

Biodegradación de plásticos convencionales: Estrategias y perspectivas



UNIVERSIDAD
DE ALMERÍA

Autor: Miguel Campos Granados

Fecha/Convocatoria de defensa: Mayo

Director/a: María José López López

Codirector/a: Juan Antonio López González

Departamento: Biología y Geología

Área: Microbiología

Grado: Biotecnología

Facultad: Ciencias Experimentales de la Universidad de Almería

Curso Académico: 2020/2021

Agradecimientos

Me gustaría agradecer en primer lugar a mi madre por apoyarme emocionalmente y darme ánimos para seguir adelante todos los días. También, a mis amigos por acompañarme incondicionalmente. Además, me gustaría agradecer a todo el área de Microbiología por permitirme hacer este trabajo junto a ellos y por su simpatía, y en concreto, a mis tutores María José López López y Juan Antonio López González, por ayudarme y aconsejarme durante todo este trayecto. Finalmente, me gustaría hacer una mención especial a Joaquín Moreno Casco, porque fue gracias a él que estoy haciendo este trabajo, y por ser un profesor que nos enseñó no solamente conocimientos de Microbiología, sino también a crecer como personas.

ÍNDICE

Resumen	3
Abstract	3
1. Introducción	4
2. El problema de los plásticos	6
2.1. Definición y tipos de plásticos	6
2.2. Impactos	9
3. Mecanismos de ataque microbiano	11
3.1. Fases	11
3.2. Enzimas.....	15
4. Factores que afectan a la biodegradación	18
4.1. Factores relativos a la exposición o medioambientales.....	19
4.2. Forma, estructura y peso molecular del polímero	20
4.3. Aditivos y surfactantes	21
4.4. Pretratamientos	22
5. Biodegradación de los principales polímeros plásticos	24
5.1. Polietileno.....	24
5.2. Poliestireno.....	24
5.3. Polipropileno	25
5.4. Polivinil Cloruro	26
5.5. Poliuretano	27
5.6. Tereftalato de polietileno.....	28
5.7. Poliamida (PA)	30
6. Resumen comparativo	31
7. Perspectivas futuras	33
8. Conclusiones	34
9. Bibliografía	35

Resumen

Los plásticos son materiales ampliamente utilizados cuyos residuos se acumulan en medios terrestres y acuáticos debido a su escasa o nula biodegradabilidad, lo que ocasiona graves problemas ambientales. Por ello, es de vital importancia desarrollar técnicas y herramientas que permitan solventar dicho problema. En esta revisión se recogen los avances más recientes relacionados con la degradación biológica de los principales plásticos convencionales derivados del petróleo, al objeto de determinar si se ha demostrado la posibilidad de aplicar tratamientos biológicos a los residuos de tales materiales tras su vida útil o implementar procesos de eliminación de los mismos. Para ello, en primer lugar, se ofrece una visión general sobre el interés que este tema despierta entre la comunidad científica, seguido de la descripción de los principales polímeros que componen los plásticos, así como sus características, usos e impactos derivados de su liberación o vertido incontrolado en el ambiente. Tras analizar el estado del conocimiento relativo a los mecanismos que los microorganismos emplean para degradar los plásticos, incluyendo las principales enzimas implicadas, se enumeran y discuten los factores que afectan a dicha actividad. Así mismo, se analiza de forma individualizada la información disponible sobre los principales plásticos empleados en la actualidad, que se resumen seguidamente. Finalmente, se tratan aspectos con enorme potencial de futuro, tales como el efecto multiplicador de la biodegradación mediante asociaciones entre distintos organismos. De acuerdo con la información recopilada, existe un largo camino por recorrer para que el tratamiento biológico de restos de plásticos sea efectivo debido a la reducida tasa de degradación, no obstante, existen herramientas prometedoras entre las que destacan algunas como la utilización de la microbiota de insectos o la degradación de microplásticos entre otros.

Palabras clave: Biodegradación, plásticos, microorganismos, enzimas

Abstract

Plastics are widely used materials whose residues accumulate in terrestrial and aquatic environments due to their little or no biodegradability, which causes serious environmental concerns. Therefore, it is vitally important to develop techniques and tools that allow solving this problem. This review includes the most recent advances related to the biological degradation of the main conventional plastics derived from petroleum, to determine if the possibility of applying biological treatments to the waste of such materials after their useful life or implementing elimination processes has been demonstrated. First of all, a general vision is offered about the interest that this topic arouses among the scientific community, followed by a description of the main polymers that make up plastics, as well as their characteristics, uses, and impacts derived from their release or uncontrolled discharge into the environment. After analyzing the state of knowledge regarding the mechanisms that microorganisms use to degrade plastics, including the main enzymes involved, the factors that affect said activity are listed and discussed. Likewise, the information available on the main plastics used today is analyzed individually, which are summarized below. Finally, aspects with enormous potential for the future are discussed, such as the multiplier effect of biodegradation through associations between different organisms. According to the information collected, there is a long way to go for the biological treatment of plastic remains to be effective due to the reduced rate of degradation, however, there are promising tools among which some stand out such as the use of the microbiota of insects or the degradation of microplastics among others.

Keywords: Biodegradation, plastics, microorganisms, enzymes

1. Introducción

En la actualidad, vivimos en un mundo inundado de plásticos. Buena parte de los objetos que empleamos en nuestra vida cotidiana, muchos de ellos de un solo uso, están fabricados con estos materiales y dependemos de ellos en gran medida. Esto se debe a sus propiedades y diversidad de aplicaciones que facilitan la vida. Sin embargo, aunque los plásticos tienen como principales ventajas su estabilidad y durabilidad, estas propiedades se convierten en un problema cuando los utensilios fabricados con ellos son desechados tras su uso y se acumulan en los ambientes en los que son vertidos sin control.

Los plásticos, por su estructura y composición química, son compuestos poliméricos muy recalcitrantes, no degradables, que pueden perdurar en los ecosistemas durante miles de años sin descomponerse. Su acumulación, no solo supone un problema visual, sino que también afecta a los animales y al hombre en última instancia. Por ejemplo, plásticos tales como las anillas de las latas de bebida pueden producir asfixia, sobre todo en animales marinos. Adicionalmente, los microfragmentos o microplásticos, producto de su disgregación en entornos acuáticos o terrestres, o por su liberación a partir de determinados productos tales como cosméticos, son ingeridos por animales, acumulándose en su tubo digestivo, lo que puede provocar la muerte.

Por otra parte, la gran mayoría de plásticos actualmente empleados (plásticos convencionales) se sintetizan a partir de derivados del petróleo. Esto implica el uso de fuentes no renovables y agotamiento de recursos, además del impacto global demostrado asociado a la actividad petrolífera en aspectos tales como la contaminación ambiental por vertidos o la emisión de gases con efecto invernadero y su relación con el cambio climático.

Por todas estas razones, se está realizando un importante esfuerzo para paliar o eliminar los problemas causados por los plásticos. Las principales estrategias van encaminadas a la limitación de su uso, a su sustitución por materiales biodegradables obtenidos a partir de recursos renovables y al desarrollo de procesos de tratamiento de los residuos plásticos generados. Para este último enfoque existen alternativas tales como el reciclado. Sin embargo, no todos los plásticos pueden ser reciclados y, además, los actuales sistemas de gestión no son suficientes para asumir la enorme cantidad de residuos plásticos que actualmente se producen. Por ello se han propuesto métodos de tratamiento químico, fisicoquímico y biológico. Estos últimos son potencialmente una de las mejores soluciones desde el punto de vista ambiental. Consisten básicamente en el empleo de microorganismos y de sus enzimas para degradar los plásticos, preferentemente hasta sus componentes básicos, CO₂ y H₂O, de forma que se eliminarían completamente. Este enfoque tiene serias limitaciones, ya que, tal y como se ha comentado previamente, los plásticos convencionales son, en esencia, no biodegradables, es decir, resistentes a la degradación microbiana.

En los últimos años se ha despertado un creciente interés, tanto por parte de la comunidad científica como por el público en general, en aspectos relativos a los problemas que causa el uso generalizado de los plásticos, su impacto en el medio ambiente y la búsqueda de soluciones a los problemas que plantean. De forma particular, en el ámbito científico, son numerosos los trabajos que

abordan el tratamiento biológico de los residuos de plásticos y su impacto en los ecosistemas. Para demostrar esto, se realizó una búsqueda bibliográfica en la base de datos Scopus, empleando como palabras clave “microplásticos” y “biodegradación”, y acotando la búsqueda al período comprendido entre 2011 y 2020. En la Figura 1 se muestra la evolución temporal en cuanto al número de trabajos publicados en dicho período, que ascendió a un total de 152, con una clara tendencia ascendente, principalmente a partir del año 2015. En dicho año sólo se publicaron 2 artículos en la temática y la cifra se incrementó progresivamente hasta alcanzar un total de 76 artículos en el año 2020. Casi un 70% de los trabajos fueron artículos, un 22,4% revisiones, un 4,6% son capítulos de libros, y el resto son encuestas y comunicaciones a congresos (Figura 2). En cuanto al origen de los mismos, China encabeza la lista con 56 documentos, seguido de EE. UU con 29 y Alemania con 13, mientras que España ocupa el octavo puesto con 6 documentos (Figura 3).

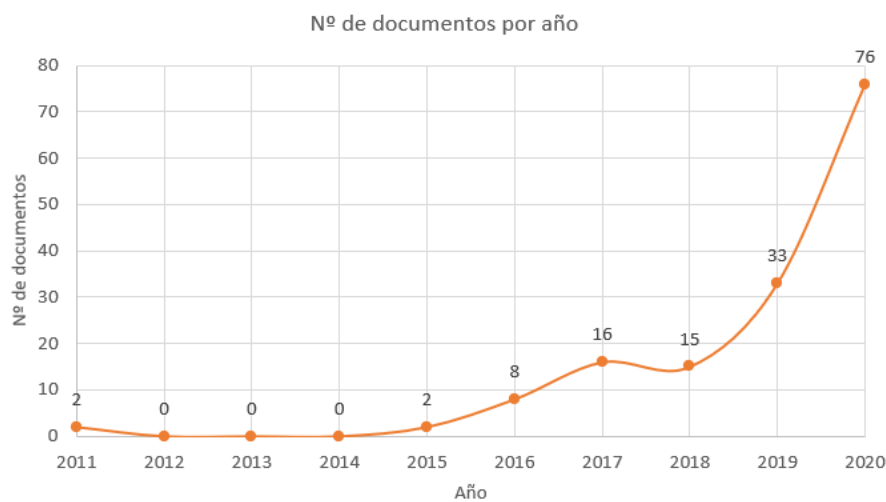


Figura 1. Publicaciones desde 2011-2020 sobre biodegradación y microplásticos (obtenido a partir de Scopus)

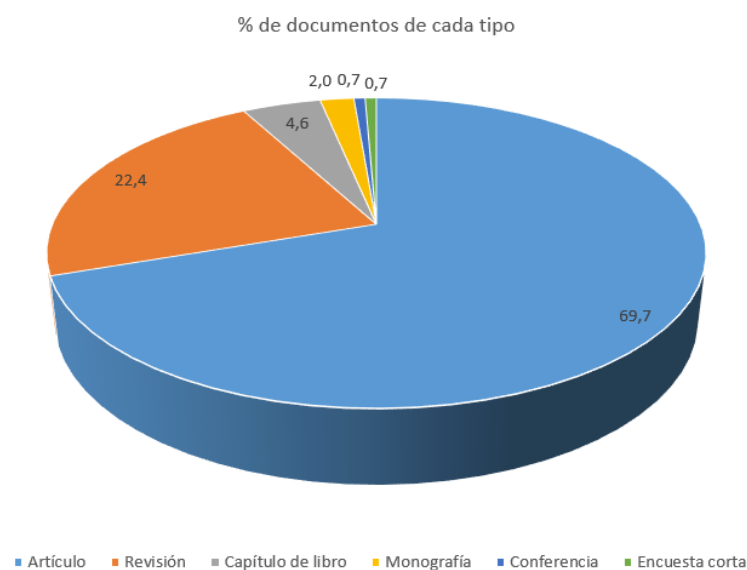


Figura 2. Publicaciones desde 2011-2020 sobre biodegradación y microplásticos clasificadas según el tipo de documento (obtenido a partir de Scopus).

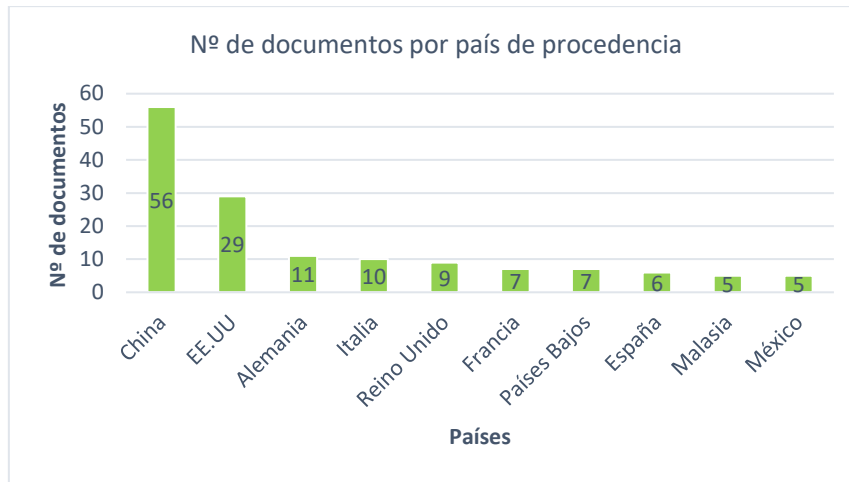


Figura 3. Publicaciones desde 2011-2020 sobre biodegradación y microplásticos clasificadas según el país de origen (obtenido a partir de Scopus).

En esta revisión se recogen los avances más recientes relacionados con la degradación biológica de los principales plásticos convencionales derivados del petróleo, con el objetivo de determinar si se ha demostrado la posibilidad de aplicar tratamientos biológicos a los residuos de tales materiales tras su vida útil o para implementar procesos de eliminación de los mismos. Para ello se recopila en los siguientes apartados información relativa a la dimensión del problema de los plásticos, los mecanismos de degradación microbiana de los mismos y los factores que influyen en dicha actividad, los casos particulares dependiendo del tipo de polímero constituyente, así como perspectivas futuras respecto al tratamiento biológico de los plásticos.

2. El problema de los plásticos

Como se ha adelantado previamente, los plásticos suponen un gran problema para el medio ambiente y la salud, pero para entender correctamente el perjuicio que suponen en el entorno, es necesario definir el concepto y tipos de plásticos.

De forma global existen dos tipos de plásticos: aquellos cuyos polímeros derivan de compuestos obtenidos a partir del petróleo; y plásticos sintetizados a partir de otros compuestos, generalmente de base biológica (biomasa, productos de fermentaciones). Esta revisión se centra exclusivamente en los primeros, cuyo uso es el más extendido y que son los responsables de todos los impactos negativos debido a su prácticamente nula biodegradabilidad (Andrady, 2015a).

2.1. Definición y tipos de plásticos

Los plásticos derivados del petróleo son un conjunto de materiales poliméricos sintéticos muy diversos y de cadena muy larga, formados por enlaces carbonados principalmente. Se caracterizan por ser un tipo de material que se puede moldear fácilmente y que puede adquirir muchas formas distintas. Además, tienen una alta durabilidad en el tiempo y un bajo coste de producción, lo que les otorga una gran versatilidad para múltiples aplicaciones de distinta índole, tanto civiles como industriales (Andrady, 2015a).

De acuerdo con su composición, los polímeros plásticos se dividen en dos grandes grupos:

- Polímeros que tienen únicamente enlaces C-C: Polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC). Estos plásticos se forman por la polimerización llevada a cabo por adición de átomos de C sobre un alqueno inicial formando principalmente enlaces C-C (Andrady, 2015a).
- Polímeros que tienen una estructura heteroatómica en la que, además de enlaces C-C, se incluyen otros tipos de enlaces como enlaces carbonilo o tipo éster: tereftalato de polietileno (PET), poliuretano (PU o PUR) y poliamida (PA). Estos plásticos se forman por una reacción de condensación entre un ácido carboxílico y un grupo alcohol o amina formándose plásticos como la PA. Por ejemplo, el PUR se forma por la condensación del isocianato y un polioli (Andrady, 2015a).

En la Figura 4 se muestran las estructuras de cada uno de los polímeros mencionados junto con la producción mundial de los mismos. Los principales polímeros empleados para la fabricación de los plásticos son PE, PP y PVC, los cuales, conjuntamente, suponen un 73,3% del plástico consumido en Europa. La producción de polialquenos, entre los que se incluye el PE o el PP, supone cerca del 60% de la producción de plásticos sintéticos (Plastics Europe, 2020).

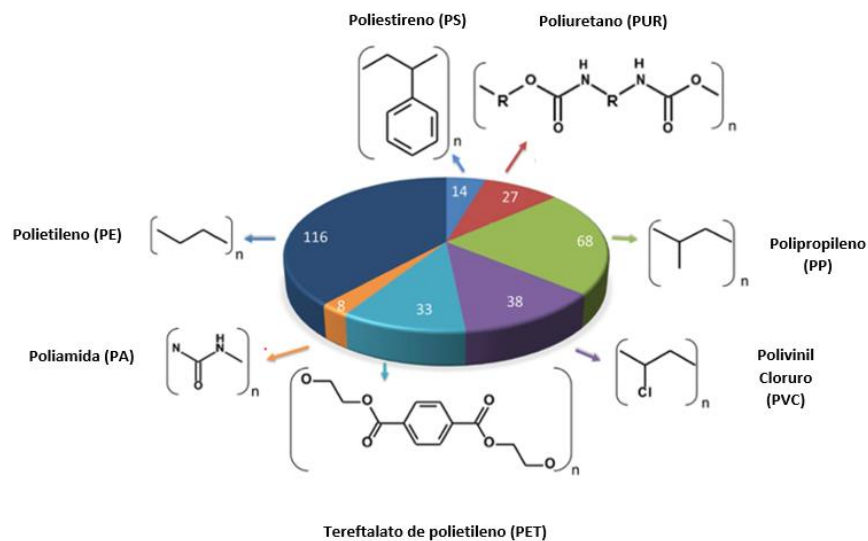


Figura 4. Estructuras de los principales plásticos y cantidad producida en millones de toneladas de cada uno de ellos (Adaptado de Danso et al., 2019).

