopérative démontrent bien que la minéralisation d'un polymère résulte, tout comme pour la lignine, d'une synergie microbienne [Witt et al., 2001].

3 PE

Avec une production mondiale globale avoisinant les 80 millions de tonnes annuelles, le polyéthylène est considéré comme le plastique le plus répandu dans le monde [Piringer and Baner, 2008]. Dégrader ce composé aussi répandu que stable devient un véritable challenge qui explique une littérature scientifique particulièrement fournie à ce sujet. On retrouve parmi les voies de dégradation du polymère, les voies de photodégradation, de thermo-oxydation et de biodégradation [Shah et al., 2008]. Cette dernière voie, inconnue il y a quelques années, a rencontré un essort considérable dans la littérature scientifique. L'efficacité de dégradation microbienne reste limitée mais présente les avantages d'être peu chère et surtout écologique [Shah et al., 2008]. Le mécanisme moléculaire précis agissant sur le polyéthylène demeure inconnu à ce jour, mais on peut supposer une dégradation polymérique globale semblable à celle étudiée sur la lignine (développée ci-dessus). Chaque enzyme intervient à un moment précis de la dégradation de manière aspécifique et produit des radicaux qui facilitent la dégradation ou servent de substrats à d'autres enzymes/organismes. Ces biodégradations coopératives contribuent au morcellement du polymère [Dashtban et al., 2010].

3.1 Efficacité de dégradation et produits de dégradation

L'inventaire des composés issus de microdestructions du polyéthylène est établi à l'aide de spectres FT-IR. Cette technique permet de réaliser une collection de spectres de la surface de l'échantillon permettant ainsi d'en étudier la composition [Prati et al., 2010]. De nombreux paramètres sont ensuite utilisés afin de déceler les éventuelles pertes massiques ou changement de propriétés physique de l'échantillon (perte de masse, pourcentage d'élongation ou des changements dans la force de tension). Les produits de dégradation sont également analysés par chromatographie à travers la littérature. Les composés formés dépendent fortement du milieu de dégradation. De nombreux composés organiques ont été observés [Kyaw et al., 2012] mais constituent principalement des intermédiaires de réaction. Les produits finaux, retrouvés par la majorité des organismes étudiés, sont repris dans le tableau 2.

Conditions du milieu	Produits
Aérobie	CO ₂ , H ₂ O, biomasse microbienne
Anaérobie	CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ (conditions méthanogènes), H ₂ S (conditions sulfoniques), biomasse microbienne

TABLE 2 – Produits principaux de dégradation du polyéthylène en fonction du milieu de culture [Arutchelvi et al., 2008]

Les études comparatives entre les organismes, les milieux (in vivo ou in vitro) et les traitements préalables du plastique (pré-dégradation par oxydation, irradiation calorifique ou UV) ont rapporté de manière générale des rendements très variables, souvent faibles voir même négatifs (production de polyéthylène enregistré dans certains cas).

Type de PE	Conditions	Temps d'incubation	Taux de dégradation (en perte massique)	Bibliographie
Sacs de PE	Agitation	3 mois	Bacillus Cerues et Pseudomonas sp. (12.5%)	[Aswale P, 2008]
Sacs et verres de PE	/	1 mois	Streptococcus lactis (12.5%) Aspergillus niger (12.25%)	[Priyanka N, 2011]
LDPE	Films de LDPE	3 mois	Pseudomonas aeruginosa (20%)	[Kyaw et al., 2012]
LDPE	/	1 mois	Rhodococcus ruber C208 (8%)	[Chandra and Rustgi, 1997]
HDPE et LDPE	/	2 mois	Bacillus, Micrococcus, Listeria, et Vibrio (5%)	[Kumar et al., 2007]
Sacs de PE	Agitation, pH 4 et température ambiante	1 mois	Serretia marscence (22,22%)	[Aswale P, 2009]
HDPE	/	1 mois	Arthrobacter sp. (12%), Pseudomonas sp. (15%)	[Balasubramanian et al., 2010]
Sacs et verres de PE	Culture en compost	12 mois	Bacillus sp., Staphylococcus sp., Streptococcus sp., Diplococcus sp., Micrococcus sp., Pseudomonas sp. and Moraxella sp. et fungi Aspergillus niger, A. ornatus, A. nidulans, A. cremeus, A. flavus, A. candidus and A. Glaucus (11.54%)	[Vijaya and Mallikarjuna Reddy, 2008]
Sacs et verres de PE	Agitation	1 mois	Pseudomonas sp. (20.54%) et Aspergillus glaucus (28.80%)	[Kathiresan, 2003]
Sacs de PE	Agitation	8 mois	Aspergillus niger (25%)	[Aswale P, 2011]
Sacs de PE	Agitation, pH 4 et température ambiante	8 mois	Phanerochaete chrysosporium (50%) et Pseudomonas aeruginosa (35%)	[Aswale P, 2010]

TABLE 3 – Taux de dégradation (calculé sous forme de pertes massiques sur la durée d'exposition) du PE sous forme brute (synthétique non traité)

De manière générale, les PE préalablement traités ou polymérisés partiellement à partir d'amidon (Natural PE) ont rencontré des taux de dégradation significativement plus élevés que leurs équivalents purement synthétiques (Synthetic PE). Un taux de dégradation maximum du polyéthylène (perte massique) de 47,3% a été mesuré en conditions in vitro. Ce taux assez élevé a été réalisé par *Aspergillus oryzae* (un champignon microscopique) suite à une incubation de seulement 3 mois. Le polyéthylène concerné était du LDPE de masse moyenne de 180 kDa préalablement oxydé par irradiation UV et traité avec du stearate de manganese [Konduri et al., 2011].

