



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

19 décembre 2016

Table des matières

Liste des abréviations et acronymes	2
1 Introduction	3
2 Description du plastique	3
2.1 Caractéristiques chimiques	4
2.2 Caractéristiques physiques	5
2.2.1 Propriétés thermiques	5
2.2.2 Propriétés mécaniques	6
2.2.3 Autres propriétés	6
3 Utilisation, production, sources de pollution et types d'environnements contaminés	6
3.1 Utilisation	6
3.2 Production du plastique	8
3.3 Sources de pollution et types d'environnements contaminés	9
3.3.1 Dans les océans	9
3.3.2 Dans l'eau douce	10
3.3.3 Dans les sols	10
4 Dangers potentiels pour l'environnement	11
5 Aspects législatifs	11
6 Biorémédiation des milieux contaminés	11
6.1 Mécanismes et difficultés liés à la dégradation du plastique	11
6.2 Biodégradation des biopolymères	11
6.2.1 Introduction	11
6.2.2 Biodétérioration	11
6.2.3 Biofragmentation	12
6.3 Polyéthylène	15
6.3.1 Produits de dégradation	15
6.3.2 Efficacité de dégradation	16
6.4 Polyester-PUR	16

Liste des abréviations et acronymes

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>
PUR	<i>Polyuréthane</i>
PVC	<i>Chlorure de polyvinyle</i>

1 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.

2 Description du plastique

Le plastique est un terme qui désigne des matériaux divers issus de la transformation de produits organiques de synthèse tels que le pétrole, le charbon, le gaz naturel qui sont utilisés dans de nombreuses applications. Le plastique ou matière plastique est une substance synthétique polymère contenant un grand

nombre d'atomes de carbone, oxygène, hydrogène ou azote. Il en existe deux catégories : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les thermoplastiques se ramollissent sous la chaleur permettant leur moulage et durcissent lors du refroidissement. Les thermodurcissables, une fois moulés, conservent leur forme définitive [Valorplast, 2016]. Bien que de nombreuses matières plastiques soient disponibles dans le commerce, seulement certaines d'entre elles se qualifient comme matières thermoplastiques. Les principales sont le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène haute densité (PEHD), le polypropylène (PP), le chlorure de polyvinyle (PVC), le polystyrène (PS) et le polyéthylène téréphtalate (PET). Ils représentent environ 90% de la demande totale [Andrady and Neal, 2009]

2.1 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].

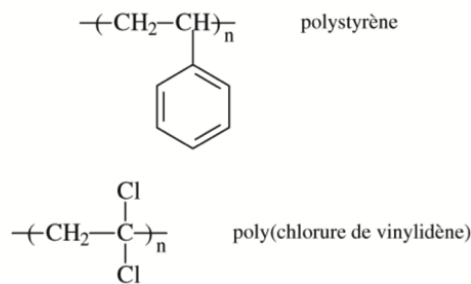


FIGURE 1 – Exemples de structure chimique de composés polymères. [Fontanille and Gnanou, 2014]

Un polymère formé d'unités monomères identiques est un homopolymère tandis qu'on le nommera copolymère s'il présente des unités monomères de deux ou plusieurs sortes différentes. 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].

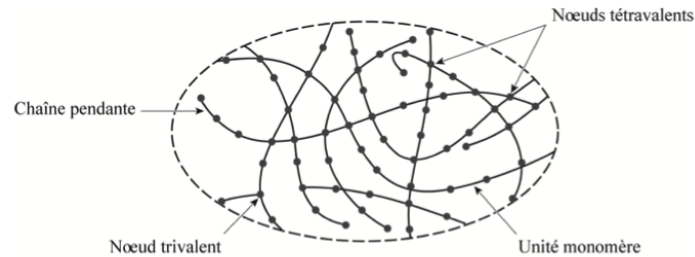


FIGURE 3 – Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel. [Fontanille and Gnanou, 2014]

La dimensionnalité des polymères influencent leurs propriétés comme c'est le cas des propriétés mécaniques. La plupart des propriétés des polymères, qui sont exploitées dans une très grande variété d'applications, sont étroitement liées à leur cohésion. Celle-ci dépend essentiellement de l'intensité des interactions moléculaires qui se développent entre groupements moléculaires. 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 (par exemple du carbone ou de la silice) 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].