Por otra parte, los plásticos también se pueden clasificar según sus propiedades térmicas en termoplásticos y polímeros termoestables. Esta clasificación coincide parcialmente con la anterior, dado que las propiedades de los plásticos se deben, en gran medida, a su estructura. Las características diferenciadoras de ambos tipos de plásticos son las siguientes (Amobonye et al., 2020):

- Los termoplásticos son aquellos polímeros plásticos que no cambian su composición química tras recalentarlos y, por tanto, pueden ser revertidos al fundirlos. En este grupo se incluyen plásticos como el PP, PE, PS, PA o PVC entre otros. Su estructura carbonada es lo que los hace tan recalcitrantes y resistentes a la rotura por hidrólisis (Amobonye et al., 2020).

- Los polímeros termoestables no pueden ser revertidos al fundirlos ya que los cambios en la composición química producidos por calor son irreversibles. Su estructura química generalmente es heteroatómica y, por tanto, más susceptible de ser hidrolizada. Entre los más destacados encontramos el PET y PU (Amobonye et al., 2020).

La era de los plásticos comenzó en 1869 gracias a que John Hyatt sintetizó el primer polímero plástico. Los plásticos han sustituido en muchos casos a otros materiales como el cristal, los metales o la madera. Se han vuelto omnipresentes en nuestra vida, hasta tal punto, que, en los últimos 50 años, la producción anual de plástico se ha incrementado vertiginosamente, siendo en los 25 años más recientes, cuando la producción mundial de plástico ha aumentado en mayor cantidad, llegando a triplicarse. La cantidad mundialmente producida actualmente es enorme, llegando en el año 2019 a casi 370 millones de toneladas, de las cuales aproximadamente 60 millones fueron producidas en Europa (Plastics Europe, 2020) (Figura 4).

Dado que el plástico es un material muy versátil, sus usos son numerosos y diversos. Son materiales ligeros, aislantes térmicos y eléctricos, resistentes a la corrosión, duraderos y transparentes, entre otras muchas propiedades. Concretamente en Europa, sus principales aplicaciones son: empaquetado, envases, embalajes y envoltorios (39,6%), edificación y materiales de construcción (20,4%), aplicaciones en movilidad y transporte como automóviles (9,6%), dispositivos eléctricos y electrónicos tales como teléfonos móviles o televisiones (6,2%), herramientas para agricultura e invernaderos (3,4%), deporte y ocio (4,1%) y otros (16,7%) como aplicaciones de ingeniería mecánica, muebles o atención sanitaria (Plastics Europe, 2020). En la Tabla 1 se resumen las principales características, clasificación y aplicaciones de los polímeros plásticos.

Tabla 1. Clasificación de los plásticos convencionales según sus propiedades térmicas y principales aplicaciones (Britannica, 2016; Plastics Europe, 2020; Professional Plastics, 2021)

Polímero	Abreviatura	Tipo de estructura	Propiedades térmicas	Aplicaciones
Polietileno	PE	C-C	La temperatura superior de trabajo está entre unos 55°C-120°C si es de alta densidad o entre unos 50°C-90°C si es de baja densidad	Bolsas reutilizables, contenedores, envasado de comida, juguetes, botellas de diversos productos como leche o champú
Poliestireno	PS	C-C	La temperatura superior de trabajo suele ser entre 50°C-95°C	Envases, placas de Petri, material de laboratorio, empaquetado de lácteos, aislante en edificios, equipo electrónico, frigoríficos, gafas
Polipropileno	PP	C-C	La temperatura superior de trabajo suele ser entre 90°C-120°C	Empaquetado de comida, envoltorios de dulces, tapones, microondas, tuberías, automóviles
Polivinil cloruro	PVC	C-C	La temperatura superior de trabajo suele ser entre 50°C-75°C.	Marcos de ventana, paredes y suelos, tuberías, herramientas de jardinería, piscinas hinchables
Poliuretano	PU	Heteroatómica	La temperatura superior de trabajo suele ser entre 90°C-150°C	Aislamiento en edificios, espuma, anticorrosivo para pintura, colchones, frigoríficos
Tereftalato de polietileno	PET	Heteroatómica	La temperatura superior de trabajo suele ser entre 115°C-170°C	Botellas de agua, refrescos y zumos, papel de aluminio, fibras textiles
Poliamida	PA	Heteroatómica	La temperatura superior de trabajo suele ser entre 80°C-160°C.	Componentes eléctricos y electrónicos, equipaje, muebles, automóviles, textiles, alfombras, ropa de deporte

2.2. Impactos

Se estima que hasta la actualidad se han producido 8.300 millones de toneladas de plástico, de las cuales, 6.300 millones de toneladas (76%) se han convertido en residuos. De estos residuos, aproximadamente el 9% se ha reciclado, y el 12% ha sido incinerado, mientras que el 79 % restante, se almacena en vertederos o se libera al medio ambiente. Estos datos demuestran la inmensa cantidad de productos plásticos que se fabrican y lo reducida que es la tasa de reciclaje a nivel global. En el caso de Europa, el consumo de plástico produce hasta 29,1 millones de toneladas de desechos. El 60% de los desechos europeos son plásticos de corta vida o de envasado que se han descartado en menos de 1 año. De todos los desechos plásticos europeos de 2019, el 75,1% fue recuperado por reciclado o generación de energía mientras que el 24,9 % acabó en vertederos (Plastics Europe, 2020). Sin embargo, la tasa de reciclado varía mucho dependiendo del tipo de plástico y del país. En Europa se recicla el 70% del PET. En EE. UU, es mucho más bajo el reciclado de PET, siendo solo de un 30%; mientras que otros plásticos como el PP, el PVC y el PE de baja densidad (LDPE), tienen unas tasas de reciclaje incluso menores, 18%; 4,1% y 3,3%, respectivamente (ACC y APR, 2016). Incluso dentro de Europa, las tasas de reciclado son muy variables de unos países a otros. Por un lado, países situados en el sur de Europa alrededor de la cuenca mediterránea, como Malta o Grecia, solo reciclan el 20% de los plásticos y el resto se almacena en vertederos. En el caso opuesto, en países del centro y norte de Europa como Alemania o Suecia, las tasas de reciclado/incineración son de aproximadamente el 95%, no habiendo apenas desechos en vertederos. No obstante, solo el 30% del plástico es realmente reciclado, incluso en el mejor de los casos, por lo que, aunque una buena legislación y campañas de concienciación a nivel mundial son necesarias y útiles, también se deben encontrar nuevas alternativas y herramientas para gestionar los residuos plásticos, así como acuerdos internacionales que establezcan el protocolo a seguir mundialmente (Plastics Europe, 2020).

Por otra parte, alrededor del 8% de la producción mundial de combustibles fósiles se utiliza como materia prima o para proporcionar energía en el proceso de manufacturación de plásticos (Andrady, 2015a).

El uso de los plásticos produce una serie de impactos sobre el ecosistema. La quema de combustibles fósiles para su producción contribuye al cambio climático, mientras que su estabilidad y recalcitrancia en el ecosistema favorece la acumulación de sus desechos y su permanencia a largo plazo, con el posible peligro que supone para los seres vivos por ingesta accidental, dado que en cantidades suficientes su toxicidad puede ser letal.

El proceso de degradación de los plásticos acumulados en el ambiente produce daños, en diferente medida dependiendo de su localización en un vertedero, un entorno terrestre o uno marino. Se ha demostrado que se pueden liberar compuestos químicos peligrosos a partir de los desechos plásticos de los vertederos, que pueden contaminar las aguas subterráneas. En los ambientes marinos también se está produciendo un incremento en la cantidad de desechos plásticos. Se estima que los países costeros desecharon al mar hasta 12,7 millones de toneladas de plástico en 2010, y ese número no ha dejado de incrementarse desde entonces. Las aguas no marinas también son contaminadas en gran cantidad, lo que contribuye también a una mayor

contaminación marina debido a que gran parte de esas aguas acaban llegando de una forma u otra hasta el océano, añadiendo 1,4-2,4 millones de toneladas de plástico como residuo marino. Se encuentran polímeros plásticos en todo tipo de entornos costeros y acuáticos, desde playas hasta zonas profundas del océano (Jambeck et al., 2015) (Figura 5).



Figura 5. Desechos plásticos en un ambiente costero

Como consecuencia de la presencia de residuos plásticos en entornos marinos, muchos animales mueren por ahogamiento o por ingestión de plásticos. Los materiales plásticos también son peligrosos por los efectos tóxicos de las partículas que se producen con la degradación de los polímeros, denominadas microplásticos, que tienen menos de 5 mm de diámetro, y que suponen un peligro incluso mayor para los ecosistemas marinos porque concentran los compuestos orgánicos contaminantes, generalmente hidrofóbicos, que tienen una gran afinidad por los microplásticos. Debido a su reducido tamaño, entran fácilmente en la cadena trófica al ser ingeridos por los consumidores primarios. Los microplásticos se van acumulando a lo largo de la cadena hasta llegar al final, donde se encuentra el ser humano, produciendo distintas enfermedades. Estas partículas se suelen agregar fácilmente con otros materiales orgánicos modificando su biodisponibilidad, y como consecuencia, se reduce la tasa de reproducción y supervivencia de las especies marinas (Andrady, 2015b).

Por todos los efectos e impactos que tienen los plásticos en nuestros ecosistemas, es necesario buscar una solución basada en la biodegradación y en la economía circular, reutilizando los residuos plásticos para nuevas aplicaciones evitando así su acumulación en el ambiente, y degradándolos completamente cuando ya no se les pueda dar un uso adecuado.

3. Mecanismos de ataque microbiano

Los plásticos son recalcitrantes y xenobióticos, son un material ajeno a la naturaleza, sintetizado por el ser humano desde hace relativamente poco tiempo, principalmente desde la segunda mitad del siglo XX. Esto tiene como consecuencia que los microorganismos no han evolucionado en presencia de plásticos y por lo tanto no han tenido tiempo suficiente para desarrollar una gran variedad de enzimas efectivas para la degradación de este tipo de compuestos. Cabe añadir, que la diversidad de plásticos acumulados en el ambiente es enorme, y muchas veces se encuentran mezclados entre sí o con componentes adicionales que alteran sus propiedades y generalmente dificultan la actividad degradativa. Aun así, hay algunos casos en los que los microorganismos son capaces de biodegradar parcial o totalmente los plásticos. El principal tipo de biodegradación por parte de los microorganismos es la producción de enzimas que ayudan a la degradación de plásticos. Hay enzimas degradadoras de plásticos tanto extracelulares como intracelulares. Sin embargo, el grupo más estudiado y efectivo es el de las enzimas extracelulares o exoenzimas, que pueden realizar tanto reacciones oxidativas como hidrolíticas (Danso et al., 2019).

Los microorganismos degradan los polímeros hasta mineralizarlos completamente (convertirlos en CO₂ y H₂O) utilizando distintos mecanismos metabólicos, bioquímicos y enzimáticos. Las enzimas son muy específicas de cada especie y cepa, dado que solo son capaces de degradar unos pocos polímeros concretos. Los microorganismos y sus enzimas son responsables de biodegradar distintos grupos funcionales y plásticos completos como el PET. La degradación de los polímeros plásticos es observable por la alteración de distintas propiedades del plástico como son la reducción de peso o la pérdida de fuerza mecánica y cambios en las propiedades superficiales del plástico. El objetivo final de la biodegradación de plásticos es que estos desechos recalcitrantes se conviertan en compuestos de bajo peso molecular y que sean integrables en los ciclos biogeoquímicos (Amobonye et al., 2020).

3.1. Fases

El principal mecanismo involucrado en la biodegradación de plásticos consiste en la unión de los microorganismos al polímero y su posterior colonización con intervención de enzimas. Consiste a grandes rasgos, en la unión de la enzima a su sustrato, y posteriormente, la hidrólisis (Ahmed et al., 2018). Debido a que este primer proceso de unión o adsorción de la enzima a la superficie del sustrato para formar el complejo enzima-sustrato es más lento que la reacción de hidrólisis, esta sería la parte limitante de las reacciones de despolimerización. El proceso general de biodegradación se puede dividir de una forma más detallada en 4 etapas principales: adherencia y biodeterioro, biofragmentación/hidrólisis, asimilación y, mineralización (Pathak y Navneet, 2017) (Figura 6).

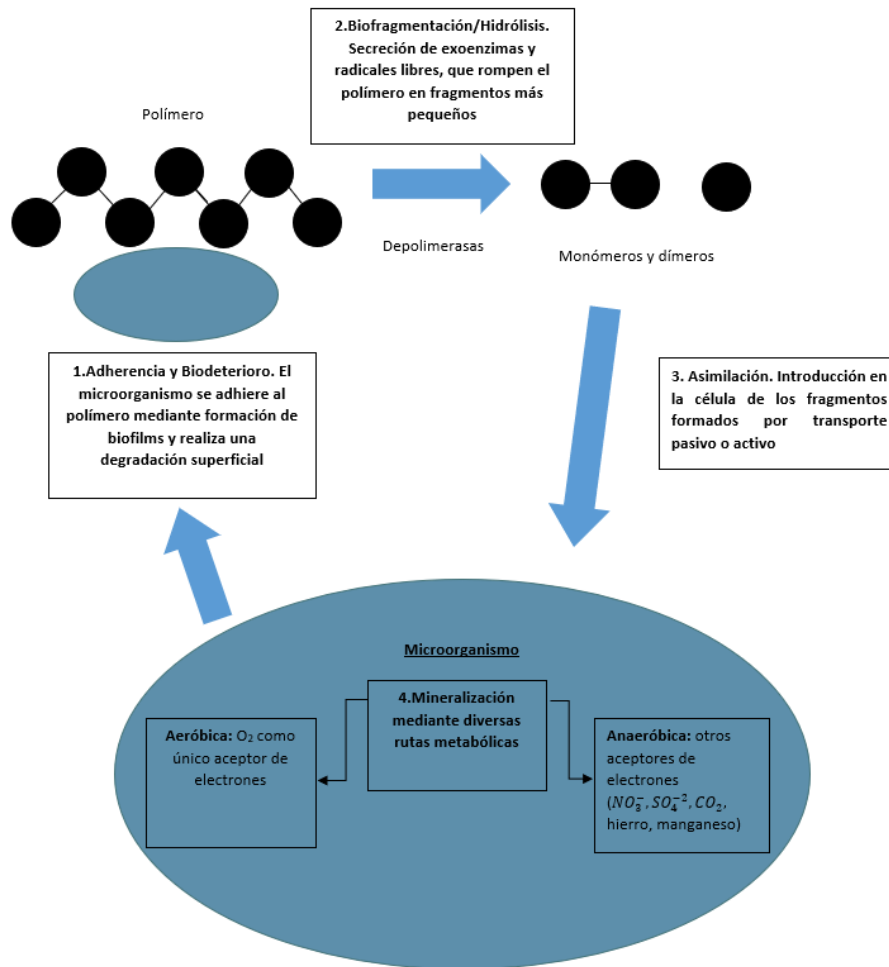


Figura 6. Ataque microbiano aeróbico y anaeróbico de polímeros plásticos (modificado de Ahmed et al., 2018; Amobonye et al., 2020)

- Primera etapa: Adherencia y biodeterioro

El biodeterioro es la degradación de la superficie del plástico provocada por la acción química y física de los microorganismos, y que resulta en cambios de las propiedades del polímero. Estos cambios se ven incrementados si se producen acompañados de una exposición a un factor ambiental como luz o temperatura durante un período de tiempo prolongado.

Este proceso es iniciado por el paso previo de colonización/adherencia del polímero por parte de los microorganismos, con el fin de conseguir reducir la resistencia y durabilidad del plástico, ya que sin este paso de colonización la acción microbiana es prácticamente inexistente. Debido a esta necesidad de colonizar el polímero para ejecutar la biodegradación, es muy importante que el plástico sea bioaccesible, es decir, que la estructura química de su superficie sea colonizable por los microorganismos. Por ello, muchas veces se introducen grupos funcionales hidrofílicos en la superficie de los polímeros plásticos para promover la unión de microorganismos, que de lo contrario no podría realizarse, ya que generalmente la superficie de los plásticos suele ser muy hidrofóbica y poco bioaccesible (Nauendorf et al., 2016).

Además, se ha visto que para aquellos plásticos con una mayor superficie hidrofóbica como el polietileno (PE), se requiere la formación de biofilms que incrementan la interacción entre la bacteria y la superficie polimérica. Tanto es así, que los mayores rendimientos de adherencia y degradación del PE se ha visto con bacterias formadoras de biofilms tales como *Pseudomonas*, que consiguen así protegerse de los factores externos y persistir en distintas condiciones ambientales. Compuestos promotores de la formación de biofilms como el aceite mineral aumentan la tasa de biodegradación, mientras que la adición de surfactantes que disminuyen la formación de biofilms tienen el efecto contrario. Las células fúngicas tienen una mejor adherencia general a las superficies que el resto de los microorganismos gracias a las hifas (Tribedi et al., 2015; Sánchez, 2020).