Les études in vitro à partir de PE (synthétique) non traité ont donné des rendements en pertes massiques nettement plus contrastés, dépendant fortement des conditions d'incubation (temps d'incubation,

pH, température, agitation, etc.) et de l'organisme concerné. Des taux variant entre 8 et 50% de pertes massiques ont été enregistrés à travers la littérature [Sangale et al., 2012]. Voir récapitulatif présenté dans le tableau 3.

Les études in vivo ont, quant à elle, rencontré des rendements très faibles ce compris sur des temps très longs d'exposition [Otake et al., 1995].

4 PET

Le PET est un polymère d'éthylène téréphtalate faisant partie de la grande famille des polyester. Son haut taux de composés aromatiques en fait un composé chimiquement inerte et par conséquent difficilement biodégradable [Müller et al., 2001; Kint and Munoz-Guerra, 1999]. Avec 56 millions de tonnes produites par an à travers le monde, de nombreuses études ont tenté de trouver des microorganismes capables de décomposer ce plastique sans vraiment de net succès. Seuls des fungi filamenteux ont démontré une aptitude à croître sur un milieu composé de fibres de PET et à dépolymériser efficacement ce composé à l'aide d'hydrolases [Nimchua et al., 2007, 2008]. D'autres études avaient précédemment montré l'aptitudes de certaines bactéries à modifier de manière limitée le PET à l'aide d'hydrolases, de cutinases, de lipases ou d'estérases [Sharon and Sharon, 2012; Sulaiman et al., 2012; Gomes et al., 2013; Roth et al., 2014].

Récemment, une étude a découvert une souche de bactérie, *Ideonella sakaiensis* 201-F6, capable d'utiliser le PET comme source de carbone et d'énergie. C'est grâce à deux enzymes hydrolitiques coopératives (PETase et MHETase) que cette souche décompose efficacement le PET et son intermédiaire de réaction, l'acide mono(2-hydroxyethyl) terephthalique (MHET). Voir figure 10 pour le mécanisme plus détaillé. Des études métagénomique de comparaison et des analyses des transcriptomes ont mis en évidence d'une part, une lipase particulièrement efficace contre le PET (PETase) et d'autre part, une esterase agissant exclusivement sur l'intermédiaire MHET (MHETase) comportant des similarités structurelles avec la famille des tannases, connues pour cliver les liens de type ester de composés aromatiques [Suzuki et al., 2014].

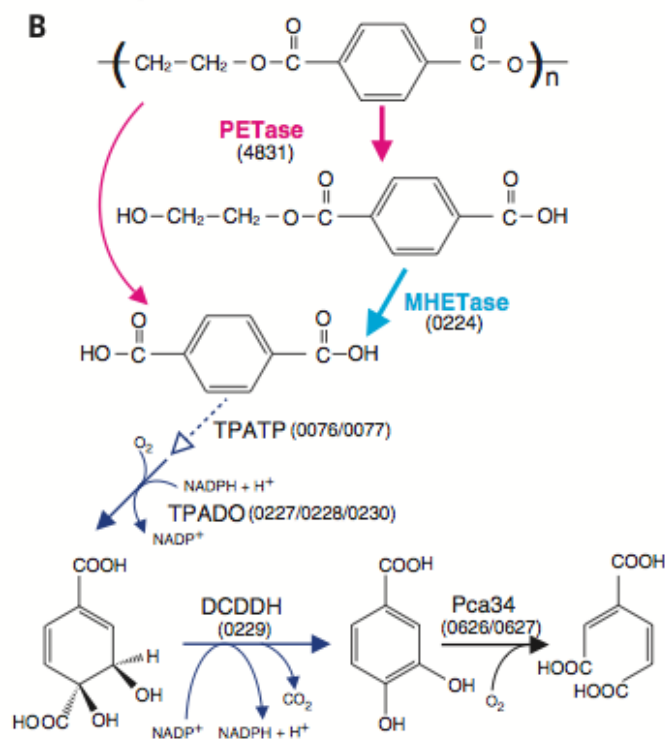


FIGURE 10 – Schéma de dégradation du PET par l'action coopérative de deux hydrolases (PETase et MHETase) [Yoshida et al., 2016]

4.1 Efficacité de dégradation et produits de dégradation

Cultivée 40 jours à 30° en présence d'un film de PET comme unique source de carbone, *Ideonella sakaiensis* 201-F6 a réduit de presque 100% la masse du film plastique. Le polymère a été réduit sous sa forme monomérique, à savoir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol [Yoshida et al., 2016]. Comparativement, les études précédentes étaient arrivées à 8% de perte massique après 200 jours d'incubation [Sharon and Sharon, 2012].