2.2 Caractéristiques physiques

2.2.1 Propriétés thermiques

Les polymères sont dits thermostables lorsqu'une utilisation à long terme est possible à des températures relativement élevées, dans le cas où la température de transition vitreuse est élevée, ou si le taux de cristallinité élevé, en même temps qu'une température de fusion élevée, sont couplés à une stabilité chimique en température. Cette appellation peut concerner à la fois les polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcissables [Dominguez, 2013]. A l'état fondu, le polymère devient malléable ce qui permet de les mouler. A la chaleur il peut se transformer de façon réversible en état solide ou liquide.

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 . Ils ont des propriétés viscoélastiques dépendant de la température. 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 [Lecomte-Beckers, 2009].

2.2.2 Propriétés mécaniques

La propriété mécanique principale est le fait que les polymères sont "plastiques". Cette propriété élastique des polymères dépend de la nature de la chaîne ainsi que de sa longueur, de son niveau d'enchevêtrement et fait entrer en ligne de compte les forces qui s'y appliquent et qui entraînent des déformations. Une structure de chaînes régulière va pouvoir s'empiler pour former un réseau cristallin tridimensionnel plus facilement que dans le cas de chaînes de structure désordonnée. Lorsque les chaînes du polymère sont disposées de façon aléatoire, qu'elles sont tordues, le polymère est dit amorphe et il est transparent. Les élastomères sont des polymères amorphes. Ils sont souples et déformables à température ambiante. Un polymère formé de façon linéaire est très cristallin ce qui leur donne rigidité et translucidité [Lecomte-Beckers, 2009].

2.2.3 Autres propriétés

La plupart des polymères sont de bons isolants électriques (résistivité électrique $\approx 1020\mu ohm.cm$). Au niveau optique, la transparence des polymères dépend fortement de l'état structural : les polymères purs et non cristallins sont souvent transparents. Les polymères semi-cristallins sont soit translucides soit opaques. Les polymères peuvent présenter des propriétés toxicologiques. Elles peuvent être dues à une chaîne de polymères qui se décompose ou à la volatilité due à des additifs [Lecomte-Beckers, 2009].

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

3.1 Utilisation

La plupart des plastiques, ayant une densité assez faible sont légers. Ils ont des propriétés thermiques, mécaniques, électriques, optiques permettant d'en faire des produits à usages divers. Certains peuvent être transparents, permettant de fabriquer des dispositifs optiques. Ils résistent à l'action corrosive de nombreuses substances. On peut les mouler facilement dans des formes complexes, permettant d'intégrer différentes matières et fonctions. De plus, en vue d'améliorer ou modifier certaines de leurs propriétés physiques, on peut y ajouter des matières de renforcement, des colorants, des retardateurs de flamme, des plastifiants, afin de répondre aux besoins d'une application donnée. Le secteur des emballages est le plus gros consommateur de plastique. Plus de 50% des marchandises en Europe sont emballées dans du plastique [Plasticseurope, 2016a].

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].

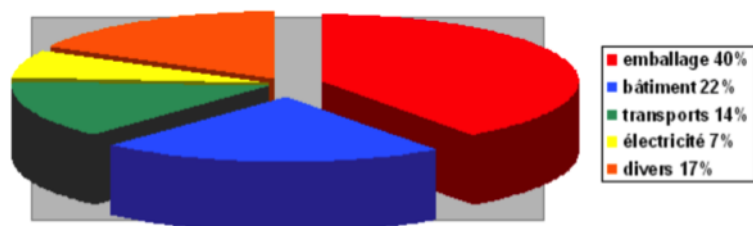


FIGURE 4 – Consommation des matières plastiques selon les secteurs d'utilisation [SCF, 2016]

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 [Schafer, 2015]

3.2 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, 2016b] consommant 8% environ de la production mondiale de pétrole [Planétoscope, 2016]. Le vapocraquage est un procédé pétrochimique qui consiste à obtenir, à partir d'une coupe pétrolière telle que le naphta, des alcènes qui sont à la base de l'industrie des matières plastiques produisant ainsi le polyéthylène ou le polypropylène par exemple [Europétrole, 2016].