Tan pronto como los microorganismos se adhieren a la superficie del plástico, proliferan sobre él usándolo como única fuente de C. Este crecimiento inicial se ve aumentado por la presencia de aditivos de los plásticos tales como plastificantes, que son muy bioaccesibles para los microorganismos. Un estudio descubrió la capacidad de una cepa perteneciente a la especie *Pseudomonas aeruginosa* de desarrollar biofilms activos sobre la superficie de polímeros de PE durante 2 meses gracias a su consumo de sustancias de bajo peso molecular (Gupta y Devi, 2020).

Los EPS o exopolisacáridos producidos por algunos microorganismos tienen un papel principal en la adherencia y biodeterioro debido a que promueven un aumento de la capacidad de adhesión de los biofilms. También son buenos surfactantes, facilitando el intercambio en la interfase hidrofílica/hidrofóbica, lo que favorece la tasa de adherencia de los microorganismos (Lucas et al., 2008).

- Segunda etapa: Biofragmentación/Hidrólisis

En el proceso de hidrólisis o despolimerización, los polímeros grandes biodeteriorados se transforman en moléculas de bajo peso molecular como monómeros y dímeros mediante la acción de exoenzimas y radicales libres producidos por el microorganismo. En esta etapa actúa un diverso grupo de enzimas clasificadas principalmente como exoenzimas de los grupos lacasa, peroxidasa, lipasa, esterasa y cutinasa. Además, estas exoenzimas se ven implicadas en distintas reacciones que se producen en la interfase líquido/sólido, actuando sobre la parte superficial de los plásticos. El proceso de biofragmentación afecta de dos formas distintas, tanto reduciendo el peso molecular del polímero, como oxidando las moléculas de bajo peso molecular. Ambas reacciones son necesarias para facilitar el ataque enzimático microbiano, ya que favorecen la formación de compuestos de menor peso molecular (Restrepo-Flórez et al., 2014).

Las enzimas microbianas hidrolizan principalmente los enlaces glucosídicos, éster y peptídicos mediante ataque nucleofílico, ya sea en un extremo del polímero (exohidrólisis) o en la zona interior (endohidrólisis), dando como resultado diferentes productos. La exohidrólisis genera sustancias como el etilenglicol o el tereftalato, que pueden ser asimilados directamente por el microorganismo, mientras que la endohidrólisis da lugar a oligómeros, aún de elevado peso molecular, que tienen que seguir degradándose para ser asimilados. *Rhodococcus rhodochrous* fue una de las pocas especies que consiguió degradar parcialmente los oligómeros del PE tras haber sufrido reacciones de oxidación (Gravouil et al., 2017).

Adicionalmente, se ha demostrado que algunos compuestos inorgánicos como el amoníaco o el sulfuro de hidrógeno, y algunos ácidos orgánicos como citrato, fumarato o glutarato, favorecen la erosión superficial y la biofragmentación de los polímeros mediante el secuestro de cationes (Krause et al., 2020).

- Tercera etapa: Asimilación

Los compuestos de bajo peso molecular que se producen durante la biofragmentación son interiorizados en el citoplasma celular del microorganismo, proceso que se conoce como asimilación. Esta asimilación es similar al caso de los hidrocarburos, y puede ocurrir de forma pasiva o activa (Amobonye et al., 2020).

Un producto de degradación común de los polímeros plásticos es el octadecano, y se ha demostrado que la cepa *Pseudomonas* DG17 es capaz de asimilarlo por transporte pasivo si se encuentra en alta concentración o por transporte activo si escasea. Más aún, hay determinadas bacterias que presentan gran cantidad de monooxigenasas de membrana capaces de iniciar la oxidación de los alquenos (Hua et al., 2013).

Se han descrito diversos transportadores de membrana implicados en la asimilación. Así, varias especies del género *Comamonas* tienen un transportador específico del tereftalato, que es un subproducto de la degradación del PET (Hosaka et al., 2013). Además, se conoce que algunas porinas permiten la introducción del polietilenglicol, que es otro producto de la degradación del plástico. Finalmente, transportadores del tipo ATP-binding cassette presentes en la especie *Rhodococcus rhodochrous* están encargados de transportar al citosol oligómeros producidos por la degradación del PE (Gravouil et al., 2017).

- Cuarta etapa: Mineralización

Una vez en el citosol, se inician las rutas metabólicas degradativas típicas, tanto catabólicas como anabólicas, obteniéndose finalmente una mineralización de los productos hasta metabolitos completamente oxidados, entre los que se incluyen CO₂, N₂, CH₄ y H₂O; o se produce la síntesis de nuevos compuestos útiles para el microorganismo. La biodegradación puede ocurrir tanto bajo condiciones aeróbicas como anaeróbicas. En condiciones aeróbicas, la bacteria utiliza al O₂ como aceptor de electrones para las reacciones de hidrólisis y en condiciones anaeróbicas se utilizan otros aceptores de electrones distintos al oxígeno, como sulfato, nitrato, hierro, dióxido de carbono o manganeso; para las reacciones implicadas en el proceso de hidrólisis (Danso et al., 2019).

Existen ciertas diferencias en cuanto a las rutas que utilizan los microorganismos para la mineralización completa. Así, por ejemplo, el PE es degradado hasta acetato, el cual se integra en el ciclo de Krebs para formar acetyl-CoA o lípidos. En el caso del PS, cuya unidad monomérica es el estireno, este es oxidado hasta fenilacetato, que ingresa en el ciclo de Krebs siendo mineralizado completamente (Ho et al., 2018). El tereftalato, proveniente principalmente del PET, es degradado por una dioxigenasa (ácido tereftálico 1,2-dioxigenasa, TPADO) y una deshidrogenasa (1,2-dihidroxi-3,5-ciclodieno-1,4-dicarboxilato deshidrogenasa, DCDDH) de la bacteria *Ideonella sakaiensis*,

obteniéndose como producto el protocatecuato. Esta molécula es sometida a diversas reacciones enzimáticas hasta metabolizarse completamente. La mineralización completa de los polímeros plásticos ha sido demostrada por distintas técnicas, entre las que se incluyen el rastreo isotópico o la cuantificación del CO₂ liberado (Yoshida et al., 2016).

3.2. Enzimas

La gran mayoría de enzimas descritas hasta ahora y empleadas para atacar los plásticos son enzimas cuyo sustrato original es un polímero vegetal, la lignina. Sin embargo, los plásticos son polímeros no biodegradables y presentan enlaces, además de otras características químicas que impiden la hidrólisis enzimática. Por ello, es necesario buscar nuevas rutas y enzimas más eficientes (Ahmed et al., 2018).

Dependiendo del tipo de enlaces químicos presentes en cada tipo de plástico, los polímeros pueden ser modificados o incluso mineralizados mediante la intervención de diferentes enzimas. Se distinguen tres tipos de enlace en los polímeros con dificultad creciente de hidrólisis. En primer lugar, los polímeros con enlaces tipo éster son fáciles de romper por varios tipos de enzimas. A continuación, los grupos aromáticos, que son más estables y, por lo tanto, más complicados de hidrolizar. Finalmente, los polímeros que solo tienen enlaces tipo C-C, que son muy hidrofóbicos y recalcitrantes, es decir, resistentes al ataque por enzimas (Wei y Zimmermann, 2017a). Para este último tipo de compuestos, que son en general muy difícilmente hidrolizables, entre los que se incluyen PE y PP, se han descubierto muy pocos casos de enzimas específicas que sean capaces de despolimerizarlos y de reducir su peso molecular. Las enzimas descubiertas incluyen la alcano hidroxilasa AlkB, la hidroquinona peroxidasa, las lacasas, y los sistemas mediadores de lacasas (LMS). Entre ellas resulta de especial interés la enzima AlkB, que hidroliza alcanos y es potencialmente activa sobre PE por la analogía estructural que tienen sus monómeros con los alcanos. Sin embargo, su aplicación es limitada, ya que el sitio activo de esta enzima sólo actúa de manera efectiva sobre cadenas cortas (Jeon y Kim, 2016a; Inderthal et al., 2020).

Entre los principales tipos de enzimas implicadas en la biodegradación de los polímeros plásticos destacan las cutinasas, las lipasas, las carboxilesterasas, las proteasas y las ligninasas, cuyas principales características se describen a continuación.

- Cutinasas

Estas enzimas catalizan la hidrólisis del polímero de cutina, un poliéster alifático e hidrofóbico presente en la cutícula de la epidermis vegetal, en la que actúa como protector contra la radiación solar. Pertenecen a la superfamilia de las α/β hidrolasas y tienen actividad hidrolizante frente a algunos plásticos tipo PE. Tienen un dominio catalítico activo formado por un conjunto de tres aminoácidos (Ser-His-Asp) que está expuesto al disolvente, ya que carece de una estructura protectora (Wei y Zimmermann, 2017 a, b).

De acuerdo con su actividad, estructura y origen, se distinguen dos tipos de cutinasas: fúngicas y bacterianas. Las más interesantes son las cutinasas fúngicas, que son activas, principalmente, sobre plásticos tipo PET, a los que modifican superficialmente e incluso hidrolizan. Para que estas enzimas sean más efectivas requieren elevadas temperaturas, por encima de los 70° C. En estas condiciones, las cadenas del polímero plástico, principalmente sus zonas menos ordenadas o amorfas, se vuelven más flexibles y propensas al ataque por la enzima. El calor puede producir la desnaturalización de la enzima, pero esto se soluciona haciéndola más termoestable mediante la adición de iones metálicos divalentes y aniones fosfato o, modificando mediante ingeniería genética los aminoácidos termolábiles (Wei y Zimmermann, 2017b).

La hidrólisis del PET se puede aumentar empleando microplásticos obtenidos mediante pretratamiento con lo que se incrementa el área superficial del sustrato susceptible de ataque enzimático. Otras estrategias para ello implican el empleo de diversos métodos que eviten la inhibición enzimática provocada por la acumulación de productos de bajo peso molecular provenientes de la reacción de hidrólisis. Entre estas se incluyen la incorporación de una segunda enzima que catalice una reacción acoplada a la primera retirando sus productos, la retirada de los productos de degradación con una membrana de ultrafiltración, o el empleo de poliéster hidrolasas resistentes a la inhibición, con el objetivo final de incrementar el rendimiento de la hidrólisis (Wei et al., 2016).

- Lipasas

Al igual que las cutinasas, las lipasas pertenecen al grupo de las α/β hidrolasas y tienen un sitio catalítico similar (Ser-His-Asp). Las lipasas microbianas hidrolizan poliésteres alifáticos o parcialmente aromáticos. También pueden hidrolizar PET, pero con menos efectividad que las cutinasas, debido a la presencia de una estructura hidrofóbica protectora del centro catalítico, que dificulta la unión de sustratos aromáticos muy grandes por impedimento estérico. Además, se han encontrado lipasas capaces de degradar los productos de degradación del PET de bajo peso molecular, y combinadas con una cutinasa producen ácido tereftálico a partir de la hidrólisis del PET (Carniel et al., 2017).

- Carboxilesterasas

Las carboxilesterasas, al igual que las lipasas y cutinasas, también pertenecen a la superfamilia de las α/β hidrolasas, pero en vez de ser poliesterasas, son serín-esterasas, tienen un tamaño más grande, y presentan un sitio hidrofóbico de unión al sustrato mucho más profundo. Tienen una elevada actividad frente a oligómeros tipo PET, por lo que se utilizan para la eliminación de productos de bajo peso molecular generados por la hidrólisis del PET mediante poliéster hidrolasas (cutinasas y lipasas), y que inhiben su actividad. Adicionalmente, se ha descrito una carboxilesterasa TfCa que es capaz de liberar productos hidrofílicos a partir de polímeros PET de elevada cristalinidad (Barth et al., 2016).

- Proteasas

Las proteasas son enzimas degradadoras de proteínas, y la mayoría de ellas se encuentran en animales, pero casi no hay proteasas producidas por microorganismos. No obstante, determinadas proteasas bacterianas, principalmente del género *Pseudomonas*, son capaces de degradar poliuretano (Matsumiya et al., 2010). Entre las proteasas no microbianas, se encuentra la papaína que es una cisteín proteasa procedente de la papaya degradadora de enlaces amida y uretano. La elastasa

pancreática porcina es otra proteasa, capaz de romper enlaces hidrolizables tipo éster, uretano o urea de ciertos dominios de todo tipo de polímeros de PU (Labow et al., 1996).

- Ligninasas o Enzimas modificadoras de lignina

La lignina es un macropolímero vegetal con una estructura compleja principalmente aromática. Es un compuesto hidrofóbico que contiene largas cadenas de enlaces inertes C-C de manera similar a los plásticos más recalcitrantes. Se ha demostrado con compuestos modelo de PS soluble en agua, que hay hongos ligninolíticos capaces de despolimerizar estos compuestos, pero la acción sobre el PS como tal, se limitaba a una oxidación de la parte superficial (Krueger et al., 2017).

Las enzimas modificadoras de lignina más importantes, todas ellas oxidorreductasas, son las lacasas (LAC), los sistemas mediadores de lacasas (LMSs por sus siglas en inglés), la manganeso peroxidasa (MnP) y la lignina peroxidasa (LiP). Estas enzimas son capaces de biodegradar parcialmente el polietileno. De hecho, utilizando distintas enzimas y pretratamientos, se ha conseguido degradar de manera significativa pero limitada varios polímeros de PE (Mukherjee y Kundu, 2014).

Los sistemas mediadores de lacasas (LMSs) destacan especialmente por su actividad. Incluyen la lacasa y un mediador redox que actúa de intermediario en la actividad modificadora de lignina, efectiva en las estructuras aromáticas, de la lacasa. Esta actividad hace que los LMSs sean especialmente útiles para la hidrólisis de PS (Guan et al., 2018). Adicionalmente, estos sistemas son capaces de romper la estructura de enlaces C-C, por lo que podrían ser potencialmente aplicables a la despolimerización del PE. Estas enzimas no requieren la presencia de grupos funcionales específicos ni necesitan formar un complejo activo con el sustrato. Además, tienen una elevada estabilidad y también degradan diversos aditivos xenobióticos de los plásticos, como el bisfenol A (Barrios-Estrada et al., 2018).

El funcionamiento de los LMS es el siguiente: un mediador de bajo peso molecular es oxidado por la enzima lacasa, convirtiéndose en un radical intermediario que se desvincula de la enzima y oxida al sustrato. Esto permite que no sea necesario que la molécula polimérica entre al sitio activo, y que haya una elevada cantidad de mediador debido a su bajo peso molecular y a que se regenera por acción de la lacasa. Los mediadores aumentan el potencial redox general de las lacasas HRPL (lacasas con alto potencial redox), llegando a unos potenciales redox de 1,5V empleando H₂O₂ como cosustrato (Chen et al., 2020). La mayoría de los mediadores de lacasas son compuestos orgánicos que contienen grupos N-hidroxil o grupos nitro que pueden producir radicales de oxígeno. Algunos de los mediadores de lacasas naturales más usados son la acetosiringona, el siringaldehído y el ácido p-cumárico. Entre los mediadores sintéticos, los más utilizados son ABTS (ácido 2,2-azinobis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico), 1-HBT (1-hidroxibenzotiazol) o TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi), entre otros. En general, los mediadores son específicos para sustratos concretos y tienen sus propios mecanismos (Guan et al., 2018).

Debido a su estabilidad, los LMS son buenos candidatos en la biodegradación de plásticos a elevadas temperaturas (80 °C). Algunos mediadores tienen una elevada estabilidad térmica en las reacciones catalíticas. Así, por ejemplo, la acetosiringona se utilizó en un experimento junto a la enzima, en incubación de 2h a 70 °C para decolorar tintes sintéticos (Campos et al., 2016). En cuanto

a la lacasa, la termoestabilidad de una lacasa fúngica ha sido mejorada significativamente para doblar su vida media a 80 °C (Julió-Plana et al., 2019). Una HRPL de un hongo de la podredumbre blanca de la madera mostró una mayor termoestabilidad debido al aumento de la rigidez de los bucles superficiales flexibles (Uzan et al., 2010). También se ha conseguido triplicar la vida media a 70 °C de otro sistema mediador de lacasas de basidiomicetos, incrementando la hidrofobicidad del entorno (Mateljak et al., 2019).

4. Factores que afectan a la biodegradación

En general, la biodegradación es un proceso lento debido a la elevada resistencia que tienen los polímeros plásticos a degradarse. Esto se debe a varios aspectos como su alto peso molecular, la fuerza de los enlaces C-C, la hidrofobicidad, etc. El ataque enzimático ocasiona una erosión superficial que depende estrechamente de las propiedades superficiales de los polímeros. Una elevada hidrofobicidad, una reducida área superficial y una topografía plana de la superficie, son características que inhiben la degradación de los polímeros plásticos por parte de los microorganismos degradadores (Danso et al., 2019). Por tanto, existen múltiples factores que condicionan la biodegradación o degradación microbiana de los plásticos, ya sea facilitándola o dificultándola. Estos factores se clasifican en aquellos ambientales o relativos a la exposición, ya sea abiótica (humedad, temperatura, pH) o biótica (enzimas, hidrofobicidad); y aquellos relativos al polímero (peso molecular, tamaño y forma; aditivos y biosurfactantes) (Figura 7). En los siguientes apartados se describe el modo en el que cada uno de estos factores afecta a la biodegradabilidad de los plásticos.