5 PS

Le PS est un polymère styrénique se déclinant sous différentes formes grâce à l'adjonction d'additifs durant la polymérisation du styrène. On le retrouve sous forme de cristal (forme pure, homopolymère de styrène), de choc (HIPS par greffage de polybutadiène) ou de mousse (PSE par ajout de gaz, généralement du pentane ou du butane) [Plasticseurope, 2015]. De part sa structure de type polyoléfine (polymère aliphatique saturé), le PS est difficilement biodégradable. Néanmoins, de nombreux travaux ont mis en évidence chez des microorganismes (principalement des bactéries) des aptitudes limitées à utiliser ce polymère lorsqu'il est l'unique source de carbone disponible. En retrouvant des composés intermédiaires de dégradation du substrat (phényl 1,2 éthandiol, phényléthanol, bromine) dans le milieu ou en mesurant des pertes massiques, il paraît clair que les microorganismes utilisent des dépolymérases capables d'oxyder le PS bien que le mécanisme ne soit pas encore élucidé.

Une découverte récente fait état de vers (larves plus précisément) capables d'assimiler du PSE. Les résultats sont surprenants puisque ces larves de *Tenebrio molitor* Linnaeus ont enregistré un remarquable taux de

minéralisation de 47,7% en seulement 16 jours (conversion totale du PSE en CO_2). L'analyse des lipides marqués aux carbones α et β a montré une assimilation par les vers de certains carbones provenant du PSE préalablement traité (prouvant que ces derniers étaient capables d'utiliser cette source de carbone). Les excréments ont également été analysés et ceux-ci comportaient des résidus de PSE chimiquement altérés, facilement décomposables et en faible quantités (environ 40% de la masse de départ en PSE ingéré). Cette décomposition est l'oeuvre de *Exiguobacterium* sp. (souche YT2) capable de former des liens carbonyles dans les molécules de PSE (présument par l'action d'enzymes extracellulaires). Cette souche endosymbiotique de l'intestin des larves présente la particularité d'être moins efficace en dehors de son hôte (seulement 7.4% en réduction massique). Ceci peut être attribué d'une part, au fait que la larve sectionne préalablement le PSE et d'autre part, à la possible action simultanée de plusieurs microorganismes dans un milieu optimal (conditions non retrouvées in vitro) [Yang et al., 2015a,b].

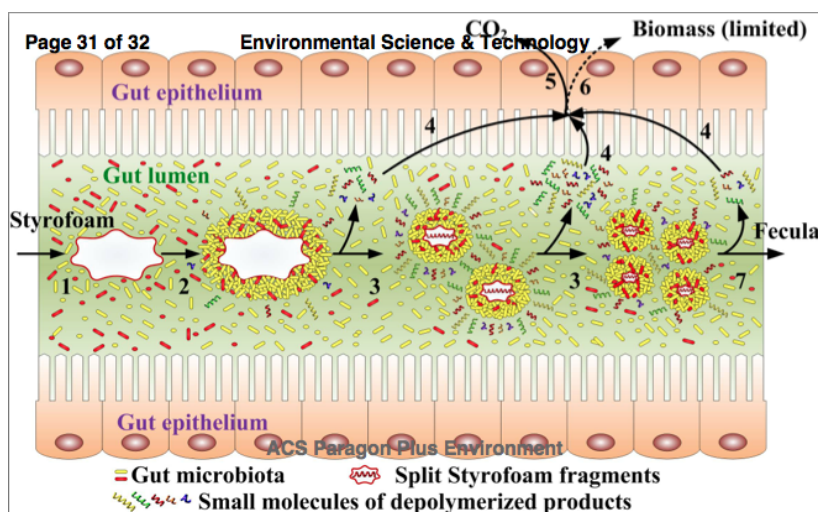


FIGURE 11 – Schéma de dégradation du PSE par *Exiguobacterium* sp. (souche YT2) dans l'intestin des larves de *Tenebrio molitor* Linnaeus [Yang et al., 2015a,b]

5.1 Efficacité de dégradation

Les résultats pertinents des souches bactériennes isolées sont disponibles dans le tableau 4. Les films de HIPS semblent montrer des taux de dégradation sensiblement supérieurs au PS.