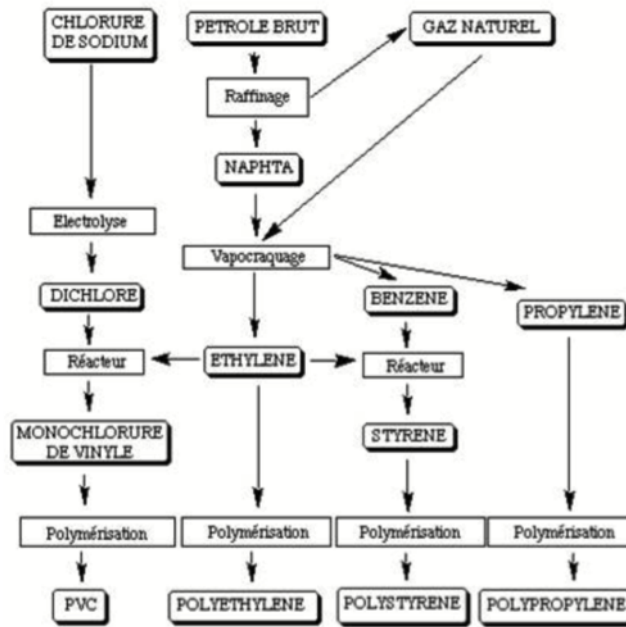


FIGURE 5 – Modes de fabrication des principaux thermoplastiques [SCF, 2016]

3.3 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 du traitement des déchets industriels et ménagers.

3.3.1 Dans les océans

Les sources océaniques comprennent les objets perdus ou jetés des navires de pêche commerciale, ou par les plaisanciers. De même, des déchets plastiques peuvent provenir des plateformes pétrolières en mer. Des pertes de fret peuvent également survenir lors de la navigation pendant les intempéries ou des objets perdus lors d'un chargement ou d'un déchargement [Lambert et al., 2014]. La Convention MARPOL a été adoptée le 2 novembre 1973 à l'OMI, visant à prévenir et à réduire au minimum la pollution due aux navires [OMI, 2016].

Lors de leur rejet dans l'environnement, les plastiques sont transportés et distribués dans différents types d'environnement. Les distances parcourues par un déchet plastique dépendent de sa taille et de son poids. Les matériaux légers peuvent être facilement transportés sur de longues distances, transportés par le vent ou par les cours d'eau jusqu'à s'accumuler dans les océans. Au niveau des décharges également, des produits peuvent être transportés vers la mer, en cas de fortes précipitations [Lambert et al., 2014]. Les matières plastiques dominent les débris marins. La proportion d'articles en plastique parmi les détritiques augmente avec la distance des zones sources. En effet, ils sont transportés plus facilement que des matériaux plus denses et également parce qu'ils ont une durée de vie plus longue que d'autres matériaux qui pourraient être de plus faible densité [Ryan et al., 2009]. Les matières plastiques retrouvées dans le milieu marin proviennent soit d'une pollution in-situ provenant des activités de la mer soit par le ruissellement des rivières, les eaux usées ou véhiculées par le vent provenant également des plages [Ryan et al., 2009]. Les débris de plastiques sont répandus dans l'environnement marin mondial s'étendant des régions polaires à

l'équateur, des rivages lointains aux littoraux peuplés, de la côte à la pleine mer, et jusque dans le fond des océans. Les concentrations de micro-plastiques trouvées dans la banquise arctique provenant d'endroits éloignés peuvent être plus importantes que celles qui ont été observées au niveau de la surface de l'eau de mer fortement contaminée comme celles du gyre du Pacifique [Wang et al., 2016].