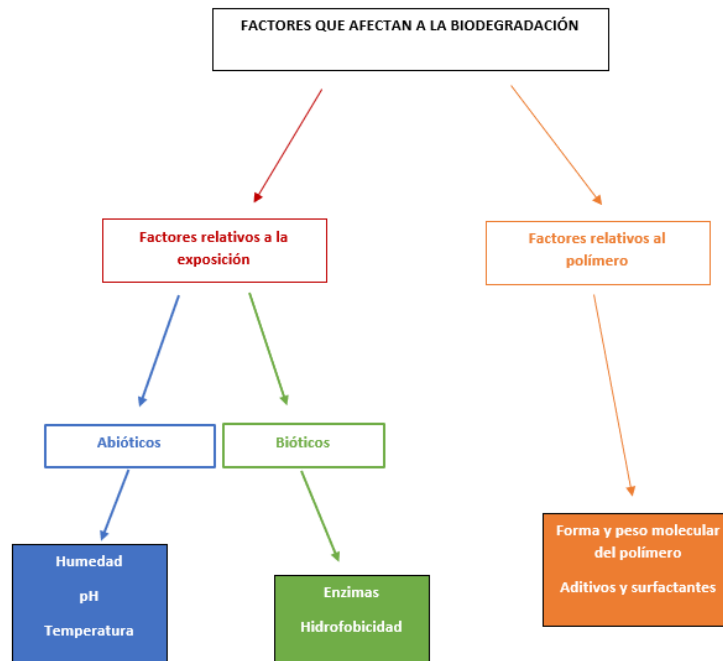


Figura 7. Clasificación de los principales factores que afectan a la biodegradación (modificado de Ahmed et al., 2018).

4.1. Factores relativos a la exposición o medioambientales

Cada entorno es diferente y eso hace que la degradación no sea igual en el océano que en un vertedero, por ejemplo. Hay diversos factores ambientales o relacionados con el entorno que influyen en la tasa de degradación tales como la luz, el calor, la humedad o el pH. Estos factores alteran la homogeneidad del polímero y provocan la formación de nuevos grupos funcionales (Siracusa, 2019).

El agua es necesaria para el crecimiento y supervivencia de los microorganismos, por lo que la humedad es necesaria para aumentar la velocidad de la biodegradación y el número de reacciones. Es decir, una elevada humedad acelera la velocidad de biodegradación, y una baja humedad, la reduce. La presencia de humedad en el ambiente aumenta la miniaturización del polímero plástico mediante un incremento en su solubilidad y tasa de hidrólisis. Esto conlleva, a su vez, que la cadena se escinda aún más, permitiendo una mayor acción microbiana y, por tanto, una mayor biodegradación (Amobonye et al., 2020). En un estudio se demostró que, en igualdad de condiciones, el ambiente marino tenía una mayor tasa de degradación por la humedad (Chamas et al., 2020).

El pH puede modificar el rendimiento de la reacción de hidrólisis cambiando las condiciones de acidez del ambiente, haciendo que la hidrólisis sea óptima en un pH concreto según el tipo de enzima empleada y del sustrato (Henton et al., 2005). El pH se puede ver modificado por los productos de degradación y por el crecimiento microbiano.

La temperatura también es un factor importante, ya que cuanto mayor sea el punto de fusión del polímero, más complicada será la biodegradación debido al decrecimiento de la actividad enzimática con el ascenso de la temperatura. Cuando el polímero se encuentra a la temperatura de transición vítrea, es decir, cuando el material está cerca de su temperatura de fusión, se mejora la movilidad molecular, acelerando así la degradación enzimática. Es por esta razón que la termoestabilidad de las enzimas es un objetivo importante que mejorar en la mutagénesis. En los vertederos, la temperatura puede alcanzar los 100 °C lo que, en condiciones óptimas de humedad y oxígeno, aumenta la tasa de degradación y posibilita una degradación termo-oxidativa. El incremento de la energía cinética de los átomos provocado por el aumento de la temperatura produce un desordenamiento de la estructura polimérica que lleva a una escisión de la cadena. Esto induce que se produzcan diversas reacciones químicas entre los componentes, que conlleva a cambios en las propiedades físicas y ópticas del polímero. De forma específica, la degradación térmica afecta al peso molecular, reduce la ductilidad y fragmenta el polímero (Wei et al., 2019; Amobonye et al., 2020).

Otro factor ambiental a tener en cuenta es la radiación electromagnética, parámetro al cual algunos plásticos son sensibles debido a que son capaces de absorber gran parte de la radiación solar. Estos plásticos tienden a absorber, especialmente, la parte del espectro con alta energía de radiación (radiación UV), que consigue excitar sus electrones otorgándoles una mayor reactividad, capacidad de oxidación y de escisión (Brebu, 2020).

4.2. Forma, estructura y peso molecular del polímero

La forma del polímero es crucial para su biodegradación, ya que los polímeros que presentan un área superficial grande (es decir, una alta relación superficie/volumen) se degradan mucho más fácilmente que aquellos con una baja área superficial (Kijchavengkul y Auras, 2008). Esto se debe a que cuanto mayor sea el área superficial, más zona de contacto tiene la enzima para interactuar con su sustrato.

Los polímeros derivados del petróleo suelen ser estructuras semicristalinas que tienen partes amorfas desorganizadas (más fácilmente atacadas por enzimas) y otras partes que son cristalinas, muy estables y más recalcitrantes (Danso et al., 2019). El grado de cristalinidad de los polímeros tienen por tanto una influencia clave en la biodegradabilidad. Generalmente, se observan tasas de degradación aumentadas de diversas enzimas conforme decrece la cristalinidad y el número de ramificaciones y cadenas laterales, ya que esto les hace estar menos empaquetados y más accesibles (Wei et al., 2019).

Aunque en un principio parezca que no es posible degradar las partes cristalinas, se ha demostrado que sí es posible. Por ejemplo, se vio que en un polímero de PE pretratado térmicamente se degradó su parte cristalina, tras ser degradada la parte amorfa (Restrepo-Flórez et al., 2014). Además, se ha visto que polímeros de PET de baja cristalinidad se degradaban a una velocidad lineal por la acción de una poliéster hidrolasa fúngica, lo que indicaba que las partes cristalinas también eran atacadas (Ronkvist et al., 2009).

Otro aspecto por destacar es la movilidad de la cadena molecular, determinante en la velocidad de la biodegradación tal y como enuncia la hipótesis de la flexibilidad de la cadena. La movilidad de la cadena molecular está determinada por la cantidad de volumen libre que hay en la matriz del polímero y que, a su vez, depende de la relación que hay entre fase amorfa/cristalina, principalmente, así como de otros aspectos tales como la ramificación o la temperatura. La hipótesis de la flexibilidad de la cadena muestra que hay una marcada relación inversa entre las características físicas del plástico y el rendimiento de la biodegradación. Conforme aumenta la temperatura de fusión, el peso molecular o la cristalinidad del sustrato; disminuye la velocidad y la tasa de biodegradación de manera lineal. En oligómeros de PET, al añadir dominios poco móviles al polímero, se inhibe la biodegradación tanto hidrolítica como glucolítica (Wei et al., 2019).

La temperatura de fusión (T_m) afecta en gran medida a la degradación microbiana. La T_m se ve influenciada por el cambio de entalpía de fusión (ΔH) así como por la variación en la entropía de fusión (ΔS) de la siguiente manera: $T_m = \Delta H / \Delta S$ (Tokiwa et al., 2009).

Finalmente, el peso molecular del polímero es otra característica muy importante referente a la biodegradación. La biodegradabilidad disminuye conforme aumenta el peso molecular. De hecho, se vio que un polímero de policaprolactona de alto peso molecular fue degradado de forma mucho más lenta que un polímero similar, pero de bajo peso molecular. Esta característica se debe a que los contaminantes deben ser asimilados y transportados al interior celular, por lo que, cuanto menos pesados sean, es decir, más fragmentados estén en monómeros y oligómeros, más fácil serán de asimilar, tal como se ha demostrado utilizando la lipasa de *Rhizopus delemar* (Tokiwa et al., 2009).

4.3. Aditivos y surfactantes

La presencia de agentes químicos en las estructuras poliméricas o los alrededores (aditivos) pueden activar, inhibir o catalizar la biodegradación, afectando a la presencia de diversos grupos funcionales y a la hidrofiliidad/hidrofobicidad. Los aditivos se usan en polímeros como pro-oxidantes y pro-degradantes. Algunos aditivos producen una considerable disminución de la recalcitrancia del plástico; mientras que otros sirven como inhibidores de la degradación microbiana, como por ejemplo el butinorato, que es un aditivo muy tóxico del PU con efecto antimicrobiano (Cregut et al., 2013).

Además, la presencia de una fuente de carbono más simple (aditivo) ha demostrado afectar positivamente a la acción microbiana sobre los plásticos. Este efecto se ejerce por represión por catabolito, como se ha observado con una cepa de *Pseudomonas*, que aumentó la degradación del PE considerablemente al eliminar la glucosa del medio. La adición de aditivos al PE ha incrementado la oxidación del polímero y la tasa de mineralización (Jakubowicz, 2003; Tribedi et al., 2012).

Se suelen utilizar como aditivos, compuestos como tintes o relleno que afectan a la biodegradabilidad. Otros aditivos incluyen relleno de fibras lignocelulósicas. Se ha observado que, al aumentar la cantidad de relleno lignocelulósico, se reduce la estabilidad térmica del polímero y se aumenta el contenido en ceniza. La estabilidad térmica está principalmente influida por la adhesión interfacial entre el relleno lignocelulósico y el polímero plástico (Yang et al., 2005). Los metales son útiles para los polímeros sensibles a la degradación termooxidativa ya que son pro-oxidantes. Al añadir aditivos biodegradables que sirven como fuente de nutrientes para los microorganismos como son el almidón y el ácido palmítico (Jayaprakash y Palempalli, 2018), se ha conseguido aumentar la biodegradación.

La adición de plastificantes como aditivos ha mostrado acelerar la degradación enzimática del PET por enzimas lipasa y cutinasa (Gamerith et al., 2017). Del mismo modo el uso de agentes oxidativos como el ácido clorhídrico, el peróxido de hidrógeno, el ácido sulfúrico o el ácido nítrico oxidan al polímero adicionando radicales de grupos -OH que consiguen mejorar el proceso de degradación (Moharir y Kumar, 2019).

Por último, la incorporación de biosurfactantes, compuestos anfipáticos que tienen una parte hidrofílica soluble en agua y otros líquidos polares, y una parte hidrofóbica soluble en compuestos apolares, aumenta la biodegradación de los plásticos, ya que tienen una alta biodegradabilidad y además tienen un bajo nivel de toxicidad. Más aun, los biosurfactantes facilitan la biodegradación debido a que contienen grupos funcionales específicos, y permiten la actividad de la enzima en condiciones ambientales extremas de temperatura, pH o salinidad, que en ausencia del biosurfactante serían inhibitorias de la actividad catalítica. Así, el uso de surfactantes como Tween 80 o el dodecilsulfato sódico también han promovido la degradación microbiana por provocar un aumento en la hidrofiliidad de la superficie del plástico (Ghatge et al., 2020)

4.4. Pretratamientos

De forma natural los procesos de erosión y fotodegradación son las fuerzas principales para la descomposición inicial de los plásticos, produciendo cambios en sus propiedades químicas, físicas y mecánicas. Actualmente, los mecanismos usados como pretratamiento para romper los plásticos en sus etapas iniciales generalmente son tratamientos fisicoquímicos como la radiación UV y disrupción mecánica producida por ondas que con el tiempo hacen que los plásticos grandes se rompan en microplásticos (<5 mm) y nanoplásticos (<0,1 μm). Como resultado de estos pretratamientos, las partículas producidas tienen un área superficial mucho mayor, lo que las hace más aptas para una mayor degradación por otros métodos (Danso et al., 2019).

Los polímeros con estructura estable de enlaces C-C, deben ser pretratados mediante oxidación para poder continuar con la despolimerización, en estos casos el pretratamiento es una necesidad. Ciertos factores abióticos como la radiación UV, el oxígeno, la temperatura y los oxidantes químicos juegan un papel crucial en la degradación de los compuestos con enlace C-C (Arkatkar et al., 2010).

Se cree que la hidrofiliidad del polímero favorece la colonización microbiana y la actividad de las exoenzimas secretadas. Cuando las superficies son hidrofílicas disminuyen el ángulo de contacto con el agua, promoviendo así la adherencia y acelerando la degradación. Por tanto, la presencia y formación de grupos funcionales polares en polímeros plásticos debido a factores medioambientales o a un pretratamiento como la radiación UV, disminuyen el ángulo de contacto con el agua y así, disminuyen la hidrofobicidad. Mediante simulaciones dinámicas moleculares se ha visto que el PP (un plástico altamente hidrofóbico) era mucho menos biodegradable que otros compuestos altamente hidrofílicos (Chamas et al., 2020).

Todos los procesos de degradación en polímeros no hidrolizables ya sean catalíticos, térmicos, enzimáticos o fotodegradativos, siguen un mismo esquema de autooxidación por radicales. Se cree que este mecanismo de autodegradación es muy común en todos los hidrocarburos y se ve ayudado por diversas impurezas residuales que se encuentren en el polímero. Consiste en pasos de inicio, propagación y terminación que conllevan a la propagación del peróxido de hidrógeno, extracción del hidrógeno, reordenamiento de los radicales, y finalmente, degradación del polímero mediante la introducción de grupos funcionales y la rotura de la estructura carbonada (Gewert et al., 2015) (Figura 8).

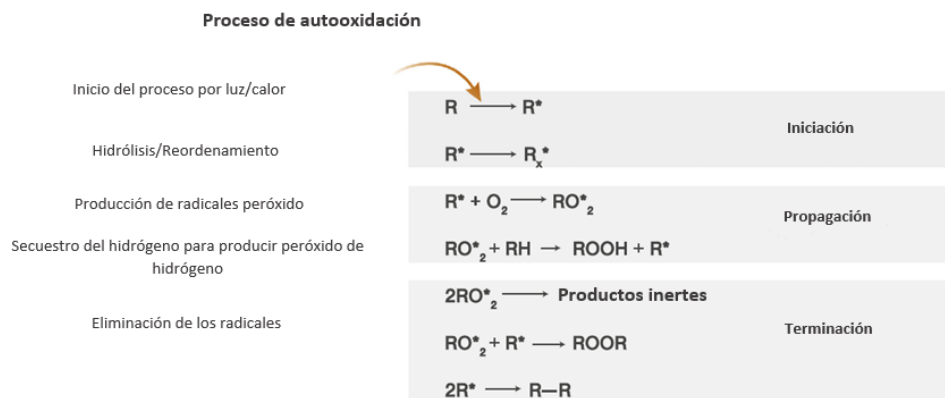


Figura 8. Esquema de autooxidación por radicales en hidrocarburos (Modificado de Inderthal et al., 2020).

La movilidad molecular y la cristalinidad tienen un impacto en el resultado de los procesos de autooxidación favoreciendo o perjudicando reacciones específicas a través de su efecto en la migración de especies activas. La migración tiene lugar por medios físicos, mediante la difusión de fragmentos radicales de bajo peso molecular, o por medios químicos, mediante intercambio o secuestro de hidrógeno inter- o intramolecular. Las energías de activación medias totales para las reacciones con radicales se pueden determinar gracias a las barreras energéticas medidas individualmente de la migración física, la migración química y las reacciones finales (Shyichuk et al., 2001).

Las tasas de migración química son determinadas por las distancias entre los átomos de hidrógeno reactivos en moléculas adyacentes. Esto depende de la proporción de volumen libre en la matriz que permita una configuración geométrica favorable de las macromoléculas. La reactividad química es determinada por la dinámica molecular del polímero y sus propiedades físicas. Las tasas de reacción aumentan considerablemente por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero debido a un incremento del volumen libre o a menores energías de activación. Esto es especialmente importante para las reacciones en las que está involucrada la estructura carbonada del polímero. Aunque en reacciones de hidrógeno con polímeros líquidos requiere que los grupos reactivos estén lo más próximo posible entre sí, cuando en su lugar las reacciones son con polímeros sólidos requieren el máximo espacio posible para favorecer la reacción. Esto hace, por tanto, que las reacciones sean dependientes de la temperatura. Por ejemplo, durante la oxidación térmica del PP a 100 °C, una reducción de la movilidad disminuye la tasa de secuestro de hidrógeno y de migración, disminuyendo así la oxidación del polímero (Lv et al., 2013).

La migración física, al igual que la anterior, depende del espacio disponible entre las macromoléculas para la migración de las especies reactivas por la matriz. Las reacciones con polímeros sólidos son muy sensibles a los estreses mecánicos de tensión y compresión, así como a la temperatura. El estrés provocado por tensión mecánica hace que las reacciones de escisión de la cadena sean más comunes que las de recombinación, provocando así la aceleración del proceso de fotooxidación del PP a 30 °C. Aun así, el mayor factor estructural que controla la cinética de esta reacción es la cristalinidad debido a su efecto en la difusión del oxígeno (Shyichuk et al., 2001).

Se ha demostrado que la migración es un proceso universal que acontece en las fases iniciales de la degradación del polímero. Se ha visto que ocurre tanto a temperaturas por debajo del punto de congelación, como a temperaturas por encima de la ambiental (30-40 °C), que pueden ser degradadoras de las proteínas, e incluso a temperaturas muy altas, de entre 70-90 °C, que son útiles para sistemas enzimáticos termoestables (Gewert et al., 2015).

5. Biodegradación de los principales polímeros plásticos

5.1. Polietileno

El polietileno es un polímero de cadena larga formado por moléculas repetidas de etileno y puede ser de alta o baja densidad (HDPE o LDPE, respectivamente). Es sintetizado químicamente por polimerización de etano. Se pueden producir cadenas laterales, que pueden ser de distinto tipo e influyen en la cristalinidad, la ramificación y el peso molecular; y estas tres características a su vez afectan en su capacidad de biodegradación.

El PE se utiliza principalmente para envasado, de hecho, se producen más de 100 millones de toneladas anualmente (Plastics Europe, 2018). Hay una gran diversidad de bacterias que se cree que pueden ser capaces de degradar el polietileno. En este grupo se incluyen bacterias Gram - como *Pseudomonas*, *Ralstonia* o *Stenotrophomonas*, y bacterias Gram + como *Rhodococcus*, *Staphylococcus*, *Streptomyces* y *Bacillus*. También se han descrito hongos como *Aspergillus*, *Cladosporium* o *Penicillium* y diversos microorganismos pertenecientes al microbioma del sistema digestivo de insectos (Pathak y Navneet, 2017).