Type de PS	Conditions	Temps d'incubation	Taux de dégradation (en perte massique)	Bibliographie
PS	Films de PS	2 mois	Rhodococcus ruber (0.5-0.8%)	[Mor and Sivan, 2008]
PSE	Films de PSE	2 mois	Exiguobacterium sp. souche YT2 (7.4%)	[Yang et al., 2015a,b]
HIPS	Films de HIPS	1 mois	Bacillus sps (23%)	[Mohan et al., 2016]
HIPS decabromodiphenyl oxide et antimony trioxide	/	1 mois	Enterobacter sp. (12.4%)	[Sekhar et al., 2016]
PS	Films de PS	2 mois	Microbacterium sp. NA23, Paenibacillus urinalis NA26, Bacillus sp. NB6, Pseudomonas aeruginosa NB26 (?%), sous-produits détectés mais pas de valeur massique fournie	[Atiq et al., 2010]
PS	PS films	3 mois	Rhodococcus fascians (6.26%)	[Hernández et al., 2014]

TABLE 4 – Taux de dégradation (calculé sous forme de pertes massiques sur la durée d'exposition) du PS sous différentes formes

6 PUR

Le polyuréthane est un polymère crée par la condensation de diisocyanates et d'une large gamme de polyols (créant un uréthane, le monomère). Cette formule de base est souvent agrémentée d'additifs variés (retardateurs de flammes, catalyseurs, etc.) octroyant au polymère des propriétés spécifiques à son usage. Ces derniers ainsi que le choix des monomères influent sur la densité et la rigidité du plastique. (Une caractéristique importante des polyols utilisés pour la polymérisation doit être mentionnée. En effet, ces derniers peuvent être de type polyester ou polyéther ce qui agira de manière conséquente sur leur biodégradabilité [Howard, 2012]. Gary T. Howard présenta une suite de deux articles [Howard, 2002, 2012] reprenant les avancements dans la biodégradation du PUR.

De manière similaire aux difficultés rencontrées ci-dessus, l'uniformité et la régularité d'un polymère forme des zones cristallines qui empêchent l'accessibilité des enzymes dans ces régions. Les PUR à base de polyesters sont plus susceptibles à la biodégradation que leurs équivalents en polyéther et subissent l'action enzymatique d'hydrolases (esterases). Ces dernières semblent dérivées des lipases (elles font partie des sérines hydrolases précisément), présentant un motif de type triade catalytique (comme rencontré précédemment) largement répandu dans le règne du vivant [Loredo-Treviño et al., 2012]. Ces enzymes sont, par conséquent, des variations de lipases naturellement présentes chez les organismes ce qui démontrent que ces attaques sur les liens esters ne sont pas cantonnées au PUR mais font partie d'un groupe d'esterases dégradant des liens ester de manière aspécifique.

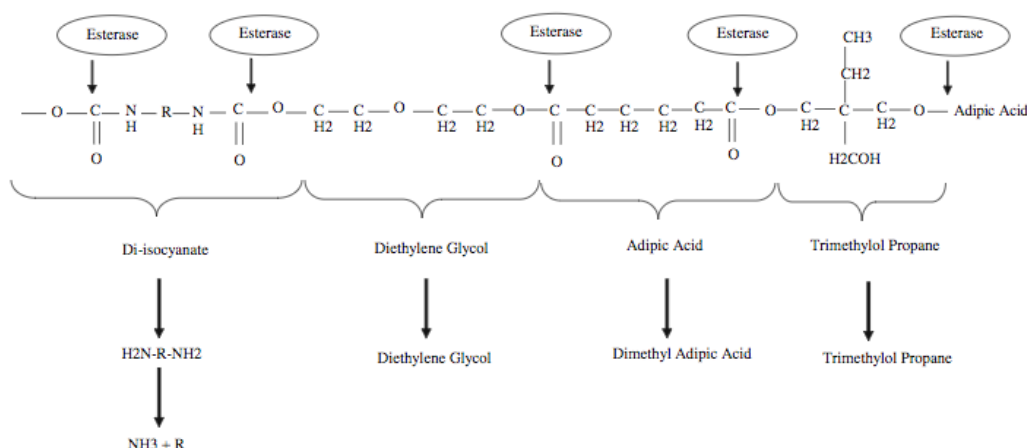


FIGURE 12 – Schéma de dégradation du PUR de type polyester et sous-produits de dégradation du polymère par l'action coopérative d'estérases chez les bactéries *Pseudomonas* [Howard, 2012]

6.1 Efficacité de dégradation et produits de dégradation

Le PUR (type-polyester) fourni comme unique source de carbone et d'azote a rencontré des taux de dégradation allant jusqu'à 48% avec seulement 7 jours d'incubation. Avec une source externe d'azote et un milieu de culture en agitation, 100% du PUR a été dégradé. Cette dégradation est l'oeuvre de *Comamonas acidovorans*. Les sous-produits de dégradation dépendaient des sources externes (azote etc.). Dans le cas d'un milieu dont le PUR était l'unique source de carbone et d'azote, les sous produits rencontrés étaient de l'acide adipique, du diéthylène glycol et du triméthyl ol-propane. L'ajout d'azote dans le milieu a enlevé l'acide adipique des produits de dégradation [Nakajima-Kambe et al., 1995]. Voir figure 12 pour plus de détails sur les sous-produits et le site de clivage des esterases.

7 Polyamides

Les nylons, dont le nylon 6 et le nylon 6-6, sont des polymères hétérogènes contenant des fonctions amides ($R-CO-N-RR'$), et possédant une résistance physique et chimique intéressante [Mayaada S, 2016]. Bien que ces liens amides se retrouvent dans beaucoup de polymères naturels et sont facilement biodégradables, ce type de plastique ne le sont que très peu. De plus, les connaissances concernant la biodégradabilité des nylons sont encore limitées [Deguchi T, 1997].