3.3.2 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 microplastiques et contribuent ainsi à la pollution des mers sans que cette pollution ne représente un danger direct pour l'environnement et pour l'homme. On estime que le Rhône transporte chaque jour 10 kg de microplastiques vers la France [Schafer, 2015].

3.3.3 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. Les plastiques associés à des produits cosmétiques ou d'hygiène corporelle sous forme de microbilles peuvent se retrouver dans le système des égouts [Schafer, 2015]. Les produits de plus grande taille sont généralement éliminés par des méthodes de dépistage, mais ils peuvent pénétrer dans l'environnement pendant les périodes de fortes pluies provoquant des débordements des eaux usées. Quant aux microbilles et également les fibres provenant des machines à laver, elles peuvent également passer à travers les procédés de criblage et pénétrer dans l'environnement dans les boues d'épuration [Lambert et al., 2014].

Les sols peuvent également être contaminés par des déchets plastiques d'origine industrielle ou agricole. Ces sources de déchets comprennent des technologies utilisant des billes microscopiques pour enlever la peinture ou pour nettoyer des pièces de moteurs et pénètrent dans le sol par les eaux usées [Lambert et al., 2014].

4 Dangers potentiels pour l'environnement

5 Aspects législatifs

6 Biorémédiation des milieux contaminés

6.1 Mécanismes et difficultés liés à la dégradation du plastique

6.2 Biodégradation des biopolymères

6.2.1 Introduction

C'est dans le courant des années 1970 qu'est défini pour la première fois le terme de biodégradation (Domergues, Y., Mangenot, F., 1972. *Ecologie Microbienne du Sol*. Masson & Cie, Paris.). 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 (Pelmont, J., 1995. *Enzymes. Catalyseurs du monde vivant*. EDP Sciences, Les Ulis). Une telle dégradation peut être structurée comme proposé par (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.)

6.2.2 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).

Facteurs physiques et chimiques 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 [?].

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, J.-P., 1990. *Microbiologie Générale*. Décarie Editeur Inc., Montreal.) (Göpferich, A., 1996. *Mechanism of polymer degradation and erosion*. *Biomaterials* 17, 103 ?114.). 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 et considérée comme la première cause de biodégradation (Warscheid, T., Braams, J., 2000. Biodeterioration of stone : a review. *Int. Biodeter. Biodegr.* 46, 343 ?368.)

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. [?]

6.2.3 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 (oxydoréductases) produisent des radicaux actifs capables d'oxyder des molécules et faciliter leur dégradation. (Avec des polymères complexes, où l'action enzymatique spécifique est compliquée (zones hydrophobes, cristallines empêchant la fixation de l'enzyme sur son substrat) les organismes ont recours préférentiellement à des oxydoreductases comme observé dans la dégradation de la lignine. (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.) Ces microorganismes étudiés dégradent les biopolymères par excrétion d'enzymes extracellulaires [Pometto et al., 1992; Iiyoshi et al., 1998]. Ces différentes enzymes excrétées possèdent des caractéristiques intrinsèques spécifiques aux facteurs chimiques et physiques du milieu (pH, température, substrat). En utilisant un groupe d'enzymes différentes, ces organismes s'assurent une efficacité optimale dans une large gamme de conditions environnementales. Ces enzymes sont employées par les microorganismes dans un milieu naturel pour dégrader des polymères de lignine. Ces dernières étant peu spécifiques, des études ont avancé un parallélisme (vérifié expérimentalement) entre la dégradation du polymère biologique et celle d'un polymère synthétique tel que le PE. La lignine diffère sensiblement entre les espèces mais sa base structurale est un polymère de composés organiques (monomères de monolignols) [Whetten and Sederoff, 1995].