En casi todos los experimentos se observó si se producía degradación, midiendo la variación en la pérdida de peso, determinada por la técnica de espectrofotometría infrarroja transformada de Fourier (FTIR). Muy pocos estudios han encontrado un modelo enzimático, bioquímico o genético detallado que explique la degradación del PE, y la pérdida de peso probablemente se deba a la degradación de los aditivos químicos del polímero que suelen constituir la mayor parte del peso. Solamente se ha encontrado un estudio en el que se había descubierto una lacasa de *Penicillium* potencialmente capaz de degradar el PE (Sowmya et al., 2015), pero, aun así, se tiene un escaso conocimiento sobre cómo biodegradar el PE. En ningún caso se conocen ni los genes ni las enzimas implicados y la degradación que se produce es muy limitada.

5.2. Poliestireno

El poliestireno, o también denominado poli(1-feniletano), es un polímero formado por monómeros de estireno de alto peso molecular. Sus principales usos son para la fabricación de envases y placas de Petri, entre otros, por lo que es un material muy común en los laboratorios. En 2016, se produjeron cerca de 14 millones de toneladas de PS (Plastics Insight, 2016).

A día de hoy no se ha encontrado ninguna enzima que sea capaz de degradar completamente el poliestireno. No obstante, se han identificado hongos de la podredumbre marrón de la madera capaces de atacar el poliestireno usando una hidroquinona mediante reacciones de oxidación. En este estudio, dos cepas del género *Gloeophyllum*, *G. trabeum* DSM 1398 y *G. striatum* DSM 9592, produjeron una despolimerización que conseguía una reducción del peso molecular de hasta el 50% después de 20 días de incubación (Krueger et al., 2015). En otro estudio se han encontrado hongos de la podredumbre blanca como *Phanerochaete chrysosporium* o *Trametes versicolor*, y marrón, que eran

capaces de despolimerizar el poliestireno al añadir lignina (Milstein et al., 1992). Aunque en ambos estudios se ha conseguido una despolimerización del PS y una reducción del peso del polímero, esta disminución puede deberse a la degradación de los aditivos químicos. Además, aún se desconocen las enzimas implicadas en el proceso (Danso et al., 2019). Otros estudios han demostrado el crecimiento de bacterias aisladas y biofilms sobre PS y despolimerización del polímero mediante el análisis de reducción del peso, aunque tampoco se han encontrado las enzimas implicadas (Chauhan et al., 2018; Ho et al., 2018).

Ningún microorganismo conocido es capaz de metabolizar completamente el polímero de poliestireno, solamente se conocen bacterias capaces de crecer a partir de su monómero, el estireno, como fuente de C. Este metabolismo es llevado a cabo por bacterias de muchos géneros como *Pseudomonas*, *Corynebacterium*, *Xanthobacter* o *Rhodococcus* entre otros (Danso et al., 2019). En condiciones de aerobiosis, el estireno se puede oxidar por 2 rutas:

1. Ataque de la cadena lateral de vinilo, escindiéndola
2. Ataque de los anillos aromáticos con la consiguiente formación de 3-vinilcatecol, ácido fenilacético y 2-feniletanol.

Se rompen los anillos aromáticos, los intermediarios se redirigen al ciclo de Krebs y finalmente la cadena de vinilo es degradada por la acción consecutiva de tres enzimas principales: una estireno monooxigenasa, una estireno óxido isomerasa y una fenilacetaldehído deshidrogenasa (Tischler et al., 2009). En primer lugar, la estireno monooxigenasa ataca al radical vinilo liberando epoxiestireno, este se isomeriza en fenilacetaldehído por la enzima estireno óxido isomerasa y finalmente, el isómero es oxidado a ácido fenilacético por fenilacetaldehído deshidrogenasa. Por ejemplo, en *Pseudomonas putida*, que es una de las especies capaces de realizar este metabolismo, el ácido fenilacético es activado a fenilacetil-CoA, se somete a β -oxidación y después pasa al ciclo de Krebs. Todo este proceso de oxidación del radical vinilo está codificado por genes encuadrados en el clúster styABC(D) (Velasco et al., 1998).

Los genes styA y styB del clúster styABC(D) codifican para el complejo estireno monooxigenasa, que es una flavoproteína de dos componentes que cataliza la epoxidación dependiente de una coenzima NADH/FAD y que transforma el estireno en óxido de estireno. StyA es la enzima monooxigenasa como tal y StyB hace la función de reductasa de FAD, transfiriendo los electrones de NADH/FAD a StyA para que haga su trabajo (Morrison et al., 2013). Por otro lado, StyC y StyD codifican para la estireno isomerasa y la fenilacetaldehído deshidrogenasa respectivamente (Crabo et al., 2017). La expresión del clúster styABC(D) puede estar regulada por un sistema de dos componentes o por reguladores del tipo Lys-R (O'Leary et al., 2014).

5.3. Polipropileno

El polipropileno es un polímero plástico constituido por unidades repetidas de propan-1,2-diilo. La variante isotáctica del PP es la más comercializada, y se caracteriza por tener todos sus grupos

metilo situados en el mismo lado de la cadena. Se obtiene en condiciones de baja temperatura y presión, en presencia de catalizadores de Ziegler-Natta (Britannica, 2016).

Hasta el momento existe escaso conocimiento acerca de la biodegradación del PP. Los primeros estudios fueron desarrollados en 1993 con la variante isotáctica del PP. Tras su incubación durante 175 días con un consorcio bacteriano obtenido a partir de suelo con desechos plásticos, se obtuvo un 40% de compuestos de metileno clorados y el 60% restante era una mezcla de hidrocarburos (Cacciari et al., 1993). Con posterioridad se han publicado otros estudios, y en todos los casos se ha empleado PP pretratado o con aditivos. Así, por ejemplo, se observó biodegradación de films de PP de 0,5 mm de grosor pretratados térmicamente tras un año de incubación en condiciones aeróbicas. En dichas condiciones se consiguió un 10,7% de reducción de peso del PP, mientras que el control no tratado sólo disminuyó un 0,4% (Arkatkar et al., 2009). En un estudio posterior, se comparó la biodegradación del PP no tratado, con uno tratado químicamente y otro físicamente. Se utilizaron 4 especies bacterianas provenientes de vertederos de plástico, incluyendo *Pseudomonas azotoformans* MTCC 7616, *Pseudomonas stutzeri*, *Bacillus subtilis* y *Bacillus flexus*. En todos los casos se produjo formación de biofilm, pero solamente se observó biodegradación significativa (2,5% de pérdida de peso) en el PP tratado físicamente con radiación UV inoculado con *Bacillus flexus* (Arkatkar et al., 2010). También se consiguió biodegradar PP pretratado con radiación UV (10-20% de pérdida de peso) con 2 especies fúngicas: *Phanerochaete chrysosporium* NCIM 1170 y *Engyodontium album* MTP091 (Jeyakumar et al., 2013). Adicionalmente, la incorporación de diversos aditivos como Mn, Fe y Co+Mn conjuntamente con la inoculación con *Rhodococcus rhodochorus* ATCC 29672 permitió una biodegradación significativa del PP tras 6 meses de incubación (Fontanella et al., 2013). Por otra parte, se aisló la bacteria *Stenotrophomonas panacihumi* PA 3-2 que mostró potencial para biodegradar el PP durante 90 días de compostaje a 37 °C (Jeon y Kim, 2016b). Finalmente, uno de los avances más prometedores que se consiguió fue diseñando consorcios artificiales formados principalmente por especies bacterianas aerobias termofílicas de los géneros *Brevibacillus* y *Aneurinibacillus*, obtenidas de vertederos y sistema de alcantarillado, con las que se consiguió biodegradar PP tras 140 días de incubación, disminuyendo el peso de dicho polímero en más de un 55%. (Skariyachan et al., 2018).

5.4. Polivinil Cloruro

El PVC es el tercer polímero plástico en cuanto a nivel de producción actual. Sin embargo, es uno de los plásticos, junto con el PP, acerca de los cuales menos conocimiento existe relacionado con su biodegradación. Está compuesto por monómeros repetidos de cloroetilo. Solo hay unos pocos estudios en los que se menciona la biodegradación del PVC, generalmente midiendo la pérdida de peso y usando consorcios microbianos. Desafortunadamente, lo más probable es que en la mayoría de estos casos, la pérdida de peso se deba a la degradación de aditivos químicos más que del propio polímero. Por tanto, no se ha identificado ningún tipo de enzima, gen o ruta degradativa a la que se le atribuya la degradación del PVC. (Danso et al., 2019).

En un estudio se obtuvieron varias cepas fúngicas que fueron capaces de crecer sobre film de PVC plastificado no pretratado de 0,5 mm de grosor, y degradaron el plastificante DOA (dioctil adipato) con esterases extracelulares, causando una pérdida de peso de hasta el 7% (Webb et al., 2000). Por su parte Ali et al. (2014) aislaron 4 cepas fúngicas a partir de films de PVC, incluyendo *Phanerochaete chrysosporium*, *Lentinus tigrinus*, *Aspergillus niger* y *Aspergillus sydowii*. En general, las 4 cepas fueron capaces de crecer en un medio mínimo de solución salina y degradar PVC tras 7 semanas; siendo *P. chrysosporium* la especie más efectiva. También se ha conseguido biodegradar PVC plastificado debido a la presencia de 2 bacterias aisladas a partir suelos contaminados con hidrocarburos, siendo estas *Pseudomonas aeruginosa* y *Achromobacter* sp. (Das et al., 2012). Finalmente, en el año 2019, se encontraron 2 cepas (*Pseudomonas citronellolis* y *Bacillus flexus*) (Giacomucci et al., 2019), capaces de atacar films de PVC reduciendo su peso en un 10% tras 90 días. Ambas cepas eran capaces de escindir la cadena que ya estaba previamente fragmentada, y producir fragmentos aún más pequeños. En cualquier caso, la degradación que se produce es muy limitada.

5.5. Poliuretano

El poliuretano es un polímero plástico heteroatómico que puede ser sintetizado usando polioles de poliéster o poliéter. Es un compuesto constituido por cadenas carbonadas alifáticas conectadas entre sí por grupos carbamato (NH₂COOH). Además, puede incorporar anillos aromáticos (Danso et al., 2019). Se usa sobre todo como material de aislamiento o anticorrosivo en edificios. Se producen alrededor de 4 millones de toneladas anualmente en Europa. De esta manera se sitúa como el quinto plástico más producido anualmente (Plastics Europe, 2018).

Los polímeros de PUR sintetizados a partir de polioles de poliéter no se han conseguido biodegradar de ninguna manera hasta la fecha, solamente los sintetizados a partir de polioles de poliéster. Entre las bacterias capaces de degradar poliuretano se encuentran algunas Gram - pertenecientes al grupo *Betaproteobacteria*, principalmente del género *Pseudomonas*. De hecho, la primera enzima identificada capaz de degradar poliuretano se denomina lipasa PueB y proviene de la especie *Pseudomonas chlororaphis*. (Howard et al., 2001). Las lipasas PueA y PueB son enzimas capaces de degradar al PUR junto con hidrolasas, y que pertenecen a un clúster formado por 7 ORF (Howard et al., 2007). La cepa *Pseudomonas protegens* Pf-5 usa un mecanismo de degradación del PUR regulado por control con catabolito carbonado. Tiene dos genes (pueE y pueB) que son esenciales para su crecimiento utilizando el PUR como sustrato (Hung et al., 2016). De manera similar, se encontró que *Pseudomonas putida* era capaz de degradar PUR a tasas relativamente elevadas (Peng et al., 2014). Otra especie capaz de degradar el PUR ha sido *Comamonas acidovorans* TB-35. Se trata de una cepa que produce una enzima monomérica tipo esterasa denominada PudA de 62 kDa encargada de atacar el poliuretano. Pud A tiene 2 dominios diferenciados: un dominio hidrofóbico de unión al PUR y un dominio catalítico. Con PudA se consigue degradar PUR en dietilenglicol y adipato a 45°C de temperatura y pH 6,5 (Shigeno-Akutsu et al., 1999).

Por otra parte, diferentes enzimas de *Pseudomonas spp* y *Bacillus spp* mostraron una actividad esterasa significativa capaz de degradar parcial o totalmente placas con PUR, especialmente la lipasa de *Pseudomonas* (Biffinger et al., 2015). También hay clara evidencia de otras especies como *B. subtilis* y *Alicyclophilus* capaces de degradar el poliuretano (Shah et al., 2013).

Además, en un estudio, se utilizaron las poliéster hidrolasas LC-cutinasa, TfCut2, Tcur1278, y Tcur0930. Estas enzimas probaron una importante pérdida de peso del PUR tras incubación durante 200h a 70 °C (Schmidt et al., 2017). Estas cutinasas, aunque principalmente se consideraban implicadas en la degradación del PET, también tienen actividad frente al PUR debido a que en general, todas las enzimas lipolíticas suelen ser poco específicas (Martinez-Martinez et al., 2018).

Aparte de las bacterias degradadoras de PUR, también se han hecho hallazgos acerca de hongos capaces de realizar esta función. En un estudio se identificó un hidrolasa metálica de 21 kDa de la especie *Pestalotiopsis microspora* degradadora del PUR (Russell et al., 2011). Otros estudios también identificaron otras especies fúngicas degradadoras de PUR como *Fusarium solani*, *Candida ethanolica* y *Candida rugosa*, aunque solamente se ha identificado la enzima implicada en *C. rugosa* (Zafar et al., 2013). Entre los muchos hongos encontrados capaces de degradar el PUR, destacan diversas especies de los géneros *Cladosporium*, *Aspergillus* y *Penicillium*; especialmente la especie *Aspergillus flavus*, en la que se cree hay diversas esterasas potencialmente responsables del metabolismo del PUR, aunque aún no se ha dilucidado ninguna enzima concreta (Mathur y Prasad, 2012). *Aspergillus tubingensis* también es capaz de colonizar y actuar sobre la superficie del PUR, pero que al igual que el caso anterior, se desconocen los mecanismos (Khan et al., 2017).

5.6. Tereftalato de polietileno

El tereftalato de polietileno se utiliza para producir botellas de plástico, papel de aluminio, o fibras textiles entre otros. El PET es un polímero polar y lineal formado por la unión de unidades repetidas de tereftalato aromático y etilenglicol. El monómero se denomina bis(2-hidroxietil) tereftalato o BHET. Las principales enzimas implicadas en la degradación del PET son las PETasas, que resultan ser las enzimas más estudiadas de todas las utilizadas para hidrolizar polímeros sintéticos (Danso et al., 2019).

El PET se caracteriza por tener muy buenas propiedades mecánicas y térmicas, por ser de naturaleza transparente y por su resistencia. Hasta la fecha se han caracterizado diversas enzimas denominadas enzimas hidrolíticas de PET o PHE capaces de romper los enlaces éster de las zonas amorfas. La mayoría de las enzimas PHE son cutinasas que tienen un amplio rango de sustratos (Taniguchi et al., 2019). Aunque las esterasas suelen hidrolizar los enlaces tipo éster de polímeros alifáticos de cadena corta, unas pocas son capaces de hidrolizar el PET, tal es el caso de la enzima p-nitrobencilesterasa de *Bacillus subtilis* (Ribitsch et al., 2011). Las enzimas PHE suelen poseer diversos enlaces disulfuro debido a residuos de cisteína que les hacen tener una buena estabilidad térmica y la capacidad de unirse de manera específica al PET (Danso et al., 2019).

Actualmente, son pocas las especies conocidas que puedan degradar parcialmente el PET y generalmente están agrupadas en el phylum de bacterias Gram + conocido como *Actinobacteria*, siendo en su mayoría pertenecientes a los géneros *Thermobifida* y *Thermomonospora* (Acero et al., 2011).

Un caso llamativo es el de la especie *Ideonella sakaiensis* perteneciente al phylum *Betaproteobacteria* que utiliza el PET como fuente mayoritaria de carbono y energía. Esta especie produce dos enzimas relacionadas con la degradación del PET: la primera de ellas es una hidrolasa del PET y la segunda es una enzima única similar a las enzimas tanasas, capaz de degradar el mono(2-hidroxietil)tereftalato y que se denomina MHETasa. La hidrolasa o PETasa descompone el PET en el intermediario MHET, que es introducido en la célula, y la MHETasa lo rompe en monómeros que son utilizados para el metabolismo de la bacteria, etilenglicol y tereftalato (Yoshida et al., 2016) (Figura 9). La estructura de la PETasa se parece a la de una cutinasa, y cuando se le aplica una doble mutación (238F/W159H), se estrecha el sitio activo de la enzima y se convierte en una variante con actividad mejorada. La mayoría de las hidrolasas de PET funcionales contienen un enlace disulfuro C-terminal que es lo que les da su estabilidad térmica y cinética, pero *Ideonella sakaiensis* cuenta con dos de estos enlaces (Austin et al., 2018; Danso et al., 2019). En total, 4 radicales de la enzima se unen a la superficie hidrofóbica del polímero a ambos lados del enlace éster. La enzima MHET posee un dominio que le confiere casi completa exclusividad al MHET como sustrato, con una $K_{cat}=11,1 \pm 1,4 \text{ s}^{-1}$ (Palm et al., 2019).