Le cas de la biodégradation du nylon 6 par la bactérie *Anoxybacillus rupiensis* Ir3 a été étudié. Il a été montré que cette bactérie thermophile possède une bonne capacité à dégrader les composés aromatiques. En effet, cette bactérie est capable de croître sur un milieu ne comprenant que du nylon 6 comme seule source de carbone et d'azote, sous certaines conditions environnementales du milieu, et après 7 jours d'incubation [Mayaada S, 2016].

Pour le nylon 66, il semblerait que celui-ci soit dégradable par le fungi IZU-154 ("pourriture blanche"), organismes dégradant naturellement la lignine. Des conditions nutritionnelles particulières doivent être appliquées, pour observer une dégradation du nylon 66 de 96% en masse moléculaire. En effet, ce plastique ne peut pas être la seule source de carbone. Il faut ajouter au milieu soit de l'ammonium tartrate, soit du

glucose. De plus, l'incubation doit durer 20 jours [Mayaada S, 2016].

Références

- Allsopp, M., Walters, A., Santillo, D., and Johnston, P. (2006). Plastic debris in the world's oceans. *United Nations Environment Program*.
- Andrady, A. L. and Neal, M. A. (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B : Biological Sciences*, 364(1526) :1977–1984.
- Arutchelvi, J., Sudhakar, M., Arkatkar, A., Doble, M., Bhaduri, S., and Uppara, P. V. (2008). Biodegradation of polyethylene and polypropylene.
- Aswale P, A. A. (2008). Assessment of the biodegradation of polythene. *Bioinfolet*, 5 :239.
- Aswale P, A. A. (2009). Effect of pH on biodegradation of polythene by *Serratia marcescens*. *The Ecotech*, 1 :152-153.
- Aswale P, A. A. (2011). Polythene degradation potential of *Aspergillus niger*. *Sayed IU (Ed) Scholarly Articles in Botany, Pune*.
- Aswale P, B. A. (2010). Studies on bio-degradation of polythene. *PhD thesis, Marathwada University, Aurangabad, India*.
- Atiq, N., Ahmed, S., Ali, M. I., Andleeb, S., Ahmad, B., and Robson, G. (2010). Isolation and identification of polystyrene biodegrading bacteria from soil. *African Journal of Microbiology Research*, 4(14) :1537 :1541.
- Balasubramanian, V., Natarajan, K., Hemambika, B., Ramesh, N., Sumathi, C. S., Kottaimuthu, R., and Rajesh Kannan, V. (2010). High-density polyethylene (HDPE)-degrading potential bacteria from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India. *Letters in Applied Microbiology*, 51(2) :205–211.
- Baldrian, P. (2006). Fungal laccases - occurrence and properties. *FEMS microbiology reviews*, 30(2) :215–42.
- Banerjee, a., Chatterjee, K., and Madras, G. (2014). Enzymatic degradation of polymers : a brief review. *Materials Science and Technology*, 30(5) :567–573.
- Bonhomme, S., Cuer, A., Delort, A. M., Lemaire, J., Sancelme, M., and Scott, G. (2003). Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3) :441–452.
- Chandra, R. and Rustgi, R. (1997). Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. *Polymer Degradation and Stability*, 56(2) :185–202.
- Claus, H. (2004). Laccases : Structure, reactions, distribution. *Micron*, 35(1) :93–96.
- Corcoran, P. L., Moore, C. J., and Jazvac, K. (2014). An anthropogenic marker horizon in the future rock record. *GSA Today*, 24(6) :4–8.
- Cravedi, J.-P., Zalko, D., Savouret, J.-F., Menuet, A., and Jégou, B. (2007). Le concept de perturbation endocrinienne et la santé humaine. *M/S revues*.
- Crawford, D. L. and Crawford, R. L. (1980). Microbial degradation of lignin.