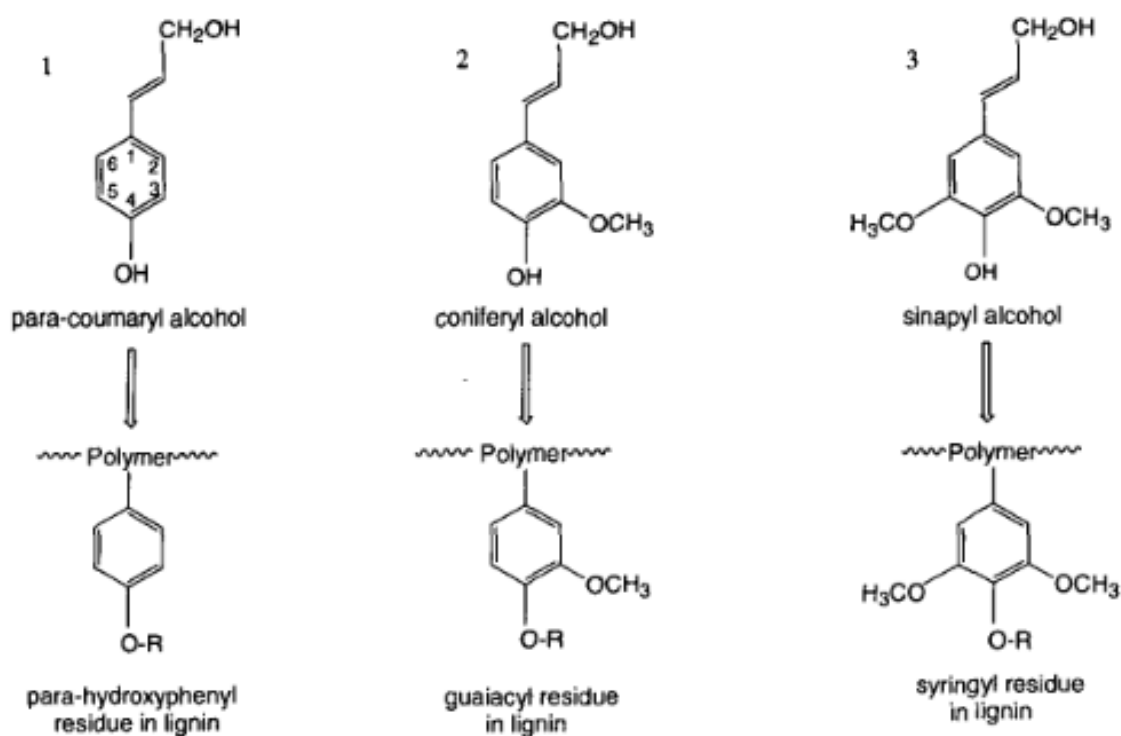


FIGURE 6 – Exemple de monolignols et des résidus de lignine conséquents. [Whetten and Sederoff, 1995]

Bien que la dégradation du polyéthylène par la même voie que la lignine reste hypothétique, une tendance similaire est prédite [Shah et al., 2008]. Ce complexe enzymatique extracellulaire est communément appelé le système ligninolytique [Crawford and Crawford, 1980]. Parmi ces enzymes, le mode d'action privilégié demeure l'utilisation de peroxydases 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) et également des phénols-oxydases, au mécanisme d'action sensiblement différent, tels que les laccases utilisant le cuivre comme cofacteur [Martínez et al., 2005].

Mécanisme global de biodégradation

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 7) et la deuxième est enzymatique, faisant intervenir, entre autres, les enzymes précédemment mentionnées [Dashtban et al., 2010].

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. De nombreuses études scientifiques ont effectué des screening afin d'isoler des organismes et souches capables de dégrader du PE. Certaines ont mis en évidence l'excrétion d'enzymes extracellulaires [Pometto et al., 1992]. Chaque enzyme intervient à un moment précis de la dégradation et produit des radicaux qui servent parfois de substrats à d'autres enzymes/ organismes. Ces dégradations coopératives contribuent au morcellement de

longues molécules telles que des polymères [Dashtban et al., 2010].