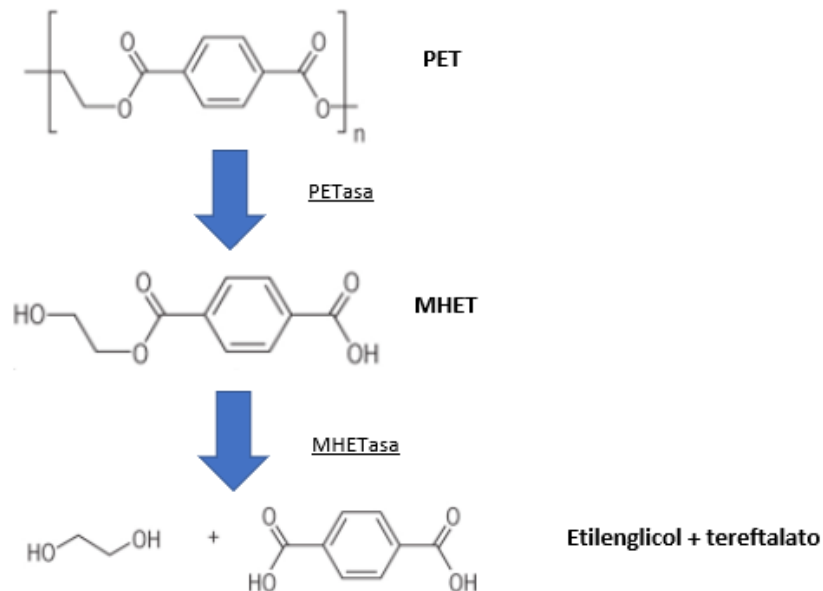


Figura 9. Biodegradación del PET por la bacteria *Ideonella sakaiensis* (modificado de Bornscheuer, 2016)

Aparte de esta especie, también existen otras enzimas y organismos potencialmente capaces de degradar el PET. Actualmente, se conocen cuatro enzimas de *Thermobifida*, una de *Saccharomonospora*, y una de *Thermomonospora*; siendo todos estos géneros pertenecientes al phylum *Actinobacteria*. Estas enzimas suelen ser dependientes de calcio, lo que les aporta

termoestabilidad, aunque sufren inhibición por producto (Barth et al., 2015). Para intentar superar esta limitación se ha intentado hacer combinaciones de poliéster hidrolasas con otras enzimas para mejorar la unión con el sustrato y las propiedades catalíticas. Sin contar las PETasas de actinobacterias, algunas enzimas que han demostrado actividad frente al PET son las cutinasas fúngicas de phyla como *Fusarium* o *Humicola*. La cutinasa de *Humicola* es usada con la lipasa Calb de *Candida* para intentar solventar la inhibición por producto de la cutinasa de *Humicola* (Carniel et al., 2017).

Los genes de más de 800 hidrolasas de PET potenciales fueron identificados distribuidos de manera homogénea en el genoma de bacterias y arqueas, incluso se revisó la funcionalidad de algunas de ellas (PET2, PET4, PET6 y PET12) (Danso et al., 2018). Mediante métodos in silico, se encontraron dos enzimas activas frente al PET: una cutinasa de *Pseudomonas pseudoalcaligenes* (PpCutA) y una lipasa de *Pseudomonas pelagia* (PpelaLip). Usando ambas enzimas en distintos experimentos se demostró su actividad hidrolítica en diferentes compuestos como el tereftalato de polioxi-etileno. En su estudio, los autores usaron distintos tipos de poliésteres con un peso molecular entre 1.770 y 10.000 g/mol, con una estructura semicristalina por debajo del 1% de cristalinidad. Durante la experimentación se encontró una especie nueva, denominada como *Pseudomonas pertucinogena* (Haernvall et al., 2017; Bollinger et al., 2018).

En otro estudio se analizó y caracterizó el metagenoma de las estereras MGS0156 y GEN0105 entre otras, que eran capaces de hidrolizar ácido poliláctico, policaprolactona y bis (benzoiloxietil)tereftalato. La enzima MGS0156 tiene una estructura tridimensional con un sitio activo altamente hidrofóbico y presenta un 70% de similaridad con una enzima de la especie *Desulfovibrio fructosivorans* (Hajighasemi et al., 2018).

5.7. Poliamida (PA)

La poliamida es un polímero formado por unidades repetidas de moléculas tanto alifáticas como aromáticas unidas por enlace amida. Dependiendo del tipo de monómero podemos tener muchos tipos de poliamidas como por ejemplo nylon o kevlar. Las poliamidas sintéticas se usan principalmente para textiles, automóviles, alfombras y ropa de deporte. Dado que existen poliamidas naturales como por ejemplo la seda, es de esperar que durante la evolución hayan surgido en la naturaleza enzimas potencialmente capaces de degradar las poliamidas sintéticas. Sin embargo, este no parece ser el caso, ya que hasta la fecha aún no se ha encontrado ningún microorganismo que pueda degradar completamente la PA sintética sin pretratamiento. (Danso et al., 2019).

Hay diversos estudios en los que se muestra la biodegradación que realizan algunos microorganismos sobre oligómeros de cadena corta de poliamida. Entre los principales oligómeros de nylon que se suelen acumular en vertederos se encuentran el 8-caprolactamo o el 6-aminohexanoato, que pueden ser una potencial fuente de C y N para ciertos microorganismos entre los que se incluye *Arthrobacter* spp. K172 (Takehara et al., 2017). Esta especie codifica para diferentes hidrolasas y aminotransferasas implicadas en la degradación inicial de los oligómeros y su metabolismo. En el caso

concreto de la cepa KI72, los respectivos genes se encuentran en un plásmido accesorio separado del cromosoma, denominado pOAD2 (Kakudo et al., 1993).

Para la hidrólisis inicial de los oligómeros de 6-aminohexanoato se requieren 3 enzimas: una hidrolasa dimérica cíclica (NylA), una hidrolasa dimérica (NylB), y una endohidrolasa oligomérica similar a una esterasa con pliegues de β -lactamasa (NylC) (Negoro et al., 2007). Una vez los oligómeros han sido hidrolizados por la acción combinada de estas hidrolasas, los monómeros resultantes son metabolizados por aminotransferasas. En el genoma de *Arthrobacter* KI72 se han encontrado 2 genes correspondientes a aminotransferasas. El primero de ellos se corresponde con una enzima denominada 6-aminohexanoato aminotransferasa (NylD1), que cataliza la transformación del 6-aminohexanoato en adipato semialdehído, usando como aceptores del grupo amino el β -ketoglutarato, piruvato y glioxilato que se transforman en glutamato, alanina y glicina respectivamente. El segundo gen se corresponde con una enzima denominada adipato semialdehído deshidrogenasa (NylE1), que cataliza la conversión del adipato semialdehído en adipato (Takehara et al., 2018).

Más recientemente, se han encontrado bacterias marinas capaces de actuar sobre el nylon produciendo una pérdida de peso a lo largo de 3 meses, entre las que se incluyen: *Bacillus cereus*, *Bacillus sphaericus*, *Vibrio furnissii* y *Brevundimonas vesicularis*. Las enzimas encargadas de esta degradación aún no han sido identificadas, y cabe la posibilidad de que lo que se degraden sean los aditivos químicos y no el propio polímero (Sudhakar et al., 2007). En otro estudio, se detectaron 12 especies bacterianas capaces de degradar un polímero natural producido por distintas bacterias generalmente Gram + como parte de la cápsula, que recibe el nombre de ácido poli- β -glutámico que es similar a la poliamida sintética, pero a diferencia de esta, es soluble en agua haciéndola así más fácilmente biodegradable (Oppermann et al., 1998). Solamente se ha encontrado una enzima capaz de actuar en fibras de nylon de alto peso molecular sobre todo membranas de nylon-66. Esta enzima es una peroxidasa dependiente de manganeso, lactato y otros ácidos orgánicos; y proviene de un hongo de la podredumbre blanca. Se sabe que la enzima tiene un peso molecular de 43 kDa, pero no el gen del que proviene (Deguchi et al., 1998). Un estudio demostró que *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 era capaz de degradar de manera eficiente dímeros lineales de 6-aminohexanoato gracias a 2 hidrolasas específicas. También se conoce que varias especies de este género son al menos capaces de utilizar el 6-aminohexanoato como fuente de C y N (Priyambada et al., 1995).

6. Resumen comparativo

Tal y como se ha descrito en los apartados precedentes diversos microorganismos son capaces de degradar algunos materiales plásticos en mayor o menor medida. En la Tabla 2 se resumen los principales microorganismos y las enzimas implicadas en cada caso según el tipo de plástico. En general, los polímeros más difícilmente degradables son el PP, el PVC, y el PE, aunque se han descrito varias enzimas.

Tabla 2. Microorganismos y enzimas implicadas en la degradación de los principales polímeros plásticos.

Plástico	Microorganismos potencialmente degradadores	Enzimas implicadas y coenzimas	Grado de degradación
PE	Bacterias Gram – (<i>Pseudomonas</i> , <i>Ralstonia</i> , <i>Stenotrophomonas</i>) Bacterias Gram+ (<i>Rhodococcus</i> , <i>Staphylococcus</i> , <i>Streptomyces</i> y <i>Bacillus</i>) Hongos (<i>Aspergillus</i> , <i>Cladosporium</i> ¹ , <i>Penicillium</i> ²)	Lacasas ²	Degradación limitada (principalmente aditivos químicos). No se conocen enzimas específicas
PS	Hongos de la podredumbre marrón (<i>Gloeophyllum trabeum</i> DSM 1398 y <i>Gloeophyllum striatum</i> DSM 9592) ³ Hongos de la podredumbre blanca (<i>Phanerochaete chrysosporium</i> y <i>Trametes versicolor</i>) ⁴ Bacterias (<i>Pseudomonas</i> , <i>Corynebacterium</i> , <i>Xanthobacter</i> o <i>Rhodococcus</i> ⁵ ; <i>Pseudomonas putida</i>) ⁶	Degradación del polímero (hidroquinonas y lignina como cosustrato, pero enzimas desconocidas) ^{3,4} Degradación del monómero (estireno monooxigenasa, estireno óxido isomerasa, fenilacetaldéhidó deshidrogenasa)	Degradación limitada (principalmente aditivos químicos) No se conocen enzimas específicas. Metabolismo y crecimiento a partir del monómero
PP	Bacterias (<i>Pseudomonas azotoformans</i> MTCC 7616, <i>Pseudomonas stutzeri</i> , <i>Bacillus subtilis</i> y sobre todo <i>Bacillus flexus</i> ⁷ ; <i>Rhodococcus rhodochorus</i> ATCC 29672 ⁸ ; <i>Stenotrophomonas panacihumi</i> PA 3-2 ⁹) Hongos (<i>Phanerochaete chrysosporium</i> NCIM 1170 y <i>Engyodontium album</i> MTP091) ¹⁰ Consortios artificiales de bacterias aerobias termofílicas (<i>Brevibacillus</i> y <i>Aneurinibacillus</i>) ¹¹	Enzimas desconocidas, uso en algunos casos de Mn, Fe y Co+Mn ⁸	Formación de biofilms y degradación parcial con pretratamiento físico por UV
PVC	Hongos (Principalmente <i>Phanerochaete chrysosporium</i> , y también; <i>Lentinus tigrinus</i> , <i>Aspergillus niger</i> y <i>Aspergillus sydowii</i>) ¹² Bacterias (<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Achromobacter</i> ¹³ ; <i>Pseudomonas citronellolis</i> , <i>Bacillus flexus</i> ¹⁴)	Esterasas con plastificante DOA ¹⁵	Formación de biofilms y degradación limitada (principalmente aditivos químicos). No hay enzimas identificadas
PUR	Bacterias (<i>Pseudomonas chlororaphis</i> ¹⁶ ; <i>Pseudomonas protegens</i> Pf-5 ¹⁷ ; <i>Pseudomonas putida</i> ¹⁸ , <i>Comamonas acidovorans</i> TB-35 ¹⁹ , <i>Bacillus subtilis</i> y <i>Alicyciphilus</i> ²⁰ , <i>Thermobifida</i> ²¹) Hongos (<i>Pestalotiopsis microspora</i> ²² , <i>Fusarium solani</i> , <i>Candida ethanolica</i> , <i>Candida rugosa</i> ²³ ; <i>Cladosporium</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Penicillium</i> ²⁴ , <i>Aspergillus tubingensis</i> ²⁵)	Cutinasas Poliéster hidrolasas: LC-cutinasa, TfCut2, Tcur1278, y Tcur0930 ²⁶ ; lipasas PueA, PueE y PueB ^{17,27} ; esterasa PudA ¹⁹	Los poliuretanos de poliéter: degradación nula. Los poliuretanos de poliéster: degradación parcial y total
PET	Bacterias (<i>Bacillus subtilis</i> ²⁸ , <i>Thermobifida</i> , <i>Saccharomonospora</i> , <i>Thermomonospora</i> ^{29,30} , <i>Pseudomonas pseudoalcaligenes</i> , <i>Pseudomonas pelagia</i> , <i>Pseudomonas pertucinogena</i> ^{31,32} , <i>Ideonella sakaiensis</i> ^{33,34}) Hongos (<i>Fusarium</i> , <i>Humicola</i> , <i>Candida</i>) ³⁵	Suelen ser dependientes de calcio. Enzimas hidrolíticas de PET o PETasas (cutinasas como PpCutA, lipasas como PpelaLip ^{31,32}), esterases como p-nitrobenzilesterasa ²⁸ , MGS0156, GEN0105 ³⁶ , MHETasa ³³ , cutinasas fúngicas, lipasas fúngicas como Calb ³⁵	Degradación significativa parcial y total
PA	Bacterias terrestres (<i>Arthrobacter</i> spp. K172 ³⁷ , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> PAO1) ³⁸ y marinas (<i>Bacillus cereus</i> , <i>Bacillus sphaericus</i> , <i>Vibrio furnissii</i> y <i>Brevundimonas vesicularis</i>) ³⁹ Hongos de la podredumbre blanca ⁴⁰	Hidrolasas (NylA, NylB y NylC) ⁴¹ y aminotransferasas (NylD1 y NylE1) ⁴² , peroxidasas dependientes de manganeso, lactato y ácidos orgánicos ⁴⁰	Degradación significativa parcial y total

¹Pathak y Navneet, 2017;²Sowmya et al., 2015;³Krueger et al., 2015;⁴Milstein et al., 1992;⁵Danso et al., 2019;⁶Velasco, 1998;⁷Arkatkar et al., 2010;⁸Fontanella et al., 2013;⁹Jeon y Kim, 2016b;¹⁰Jeyakumar et al., 2013;¹¹Skariyachan et al., 2018;¹²Ali et al., 2014;¹³Das et al., 2012;¹⁴Giacomucci et al., 2019;¹⁵Webb et al., 2000;¹⁶Howard et al., 2001;¹⁷Hung et al., 2016;¹⁸Peng et al., 2014;¹⁹Shigeno-Akutsu et al., 1999;²⁰Shah et al., 2013;²¹Martinez-Martinez et al., 2018;²²Russell et al., 2011;²³Zafar et al., 2013;²⁴Mathur y Prasad, 2012;²⁵Khan et al., 2017;²⁶Schmidt et al., 2017;²⁷Howard et al., 2007;²⁸Ribitsch et al., 2011;²⁹Acero et al., 2011;³⁰Barth et al., 2015;³¹Haernvall et al., 2017;³²Bollinger et al., 2018;³³Yoshida et al., 2016;³⁴Austin et al., 2018;³⁵Carniel et al., 2017;³⁶Hajighasemi et al., 2018;³⁷Takehara et al., 2017;³⁸Prijambada et al., 1995;³⁹Sudhakar et al., 2007;⁴⁰Deguchi et al., 1998;⁴¹Negoro et al., 2007;⁴²Takehara et al., 2018

7. Perspectivas futuras

De cara al futuro, existe la imperante necesidad de buscar mejores microorganismos capaces de realizar procesos eficientes de biodegradación, y en paralelo abordar nuevas perspectivas y métodos alternativos que contribuyan a un mejor mantenimiento del medio ambiente. Una nueva perspectiva de la biodegradación que en el futuro podría tener un gran impacto convirtiéndose en una herramienta útil y con un alto rendimiento, es la utilización de microorganismos procedentes del tracto digestivo de insectos.

Las bacterias del tracto gastrointestinal de algunas larvas de insectos son potencialmente capaces de degradar algunos plásticos derivados del petróleo tales como el PE o el PS (Raddadi y Fava, 2019). Así, se ha demostrado que las larvas de la polilla *Plodia interpunctella*, fueron capaces de ingerir finos films de polietileno de baja densidad. A partir de su tracto digestivo se aislaron dos especies bacterianas: *Enterobacter asburiae* YT1 y *Bacillus sp.* YP1. Se testó la funcionalidad de estas especies y se observó que eran capaces de formar biofilms y provocar un biodeterioro superficial del polímero de PE. La pérdida de peso conseguida fue de un 10-15%, pero la degradación que se produjo fue limitada y desconocida (Yang et al., 2014). Otro estudio también reveló la implicación de la microbiota digestiva de las larvas de la polilla *Galleria mellonella* en la degradación de bolsas de PE; sin embargo, la biodegradación conseguida es desconocida (Bombelli et al., 2017).

En un estudio distinto, se aisló la cepa *Exiguobacterium sp.* YT2 del tracto gastrointestinal del gusano *Tenebrio molitor*. Esta bacteria fue capaz de crecer en poliestireno, produciendo una degradación superficial y disminución de la hidrofobicidad, un biodeterioro del polímero significativo pero limitado. Más tarde, utilizando la microbiota general en vez de la bacteria aislada, se ha conseguido degradar y metabolizar la lignina, además de conseguir mineralizar el 50% de un polímero de PS en CO₂ en tan solo 16 días. (Yang et al., 2015 a, b) (Figura 10). Un insecto del mismo género, *Tenebrio obscurus*, era incluso más efectivo a la hora de metabolizar el PS consiguiendo rendimientos muy altos (Peng et al., 2019).



Figura 10. Larvas de *Tenebrio molitor* degradando un sustrato de PS (Imagen tomada de Yang, 2015b)

Otras especies potencialmente degradadoras de plásticos convencionales son, por ejemplo, *Corcyra cephalonica* que fue capaz de degradar PE de baja densidad (Suresh Kesti y Chandrabanda Thimmappa, 2019) y *Achroia grisella* que digirió PE de alta densidad (Kundungal et al., 2019).

La digestión utilizando la microbiota digestiva del organismo completo, en cualquier caso, parece ser mucho más efectiva que utilizando organismos aislados, debido a los propios mecanismos digestivos del gusano, por ejemplo, el masticado produce fragmentación del polímero e incrementa el área superficial, y a la combinación de todas las especies de la microbiota que tienen un efecto sinérgico mejorado con respecto a las bacterias individuales (Inderthal et al., 2020).

Por otro lado, como ya se ha adelantado en el apartado 2.2 (Impactos de los plásticos), los microplásticos (fragmentos de plástico de <5 mm de tamaño) producen un impacto incluso mayor en los ambientes que los propios plásticos macroscópicos por la toxicidad que suponen en la cadena alimenticia. Este hecho, los hace muy interesantes como parte central de un nuevo enfoque para la biodegradación.

Ya hay algunos estudios que se han centrado específicamente en actuar sobre los microplásticos. Por ejemplo, se consiguió biodegradar parcialmente gránulos microplásticos de PE utilizando un consorcio bacteriano mixto compuesto por especies de los géneros *Bacillus* sp. y *Paenibacillus* sp. recolectados de muestras de suelo de un vertedero. Usando este consorcio, se consiguió reducir el peso en casi un 15% y disminuir el diámetro de los gránulos en un 23% aproximadamente (Park y Kim, 2019).

La mayoría de estos estudios, sin embargo, se centran en la biodegradación de microplásticos en ambientes marinos. Se aislaron las cepas *Bacillus gottheilii*, *Bacillus cereus* y *Rhodococcus* sp. de una zona de manglar y fueron capaces de degradar microplásticos de PE, PS y PP pretratados durante 25 días con radiación UV. Tras 40 días de incubación se redujo el peso de forma muy limitada en todos los casos, siempre menor a un 10% (Auta et al., 2018). En otro estudio, se consiguió biodegradar microplásticos de PE de baja densidad utilizando una cepa de un hongo marino denominada *Zalerion maritimum* ATCC 34329. Tras 28 días de incubación a 25°C decreció el peso y el tamaño de los microplásticos de manera significativa (Paço et al., 2017). Finalmente, también se ha conseguido biodegradar microplásticos de PET provenientes del alcantarillado utilizando un consorcio microbiano complejo (Mahon et al., 2017).

En resumen, tanto los microorganismos asociados al tracto digestivo de insectos como los microplásticos son perspectivas futuras de mucho interés y con un alto potencial que podrían ayudar en la investigación de la biodegradación en las próximas décadas.

8. Conclusiones

Como se ha puesto de manifiesto en esta revisión bibliográfica, los plásticos suponen un gran problema para el medio ambiente. Mediante este trabajo se pretendía comprobar si existen evidencias suficientes que demuestren que la biodegradación es una buena vía para solventarlo. Tras analizar las características y problemática de los polímeros plásticos, los mecanismos y enzimas implicados en la

biodegradación, los factores que la afectan y los avances que se han conseguido con cada tipo de plástico convencional se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La biodegradación de los plásticos con enlaces C-C, tales como PS, PE, PP y PVC, es muy limitada, y las enzimas y genes implicados son desconocidos en su mayoría. No obstante, existen bacterias que pueden crecer sobre dichos plásticos y formar biofilms, aunque sin ocasionar una alteración significativa del polímero. Esto parece deberse a la utilización de los aditivos químicos que acompañan a los polímeros. Sin embargo, la alteración de los polímeros mediante pretratamientos fisicoquímicos parece facilitar la biodegradación de estos plásticos.
2. La biodegradación de los plásticos con enlaces heteroatómicos, tales como PET, PU y PA, es más factible en relación a los anteriores, aunque no todos ellos se pueden degradar totalmente y los mecanismos tampoco están completamente definidos. Existe un mayor número de cepas microbianas capaces de crecer y formar biofilms sobre dichos plásticos, y para algunas especies se ha demostrado una degradación significativa parcial o completa de los polímeros.
3. La posibilidad de aplicar tratamientos biológicos respetuosos con el medio ambiente para eliminar los plásticos convencionales recalcitrantes acumulados en diversos entornos constituye una alternativa deseable, que además fomenta el reciclaje y la economía circular; sin embargo, actualmente presenta múltiples limitaciones. Entre ellas destacan la reducida velocidad a la que se producen estos procesos, el escaso conocimiento en la mayoría de los casos y la dificultad de encontrar microorganismos y enzimas que degraden específicamente los plásticos. No obstante, existen buenas expectativas relacionadas con el empleo de consorcios microbianos, insectos, modificación en la composición de los materiales o la aplicación de pretratamientos que faciliten la biodegradación.

9. Bibliografía

- ACC, APR (2016) The 2015 US national postconsumer plastics bottle recycling rate report American Chemical Council & Assoc. PlasticRecyclers. <https://plastics.americanchemistry.com/2015-United-States-National-Postconsumer-Plastic-Bottle-Recycling-Report.pdf> Accedido 28 Ene 2021
- Acero EH, Ribitsch D, Steinkellner G, Gruber K, Greimel K, Eiteljoerg I, Trotscha E, Wei R, Zimmermann W, Zinn M, Cavaco-Paulo A, Freddi G, Schwab H, Guebitz G (2011) Enzymatic surface hydrolysis of PET: effect of structural diversity on kinetic properties of cutinases from *Thermobifida*. *Macromolecules* 44: 4632–4640.
- Ahmed T, Shahid M, Azeem F, Rasul I, Shah AA, Noman M, Hameed A, Manzoor N, Manzoor I, Muhammad S (2018) Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. *Environ Sci Pollut Res* 25: 7287–7298.

- Ali MI, Ahmed S, Robson G, Javed I, Ali N, Atiq N, Hameed A (2014) Isolation and molecular characterization of polyvinyl chloride (PVC) plastic degrading fungal isolates. *J Basic Microbiol* 54: 18–27.
- Amobonye A, Bhagwat P, Singh S, Pillai S (2020) Plastic biodegradation: frontline microbes and their enzymes. *Sci Total Environ* 759: 143536.
- Andrady AL (2015a) Plastic products. En: *Plastics and Environmental Sustainability*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp. 83–119
- Andrady, AL (2015b) Plastics in the oceans. En: *Plastics and Environmental Sustainability*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp. 295–318.
- Arkatkar A, Arutchelvi J, Bhaduri S, Veera Uppara P, Doble M (2009) Degradation of unpretreated and thermally pretreated polypropylene by soil consortia. *Int Biodeterior Biodegrad* 63: 106–111.
- Arkatkar A, Juwarkar AA, Bhaduri S, Uppara PV, Doble M (2010) Growth of *Pseudomonas* and *Bacillus* biofilms on pretreated polypropylene surface. *Int Biodeterior Biodegrad* 64: 530–536.
- Austin HP, Allen MD, Donohoe BS, Rorrer NA, Kearns FL, Silveira RL, Pollard BC, Dominick G, Duman R, El Omari K, Mykhaylyk V, Wagner A, Michener WE, Amore A, Skaf MS, Crowley MF, Thorne AW, Johnson CW, Woodcock HL, McGeehan JE, Beckham GT (2018) Characterization and engineering of a plastic-degrading aromatic polyesterase. *Proc Natl Acad Sci U S A* 115: E4350–E4357.
- Auta HS, Emenike CU, Jayanthi B, Fauziah SH (2018) Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by *Bacillus* sp. and *Rhodococcus* sp. isolated from mangrove sediment. *Mar Pollut Bull* 127: 15–21.
- Barrios-Estrada C, Rostro-Alanis MJ, Parra AL, Belleville MP, Sánchez-Marcano J, Iqbal HMN, Parra-Saldívar R (2018) Potentialities of active membranes with immobilized laccase for Bisphenol A degradation. *Int J Biol Macromol* 108: 837–844
- Barth M, Honak A, Oeser T, Wei R, Belisario-Ferrari MR, Then J, Schmidt J, Zimmermann W (2016) A dual enzyme system composed of a polyester hydrolase and a carboxylesterase enhances the biocatalytic degradation of polyethylene terephthalate films. *Biotechnol J* 11: 1082–1087
- Barth M, Oeser T, Wei R, Then J, Schmidt J, Zimmermann W (2015) Effect of hydrolysis products on the enzymatic degradation of polyethylene terephthalate nanoparticles by a polyester hydrolase from *Thermobifida fusca*. *Biochem Eng J* 93: 222–228.

- Biffinger JC, Barlow DE, Cockrell AL, Cusick KD, Hervey WJ, Fitzgerald LA, Nadeau LJ, Hung CS, Crookes-Goodson WJ, Russell JN (2015) The applicability of Impranil® DLN for gauging the biodegradation of polyurethanes. *Polym Degradation Stab* 120: 178–185.
- Bollinger A, Thies S, Katzke N, Jaeger KE (2018) The biotechnological potential of marine bacteria in the novel lineage of *Pseudomonas pertucinogena*. *Microb Biotechnol* 13: 19-31
- Bombelli P, Howe CJ, Bertocchini F (2017) Polyethylene bio-degradation by caterpillars of the wax moth *Galleria mellonella*. *Curr Biol* 27: R292–R293.
- Bornscheuer UT (2016) Feeding on plastic. *Sci* 351: 1154-1155.
- Brebu M (2020) Environmental degradation of plastic composites with natural fillers—a review. *Polymers* 12: 166.
- Britannica (2016) Major industrial polymers <https://www.britannica.com/topic/industrial-polymers-468698> Accedido 2 Abril 2021
- Cacciari I, Quatrini P, Zirletta G, Mincione E, Vinciguerra V, Lupattelli P, Giovannozzi Sermanni G (1993) Isotactic polypropylene biodegradation by a microbial community: physicochemical characterization of metabolites produced. *Appl Environ Microbiol* 59: 3695–3700.
- Campos PA, Levin LN, Wirth SA (2016) Heterologous production, characterization and dye decolorization ability of a novel thermostable laccase isoenzyme from *Trametes trogii* BAFC 463. *Process Biochem* 51: 895–903
- Carniel A, Valoni É, Nicomedes J, Gomes AC, Castro AM (2017) Lipase from *Candida antarctica* (CALB) and cutinase from *Humicola insolens* act synergistically for PET hydrolysis to terephthalic acid. *Process Biochem* 59:84–90
- Chamas A, Moon H, Zheng J, Qiu Y, Tabassum T, Jang JH, Abu-Omar M, Scott SL, Suh S (2020) Degradation rates of plastics in the environment. *ACS Sustain Chem Eng* 8: 3494–3511
- Chauhan D, Agrawal G, Deshmukh S, Roy SS, Priyadarshini R (2018) Biofilm formation by *Exiguobacterium* sp. DR11 and DR14 alter polystyrene surface properties and initiate biodegradation. *RSC Adv* 8: 37590–37599.
- Chen CC, Dai L, Ma L, Guo RT (2020) Enzymatic degradation of plant biomass and synthetic polymers. *Nat Rev Chem* 4: 114–126
- Crabo AG, Singh B, Nguyen T, Emami S, Gassner GT, Sazinsky MH (2017) Structure and biochemistry of phenylacetaldehyde dehydrogenase from the *Pseudomonas putida* S12 styrene catabolic pathway. *Arch Biochem Biophys* 616: 47–58.

- Cregut M, Bedas M, Durand MJ, Thouand G (2013) New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process. *Biotechnol Adv* 31: 1634–1647.
- Danso D, Chow J, Streit WR (2019) Plastics: environmental and biotechnological perspectives on microbial degradation. *Appl Environ Microbiol* 85: e01095-19.
- Danso D, Schmeisser C, Chow J, Zimmermann W, Wei R, Leggewie C, Li X, Hazen T, Streit WR (2018) New insights into the function and global distribution of polyethylene terephthalate (PET)-degrading bacteria and enzymes in marine and terrestrial metagenomes. *Appl Environ Microbiol* 84: e02773-17.
- Das G, Bordoloi NK, Rai SK, Mukherjee AK, Karak N (2012) Biodegradable and biocompatible epoxidized vegetable oil modified thermostable poly(vinyl chloride): thermal and performance characteristics post biodegradation with *Pseudomonas aeruginosa* and *Achromobacter sp.* *J Hazard Mater* 209-210: 434–442.
- Deguchi T, Kitaoka Y, Kakezawa M, Nishida T (1998) Purification and characterization of a nylon-degrading enzyme. *Appl Environ Microbiol* 64: 1366 –1371.
- Fontanella S, Bonhomme S, Brusson J-M, Pitteri S, Samuel G, Pichon G, Lacoste J, Fromageot D, Lemaire J, Delort A-M (2013) Comparison of biodegradability of various polypropylene films containing pro-oxidant additives based on Mn, Mn/Fe or Co. *Polym Degrad Stab* 98: 875–884.
- Gamerith C, Zartl B, Pellis A, Guillaumot F, Marty A, Acero EH, Guebitz GM (2017) Enzymatic recovery of polyester building blocks from polymer blends. *Process Biochem* 59: 58-64.
- Gewert B, Plassmann MM, MacLeod M (2015) Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ Sci-Proc Imp* 17: 1513-1521.
- Ghatge S, Yang Y, Ahn JH, Hur HG (2020) Biodegradation of polyethylene: a brief review. *Appl Biol Chem* 63: 1–14
- Giacomucci L, Raddadi N, Soccio M, Lotti N, Fava F (2019) Polyvinyl chloride biodegradation by *Pseudomonas citronellolis* and *Bacillus flexus*. *New Biotechnol* 52: 35–41
- Gravouil K, Ferru-Clément R, Colas S, Helye R, Kadri L, Bourdeau L, Moumen B, Mercier A, Ferreira T (2017) Transcriptomics and lipidomics of the environmental strain *Rhodococcus ruber* point out consumption pathways and potential metabolic bottlenecks for polyethylene degradation. *Environ Sci Technol* 51: 5172–5181.

- Guan ZB, Luo Q, Wang HR, Chen Y, Liao XR (2018) Bacterial laccases: promising biological green tools for industrial applications. *Cell Mol Life Sci* 75: 3569–3592
- Gupta KK, Devi D (2020) Characteristics investigation on biofilm formation and biodegradation activities of *Pseudomonas aeruginosa* strain ISJ14 colonizing low density polyethylene (LDPE) surface. *Heliyon* 6: e04398.
- Haernvall K, Zitzenbacher S, Wallig K, Yamamoto M, Schick MB, Ribitsch D, Guebitz GM (2017) Hydrolysis of ionic phthalic acid based polyesters by wastewater microorganisms and their enzymes. *Environ Sci Technol* 51: 4596–4605.
- Hajjighasemi M, Tchigvintsev A, Nocek BP, Flick R, Popovic A, Hai T, Khusnutdinova AN, Brown G, Xu X, Cui H, Anstett J, Chernikova TN, Bruls T, Le Paslier D, Yakimov MM, Joachimiak A, Golyshina OV, Savchenko A, Golyshin PN, Edwards EA, Yakunin AF (2018) Screening and characterization of novel polyesterases from environmental metagenomes with high hydrolytic activity against synthetic polyesters. *Environ Sci Technol* 52: 12388–12401.
- Henton DE, Gruber P, Lunt J, Randall J (2005) Polylactic acid technology. En: Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. CRC Press, Boca Ratón, Florida, US, pp. 527–577
- Ho BT, Roberts TK, Lucas S (2018) An overview on biodegradation of polystyrene and modified polystyrene: the microbial approach. *Crit Rev Biotechnol* 38: 308–320
- Hosaka M, Kamimura N, Toribami S, Mori K, Kasai D, Fukuda M, Masai E (2013) Novel tripartite aromatic acid transporter essential for terephthalate uptake in *Comamonas* sp. strain E6. *Appl Environ Microbiol* 79: 6148–6155
- Howard GT, Crother B, Vicknair J (2001) Cloning, nucleotide sequencing and characterization of a polyurethanase gene (pueB) from *Pseudomonas chlororaphis*. *Int Biodeterior Biodegrad* 47: 141–149.
- Howard GT, Mackie RI, Cann IK, Ohene-Adjei S, Aboudehen KS, Duos BG, Childers GW (2007) Effect of insertional mutations in the pueA and pueB genes encoding two polyurethanases in *Pseudomonas chlororaphis* contained within a gene cluster. *J Appl Microbiol* 103: 2074–2083.
- Hua F, Wang HQ, Li Y, Zhao YC (2013) Trans-membrane transport of n-octadecane by *Pseudomonas* sp. DG17. *J Microbiol* 51: 791–799.
- Hung CS, Zingarelli S, Nadeau LJ, Biffinger JC, Drake CA, Crouch AL, Barlow DE, Russell JN Jr, Crookes-Goodson WJ (2016) Carbon catabolite repression and impranil polyurethane degradation in *Pseudomonas protegens* strain Pf-5. *Appl Environ Microbiol* 82: 6080–6090.

- Inderthal H, Tai SL, Harrison ST (2020) Non-Hydrolyzable Plastics—An Interdisciplinary Look at Plastic Bio-Oxidation. *Trends Biotechnol* 39: 12-23
- Jakubowicz I (2003) Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polym Degrad Stabil* 80: 39–43.
- Jambeck JR, Geyer R, Wilcox C, Siegler TR, Perryman M, Andrady A, Narayan R, Law KL (2015) Plastic waste inputs from land into the ocean. *Sci* 347: 768–771
- Jayaprakash V, Palempalli UMD (2018) Effect of palmitic acid in the acceleration of polyethylene biodegradation by *Aspergillus oryzae*. *J Pure Appl Microbiol* 12: 2259–2269.
- Jeon HJ, Kim MN (2016a) Comparison of the functional characterization between alkane monooxygenases for low molecular-weight polyethylene biodegradation. *Int Biodeterior Biodegrad* 114: 202–208
- Jeon HJ, Kim MN (2016b) Isolation of mesophilic bacterium for biodegradation of polypropylene. *Int Biodeterior Biodegrad* 115: 244–249.
- Jeyakumar D, Chirsteen J, Doble M (2013) Synergistic effects of pretreatment and blending on fungi mediated biodegradation of polypropylenes. *Bioresour Technol* 148: 78–85.
- Julió-Plana L, Nadra AD, Estrin DA, Luque FJ, Capece L (2019) Thermal stability of globins: implications of flexibility and heme coordination studied by molecular dynamics simulations. *J Chem Inf Model* 59: 441–452
- Kakudo S, Negoro S, Urabe I, Okada H (1993) Nylon oligomer degradation gene, *nylC*, on plasmid pOAD2 from a *Flavobacterium* strain encodes endo-type 6-aminohexanoate oligomer hydrolase: purification and characterization of the *nylC* gene product. *Appl Environ Microbiol* 59: 3978.
- Khan S, Nadir S, Shah ZU, Shah AA, Karunarathna SC, Xu J, Khan A, Munir S, Hasan F (2017) Biodegradation of polyester polyurethane by *Aspergillus tubingensis*. *Environ Pollut* 225: 469–480.
- Kijchavengkul T, Auras R (2008) Compostability of polymers. *Polym Int* 57: 793–804.
- Krause S, Molari M, Gorb E, Gorb S, Kossel E, Haeckel M (2020) Persistence of plastic debris and its colonization by bacterial communities after two decades on the abyssal seafloor. *Sci Rep* 10: 1–15.
- Krueger MC, Hofmann U, Moeder M, Schlosser D (2015) Potential of wood-rotting fungi to attack polystyrene sulfonate and its depolymerisation by *Gloeophyllum trabeum* via hydroquinone-driven Fenton chemistry. *Plos One* 10: e0131773.

- Krueger MC, Seiwert B, Prager A, Zhang S, Abel B, Harms H, Schlosser D (2017) Degradation of polystyrene and selected analogues by biological Fenton chemistry approaches: opportunities and limitations. *Chemosphere* 173: 520–528
- Kundungal H, Gangarapu M, Sarangapani S, Patchaiyappan A, Devipriya SP (2019) Efficient biodegradation of polyethylene (HDPE) waste by the plastic-eating lesser waxworm (*Achroia grisella*). *Environ Sci Pollut Res* 26: 18509–18519
- Labow RS, Erfle DJ, Santerre JP (1996) Elastase-induced hydrolysis of synthetic solid substrates: poly(ester-urea-urethane) and poly(ether-urea-urethane). *Biomaterials* 17: 2381 -2388
- Lucas N, Bienaime C, Belloy C, Queneudec M, Silvestre F, Nava-Saucedo JE (2008) Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques - a review. *Chemosphere* 73: 429–442.
- Lv Y, Huang Y, Kong M, Guangxian L (2013) Improved thermal oxidation stability of polypropylene films in the presence of beta-nucleating agent. *Polym Test* 32: 179–186
- Mahon AM, O’Connell B, Healy MG, O’Connor I, Officer R, Nash R, Morrison L (2017) Microplastics in sewage sludge: Effects of treatment. *Environ Sci Technol* 51: 810–818.
- Martinez-Martinez M, Coscolin C, Santiago G, Chow J, Stogios PJ, Bargiela R, Gertler C, Navarro-Fernandez J, Bollinger A, Thies S, Mendez- Garcia C, Popovic A, Brown G, Chernikova TN, Garcia-Moyano A, Bjerga GEK, Perez-Garcia P, Hai T, Del Pozo MV, Stokke R, Steen IH, Cui H, Xu X, Nocek BP, Alcaide M, Distaso M, Mesa V, Pelaez AI, Sanchez J, Buchholz PCF, Pleiss J, Fernandez-Guerra A, Glockner FO, Golyshina OV, Yakimov MM, Savchenko A, Jaeger KE, Yakunin AF, Streit WR, Golyshin PN, Guallar V, Ferrer M, The Inmare Consortium (2018) Determinants and prediction of esterase substrate promiscuity patterns. *ACS Chem Biol* 13: 225–234.
- Mateljak I, Monza E, Lucas MF, Guallar V, Aleksejeva O, Ludwig R, Leech D, Shleev S, Alcalde M (2019) Increasing redox potential, redox mediator activity, and stability in a fungal laccase by computer-guided mutagenesis and directed evolution. *ACS Catal* 9: 4561–4572
- Mathur G, Prasad R (2012) Degradation of polyurethane by *Aspergillus flavus* (ITCC 6051) isolated from soil. *Appl Biochem Biotechnol* 167: 1595–1602.
- Matsumiya Y, Murata N, Tanabe E, Kubota K, Kubo M (2010) Isolation and characterization of an ether-type polyurethane-degrading micro-organism and analysis of degradation mechanism by *Alternaria* sp. *J Appl Microbiol* 108: 1946–1953
- Milstein O, Gersonde R, Huttermann A, Chen MJ, Meister JJ (1992) Fungal biodegradation of lignopolystyrene graft copolymers. *Appl Environ Microbiol* 58: 3225–3232

- Moharir RV, Kumar S (2019) Challenges associated with plastic waste disposal and allied microbial routes for its effective degradation: a comprehensive review. *J Clean Prod* 208: 65–76.
- Morrison E, Kantz A, Gassner GT, Sazinsky MH (2013) Structure and mechanism of styrene monooxygenase reductase: new insight into the FAD-transfer reaction. *Biochem* 52: 6063–6075.
- Mukherjee S, Kundu PP (2014) Alkaline fungal degradation of oxidized polyethylene in black liquor: studies on the effect of lignin peroxidases and manganese peroxidases. *J Appl Polym Sci* 131.
- Nauendorf A, Krause S, Bigalke NK, Gorb EV, Gorb SN, Haeckel M, Wahl M, Treude T (2016) Microbial colonization and degradation of polyethylene & biodegradable plastic bags in temperate fine-grained organic-rich marine sediments. *Mar Pollut Bull* 103: 168–178.
- Negoro S, Ohki T, Shibata N, Sasa K, Hayashi H, Nakano H, Yasuhira K, Kato DI, Takeo M, Higuchi Y (2007) Nylon-oligomer degrading enzyme/substrate complex: catalytic mechanism of 6-aminohexanoate-dimer hydrolase. *J Mol Biol* 370: 142–156.
- O’Leary ND, Mooney A, O’Mahony M, Dobson AD (2014) Functional characterization of a StyS sensor kinase reveals distinct domains associated with intracellular and extracellular sensing of styrene in *P. putida* CA-3. *Bioengineered* 5: 114 –122.
- Oppermann FB, Pickartz S, Steinbüchel A (1998) Biodegradation of polyamides. *Polym Degrad Stabil* 59: 337–344
- Paço A, Duarte K, da Costa JP, Santos PS, Pereira R, Pereira ME, Freitas AC, Duarte AC, Rocha-Santos TA (2017). Biodegradation of polyethylene microplastics by the marine fungus *Zalerion maritimum*. *Sci Total Environ* 586: 10–15.
- Palm GJ, Reisky L, Böttcher D, Müller H, Michels EAP, Walczak MC, Berndt L, Weiss MS, Bornscheuer UT, Weber G (2019) Structure of the plastic degrading *Ideonella sakaiensis* MHETase bound to a substrate. *Nat Commun* 10: 1717.
- Park SY, Kim CG (2019) Biodegradation of micro-polyethylene particles by bacterial colonization of a mixed microbial consortium isolated from a landfill site. *Chemosphere* 222: 527–533.
- Pathak VM, Navneet KD (2017) Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach. *BIOB* 4:15.
- Peng BY, Su Y, Chen Z, Chen J, Zhou X, Benbow ME, Criddle CS, Wu WM, Zhang Y (2019) Biodegradation of polystyrene by dark (*Tenebrio obscurus*) and yellow (*Tenebrio molitor*) mealworms (Coleoptera: Tenebrionidae). *Environ Sci Technol* 53: 5256–5265

- Peng YH, Shih YH, Lai YC, Liu YZ, Liu YT, Lin NC (2014) Degradation of polyurethane by bacterium isolated from soil and assessment of polyurethanolytic activity of a *Pseudomonas putida* strain. *Environ Sci Pollut Res Int* 21: 9529–9537
- Plastics Europe (2018) *PlasticsEurope, plastics-the facts 2018: an analysis of European plastics production, demand, and waste data*. Plastics Europe, Brussels, Belgium https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_A_F_web.pdf Accedido 16 Feb 2021
- Plastics Europe (2020) *Plastics – the facts 2020*. Brussels, Belgium. <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/4312-plastics-facts-2020> Accedido 28 Ene 2021
- Plastics Insight (2016) *Global PET Resin Production Capacity* <https://www.plasticsinsight.com/global-pet-resin-production-capacity> Accedido 18 Feb 2021
- Prijambada ID, Negoro S, Yomo T, Urabe I (1995) Emergence of nylon oligomer degradation enzymes in *Pseudomonas aeruginosa* PAO through experimental evolution. *Appl Environ Microbiol* 61: 2020–2022
- Professional Plastics (2021) <https://www.professionalplastics.com/professionalplastics/ThermalPropertiesofPlasticMaterials.pdf> Accedido 3 Abril 2021
- Raddadi N, Fava F (2019) Biodegradation of oil-based plastics in the environment: Existing knowledge and needs of research and innovation. *Sci Total Environ* 679: 148-158.
- Restrepo-Flórez J-M, Bassi A, Thompson MR (2014) Microbial degradation and deterioration of polyethylene - a review. *Int Biodeterior Biodegrad* 88: 83–90
- Ribitsch D, Heumann S, Trotscha E, Herrero Acero E, Greimel K, Leber R, Birner-Gruenberger R, Deller S, Eiteljoerg I, Remler P, Weber T, Siegert P, Maurer KH Donelli I, Freddi G, Schwab H, Guebitz GM (2011) Hydrolysis of polyethylene terephthalate by p-nitrobenzylesterase from *Bacillus subtilis*. *Biotechnol Prog* 27: 951–960
- Ronkvist ASM, Xie W, Lu W, Gross RA (2009) Cutinase-catalyzed hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules* 42: 5128–5138.
- Russell JR, Huang J, Anand P, Kucera K, Sandoval AG, Dantzer KW, Hickman D, Jee J, Kimovec FM, Koppstein D, Marks DH, Mittermiller PA, Núñez SJ, Santiago M, Townes MA, Vishnevetsky M, Williams NE, Vargas MPN, Boulanger L-A, Bascom-Slack C, Strobel SA (2011) Biodegradation of polyester polyurethane by endophytic fungi. *Appl Environ Microbiol* 77: 6076–6084.

- Sánchez C (2020) Fungal potential for the degradation of petroleum-based polymers: an overview of macro-and microplastics biodegradation. *Biotechnol Adv* 40: 107501
- Schmidt J, Wei R, Oeser T, Dedavid e Silva L, Breite D, Schulze A, Zimmermann W (2017) Degradation of polyester polyurethane by bacterial polyester hydrolases. *Polymer* 9: 65.
- Shah Z, Krumholz L, Aktas DF, Hasan F, Khattak M, Shah AA (2013) Degradation of polyester polyurethane by a newly isolated soil bacterium, *Bacillus subtilis* strain MZA-75. *Biodegradation* 24: 865– 877.
- Shigeno-Akutsu Y, Nakajima-Kambe T, Nomura N, Nakahara T (1999) Purification and properties of culture-broth-secreted esterase from the polyurethane degrader *Comamonas acidovorans* TB-35. *J Biosci Bioeng* 88: 484–487.
- Shyichuk AV, Stavychna DY, White JR (2001) Effect of tensile stress on chain scission and crosslinking during photo-oxidation of polypropylene. *Polym Degrad Stab* 72: 279–285
- Siracusa V (2019) Microbial degradation of synthetic biopolymers waste. *Polymers* 11: 1066.
- Skariyachan S, Patil AA, Shankar A, Manjunath M, Bachappanavar N, Kiran S (2018) Enhanced polymer degradation of polyethylene and polypropylene by novel thermophilic consortia of *Brevibacillus* sp. and *Aneurinibacillus* sp. screened from waste management landfills and sewage treatment plants. *Polym Degrad Stab* 149: 52–68.
- Sowmya HV, Ramalingappa, Krishnappa M, Thippeswamy B (2015) Degradation of polyethylene by *Penicillium simplicissimum* isolated from local dumpsite of Shivamogga district. *Environ Dev Sustain* 17: 731–745
- Sudhakar M, Priyadarshini C, Doble M, Sriyutha Murthy P, Venkatesan R (2007) Marine bacteria mediated degradation of nylon 66 and 6. *Int Biodeterior Biodegrad* 60: 144 –151.
- Suresh Kesti S, Chandrabanda Thimmappa S (2019) First report on biodegradation of low density polyethylene by rice moth larvae, *Corcyra cephalonica*. *Holist Approach Environ* 9: 79–83
- Takehara I, Fujii T, Tanimoto Y, Kato DI, Takeo M, Negoro S (2018) Metabolic pathway of 6-aminohexanoate in the nylon oligomer degrading bacterium *Arthrobacter* sp. KI72: identification of the enzymes responsible for the conversion of 6-aminohexanoate to adipate. *Appl Microbiol Biotechnol* 102: 801– 814.
- Takehara I, Kato DI, Takeo M, Negoro S (2017) Draft genome sequence of the nylon oligomer-degrading bacterium *Arthrobacter* sp. strain KI72. *Genome Announc* 5: e00217-17.

- Taniguchi I, Yoshida S, Hiraga K, Miyamoto K, Kimura Y, Oda K (2019) Biodegradation of PET: current status and application aspects. *ACS Catal* 9: 4089-4105.
- Tischler D, Eulberg D, Lakner S, Kaschabek SR, van Berkel WJH, Schlomann M (2009) Identification of a novel self-sufficient styrene monooxygenase from *Rhodococcus opacus* 1CP. *J Bacteriol* 191: 4996–5009
- Tokiwa Y, Calabia B, Ugwu C, Aiba S (2009) Biodegradability of plastics. *Int J Mol Sci* 10: 3722.
- Tribedi P, Gupta AD, Sil AK (2015) Adaptation of *Pseudomonas* sp. AKS2 in biofilm on low-density polyethylene surface: an effective strategy for efficient survival and polymer degradation. *BIOB* 2: 14.
- Tribedi P, Sarkar S, Mukherjee K, Sil AK (2012) Isolation of a novel *Pseudomonas* sp from soil that can efficiently degrade polyethylene succinate. *Environ Sci Pollut Res* 19: 2115–2124.
- Uzan E, Nousiainen P, Balland V, Sipila J, Piumi F, Navarro D, Asther M, Record E, Lomascolo A (2010) High redox potential laccases from the ligninolytic fungi *Pycnoporus coccineus* and *Pycnoporus sanguineus* suitable for white biotechnology: from gene cloning to enzyme characterization and applications. *J Appl Microbiol* 108: 2199–2213
- Velasco A, Alonso S, García JL, Perera J, Díaz E (1998) Genetic and functional analysis of the styrene catabolic cluster of *Pseudomonas* sp. strain Y2. *J Bacteriol* 180: 1063–1071.
- Webb JS, Nixon M, Eastwood IM, Greenhalgh M, Robson GD, Handley PS (2000) Fungal colonization and biodeterioration of plasticized polyvinyl chloride. *Appl Environ Microbiol* 66: 3194–3200.
- Wei R, Breite D, Song C, Gräsing D, Ploss T, Hille P, Schwerdtfeger R, Matysik J, Schulze A, Zimmermann W (2019) Biocatalytic degradation efficiency of postconsumer polyethylene terephthalate packaging determined by their polymer microstructures. *Adv Sci* 6: 1900491
- Wei R, Oeser T, Schmidt J, Meier R, Barth M, Then J, Zimmermann W (2016) Engineered bacterial polyester hydrolases efficiently degrade polyethylene terephthalate due to relieved product inhibition. *Biotechnol Bioeng* 113: 1658–1665
- Wei R, Zimmermann W (2017a) Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far are we? *Microb Biotechnol* 10: 1308–1322
- Wei R, Zimmermann W (2017b) Biocatalysis as a green route for recycling the recalcitrant plastic polyethylene terephthalate. *Microb Biotechnol* 10: 1302–1307
- Yang H-S, Wolcott M, Kim H-S, Kim H-J (2005) Thermal properties of lignocellulosic filler-thermoplastic polymer bio-composites. *J Therm Anal Calorim* 82: 157–160.

- Yang J, Yang Y, Wu WM, Zhao J, Jiang L (2014) Evidence of polyethylene biodegradation by bacterial strains from the guts of plastic-eating waxworms. *Environ Sci Technol* 48: 13776–13784.
- Yang Y, Yang J, Wu WM, Zhao J, Song Y, Gao L, Yang R, Jiang L (2015a) Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating mealworms: part 2. Role of gut microorganisms. *Environ Sci Technol* 49: 12087–12093.
- Yang Y, Yang J, Wu WM, Zhao J, Song Y, Gao L, Yang R, Jiang L (2015b) Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating mealworms: part 1. Chemical and physical characterization and isotopic tests. *Environ Sci Technol* 49: 12080–12086
- Yoshida S, Hiraga K, Takena T, Taneguchi I, Yamaji H, Maeda Y, Toyohara K, Miyamoto K, Kimura Y, Oda K (2016) A bacterium that degrades and assimilates PET. *Sci* 351: 1196–1199
- Zafar U, Houlden A, Robson GD (2013) Fungal communities associated with the biodegradation of polyester polyurethane buried under compost at different temperatures. *Appl Environ Microbiol* 79: 7313–7324.