- Dashtban, M., Schraft, H., Syed, T. A., and Qin, W. (2010). Fungal biodegradation and enzymatic modification of lignin.
- Deguchi T, Kakezawa M, N. T. (1997). Nylon biodegradation by lignin-degrading fungi. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(1) :329–331.
- Derraik, J. G. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris : a review. *Marine pollution bulletin*, 44(9) :842–852.
- Dodson, G. and Wlodawer, A. (1998). Catalytic triads and their relatives.
- Dommergues, Y. and Mangenot, F. (1970). *Ecologie microbienne du sol*. Masson et Cie., Paris.
- Dussud, C. (2014). R63 la dégradation des plastiques en mer, par c. dussud et jf. ghiglione. *Société Française d'écologie*.
- El Cadi, M. A., Bouslimane, Y., El Jaoudi, R., Bouklouze, A., and Cherrah, Y. (2012). Bisphénol a : à nouveau risque, nouveau défi! *Médecine thérapeutique/Médecine de la reproduction, gynécologie et endocrinologie*, 14(2) :151–155.
- Ferraroni, M., Myasoedova, N. M., Schmatchenko, V., Leontievsky, A. A., Golovleva, L. A., Scozzafava, A., and Briganti, F. (2007). Crystal structure of a blue laccase from *Lentinus tigrinus* : evidences for intermediates in the molecular oxygen reductive splitting by multicopper oxidases. *BMC structural biology*, 7 :60.
- Fontanille, M. and Gnanou, Y. (2014). *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod.
- Galgani, F. and Loubersac, L. (2016). Les macro-déchets en mer. *Tai Kona*, 10(16) :26–49.
- Garric, A. (2012). Le 7e continent de plastique : ces tourbillons de déchets dans les océans. *Journal Lemonde. fr*, 9.
- George, I. (2014). Microbiologie générale et environnementale (bing-f301). Cours ex-cathedra, Université Libre de Bruxelles.
- Gomes, D., Matamá, T., Cavaco-Paulo, A., Takaki, G., and Salgueiro, A. (2013). Production of heterologous cutinases by e. coli and improved enzyme formulation for application on plastic degradation. *doi : 10.2225/vol16-issue5-fulltext-12 Electronic Journal of Biotechnology*, 16(5).
- Göpferich, A. (1996). Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*, 17(2) :103–114.
- Greenpeace (Consulté le 12 novembre 2016). Débris plastiques et pollution des océans. rapport 2007. <http://www.greenpeace.org/luxembourg/Global/luxembourg/report/2007/2/debris-plastiques-et-pollution.pdf>.
- Gu, J. D. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials : Recent research advances.
- Henry, M. (2010). Pollution du milieu marin par les déchets solides : Etat des connaissances. perspectives d'implication de l'ifremer en réponse au défi de la directive cadre stratégie marine et du grenelle de la mer.

- Hernández, C. F., Guerrero, A. C., Velázquez, M. R., and Romero, G. R. (2014). Microbial degradation of polystyrene. *Conference paper, IUMS 2014 Montreal*.
- Howard, G. T. (2002). Biodegradation of polyurethane : A review. In *International Biodeterioration and Biodegradation*, volume 49, pages 245–252.
- Howard, G. T. (2012). Polyurethane Biodegradation. In *Environmental Science and Engineering*, pages 371–394.
- Hueck, H. (2001). The biodeterioration of materials : an apraisal. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 48 :5 :11.
- Iiyoshi, Y., Tsutsumi, Y., and Nishida, T. (1998). Polyethylene degradation by lignin-degrading fungi and manganese peroxidase. *Journal of wood science*, 44 :222–229.
- Kathiresan, K. (2003). Polythene and plastic-degrading microbes in an Indian mangrove soil. *Revista de Biologia Tropical*, 51(3-4) :629–633.
- Kausch, H.-H. (2001). *Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*, volume 14. PPUR presses polytechniques.
- Kint, D. and Munoz-Guerra, S. (1999). A review on the potential biodegradability of poly(ethylene terephthalate). *Polymer International*, 48(5) :346–352.
- Konduri, M. K. R., Koteswarareddy, G., Rohini Kumar, D. B., Venkata Reddy, B., and Lakshmi Narasu, M. (2011). Effect of pro-oxidants on biodegradation of polyethylene (LDPE) by indigenous fungal isolate, *Aspergillus oryzae*. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(6) :3536–3545.
- Kumar, S., Hatha, A. A. M., and Christi, K. S. (2007). Diversity and effectiveness of tropical mangrove soil microflora on the degradation of polythene carry bags. *Revista de Biologia Tropical*, 55(3-4) :777–786.
- Kyaw, B. M., Champakalakshmi, R., Sakharkar, M. K., Lim, C. S., and Sakharkar, K. R. (2012). Biodegradation of Low Density Polythene (LDPE) by *Pseudomonas* Species. *Indian Journal of Microbiology*, 52(3) :411–419.
- Lambert, S., Sinclair, C., and Boxall, A. (2014). Occurrence, degradation, and effect of polymer-based materials in the environment. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Volume 227*, pages 1–53. Springer.
- Lecomte-Beckers, J. (2009). Physique des matériaux : partie polymères. *Université de Liège, Belgique*.
- Loredo-Treviño, A., Gutiérrez-Sánchez, G., Rodríguez-Herrera, R., and Aguilar, C. N. (2012). Microbial Enzymes Involved in Polyurethane Biodegradation : A Review.
- 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.
- Martínez, Á. T., Speranza, M., Ruiz-Dueñas, F. J., Ferreira, P., Camarero, S., Guillén, F., Martínez, M. J., Gutiérrez, A., and Del Río, J. C. (2005). Biodegradation of lignocellulosics : Microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin. *Int Microbiol*, 8(3) :195–204.
- Mayaada S, Rasha S, H. K. (2016). Study on degradation of nylon 6 by thermophilic bacteria *anoxybacillus rupiensis* ir3. *International Journal of Advanced Research in Biological Sciences*, 3(9) :200–209.