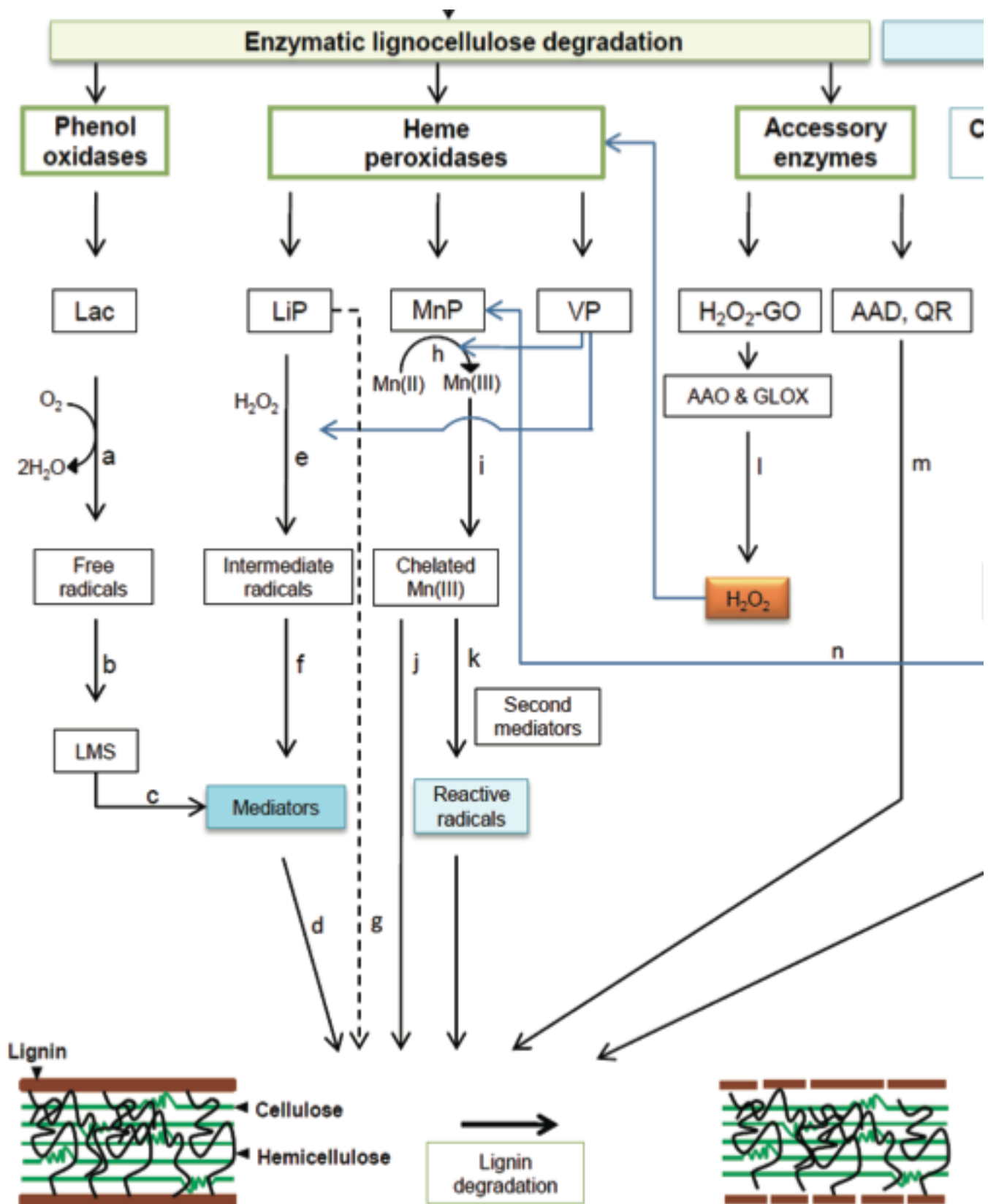


FIGURE 7 – Diagramme schématisé de la dégradation de la lignine par un basidiomycète (fungi à pourriture blanche) : les étapes principales et les enzymes concernées. Seule la partie enzymatique a été conservée [Dashtban et al., 2010]

Phenol oxidases (laccases)

Ces oxydo-réductases glycosylées utilisent de l'oxygène moléculaire pour oxyder des composés (non-)aromatiques tels que des phenols, 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 à d'autres enzymes [Baldrian, 2006; Claus, 2004; Ferraroni et al., 2007; Thurston, 1994].