- MB (08 juillet 2016). Décret du 23 juin 2016 modifiant le code de l'environnement, le code de l'eau et divers décrets en matière de déchets et de permis d'environnement (moniteur belge du 08/07/2016). Technical report, Le moniteur belge.
- Meerts, P., George, I., and Danis, B. (2013). Ecologie générale (biol-f306). Cours ex-cathedra, Université Libre de Bruxelles.
- Mohan, A. J., Sekhar, V. C., Bhaskar, T., and Nampoothiri, K. M. (2016). Microbial assisted High Impact Polystyrene (HIPS) degradation. *Bioresource Technology*, 213 :204–207.
- Monsaingeon, B. (2016). Plastiques : ce continent qui cache nos déchets. *Mouvements*, 87(3) :48–58.
- Mor, R. and Sivan, A. (2008). Biofilm formation and partial biodegradation of polystyrene by the actinomycete *Rhodococcus ruber* : Biodegradation of polystyrene. *Biodegradation*, 19(6) :851–858.
- Motta, O., Proto, A., De Carlo, F., De Caro, F., Santoro, E., Brunetti, L., and Capunzo, M. (2009). Utilization of chemically oxidized polystyrene as co-substrate by filamentous fungi. *International journal of hygiene and environmental health*, 212(1) :61–66.
- Müller, R. J., Kleeberg, I., and Deckwer, W. D. (2001). Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents.
- Nakajima-Kambe, T., Onuma, F., Kimpara, N., and Nakahara, T. (1995). Isolation and characterization of a bacterium which utilizes polyester polyurethane as a sole carbon and nitrogen source. *FEMS Microbiology Letters*, 19 :39 :42.
- Nimchua, T., Eveleigh, D. E., Sangwatanaroj, U., and Punnapayak, H. (2008). Screening of tropical fungi producing polyethylene terephthalate- hydrolyzing enzyme for fabric modification. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 35(8) :843–850.
- Nimchua, T., Punnapayak, H., and Zimmermann, W. (2007). Comparison of the hydrolysis of polyethylene terephthalate fibers by a hydrolase from *Fusarium oxysporum* LCH I and *Fusarium solani* f. sp. pisi. *Biotechnology Journal*, 2(3) :361–364.
- OMI (Consulté le 09 novembre 2016). Convention internationale pour la prévention de la pollution par les navires. Technical report, Organisation Maritime Internationale.
- Otake, Y., Kobayashi, T., Asabe, H., Murakami, N., and Ono, K. (1995). Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, and urea formaldehyde resin buried under soil for over 32 years. *Journal of Applied Polymer Science*, 56(13) :1789–1796.
- PE (14 janvier 2011). Règlement (ue) no 10/2011 de la commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires. Technical report, Parlement européen.
- PE (14 janvier 2014). Résolution du parlement européen du 14 janvier 2014 sur une stratégie européenne en matière de déchets plastiques dans l'environnement (2013/2113(ini)). Technical report, Parlement européen.
- Piringer, O. G. and Baner, A. L. (2008). *Plastic Packaging : Interactions with Food and Pharmaceuticals, Second Edition*. John Wiley & Sons.

- Plasticseurope (2015). Types of plastic - polystyrene (ps). <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/polystyrene.aspx>.
- Plasticseurope (Consulté le 09 novembre 2016a). Plastics - the facts 2016 an analysis of european plastics production, demand and waste data. <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2016-15787.aspx>.
- Plasticseurope (Consulté le 12 novembre 2016b). Utilisation du plastique. <http://www.plasticseurope.fr/utilisation-du-plastique.aspx>.
- Pometto, A. L., Lee, B., and Johnson, K. E. (1992). Production of an extracellular polyethylene-degrading enzyme(s) by *Streptomyces* species.
- PR (2009). Reach pour l'industrie des polymers. un guide pratique. Technical report, Polymer REACH.
- Prati, S., Joseph, E., Sciutto, G., and Mazzeo, R. (2010). New advances in the application of FTIR microscopy and spectroscopy for the characterization of artistic materials. *Accounts of Chemical Research*, 43(6) :792–801.
- Priyanka N, A. T. (2011). Biodegradability of polythene and plastic by the help of microorganism : A way for brighter future. *Environment Analytic Toxicol*, 1 :111.
- Rabetafika, H. N., Paquot, M., and Dubois, P. (2006). Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnologie, agronomie, société et environnement*, 10(3) :185–196.
- Ramone, A. (2015). *Evolutions moléculaires au cours de la dégradation biotique et abiotique de polymères biosourcés (PLA et PBS) et fossiles (PP) à l'aide de la viscoélasticité à l'état fondu*. PhD thesis, Clermont-Ferrand 2.
- Regnault, J. (1990). , paris, daccaire-vigot. *Microbiologie générale*.
- Roth, C., Wei, R., Oeser, T., Then, J., F ? ?llner, C., Zimmermann, W., and Str ? ?ter, N. (2014). Structural and functional studies on a thermostable polyethylene terephthalate degrading hydrolase from *Thermobifida fusca*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98(18) :7815–7823.
- Sangale, M. K., Shahnawaz, M., and Ade, a. B. (2012). A Review on Biodegradation of Polythene : The Microbial Approach. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 3(10) :1–9.
- SCF (Consulté le 17 novembre 2016). Matières plastiques. [http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/plast/matplast\[3\].htm](http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/plast/matplast[3].htm).
- Schäfer, A. (2015). Les microplastiques dans l'environnement. *Centre Suisse d'écotoxicologie appliquée*.
- Scherer, T. M., Fuller, R. C., Lenz, R. W., and Goodwin, S. (1999). Production, purification and activity of an extracellular depolymerase from *Aspergillus fumigatus*. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 7(3) :117–125.
- Sekhar, V. C., Nampoothiri, K. M., Mohan, A. J., Nair, N. R., Bhaskar, T., and Pandey, A. (2016). Microbial degradation of high impact polystyrene (HIPS), an e-plastic with decabromodiphenyl oxide and antimony trioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 318 :347–354.

- Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., and Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics : A comprehensive review.
- Sharon, C. and Sharon, M. (2012). Studies on Biodegradation of Polyethylene terephthalate : A synthetic polymer. *Journal of Microbiology and Biotechnology Research Scholars Research Library J. Microbiol. Biotech. Res*, 2(2) :248–257.
- Sigler, M. (2014). The effects of plastic pollution on aquatic wildlife : current situations and future solutions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(11) :1–9.
- Sulaiman, S., Yamato, S., Kanaya, E., Kim, J. J., Koga, Y., Takano, K., and Kanaya, S. (2012). Isolation of a novel cutinase homolog with polyethylene terephthalate-degrading activity from leaf-branch compost by using a metagenomic approach. *Applied and Environmental Microbiology*, 78(5) :1556–1562.
- Suzuki, K., Hori, A., Kawamoto, K., Thangudu, R. R., Ishida, T., Igarashi, K., Samejima, M., Yamada, C., Arakawa, T., Wakagi, T., Koseki, T., and Fushinobu, S. (2014). Crystal structure of a feruloyl esterase belonging to the tannase family : A disulfide bond near a catalytic triad. *Proteins : Structure, Function and Bioinformatics*, 82(10) :2857–2867.
- Thurston, C. F. (1994). The structure and function of fungal laccases.
- Valorplast (Consulté le 20 novembre 2016). La chimie des plastiques : l'atome aux polymères. <http://www.valorplast.com/le-campus/lycee/option-chimie/>.
- Vermeiren, P., Muñoz, C. C., and Ikejima, K. (2016). Sources and sinks of plastic debris in estuaries : A conceptual model integrating biological, physical and chemical distribution mechanisms. *Marine Pollution Bulletin*.
- Vijaya, C. and Mallikarjuna Reddy, R. (2008). Impact of soil composting using municipal solid waste on biodegradation of plastics. *Indian Journal of Biotechnology*, 7(2) :235–239.
- Wallström, S., Strömberg, E., and Karlsson, S. (2005). Microbiological growth testing of polymeric materials : An evaluation of new methods. *Polymer Testing*, 24(5) :557–563.
- Walsh, J. H. (2001). Ecological considerations of biodeterioration. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 48(1-4) :16–25.
- Wang, J., Tan, Z., Peng, J., Qiu, Q., and Li, M. (2016). The behaviors of microplastics in the marine environment. *Marine environmental research*, 113 :7–17.
- Wang, R., Khan, B. A., Cheung, G. Y. C., Bach, T. H. L., Jameson-Lee, M., Kong, K. F., Queck, S. Y., and Otto, M. (2011). Staphylococcus epidermidis surfactant peptides promote biofilm maturation and dissemination of biofilm-associated infection in mice. *Journal of Clinical Investigation*, 121(1) :238–248.
- Warscheid, T. and Braams, J. (2000). Biodeterioration of stone : A review.
- Whetten, R. and Sederoff, R. (1995). Lignin Biosynthesis. *The Plant cell*, 7(7) :1001–1013.
- Witt, U., Einig, T., Yamamoto, M., Kleeberg, I., Deckwer, W. D., and Müller, R. J. (2001). Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters : Evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere*, 44(2) :289–299.

- Wong, D. W. S. (2009). Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes.
- Yang, Y., Yang, J., Wu, W. M., Zhao, J., Song, Y., Gao, L., Yang, R., and Jiang, L. (2015a). Biodegradation and Mineralization of Polystyrene by Plastic-Eating Mealworms : Part 1. Chemical and Physical Characterization and Isotopic Tests. *Environmental Science and Technology*, 49(20) :12080–12086.
- Yang, Y., Yang, J., Wu, W. M., Zhao, J., Song, Y., Gao, L., Yang, R., and Jiang, L. (2015b). Biodegradation and Mineralization of Polystyrene by Plastic-Eating Mealworms : Part 2. Role of Gut Microorganisms. *Environmental Science and Technology*, 49(20) :12087–12093.
- Yoshida, S., Hiraga, K., Takehana, T., Taniguchi, I., Yamaji, H., Maeda, Y., Toyohara, K., Miyamoto, K., Kimura, Y., and Oda, K. (2016). A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). *Science*, 351(6278) :1196–1199.