Hème peroxidases

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. 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 redox 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].

6.3 Polyéthylène

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 essor 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].

Bien que les souches et types d'organismes concernés diffèrent avec les conditions du milieu, les mécanismes de dégradation restent relativement semblables.

6.3.1 Produits de dégradation

Les composés formés dépendent fortement du milieu de dégradation. De nombreux composés organiques ont été observés [Kyaw et al., 2012] mais ne représentent pas les composés les plus fréquents. Ces derniers, retrouvés par la majorité des organismes étudiés, sont repris dans le tableau 2.

Conditions du milieu	Produits
Aérobic	CO ₂ , H ₂ O, biomasse microbienne
Anaérobic	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]

6.3.2 Efficacité 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 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).

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]. Récapitulatif présenté dans le tableau 3.

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]. 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].

6.4 Polyester-PUR

Références

- 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.

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)

Aswale P, A. A. (2009). Effect of ph on biodegradation of polythene by serretia marscence. *The Ecotech*, 1 :152-153.

Aswale P, A. A. (2011). Polythene degradation potential of aspergillus niger. *Sayed IU (Ed) Scholary Articles in Botany, Pune*.

Aswale P, B. A. (2010). Studies on bio-degradation of polythene. *PhD thesis, Marathwada University, Aurangabad, India*.

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.
- 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. In *Micron*, volume 35, pages 93–96.
- 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.
- Dominguez, S. (2013). *Relation structure/propriétés de polymères et mélanges thermoplastiques thermostables - Applications Aéronautiques Hautes Températures*. PhD thesis. 2013PAUU3031.
- Europétrole (Consulté le 17 novembre 2016). Vapocraquage. http://www.euro-petrole.com/re_05_details_mot.php?idMot=43.
- 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.
- 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.
- 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*.

- 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. In *International Microbiology*, volume 8, pages 195–204.
- OMI (Consulté le 09 novembre 2016). Convention internationale pour la prévention de la pollution par les navires. [http://www.imo.org/fr/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-for-the-Prevention-of-Pollution-from-Ships-\(MARPOL\).aspx](http://www.imo.org/fr/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-for-the-Prevention-of-Pollution-from-Ships-(MARPOL).aspx).
- 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.
- Piringer, O. G. and Baner, A. L. (2008). *Plastic Packaging : Interactions with Food and Pharmaceuticals, Second Edition*.
- Planétoscope (Consulté le 09 novembre 2016). Production mondiale de plastique. consoglobe. <http://www.planetoscope.com/petrole/989-production-mondiale-de-plastique.html>.
- 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.
- 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.
- Ryan, P. G., Moore, C. J., van Franeker, J. A., and Moloney, C. L. (2009). Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B : Biological Sciences*, 364(1526) :1999–2012.
- 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).
- Schafer, A. (2015). Les microplastiques dans l’environnement. *Centre Suisse d’écotoxicologie appliquée*.
- Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., and Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics : A comprehensive review.
- Thurston, C. F. (1994). The structure and function of fungal laccases.

- Valorplast (Consulté le 10 novembre 2016). La chimie des plastiques : l'atome aux polymères. <http://www.valorplast.com/le-campus/lycee/option-chimie/>.
- 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.
- 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.
- Whetten, R. and Sederoff, R. (1995). Lignin Biosynthesis. *The Plant cell*, 7(7) :1001–1013.
- Wong, D. W. S. (2009). Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes.