



Fragmentations chimique et physique de plastiques et microplastiques en eau douce sous irradiation UV-visible

Gaëlle Bissagou Koumba

► To cite this version:

Gaëlle Bissagou Koumba. Fragmentations chimique et physique de plastiques et microplastiques en eau douce sous irradiation UV-visible. Matériaux. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2018. Français. ⟨NNT : 2018CLFAC016⟩. ⟨tel-01887227⟩

HAL Id: tel-01887227

<https://theses.hal.science/tel-01887227v1>

Submitted on 3 Oct 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES
FONDAMENTALES**

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par « **BISSAGOU KOUMBA Gaelle** »

Master 2 Recherche et Développement des Matériaux pour l'énergie

**FRAGMENTATIONS CHIMIQUE ET PHYSIQUE DE
PLASTIQUES ET MICROPLASTIQUES EN EAU DOUCE SOUS
IRRADIATION UV-VISIBLE**

Soutenue publiquement le 26 Janvier 2018, devant la commission d'examen.

Président :	Sophie Commereuc	PR Sigma, Clermont-Ferrand
Rapporteurs :	Emmanuel Richaud	PR ENSAM, Paris
	Johny Gasperi	MCF Université Paris Est, Créteil
	Laurent Gonon	PR Université Joseph Fourier, Grenoble
Examineurs :	Fabienne Lagarde	MCF Université du Mans, Institut des Molécules et Matériaux
Directeur de thèse :	Vincent Verney	CR CNRS, Clermont-Ferrand
Co-Directrice de thèse :	Florence Delor-Jestin	MCF Sigma, Clermont- Ferrand
Invités :	Jean Luc Peiry	PR Université Clermont-Auvergne

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand (ICCF), dans l'équipe Photochimie.

Je tiens à remercier mes encadrants pour leur disponibilité et leurs précieux conseils. Je pense particulièrement à M. VERNEY et Mme DELOR-JESTIN. Je les remercie du fond du cœur pour toutes les conditions réunies visant au bon déroulement de cette thèse. Je vous remercie pour vos encouragements dans les moments de doute et pour votre confiance.

D'une façon générale, je remercie tous les doctorants et permanents du laboratoire pour leur disponibilité et nos moments de convivialités.

Aussi, un grand merci au personnel technique de l'ICCF et de l'école chimie avec qui j'ai pu collaborer. Je pense précisément à Claire MASSON-PONCET, à CECILE ESPARCIEUX, à Safia LAID, à Yann FASCINETTI et à Martin LEREMBOURE.

Je n'oublie pas mes amies et mes tatas qui ont toujours été un soutien moral et des sources de motivation pour moi. Je pense aussi aux membres de ma famille, à ma regrettée grand-mère, à ma mère, mon père et mon époux qui ont toujours cru en moi et m'ont toujours encouragée. J'ai une grosse pensée pour mon fils qui malgré la distance a toujours été présent.

Je remercie également le corps enseignant du Master 2 RDME pour les enseignements de qualité dispensés.

Enfin, je suis très reconnaissante envers les membres du jury pour avoir accepté d'étudier mon manuscrit.

A mon fils

A mon époux

A ma famille

Et à mes amis....

Table de matières

Table des matières

Table des matières

Remerciements	3
Liste figures.....	12
Introduction générale.....	18
Chapitre 1 : Etude bibliographique	22
A. Matières plastiques historique	22
B. Plastiques et environnement	24
B.1 Accumulation des plastiques dans les « Eaux » du monde.....	25
• Dans les milieux aquatiques marins et côtiers	25
• Dans les rivières fleuves, et lacs.....	27
• Fragmentation des macro-plastiques aux microplastiques	28
B.2 Transfert à la chaîne alimentaire.....	28
B.3 Bioplastique et durée de vie	30
C. Présentation des polymères d'usage	31
C.1 Polystyrène	31
• Présentation	31
• Synthèse	31
- Polystyrène Atactique.....	33
- Polystyrène Syndiotactique	33
- Polystyrène Isotactique.....	33
• Propriétés et applications.....	34
• Dégradation	34
C.2 Polypropylène	36
• Présentation	36
• Synthèse	37
• Propriétés et applications.....	38
• Dégradation	38
C.3 Acide polylactique	41
• Présentation Générale.....	41
• Synthèse	41
• Propriétés.....	44
- Applications.....	44
• Dégradation	44
- Photodégradation.....	44

Table de matières

- Hydrolyse	45
D. Synthèse des études scientifiques	46
Chapitre 2 : Etude expérimentale.....	49
A. Objectifs et Méthodologie du projet	49
A.1 Etude réalisée en laboratoire.....	49
- Méthodologie.....	49
- Objectifs	50
- Choix des polymères d'usage	51
A.2 Etude réalisée en environnement naturel.....	52
B. Mise en forme des échantillons : Usage de la presse hydraulique.....	54
C. Systèmes d'irradiation.....	54
C.1 Dans l'eau	54
C.2 A sec	57
D. Analyse des échantillons	58
D.1 Partie solide	58
D.1.1 Dispositif sous vide (séchage des échantillons) : étuve sous vide Binder VD23	58
D.1.2 Rhéologie.....	58
D.1.2.1 Mesure	59
D.1.2.2 Rappels	59
D.1.2.3 Présentation des résultats.....	60
- Diagramme Cole-Cole.....	60
D.1.3 Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	61
- Mode Transmission	61
- Mode réflexion totale atténuée (ATR)	62
D.1.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)	62
D.2 Analyse partie liquide.....	62
D.2.1 Chromatographie ionique	62
- Principe.....	63
D.2.1.1 Mesure	63
- Eluant	63
- Etalonnage	64
D.2.1.2 Quantification	65
D.2.2 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	65
- Principe.....	66

Table de matières

D.2.2.1 Mesure	66
- Eluant	66
D.2.3 Dynamic Light Scattering (DLS)	67
Chapitre 3 : Etude de la cinétique de dégradation des plastiques dans l'environnement	70
Introduction	70
A. Etude de la photodégradation des polymères non formulés	71
A.1 Cinétique de vieillissement UV - sec de films de polystyrène non stabilisé (Bioclean) en SEPAP	71
A.2 Cinétique de vieillissement de films de polystyrène non stabilisé (Bioclean) dans l'eau douce (irradiation simulateur solaire -lampe xénon)	73
A.3 Dans l'eau, enceinte néons	76
A.4 A sec puis dans l'eau	80
A.5 Cinétique de vieillissement de films de polystyrène non stabilisé (Bioclean) en conditions accélérées (SEPAP) dans l'eau.....	81
A.6 Déchets réels (pot de yaourt)	85
B. Cinétique de vieillissement du polypropylène non stabilisé (Bioclean).....	90
B.1 A sec (en SEPAP).....	90
B.2 Dans l'eau et irradiations lampes néons	93
B.3 A sec (en SEPAP) puis dans l'eau (avec lampes néons)	95
B.4 Cinétique de vieillissement de films de PP non stabilisé (Bioclean) en conditions accélérées dans l'eau avec l'enceinte SEPAP.....	96
B.5 Déchets réels en conditions de vieillissement avec lampes néons.....	99
C. Cinétique de vieillissement de l'acide polylactique 4042D.....	103
C.1 En SEPAP à sec	103
C.2 En conditions humides (néons).....	105
C.3 A sec (SEPAP) puis dans l'eau (néon)	108
C.4 Cinétique de dégradation du PLA 4042D en condition accélérée dans l'eau (SEPAP).....	108
C.5 Déchets réels : sacs dégradables en PLA sous irradiation néon avec eau.....	111
Conclusion.....	112
Chapitre 4 : Résultats projet Plasticcages.....	115
A. Site et missions réalisées	115
B. Résultats.....	117
B.1 Identification et quantification des macrodéchets récoltés	117
- Identification M03.....	117
.....	117

Table de matières

- Identification M07	118
B.2 Dégradation des macrodéchets et positionnement GPS.....	122
C. Cinétique de vieillissement des boîtes de beurre	123
C.1 Expérience 1 : Barquette de beurre BB1	124
C.2 Expérience 2 : BB2.....	127
.....	128
.....	128
C.3 Expérience BB3.....	129
C.4 Expérience BB4.....	131
C.5 Expérience BB5.....	133
D. Récolte des microplastiques	136
D.1 Extraction des microplastiques des sédiments.....	136
D.2 Résultats	137
Conclusion.....	140
Perspectives.....	145
Références Bibliographiques.....	147
Annexe I.....	162
A. Cinétique de vieillissement du polystyrène non stabilisé (Bioclean) en conditions accélérées dans l'eau.....	162
Annexe II.....	167
A. Cinétique de dégradation du PP non stabilisé dans l'eau (lampes néons).....	167
B. Cinétique de vieillissement du PP non stabilisé (Bioclean) en conditions accélérées (SEPAP) dans l'eau.....	167
C. Cinétique de vieillissement de la poudre de PP totalement exempt de tout additif en condition accélérée (en SEPAP 12-24)	169
Annexe III	173

Liste figures

Figure 1 : histoire du plastique ¹⁰⁻¹²	23
Figure 2 : Marché d'utilisation du plastique	24
Figure 3 : poubelles flottantes	26
Figure 4 : tortue de mer ingérant du plastique	29
Figure 5 : oiseau de mer ingérant du plastique.....	29
Figure 6 : Structure du polystyrène	31
Figure 7 : Synthèse du polystyrène ⁸⁸	32
Figure 8 : Polystyrène Atactique	33
Figure 9 : Polystyrène Syndiotactique.....	33
Figure 10 : Polystyrène isotactique	34
Figure 11 : Mécanisme de photooxydation du Polystyrène ⁸⁹	35
Figure 12 : Unité monomère du polypropylène	36
Figure 13 : Configuration macromoléculaires du polypropylène Isotactique	36
Figure 14 : Polypropylène Syndiotactique	36
Figure 15 : Polypropylène Atactique.....	37
Figure 16 : Réaction de Ziegler-Natta	37
Figure 17 : Facteurs influençant le vieillissement ⁹⁷	39
Figure 18 : Mécanisme de photo-oxydation du polypropylène ⁹⁷	40
Figure 19 : Structure chimique du PLA	41
Figure 20 : Structure chimique des acides lactiques L et D et point de fusion	42
Figure 21 : Voies de synthèse du PLA ^{102,106}	43
Figure 22 : Mécanisme d'hydrolyse du PLA	45
Figure 23 : variation de l'extension avec le temps d'exposition	46
Figure 24 : protocole mis en place pour l'étude	50
Figure 25 : Consommation réelle française des matières plastiques ¹³²	52
Figure 26 : Mise en forme des films.....	54
Figure 27 : Spectre de comparaison Simulateur solaire et rayonnement solaire.....	55
Figure 28 : Schéma du système d'irradiation type simulateur solaire.....	55
Figure 29 : Spectre d'émission lampes néons	56
Figure 30 : Enceinte d'irradiation avec néon	57
Figure 31 : Enceinte de vieillissement accéléré SEPAP 124 et spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure	58
Figure 32 : plateaux du rhéomètre.....	59
Figure 33 : représentation Cole-Cole	61
Figure 34 : Dosage de l'acide acétique par chromatographie ionique	64
Figure 35 : Courbe de calibration acide acétique	65
Figure 36 : Observation des groupements hydroxyles (vers 3550cm ⁻¹) et groupements carbonyles (1743cm ⁻¹) par IR des films de polystyrène non stabilisé (Bioclean), vieilli en SEPAP 12-24.	71
Figure 37 : Absorbance des zones hydroxyles et carbonyles des films de polystyrène non stabilisé (Bioclean), vieilli en SEPAP	72
Figure 38 : Observation du jaunissement des films de PS par microscopie optique	72
Figure 39 : Diagramme Cole-Cole des films de polystyrène non stabilisé (Bioclean), vieilli en SEPAP 12-24.....	73

Liste des figures

Figure 40 : quantification des formiates et acétates dans l'eau par chromatographie ionique (cas de films de polystyrène non stabilisé (Bioclean))	74
Figure 41 : Diagramme Cole-Cole des films de polystyrène non stabilisé (Bioclean), vieilli dans l'eau douce	75
Figure 42 : chromatogramme. PS non stabilisé (Bioclean) exposé sous UV	77
Figure 43 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique. Cas du polystyrène non stabilisé (Bioclean).	77
Figure 44 : Mesure de la taille des particules dans l'eau par DLS.	79
Figure 45 : Diagramme Cole-Cole des films de polystyrène non stabilisé vieilli dans l'eau.....	80
Figure 46 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau. Cas des films de PS non stabilisé (Bioclean)	81
Figure 47 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique, cas du vieillissement dans l'eau douce des films de PS non stabilisé (Bioclean)	83
Figure 48 : Mesure de la taille des particules dans l'eau, par DLS.....	84
Figure 49 : Diagramme Cole-Cole du polystyrène non stabilisé (Bioclean), vieilli en SEPAP 12-24 dans l'eau	85
Figure 50 : DSC et ATR du PS non stabilisé (Bioclean) et du pot de yaourt.....	86
Figure 51 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique. Cas des pots de yaourts en polystyrène	86
Figure 52 : Mesure de la taille des particules dans l'eau par DLS	88
Figure 53 : Photo d'observation dépôt blanchâtre.....	88
Figure 54 : Photo et spectre ATR de la poudre observée après exposition des pots de yaourts dans l'eau sous agitation.....	89
Figure 55 : Observation des zones hydroxyles et carbonyles par IR. Cas des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean) vieilli en SEPAP 12-24.....	91
Figure 56 : Absorbance des zones hydroxyles et carbonyles par IR. Cas des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean) vieilli en SEPAP 12-24.....	92
Figure 57 : Diagramme Cole-Cole des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean).	92
Figure 58 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique. Cas des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean)	93
Figure 59 : Mesure de la taille des particules dans l'eau par DLS.....	94
Figure 60 : Diagramme Cole-Cole des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean), vieilli dans l'eau	95
Figure 61 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique. Cas des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean)	96
Figure 62 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique. Cas des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean)	97
Figure 63 : Mesure de la taille des particules par DLS	98
Figure 64 : diagramme Cole-Cole des films de PP non stabilisé (Bioclean).	99
Figure 65: Spectres ATR.....	100
Figure 66 : quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique. Cas des flacons en polypropylène.....	100
Figure 67 : mesure de la taille des particules dans l'eau par DLS.....	101
Figure 68 : suivi par IR des films d'acide lactique 4042D photo-oxydé en SEPAP	103
Figure 69 : diagramme Cole-Cole des films de PLA 4042D	104

Liste des figures

Figure 70 : quantification de LA et GA par HPLC. Phase mobile : solution tampon phosphate, pH=3. Débit : 0,7 ml/mn. 95 : 5 % V/V solution tampon de phosphate / acétonitrile. 210 nm. Cas des films de PLA 4042D photovieillis dans l'eau douce.	106
Figure 71 : mesure de la taille des particules par DLS.....	107
Figure 72 : diagramme Cole-Cole des films de PLA 4042D photovieillis dans l'eau douce.....	107
Figure 73 : quantification de LA et GA par HPLC. Phase mobile : solution tampon phosphate, pH=3. Débit : 0,7 ml/mn. 95 : 5 % V/V solution tampon de phosphate / acétonitrile. 210 nm. Cas des films de PLA photovieillis dans l'eau douce.....	108
Figure 74 : quantification de LA et GA par HPLC. Phase mobile : solution tampon phosphate, pH=3. Débit : 0,7 ml / mn. 95 : 5 % V/V solution tampon de phosphate / acétonitrile. 210 nm. PLA 4042D.	109
Figure 75 : mesure de la taille des particules dans par DLS.....	110
Figure 76 : diagramme Cole-Cole des films de PLA 4042D.	110
Figure 77 : quantification de LA et GA par HPLC. Phase mobile : solution tampon phosphate, pH=3. Débit : 0,7 ml/mn. 95 : 5 % V/V solution tampon de phosphate / acétonitrile. 210 nm. Sacs dégradables photovieillis sous UV dans l'eau douce	111
Figure 78 : Mesure de la taille des particules dans l'eau par DLS	112
Figure 79 : site d'étude du méandre de Mariol sur la rivière Allier	116
Figure 80: points de positionnement GPS des échantillons (mission du 10 mars 2017).....	116
Figure 81 : Photo et identification de l'échantillon référencé M03 (PE) par ATR et DSC.....	117
Figure 82 : Photo et identification de l'échantillon référencé M07 (PP) par ATR et DSC	118
Figure 83 : Différentes épaisseurs mesurées sur les items de la fraction "épais"	120
Figure 84 : Différentes épaisseurs mesurées sur les items de la fraction "minces"	120
Figure 85 : variation des densités.....	121
Figure 86 : Déviation Standard Relative	122
Figure 87 : analyse ATR de M011 et M018. Bandes d'absorption à 1710 cm^{-1} et 3338 cm^{-1}	123
Figure 88 : barquettes de beurre avant expérience	124
Figure 89 : Enfouissement de la boîte de beurre	124
Figure 90 : morphologie de surface de BB1 par MEB.	125
Figure 91 : observation des bandes hydroxyles et carbonyles par ATR.	126
Figure 92 : Cole-Cole de BB1	127
Figure 93 : morphologie de surface de BB2 par MEB.	127
Figure 94 : observation des bandes hydroxyles et carbonyles par ATR	128
Figure 95 : Cole-Cole de BB1	128
Figure 96 : exposition BB3 sur banc nu	129
Figure 97 : morphologie de surface de BB3 par MEB.	129
Figure 98 : observation des bandes hydroxyles et carbonyles par ATR	130
Figure 99 : Cole-Cole de BB3.....	131
Figure 100 : morphologie de surface de BB4 par MEB.....	132
Figure 101 : observation des bandes hydroxyles et carbonyles par ATR	132
Figure 102 : Cole-Cole BB4.....	133
Figure 103 : morphologie de surface de BB5 par MEB.....	134
Figure 104 : observation des bandes hydroxyles et carbonyles par ATR	135
Figure 105 : Cole-Cole BB5.....	135
Figure 106 : variation viscosité newtonienne	136

Liste des figures

Figure 107 : Récolte et tamisage des sédiments pour extraction des microplastiques	137
Figure 108 : spectre ATR et chromatogramme DSC de S ₂₁	137
Figure 109 : chromatogramme de séparation des acides dans l'eau après vieillissement accéléré du PS	162
Figure 110 : chromatogramme d'identification de l'acide succinique	163
Figure 111 : quantification acide succinique par chromatographie ionique.....	163
Figure 112 : quantification de l'Acide tartrique par chromatographie ionique	164
Figure 113 : quantification du butanal par chromatographie liquide (HPLC)	167
Figure 114 : quantification du butanal par HPLC. 90 : 10 % V/V mélange acétonitrile / eau. 190 nm.	168
Figure 115 : quantification de l'acétone dans l'eau par HPLC. 90 : 10 % V/V mélange acétonitrile / eau. 190 nm.	168
Figure 116 : Mise en évidence des acides acétique et formique par chromatographie ionique. Cas de la poudre de PP non stabilisé (sans stabilisant).....	169
Figure 117 : quantification du butanal dans l'eau par HPLC. 90 : 10 % V/V mélange acétonitrile / eau. 190 nm. Poudre de PP totalement exempte d'additif mis sous irradiation UV en SEPAP dans l'eau	170
Figure 118 : quantification de l'acide propionique dans l'eau par HPLC. 90 : 10 % V/V mélange acétonitrile / eau. 190 nm.	170
Figure 119 : quantification de l'acétone dans l'eau par HPLC. 90 : 10 % V/V mélange acétonitrile / eau. 190 nm.	171
Figure 120 : Chromatogramme d'identification de l'acide lactique.....	173
Figure 121 : Chromatogramme d'identification de l'acide glycolique.....	173

Introduction générale

Les polymères synthétiques sont apparus à la fin du dix-neuvième siècle vers les années 1860, mais ce n'est seulement qu'après la seconde guerre mondiale que "l'essor des plastiques" a vraiment commencé. Depuis, nous observons un accroissement progressif de leur production, qui atteint ces dernières années plusieurs millions de tonnes/an. Grâce à leurs nombreuses propriétés ils sont utilisés dans de nombreux secteurs tels que le packaging, l'automobile, et la santé. On estime même à plus de 8 milliards de tonnes la totalité des plastiques produites à ce jour.¹

Le plastique a été conçu à la base pour améliorer les conditions de vie de l'homme, mais aujourd'hui, il devient une véritable préoccupation environnementale.

En effet, chaque année, des tonnes de plastiques sont fabriquées pour être utilisées sur une durée souvent limitée. Après utilisation, les plastiques deviennent des déchets qui peuvent finir leur course dans l'environnement s'ils ne sont pas traités. S'ils sont abandonnés sur le sol, ils atteindront et s'accumuleront dans les rivières, les fleuves, puis atteindront en fin de parcours les océans. Les mêmes auteurs prédisent que si la situation actuelle de gestion de la fin de vie des déchets plastiques en fin de vie perdure, alors au total environ 12 milliards de tonnes qui devraient se retrouver disséminées dans l'environnement d'ici 2050.

De nombreuses études mettent l'accent sur les cinq zones d'accumulations créées par les courants maritimes, notamment les gyres océaniques. Elles désignent les rivières comme les principales sources de transports des déchets dans les océans et révèlent la formation d'un « septième continent » au niveau de l'Atlantique Nord. La mer et les océans représentent la fin du cycle d'accumulation de ces déchets.

Elles révèlent aussi leur présence dans toutes les eaux du monde par leur fragmentation en microplastiques (mp) dans les cinq gyres océaniques¹. Les conditions physiques (UV, vagues et température) et chimiques (hydrolyse ou oxydation) contribuent à la fragmentation des plastiques en mp.

¹ Pacifique Nord, Pacifique Sud, Atlantique Nord, Atlantique Sud et Océan Indien

Les travaux effectués sur les grands fleuves tels que la Seine, le Danube, la Tamise...²⁻⁶ révèlent que ces fleuves sont de vrais récepteurs de microplastiques (particules de tailles inférieures à 5mm) et contribuent ainsi à la pollution des océans.

Les débris de plastiques ont aussi été jugés capables de concentrer les polluants organiques persistants (POP). Plus leur taille sera réduite, plus les organismes vivants risquent de les ingérer exposant ainsi les humains à des contaminations chimiques de la chaîne alimentaire.

La faune marine est confrontée à leur ingestion. Elle peut s'avérer dangereuse car mortelle, et engendrer la disparition de certaines espèces marines (mammifères, tortues de mers...).

L'Homme s'expose également à de potentiels risques de maladie telle que le cancer, dû à la présence de composés chimiques dans les plastiques comme les phtalates.

Notre étude se focalisera principalement sur le problème du devenir des plastiques dans les fleuves, rivières et le sol.

Ces travaux reposent essentiellement sur deux projets. Le premier projet vise à développer un protocole expérimental en laboratoire afin d'étudier le processus et la cinétique de fragmentation des matières plastiques dans l'eau en conditions contrôlées.

Le second projet « Plasticcages » est né d'une collaboration interdisciplinaire de géographes (Geolab Clermont) et de chimistes (ICCF) et a fait l'objet d'un soutien du CNRS dans le cadre d'un Projet Exploratoire Premier Soutien (PEPS). Il vise à révéler la présence des macroplastiques et microplastiques en conditions naturelles dans les rivières.

Ce manuscrit regroupe quatre chapitres :

- le premier chapitre présente un état de l'art sur la production, la consommation et la fin de vie des plastiques dans le monde. Il fait une présentation générale de leurs applications, leur synthèse et enfin sur les propriétés des trois polymères utilisés dans le cadre de cette thèse.
- le deuxième chapitre présente la méthodologie, définit les objectifs de ce travail et traite de toute la partie expérimentale. Il présente la mise en œuvre des polymères, les environnements dans lesquels ils sont exposés, et les techniques employées pour les études à la fois qualitatives et quantitatives.
- le troisième chapitre traite de la dégradation environnementale sous UV des polymères comme le polystyrène (PS), le polypropylène (PP) et l'acide polylactique (PLA). Il

présente des environnements d'expositions UV- sec et UV- eau de ces trois polymères d'usage, dans des conditions de vieillissement douces et accélérées. Ce protocole de vieillissement a également été utilisé sur des déchets réels. Il s'agit de pots de yaourt (PS), de flacons (PP) et de sacs dégradables (PLA) ; tous employés dans la conservation et le packaging des aliments.

Ces expériences permettent de prédire la durée de vie des matières plastiques, et mettent en évidence le processus de fragmentation ainsi que le transfert de certaines molécules vers le milieu aquatique.

- le quatrième chapitre développe le projet « plasticcages ». Il met en avant l'étude de la pollution plastique menée sur la rivière Allier et son bassin. C'est une étude quantitative et qualitative qui permet de révéler la présence des macro et microplastiques. Elle vient compléter toutes les études sur les rivières, en termes de pollution.

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, au sein de l'équipe de recherche Photochimie dans la thématique Cycle de vie des polymères (CVP). Toute la partie photodégradation et analyses physico-chimiques a été réalisée dans notre laboratoire.

Les campagnes de prélèvements des déchets ont été réalisées sur le site de Mariol (Allier) par notre équipe et les collègues géographes. L'extraction des microplastiques s'est déroulée dans leurs locaux, et toute la partie caractérisation et identification, dans notre laboratoire.

Chapitre 1 : Etude BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Les matières plastiques sont majoritairement produites à partir de substances extraites du pétrole et du gaz naturel.^{3,4} Au cours du temps, les avancées de la recherche ont permis la découverte de nouvelles matières plastiques aux propriétés remarquables. Mais elles sont aussi porteuses d'une mauvaise image, qui provient de la problématique de gestion de leur fin de vie liée à leur difficile dégradation et à ses conséquences associées : pollution des sols, des océans, lacs...

Tous les plastiques n'étant pas recyclables, beaucoup peuvent aujourd'hui être considérés comme des rebuts.⁵

A. Matières plastiques historique

Les matières plastiques sont employées dans tous les secteurs de consommation avec une production mondiale dépassant les 300 millions par an depuis 2014.^{8,9} L'évolution du plastique, les différentes révolutions et inventions de son histoire (figure 1) débutent vers 1860, jusqu'à la mise en forme du polypropylène en 1954.¹⁰⁻¹² Depuis, les matériaux plastiques connaissent un développement continu et restent indispensables à de multiples applications de la vie quotidienne.

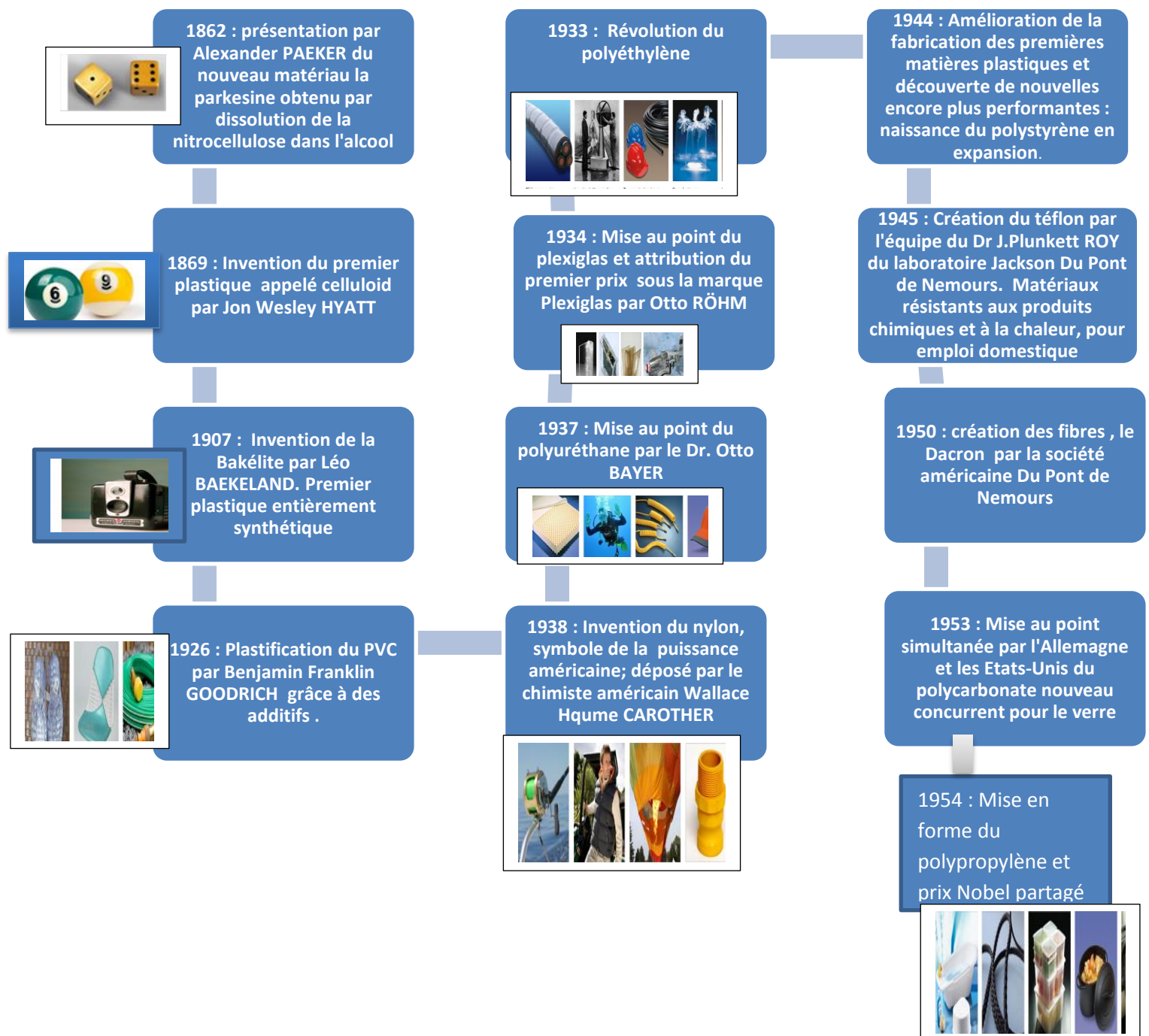


Figure 1 : histoire du plastique¹⁰⁻¹²

L'évolution du plastique corréée à ses atouts majeurs, font de lui un matériau de substitution, au détriment des métaux par exemple.¹²

Ainsi, l'accroissement du plastique, et ses multiples applications, le placent au premier rang des parts de marché, devant les matériaux traditionnels.¹⁴

Sa consommation mondiale est passée de 1.500.000 tonnes en 1950 à 311.000.000 de tonnes en 2014.¹⁵ Ses performances le rendent indispensable dans plusieurs domaines. En France par exemple, la plus grande utilisation des plastiques est faite dans les domaines des emballages, de la construction et de l'automobile.

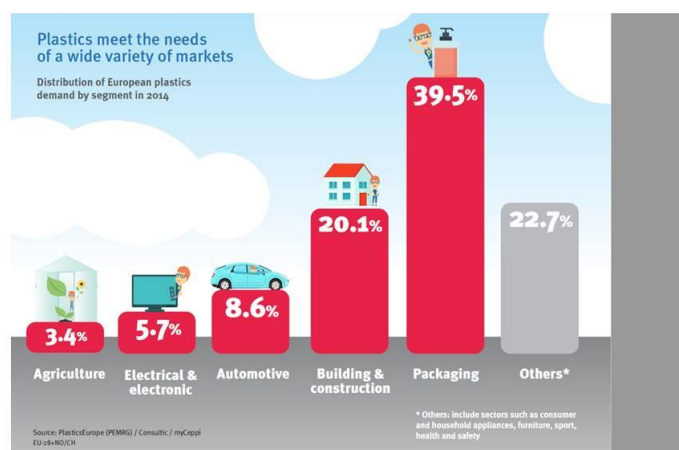


Figure 2 : Marché d'utilisation du plastique ²

B. Plastiques et environnement

La fin de vie du plastique peut être particulièrement nocive pour l'environnement. On le trouve partout car il sert à de multiples usages. En le rejetant dans la nature, il la pollue et induit des risques pour la santé.^{16,17}

Il est retrouvé partout et sous toutes formes : emballages, bouteilles, sachets, pare-chocs de voiture... En principe c'est un matériau simple à fabriquer, économique, solide, léger et résistant à la corrosion. Il favorise notre hygiène de vie grâce à la conservation des aliments et permet d'économiser de l'énergie pour le transport grâce aux matériaux compactés.

La fabrication intensive du plastique dès 1970 apporte de nombreux avantages pour la société, et offre un avenir technologique et médical avancé. Mais le problème principal du plastique est souvent celui de son usage unique : une fois dans la nature, il peut mettre jusqu'à plusieurs centaines d'années pour se décomposer.

² [Plastics - The Facts 2015](http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2015.aspx) An analysis of European plastics production, demand and waste data, <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2015.aspx>

Toutefois, les préoccupations concernant son utilisation et son élimination sont diverses. Elles comprennent :

- l'accumulation de déchets dans les décharges et les habitats naturels,
- l'ingestion ou l'enchevêtrement de plastiques par diverses espèces terrestres et marines,
- le lessivage,
- la contamination de la chaîne alimentaire par le transfert des microplastiques de la faune à l'humain.¹⁸⁻²⁰

En termes de volume, le plastique serait le déchet le plus rencontré, avec une importante quantité qui se retrouverait dans la mer.

B.1 Accumulation des plastiques dans les « Eaux » du monde

• Dans les milieux aquatiques marins et côtiers

Les systèmes marins sont considérés comme des puits de plastiques.^{2,21-23} Il est habituellement admis dans la pensée collective que les débris marins ne sont constitués que de quelques détritiques éparpillés sur les plages. Cependant, ils sont devenus un problème de pollution généralisé qui affecte tous les océans du monde. Les plus courants sont constitués de matières plastiques synthétiques, qui ont des effets désastreux sur la faune marine.²⁴

Le devenir des déchets en mer est une préoccupation environnementale de premier ordre qui fait aujourd'hui partie de la définition du « bon état écologique » des systèmes marins.

En milieu marin, les déchets sont composés de 40 à 80% de plastiques. Des travaux récents estiment à plus de 5 trillions de fragments représentant plus de 250 000 tonnes, le nombre de déchets qui flotteraient à la surface des océans et des mers.^{25,26} Il existe des zones d'accumulation créées par des courants marins appelés « gyres océaniques ». La plus connue est la zone d'accumulation dans le gyre du Pacifique Nord : le « septième continent » ou « grande zone d'ordure du Pacifique ». Il existe des zones d'accumulation dans quatre autres gyres : Pacifique Sud, Atlantique Nord, Atlantique Sud et Océan Indien. La Méditerranée est également très polluée par les plastiques, du fait de son caractère de mer semi-fermée, avec un temps de renouvellement des eaux de 90 ans, alors que la persistance des plastiques est très largement supérieure à 100 ans.²⁷⁻³⁰

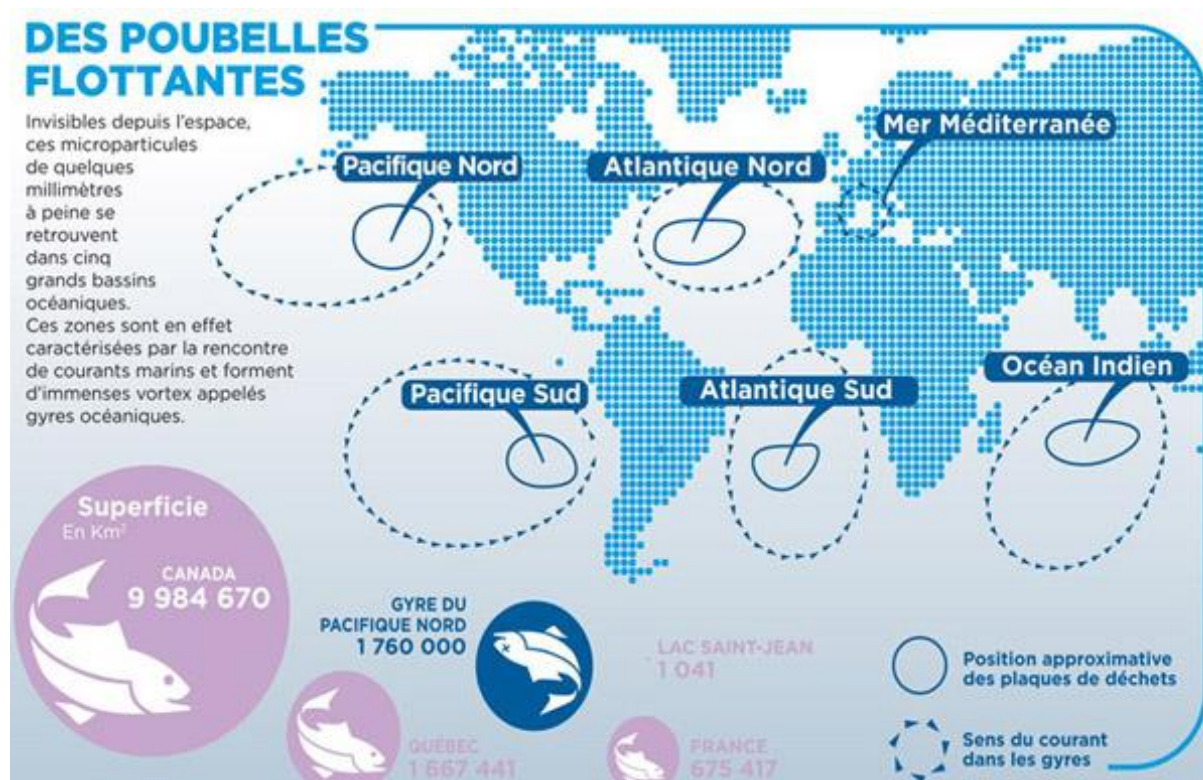


Figure 3 : poubelles flottantes ³

L'ampleur de la contamination du milieu marin par les déchets plastiques est énorme. Ils flottent dans les océans du monde, des régions polaires à l'équateur. Le lit marin, spécialement à proximité des régions côtières est lui aussi contaminé, principalement par les sacs plastiques. Le sac plastique est omniprésent sur les plages du monde entier. ³¹⁻³⁶

En effet, les débris de plastiques dans les eaux marines proviennent de l'activité touristique côtière, de la pêche, des navires, de l'industrie, de la fragmentation des macro déchets en microparticules, des eaux de lavage des textiles³⁷, des pneumatiques³⁸,... Environ 80% de ces plastiques provient de l'activité terrestre.^{39,40} Cette estimation a commencé à attirer l'attention de quelques chercheurs. Plusieurs études se focalisent sur la contamination du milieu marin.

Des études prouvent qu'une importante partie de plastiques est transportée des sols vers les mers par les rivières. Bien qu'elles puissent être les voies de transport les plus importantes, la quantification des plastiques dans les rivières et lacs est minime dans la littérature. ^{2, 39, 41}

³ http://www.grandsespaces.ch/news/news_grands_espaces_SeptOct_12.php

- **Dans les rivières fleuves, et lacs**

Des projets initiés sur la contamination en microplastiques dans les bassins urbanisés démontrent que les matrices considérées (les eaux usées et rejets de station d'épuration) sont des sources majeures de microplastiques, avec une prédominance en fibres. Néanmoins, la question des retombées atmosphériques et leur niveau de contamination se pose. En effet, les plastiques constituent une source non négligeable de pollution, confirmée par la présence des microplastiques dans les eaux de ruissellement.

Une proportion importante composée d'emballages de nourriture et de couverts en plastique, provient probablement de rejets urbains et d'eau de ruissellement. La plupart des objets en plastiques sont constitués de polypropylène, de polystyrène, de polyéthylène et dans une moindre mesure de polyéthylène téréphtalate.

Des études menées en France démontrent que les débris de plastiques représentent entre 0,8 % et 5,1 % de débris totaux recueillis en poids dans les fleuves tels que la Seine.²¹

D'autres recherches effectuées entre le Danube et la Mer Noire montrent que, les matières premières industrielles représentent une partie substantielle (79,4%) des débris plastiques. L'entrée de ces derniers par le Danube dans la Mer Noire a été estimée à environ 4,2 tonnes par an.²

Les lacs font aussi l'objet d'investigations de la part des chercheurs car ils peuvent constituer des zones d'accumulation et de stockage de microplastiques.⁴²⁻⁴⁴ Face à un manque de sources pertinentes sur le devenir des plastiques dans l'environnement, cette thématique reste encore largement à étudier. Des données sur les effets biologiques des macro-plastiques chez les espèces d'eau douce n'existent pas ou très peu. En réalité, l'accumulation de contaminants d'eau douce et leur fixation sur les plastiques est d'un intérêt particulier, car leur ingestion pourrait augmenter l'exposition aux produits chimiques.

Pour évaluer le risque encouru par l'environnement dû aux macroplastiques, des données complètes sur leur abondance, leur devenir, leurs sources et leurs effets biologiques dans l'écosystème d'eau douce sont nécessaires. En effet, ces données dépendent d'une collaboration de scientifiques de diverses disciplines.⁴⁵

Les fleuves dans leur ensemble sont des vecteurs importants de microplastiques et contribuent ainsi à la pollution des mers.⁴⁶

- **Fragmentation des macro-plastiques aux microplastiques**

Les conditions physiques (irradiations UV, vagues, et températures) et chimiques (oxydation, ou hydrolyse) contribuent à fragiliser les structures polymères, et à les réduire en morceaux de taille inférieure à 5mm : les microplastiques (mp).⁴⁷⁻⁴⁹

Les mp s'identifient comme des contaminants des milieux aquatiques. Les chercheurs s'y intéressent davantage depuis les années 2000. Leurs études montrent l'abondance des mp dans l'écosystème, y compris la région polaire et la mer profonde.^{45,50} Néanmoins, plusieurs défis sont à relever sur leur identification, quantification et les risques qu'ils représentent pour l'environnement. Ces plastiques peuvent être retrouvés sous plusieurs tailles : les macroplastiques (25mm<taille), les mesoplastiques (5-25mm), les microplastiques (taille <5mm), et enfin les nanoplastiques (taille <100nm – 1000nm).⁵¹⁻⁵⁴

En outre, les microplastiques peuvent provenir soit :

- des sources terrestres, par dégradation des macro-particules sous l'influence du rayonnement UV, de l'abrasion mécanique. On les appelle microplastiques secondaires
- des microbilles intégrées aux produits à usage cosmétique ou corporel. On les appelle microplastiques primaires.⁵⁵⁻⁵⁷

Au niveau mondial, la pollution par le plastique est estimée à 75,4 % de macroplastiques, 11,4% de mesoplastiques, 10,6 % et 2,6 % dans les deux tailles de microplastiques.⁵⁸

Des articles de presse parlent de la présence de microplastiques dans le miel, la bière^{59,60}, les eaux de robinet⁶¹ ou les eaux minérales. Ils montrent que ces particules discrètes peuvent contaminer notre alimentation.

Moins visibles que les gros débris qui flottent à la surface des océans, ils soulèvent plusieurs inquiétudes dues à leur petite taille. Ils sont alors ingérés par les organismes maritimes, favorisant ainsi la contamination de la chaîne alimentaire.

B.2 Transfert à la chaîne alimentaire

En Europe, 30% des objets en plastique sont recyclés et transformés en d'autres produits, 40% sont brûlés pour fabriquer de l'énergie et donc 30% vont encore en décharge.⁴

⁴ PlasticsEurope, The facts 2016 : <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2016-15787.aspx>

Les animaux marins subissent la présence du plastique, qui se trouve sur le bord des côtes (50 à 80% des déchets). Les scientifiques ont découvert plus de 260 espèces animales différentes ayant ingéré du plastique : tortues, oiseaux, mammifères ou poissons.^{62,63}

Certes l'ingestion des débris marins est connue pour affecter particulièrement les tortues et les oiseaux de mer. Mais la plus grande menace de l'ingestion se produit lorsqu'elle bloque le tube digestif ou remplit l'estomac, conduisant à une potentielle mort de ces espèces.⁶⁴



Figure 4 : tortue de mer ingérant du plastique⁵



Figure 5 : oiseau de mer ingérant du plastique⁶

L'homme étant à la fin de la chaîne alimentaire, il peut ingérer des mp en consommant des produits de la mer qui en contiennent eux-mêmes. Il s'expose alors à des risques potentiels de maladie. Cela est dû à la présence de composés chimiques dans les plastiques comme le biphtalate.⁶⁵⁻⁶⁸

⁵ <http://dailygeekshow.com/menace-tortue-marine/>

⁶ https://www.sciencesetavenir.fr/animaux/oiseaux/le-plastique-attire-les-oiseaux-marins-en-produisant-une-odeur-qui-rappelle-celle-du-plancton_108065

En effet, un certain nombre de composés associés aux plastiques, notamment le phtalate et le bisphénol peuvent causer des troubles sanitaires chez l'Homme. Mais les matières plastiques contiennent aussi d'autres éléments chimiques qui pourraient s'avérer néfastes mais qui sont encore sujet à des études.^{69,70}

Etant donné leur persistance dans l'environnement, l'une des solutions serait de produire et de développer des plastiques dégradables.⁷¹⁻⁷⁴

B.3 Bioplastique et **durée de vie**

Des difficultés d'élimination du plastique ont été soulignées de leur création à nos jours. Ces matières sont mal adaptées aux différentes méthodes de destruction des déchets : incinération, compostage, décharge. C'est pourquoi la mise sur le marché des polymères biodégradables apparaît une nécessité.^{75,76}

La définition d'un plastique biodégradable est donnée par la norme européenne EN13432 de 2007 qui fixe la biodégradabilité à un seuil d'au moins 90% de minéralisation du carbone en gaz carbonique en six mois maximum dans les conditions de compostage.^{77,78}

Les matériaux biodégradables (plastiques) permettent de contribuer à la préservation de l'environnement en résolvant le problème de la fin de vie. La biodégradation est une propriété qui peut être obtenue indépendamment de la composition chimique du polymère qu'il ait été synthétisé à partir de ressources renouvelables ou de ressources fossiles. Les bioplastiques sont définis comme des matériaux qui sont produits à partir de ressources renouvelables de carbone. Il peut s'agir de composants extraits de plantes, et la biomasse du bois tels que : l'amidon, la cellulose, hémicellulose, lignine, ou de l'huile végétale, qui sont produits par la photosynthétisation du dioxyde de carbone atmosphérique. Ainsi, les bioplastiques synthétisés à partir de la biomasse ont été adoptés par l'Union Européenne grâce à leurs performances, la possibilité de les recycler mais également par le caractère écologique qu'ils revêtent.^{72,79} Malgré de nombreux développements, la part des bioplastiques reste encore minoritaire. C'est pourquoi les gisements de déchets accumulés pendant des années restent encore constitués en totalité de plastiques dits « récalcitrants ». Les questions sur la fin de vie des polymères et la perte de leurs propriétés restent très pertinentes.

C. Présentation des polymères d'usage

C.1 Polystyrène

• Présentation

Le PS fit son apparition sur le marché international en 1940. Il est l'un des polymères les plus répandus au monde à cause de ses propriétés intéressantes et son faible coût. Il s'emploie dans la fabrication de nombreux objets et s'utilise pour l'emballage, les applications électriques et la construction.⁷⁹⁻⁸¹ Issu de la polymérisation du styrène, il se présente sous trois formes :

- le polystyrène "cristal", dont l'aspect est transparent. Employé dans la fabrication des boîtes et boîtiers.
- le polystyrène "choc" caractérisé par l'ajout de plastifiants ou d'élastomère (butadiène)
- le polystyrène expansé ou PSE qui est la forme la plus répandue, très souvent utilisée dans l'emballage des appareils électroménagers.

Sa température de transition vitreuse T_g (104°C), sa rigidité, sa transparence et sa faible capacité d'absorption de l'eau font de lui un matériau idéal dans beaucoup d'applications industrielles et médicales.

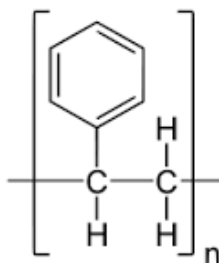


Figure 6 : Structure du polystyrène

• Synthèse

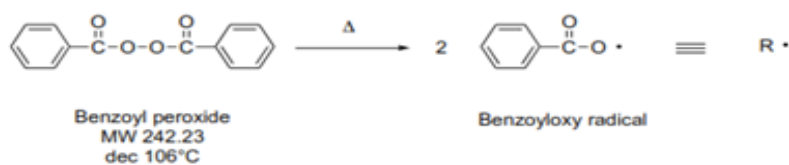
Le styrène est incolore, c'est un liquide qui se polymérise facilement. En 1839 la première polymérisation a vu le jour grâce à la transformation du styrol par E. SIMON. Il pensait avoir oxydé le matériau et l'appela oxyde de styrol, devenu metastyrène un peu plus tard, lorsqu'il constata l'absence de l'oxygène.⁸²

Puis August WILHELM et John BLYTH montrent en 1845 que les compositions du metastyrène et du styrène sont les mêmes.^{83,84} Vers 1866, Marcelin BERTHELOT fait évoluer les choses en remarquant que le PS se polymérise. Hermann STAUDINGER l'un des

principaux artisans des macromolécules confirme les observations de BERTHELOT. Dans ses travaux, il indique que le fait de chauffer le PS produisait une réaction en chaîne, favorisant ainsi l'apparition de macromolécules de polystyrène.⁸⁵

Le PS se forme par polymérisation du styrène et emprunte quatre types d'initiations de polymérisation en chaîne : radicaux libres, cationiques, anioniques et de coordination.⁸⁶ L'ajout du peroxyde de benzoyle, utilisé comme initiateur de radical libre va favoriser sa synthèse. La combinaison du peroxyde de benzoyle et le styrène initie la chaîne, formant ainsi un centre actif. La polymérisation du PS, une fois amorcée, entraîne une propagation de la chaîne qui va renforcer la chaîne polymère.⁸⁷

Formation of the radical initiator:

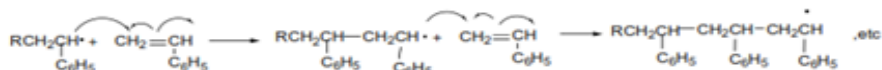


Polymerization of styrene:

Initiation:



Propagation:



Termination:

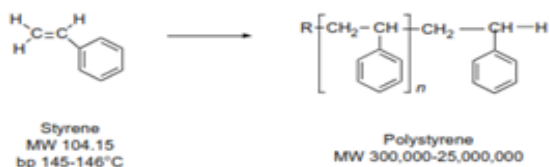
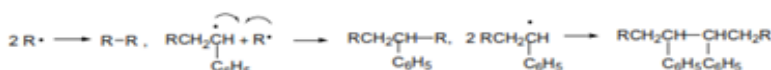


Figure 7 : Synthèse du polystyrène⁸⁸

Une fois synthétisé, le polystyrène peut se classer en trois groupes distincts. Ainsi, la tacticité, c'est-à-dire la répartition du groupe phényle le long de la chaîne carbonée, permet la différenciation du polystyrène en : atactique, syndiotactique ou isotactique.⁸⁹

- Polystyrène Atactique

Les groupes phényles sont disposés aléatoirement de chaque côté de la chaîne du polymère. Il n'y existe pas de symétrie notable. Le polymère ne peut pas cristalliser : pour former un réseau cristallin, il doit avoir une forme géométrique régulière. Il n'a pas de point de fusion.

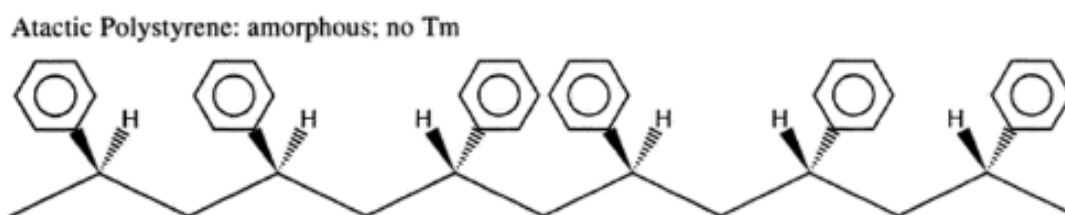


Figure 8 : Polystyrène Atactique

- Polystyrène Syndiotactique

Les groupes phényles sont disposés alternativement le long de la chaîne principale. L'enchainement présente une importante symétrie. Le polymère est cristallin et fond à 270°C.

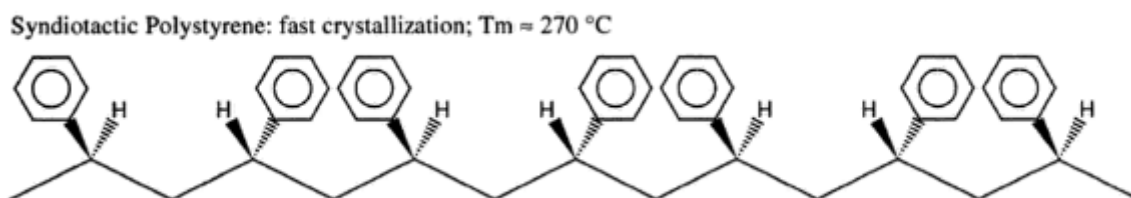


Figure 9 : Polystyrène Syndiotactique

- Polystyrène Isotactique

Les groupes phényles sont du même côté de la chaîne du polymère. Le polymère possède une symétrie élevée. Le polymère peut cristalliser et fond à 240°C.

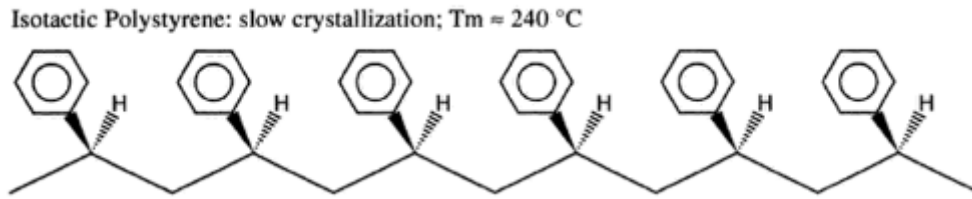


Figure 10 : Polystyrène isotactique

- **Propriétés et applications**

Les propriétés du matériau sont déterminées par les attractions à courte portée de Van der Waals entre les chaînes de polymère. Puisque les molécules sont de longues chaînes hydrocarbonées qui se composent de milliers d'atomes, la force d'attraction totale entre les molécules est grande. Lorsqu'elles sont chauffées (ou déformées à un rythme rapide, en raison d'une combinaison de propriétés viscoélastiques et d'isolation thermique), les chaînes peuvent prendre un degré plus élevé de conformation et glisser l'une par-dessus l'autre. Cette faiblesse intermoléculaire (par rapport à la force intramoléculaire élevée due au squelette hydrocarboné) confère flexibilité et élasticité. La capacité du système à être facilement déformé au-dessus de sa transition vitreuse permet d'adoucir et de mouler facilement le PS (et les polymères thermoplastiques en général) lors du chauffage.

Les principales formes du PS ont beaucoup de propriétés et servent à différentes utilisations. Les principales utilisations du PS dans la vie courante sont :

- les boîtiers de CD en PS cristal
- les couverts et verres en Plastique en PS choc
- les emballages alimentaires (comme les pots de yaourt)
- les emballages des appareils fragiles en PSE
- Isolation thermique des bâtiments sous forme expansée ou extrudée.

- **Dégradation**

Pour une meilleure compréhension des résultats obtenus lors de nos travaux, une connaissance préalable des mécanismes des réactions de photo-oxydation du PS est nécessaire.

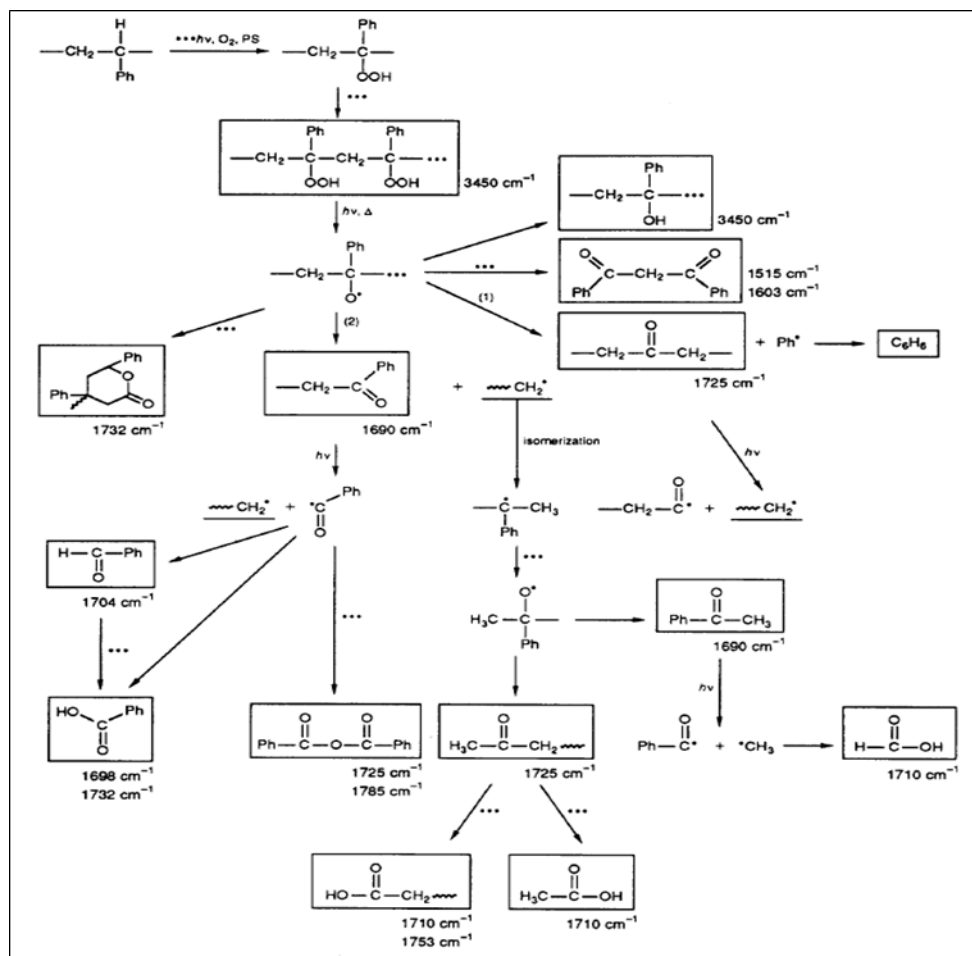


Figure 11 : Mécanisme de photooxydation du Polystyrène⁸⁹

Le vieillissement sous UV des matériaux polymères génère des changements spectaculaires au sein de la structure chimique, ce qui induit une perte des propriétés mécaniques du polymère. Les changements dans la structure résultent de diverses réactions, y compris les réarrangements de la structure chimique, la formation de produits d'oxydation, la réticulation et les scissions de chaînes.

Au niveau moléculaire, la méthode expérimentale la plus utilisée pour déterminer le mécanisme de photo-oxydation des polymères est la spectroscopie infrarouge (IR). La spectroscopie IR est en effet utilisée pour contrôler la rupture chimique et les scissions de chaînes, montrant la formation par oxydation de photo-produits.⁹⁰

Si l'irradiation est effectuée dans l'air, certains groupes contenant des atomes d'oxygène comme le carbonyle, l'hydroxyle et / ou l'hydro-péroxyde se forment.⁹¹

C.2 Polypropylène

• Présentation

Le PP est la deuxième matière plastique la plus utilisée. Elle est essentiellement utilisée dans l'emballage, mais également dans des pièces automobiles et des accessoires de la vie de tous les jours.⁹² Il existe différents types de PP :

- les homopolymères qui sont plus rigides,
- et les copolymères qui eux sont plus résistants aux chocs.⁹³

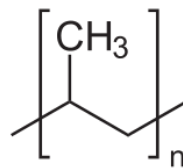


Figure 12 : Unité monomère du polypropylène

L'homopolymère PP se présente sous trois formes qui dépendent de la manière dont les groupes méthyles sont ordonnés.

- Polypropylène Isotactique : se dit lorsque le groupement méthyle se situe du même côté le long de la chaîne macromoléculaire.

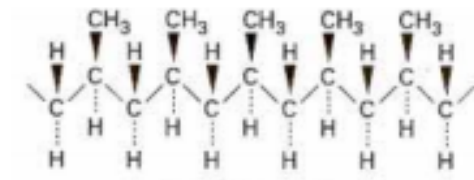


Figure 13 : Configuration macromoléculaires du polypropylène Isotactique

- Polypropylène Syndiotactique : se dit lorsque le groupe méthyle se positionne de façon alternative d'un côté puis de l'autre côté.

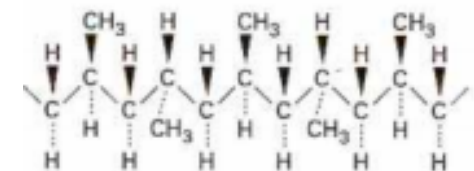


Figure 14 : Polypropylène Syndiotactique

- Polypropylène Atactique : se dit lorsque le groupe méthyle se situe de manière aléatoire.

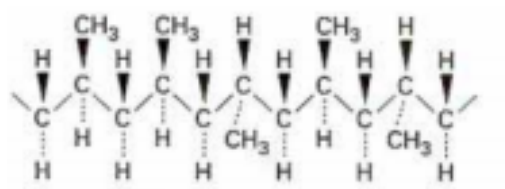


Figure 15 : Polypropylène Atactique

• Synthèse

Le PP se polymérise en présence de catalyseurs d'oxydes métalliques ou de catalyseurs Ziegler-Natta. Très utilisés dans l'industrie, ces derniers améliorent le degré de stéréorégularité et le rendement.⁹⁰

Ils ont été mis au point par Karl ZIEGLER et Giulio NATTA qui ont reçu à cet effet un Prix Nobel en 1963.⁹⁴

De nombreux auteurs ont essayé de décrire le mécanisme mis en jeu lors de la polymérisation avec les catalyseurs Ziegler-Natta mais il reste de nombreuses controverses.

Il est nécessaire d'ouvrir la double liaison pour provoquer un enchainement des unités monomères. Il semblerait que les molécules de catalyseurs doivent se fragmenter le plus possible, pour être mieux dispersées dans le mélange réactionnel, mais aussi pour fournir le plus de sites actifs pour le monomère. C'est une réaction très exothermique.

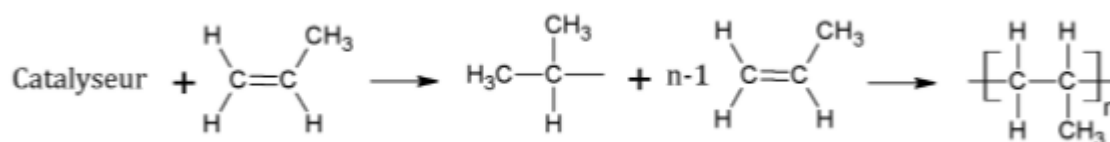


Figure 16 : Réaction de Ziegler-Natta

Après polymérisation du monomère, un mélange de PP atactique et isotactique est obtenu. Avant l'ajout de charges pour l'utilisation finale, le polymère est purifié pour garder un matériau stéréorégulier.

Depuis leurs mises au point, les procédés industriels pour produire du PP n'ont cessé de s'améliorer pour une production moins coûteuse d'un matériau toujours plus performant. Trois procédés de production se distinguent en fonction du milieu réactionnel utilisé :

- Procédé en suspension : le propylène est polymérisé à l'état liquide entre 60 et 80°C. Le catalyseur est lui aussi mis en suspension avant d'être ajouté pour la synthèse.

- Procédé en masse : dans ce cas, on évite la présence de diluant inerte. La polymérisation a lieu dans la même gamme de température.
- Procédé en phase gazeuse : de même que pour le procédé en masse, pas besoin de diluant.

- **Propriétés et applications**

Classé dans la catégorie des polymères utilisés dans presque tous les secteurs, le PP représente plus du cinquième des plastiques produits dans le monde.⁹² Ses propriétés sont déterminées en fonction de : son poids moléculaire, du procédé de production et des copolymères impliqués.

On le retrouve dans les secteurs tels que : l'emballage, l'industrie automobile, l'électroménager, le sanitaire et le textile.⁹⁵

Masse volumique	0,900 à 0,905 g/cm ³
Température de fusion	140 à 150°C
Température de cristallisation	100 à 120°C
Résistance en traction à 23°C	30 -35 MPa
Température de fragilité	-50 à +20°C
Module de rigidité en flexion	500-2000 MPa

Tableau 1 : Propriétés du polypropylène

L'intérêt du PP (vierge ou en mélange) est dû à ses propriétés d'usage : faible coût, usinage facile, ténacité, flexibilité à basse température, absence d'odeur et de toxicité.

Tout comme les autres thermoplastiques, le PP se dégrade difficilement dans la nature. Il serait alors nécessaire pour nous d'examiner les différentes conditions et mécanismes de photo-vieillessement de ce dernier.

- **Dégradation**

L'exposition du PP au rayonnement UV entraîne une détérioration du matériau et la perte de ses propriétés mécaniques. L'environnement (irradiations UV, température...), la mise en œuvre du matériau et la structure influenceront sa cinétique de dégradation.⁹⁶

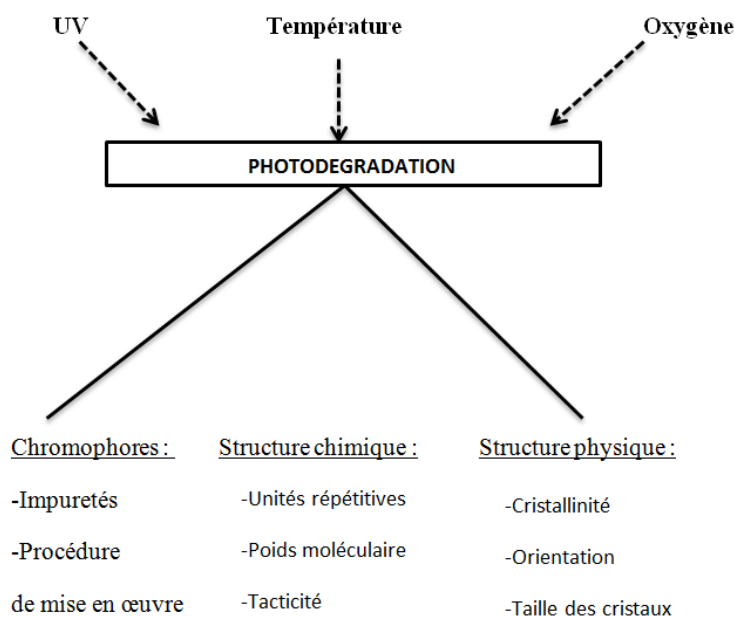
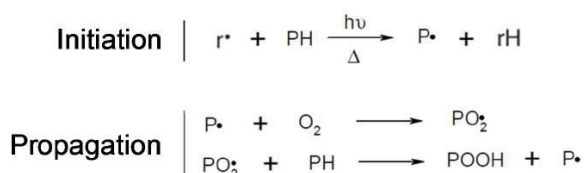


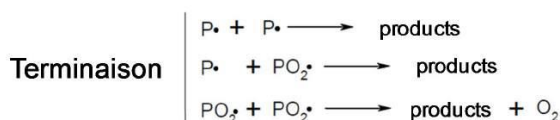
Figure 17 : Facteurs influençant le vieillissement⁹⁷

Lors de sa photodégradation, la formation de produits d'oxydation tels que les hydro-péroxydes et différents produits carbonylés, sont mis en évidence. Ces produits vont être interprétés par une réaction radicalaire décrite en trois étapes : ⁹⁸

- Initiation : cette réaction est attribuée à la présence « d'impuretés chromophores » en faible concentration. Lors de cette réaction, les hydro-péroxydes et cétones joueraient un rôle primordial.
- Propagation : les macro-radicaux formés précédemment réagissent avec l'oxygène et former des macro-radicaux peroxydes. Ils réagissent à leur tour sur la chaîne macromoléculaire, pour conduire à la formation d'hydro-péroxydes et de nouveaux radicaux alkyles, propageant ainsi la réaction d'oxydation.⁹⁹



- Terminaison : cette étape marque la fin de croissance de la chaîne.



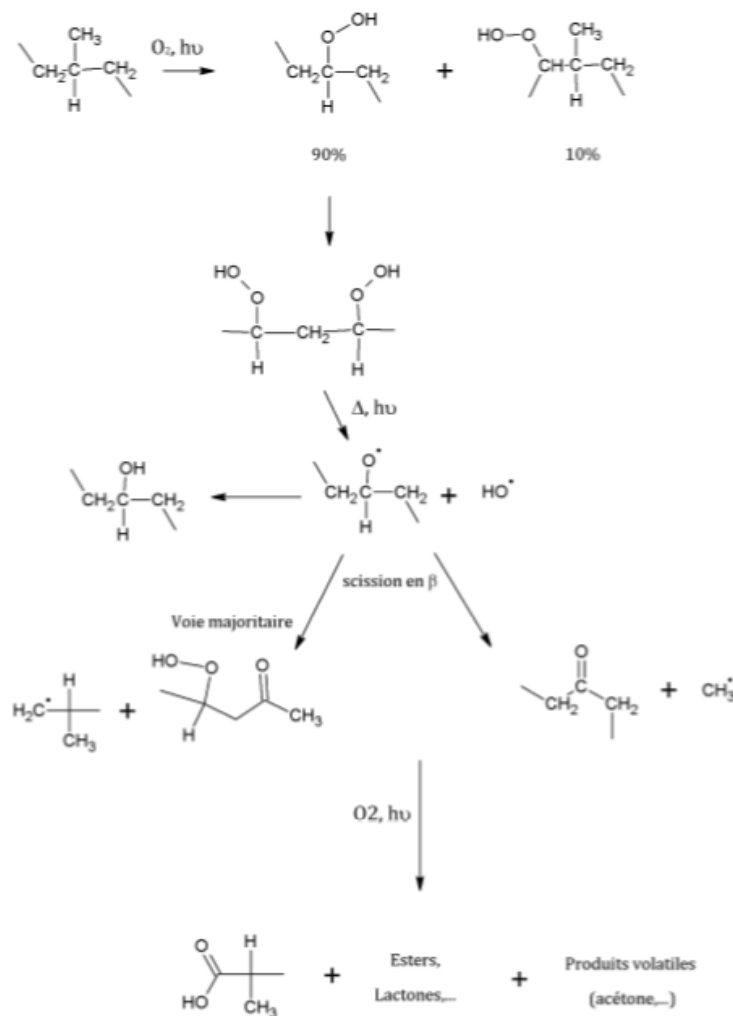


Figure 18 : Mécanisme de photo-oxydation du polypropylène ⁹⁷

La photodégradation du PP sous l'action des rayons UV, en présence d'oxygène favorise la formation d'hydro-péroxydes. Ils se décomposent ensuite en radicaux alcoyles qui captent un hydrogène sur la chaîne de polymère par scission en β . Les alcools et les cétones ainsi formés sont oxydés engendrent la formation d'acides carboxyliques, et d'autres produits carbonés, ce qui entraîne de nouvelles coupures de chaîne. Les acides carboxyliques formés sont des produits finaux stables. L'augmentation de la concentration de ce type de produit est généralement utilisée pour suivre l'évolution de la photooxydation du PP. ^{95,98}

C.3 Acide polylactique

- **Présentation Générale**

L'acide polylactique, désigné généralement sous le sigle PLA, est un polymère d'origine biologique avec une structure amorphe donnant des produits semi-cristallins ou fortement cristallins avec une Tg située entre 50 et 65°C. Bioassimilable et biodégradable, le PLA est utilisé dans l'industrie alimentaire comme alternative pour pallier les problèmes de pollution environnementale.

Il connaît son essor en 2000 et devient la cible d'attentions, principalement grâce à l'amélioration des moyens de production et de synthèse chimique. Il suscite un intérêt, porté par l'opinion publique aux matériaux renouvelables et biodégradables. C'est un polyester qui peut être produit industriellement à partir de ressources renouvelables comme le maïs ou la betterave sucrière. Il possède de nombreuses propriétés qui en font une bonne alternative aux autres polymères synthétiques.¹⁰¹

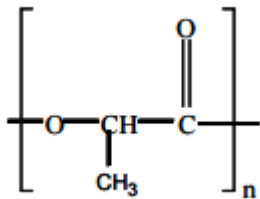


Figure 19 : Structure chimique du PLA

- **Synthèse**

Les travaux effectués sur le PLA mentionnent qu'il peut être fabriqué par synthèse chimique ou par fermentation de glucides.¹⁰²

L'acide lactique (acide 2-hydroxy propionique) est l'acide hydroxyle le plus simple avec un atome de carbone asymétrique. Il existe dans deux configurations optiquement actives, les isomères L (+) et D (-). Les isomères L (+) et D (-) sont produits dans des systèmes bactériens. Les mammifères ne produisent que l'isomère L (+) facilement assimilable. Le schéma 1 montre la structure chimique des acides lactiques L et D.

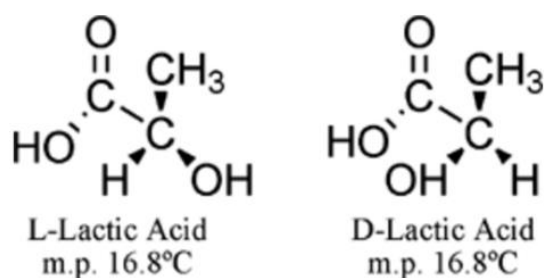


Figure 20 : Structure chimique des acides lactiques L et D et point de fusion

La majorité de l'acide lactique est obtenue par la fermentation bactérienne des glucides. Les processus de fermentation pour obtenir l'acide lactique peuvent être classés en fonction du type de bactéries utilisé.

Les voies homofermentatives conduisant à des rendements plus élevés en acide lactique et à des niveaux inférieurs de sous-produits, sont principalement utilisées par l'industrie. La majorité des procédés de fermentation utilise aujourd'hui un genre de Lactobacilli qui donne un taux élevé d'acide lactique. En général, on utilise des sources de sucres simples, tels que le glucose et le maltose provenant du maïs ou de la pomme de terre, du saccharose provenant du sucre de canne ou de betterave, et du lactose du lactosérum de fromage.

En effet, le PLA de haut poids moléculaire peut s'obtenir par différentes voies comme démontrées à la figure 24. En réalité, la synthèse chimique peut être utilisée pour produire des quantités à grande échelle d'acide lactique racémique. Mais pour des questions économiques, la voie par fermentation est de plus en plus acceptée. Il existe généralement trois voies pour produire un PLA de masse moléculaire élevée d'environ 100 000 Daltons. On peut citer :

- la polycondensation directe de l'acide lactique⁹⁹
- la polycondensation associée à une distillation azéotropique de l'eau formée lors de la réaction
- la polymérisation avec ouverture de cycle de dimère d'acide lactique (ROP pour "Ring Opening Polymerization").¹⁰³⁻¹⁰⁵

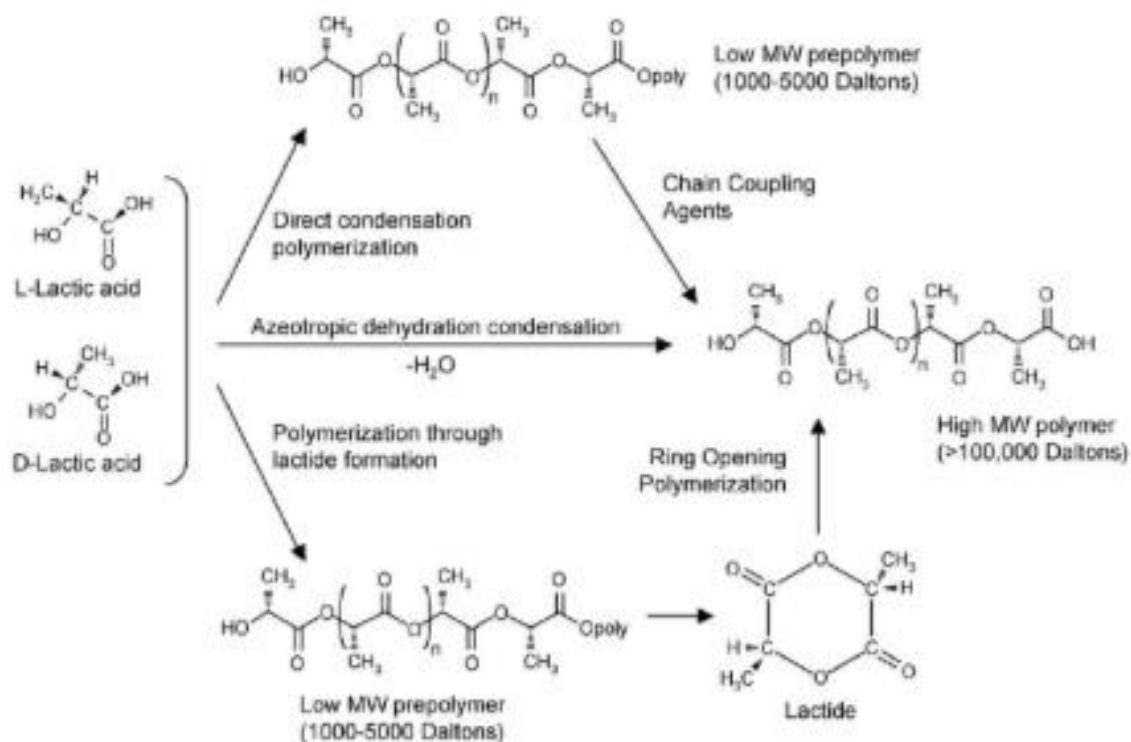


Figure 21 : Voies de synthèse du PLA^{102,106}

Dès 1845, Théophile-Jules PELOUZE réussit la synthèse de l'acide lactide. CAROTHERS et al. développent en 1932 une méthode de polymérisation du PLA mais son coût élevé limita ses applications au domaine biomédical.¹⁰⁷ Sa commercialisation intervient en 1990, grâce à une méthode de polymérisation développée par Cargill Inc. Elle consiste à l'ouverture de cycle à partir de dimère lactide. En 1997, le PLA est produit en grande quantité par Natureworks (principal producteur de PLA). Cette filiale de Cargill utilise un procédé sans solvant et un procédé de distillation pour obtenir différents types de polymères.¹⁰⁸

Afin d'atteindre des masses moléculaires élevées, il existe plusieurs méthodes. Tout d'abord on peut considérer l'utilisation d'allongeur de chaîne comme par exemple le diisocyanate. Il permet, après avoir atteint l'équilibre réactionnel, de combiner entre elles toutes les chaînes de prépolymère contenues dans le milieu réactionnel. Une autre méthode brevetée par Mitsui Chemicals Inc. consiste à éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation par distillation azéotrope, afin de faire tendre l'équilibre réactionnel vers la formation de PLA de masse élevée.¹⁰⁹

- **Propriétés**

Polymères aux propriétés ductiles, clairs et incolores, le PLA peut être mis sous forme de films ou de fibres.

Sa structure aliphatique (chaînes linéaires) avec des carbones saturés lui confère une température de fusion de 160°C, et une température de Tg de l'ordre de 60°C. De par sa température de Tg, le PLA possède un grand module d'élasticité et un faible allongement à la rupture à température ambiante. La densité amorphe du PLA est de 1,25.

Le taux de cristallinité du PLA fait de lui un polymère semi-cristallin.

- **Applications**

Dans une perspective de préservation de l'environnement, le PLA, ce matériau de faible coût, biodégradable et biocompatible s'emploie dans bon nombre d'applications : médecine, pharmacie et industrie.^{101,110}

Dans le domaine médical, sa dégradation en produit monomères ou oligomères lactiques (composé métabolique) s'avère inoffensif. Sa biocompatibilité est alors utilisée dans la fabrication des prothèses, fixation orthopédique, de vis et broches etc.¹¹¹⁻¹¹³

Ses possibilités de transformations l'ouvrent à d'autres domaines tels que l'art et la mode.

Dans le domaine agroalimentaire ses barrières au gaz et liquide permettent son usage dans l'emballage, ou sous forme de bouteilles pour l'eau. Ses usages multiples, ses propriétés et performances le classent au rang des polymères issus de la pétrochimie, tels que le polypropylène et le polyéthylène.^{114,115}

- **Dégradation**

- **Photodégradation**

Des coupures et/ou recombinaisons de chaînes sont observées lors du photo-vieillissement du PLA.^{116,117} A cet effet, la prédominance de l'une de ces réactions va définir le comportement du matériau exposé sous UV.

Alors, les coupures de chaînes traduites par la diminution de la masse moléculaire vont conduire à une plus grande mobilité du matériau. Par contre, les recombinaisons vont générer des liaisons covalentes inter-chaînes susceptibles de former un réseau tridimensionnel (réticulation).¹¹⁸

Ce phénomène se traduit par un renforcement du caractère élastique du matériau. La masse moléculaire diminue pendant l'irradiation. Les coupures de chaînes sont prédominantes.

- Hydrolyse

L'hydrolyse du PLA, se produit aléatoirement sur la chaîne carbonée. La dégradation se réalise en présence d'eau par l'hydrolyse de la fonction ester. La cinétique de dégradation dépend de la température, de la morphologie du PLA. La dégradation s'effectue lentement en milieu neutre et s'exprimerait plus en milieu basique qu'acide.^{118,119}

C'est une réaction auto catalytique liée à la production d'acide carboxylique en bout de chaîne qui va catalyser l'hydrolyse. La présence de lactides et d'oligomères de faible masse moléculaire participe à cet effet autocatalytique, en augmentant la quantité de groupements carboxyles en bout de chaîne. Pour les mêmes raisons, plus la masse du PLA est faible, plus l'hydrolyse sera catalysée et donc plus la réaction aura lieu rapidement.

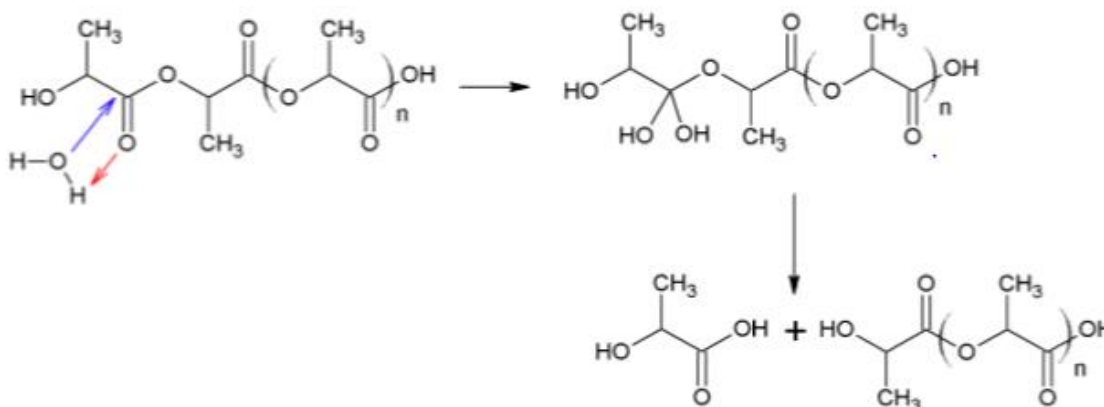


Figure 22 : Mécanisme d'hydrolyse du PLA

L'intérieur d'un échantillon épais sera hydrolysé plus vite que sa surface par effet de lixiviation. En surface, l'arrachement d'oligomères de faibles masses entraîne une diminution de l'effet autocatalytique. Au contraire, au cœur de l'échantillon, la proximité des bouts de chaînes et la plus forte concentration en oligomères favorisent l'hydrolyse.

A des températures supérieures à la T_g, la dégradation du PLA est plus importante. La mobilité des chaînes autorisée au-dessus de la T_g, permet la migration des molécules d'eau dans le matériau, et favorise la réaction d'hydrolyse. Sur le même principe, la cristallinité joue un rôle dans la migration de l'eau. Les zones cristallines sont défavorables à la perméation de l'eau,

alors que les zones amorphes, plus favorables à cette migration, sont plus susceptibles d'être hydrolysées.

D. Synthèse des études scientifiques

Hormis les publications sur le tonnage des plastiques dans les milieux marins et leur assimilation par les organismes marins, des études ont été développées sur la dégradation des plastiques synthétiques par les microorganismes .

Les auteurs décrivent cette dégradation microbienne comme un phénomène complexe et développent les différentes étapes qui peuvent se produire dans le processus de biodégradation.²⁵

Certains travaux mettent l'accent sur l'ingestion des microplastiques par les animaux marins et développent des méthodes d'identification des microplastiques ingérés par ces derniers.¹²⁰

En effet, les microplastiques retrouvés dans ces animaux sont de nature diverses et ont des concentrations variables (d'une étude à une autre), puis sont sujets à la contamination de la chaîne alimentaire.¹²¹

Une autre étude a été effectuée sur la dégradation de débris de plastique en mer et sur terre. Elle a démontré que les matières plastiques flottant sur l'eau de mer se dégradent plus lentement que ceux exposés aux mêmes conditions climatiques naturelles, mais dans les airs.

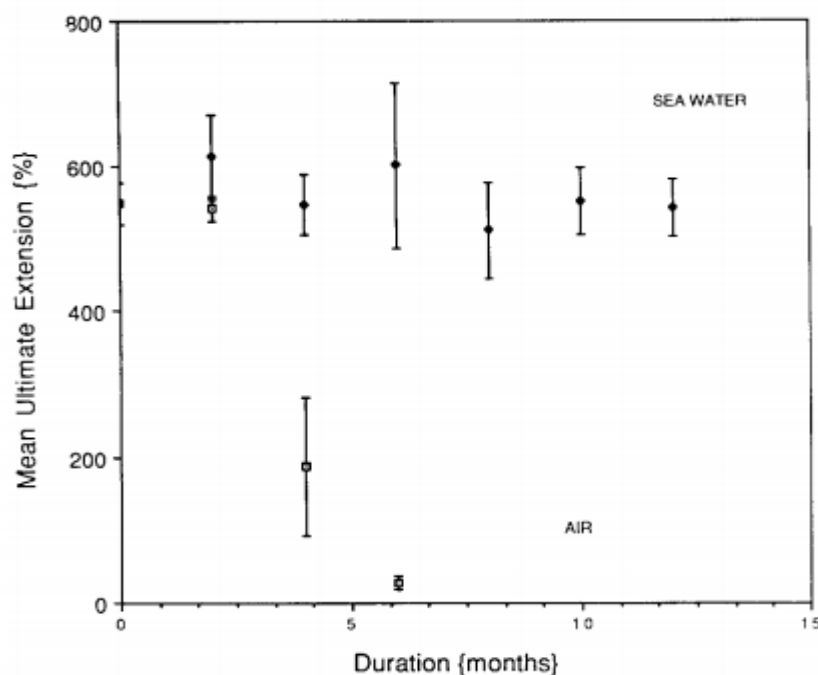


Figure 23 : variation de l'extension avec le temps d'exposition

Ce qui d'après l'auteur est dû au manque d'accumulation de chaleur dans les échantillons exposés à l'eau de mer.¹²²

De même les travaux entrepris sur la dégradation de films de composition chimique différente ont démontré que dans les environnements eau salée, eau douce et sec et sous exposition UV ; les propriétés physiques de résistance à la rupture de chaque matériau sont modifiées avec le temps d'exposition. Dans les environnements eau douce et à sec, les auteurs démontrent une dégradation plus lente dans l'eau.

Par contre dans l'eau salée, une plus grande perte des propriétés des matériaux est observée (résultats inattendus). Ils l'expliquent par la présence des métaux (libérateurs d'ions métalliques) dans l'eau salée, considérés comme des catalyseurs pour briser les chaînes de polymères.¹²³

Il existe des études qui s'intéressent aux milieux aquatiques continentaux et met en évidence la présence des microplastiques dans les eaux douces,¹²⁴ les eaux usées,¹²⁵ sur des plages de lacs,¹²⁶ et des eaux de surface.¹²⁷

Afin d'appuyer les études scientifiques déjà réalisées, ce qui suit met en avant un protocole expérimental sur la fragmentation des macroplastiques en microplastiques et le dosage des produits d'oxydation transférés dans l'eau.

Chapitre 2 : Etude expérimentale

A. Objectifs et Méthodologie du projet

Du fait du rôle de transport assuré par les fleuves et rivières vers les océans, les données sur la présence des mp dans les sédiments et les systèmes d'eaux douces doivent prendre de l'ampleur.^{52,128-131}

Après usage, un déchet plastique peut se retrouver dans un cours d'eau ou dans son environnement, pour être transporté jusque dans les mers. Il subit des actions mécaniques et chimiques environnementales (photo oxydation, action de la pluie et du vent, dégradation dans l'eau et les sédiments...) à sec comme en présence d'eau douce ou salée, ou encore de façon séquencée et finalement se fragmente en particules de plus en plus petites.

Par ailleurs, les systèmes fluviaux ont la capacité de faire transiter les macro et microplastiques, mais également de les stocker (stockage aérien dans les plaines d'inondation, stockage dans les sédiments des annexes hydrauliques fonctionnelles lors des crues, stockage sur les rives et berges). Leur fragmentation peut alors commencer à se produire pendant toute cette période, période dont on ignore tout de la durée.

Pour mieux cerner ces phénomènes de fragmentation, deux études ont été réalisées : une en laboratoire sous conditions contrôlées et une autre en environnement naturel sur un site d'étude bien décrit.

A.1 Etude réalisée en laboratoire

- Méthodologie

L'étude menée en laboratoire vise à simuler le vieillissement naturel des plastiques dans l'environnement aquatique.

Le protocole utilisé (voir figure 24) permet de mettre en évidence la dégradation sous lumière en milieu aqueux de trois polymères d'usage (PS, PP et PLA) représentatifs des matières plastiques synthétiques non dégradables et biosourcées dégradables.

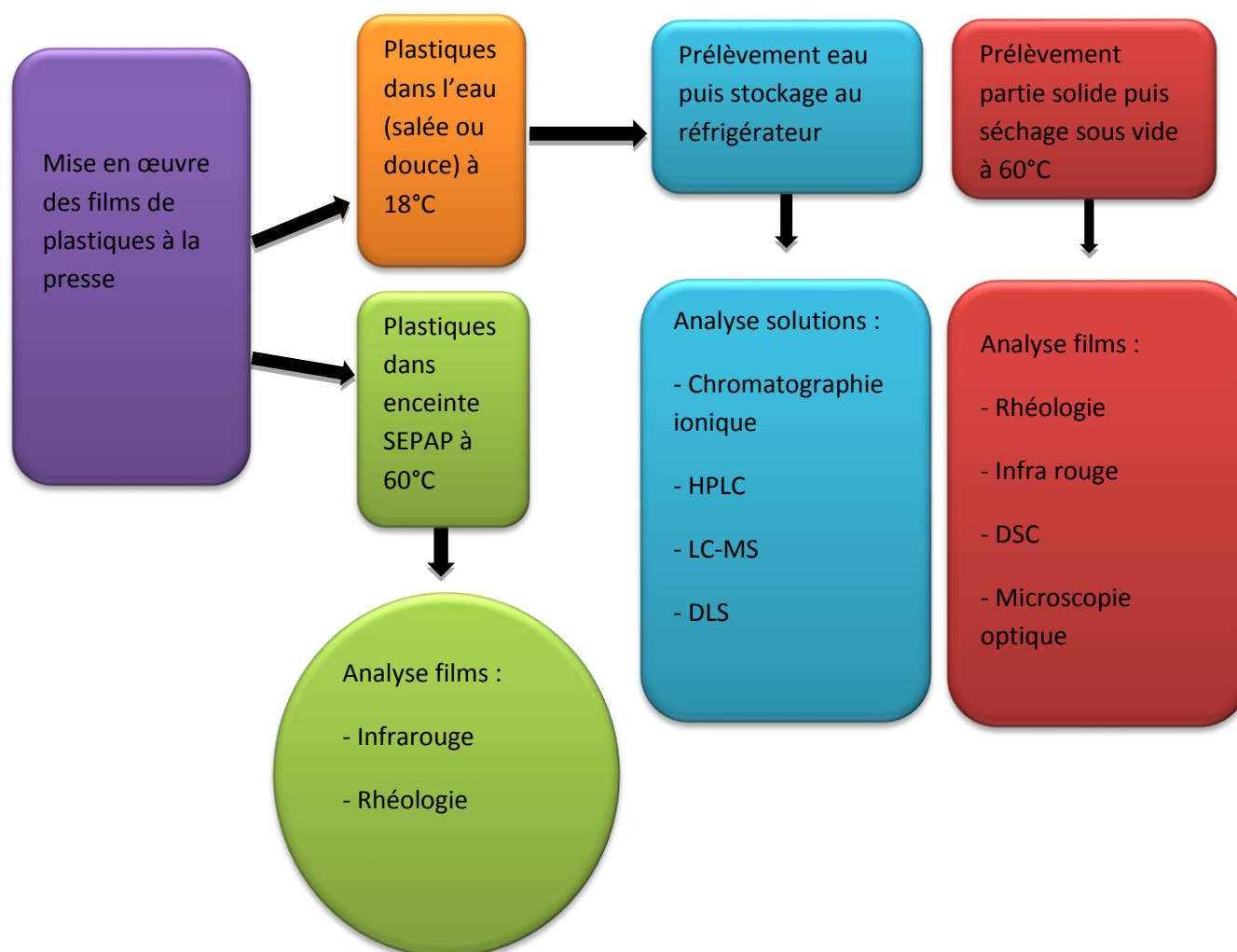


Figure 24 : protocole mis en place pour l'étude

- Objectifs

L'objectif est de tenter de comprendre et d'analyser la dégradation de polymères à sec ou en milieu aqueux quand ils sont exposés aux radiations UV-visible. Tous les paramètres environnementaux ont été pris en compte (UV, eau, température...), ce qui permet d'envisager trois scénarios :

- Le premier scénario concerne le vieillissement UV - sec des polymères. Il est réalisé par l'exposition sous rayonnement UV de films dans un système d'irradiation en conditions accélérées de type ATLAS-SEPAP. Il est censé reproduire le comportement d'un plastique qui serait abandonné sur le sol et exposé aux radiations du soleil.
- Le second scénario envisage le vieillissement UV - humide des polymères, dans l'eau douce ou salée. Il est censé reproduire l'arrivée directe dans les eaux de ruissellement, les rivières, fleuves et océans.

- Le troisième scénario simule l'enchaînement vieillissement UV - sec puis UV - humide des polymères. Il est censé reproduire, la dégradation d'un plastique laissé dans un premier temps sur le sol, puis qui atteindra dans un second temps le milieu aquatique.

L'ensemble de ces scénarios permet d'évaluer les cinétiques de vieillissement des plastiques dans l'environnement. Ils doivent nous permettre de mettre en évidence, le processus de fragmentation et les phénomènes associés de transfert solides et liquides du matériau vers l'eau. Les expériences ont été réalisées sur des polymères non stabilisés et stabilisés :

- Des polymères dits récalcitrants non stabilisés (PP, PS) sont issus du projet Européen « Bioclean ». Ils n'ont pas été formulés en stabilisant en fin de polymérisation mais ils peuvent contenir une proportion infime de stabilisant utilisé au cours de leur polymérisation. Ils se présentent sous la forme de poudre.
- Du Polypropylène non stabilisé (totalement exempt d'antioxydants), présenté sous forme de poudre. Il a été obtenu par polymérisation Ziegler Natta au laboratoire C2P2 de Lyon (équipe Vincent Monteil)
- Un polymère dit biodégradable : l'Acide Polylactique (4042D)
- Des déchets réels post consommation (PP, PS et PLA). Il s'agit des pots de yaourt (PS), de flacons (PP) et de sacs dégradables (PLA).
- Enfin des boîtes de beurre (de la marque Saint Hubert) en polypropylène ont été utilisées pour des expositions contrôlées en conditions naturelles et ce, afin de pouvoir partir d'une référence matière au temps zéro (c'est à dire avant vieillissement).

- **Choix des polymères d'usage**

Le Polypropylène et le Polystyrène, tous deux d'origine synthétique, sont classés parmi les matériaux plastiques les plus utilisés en France.

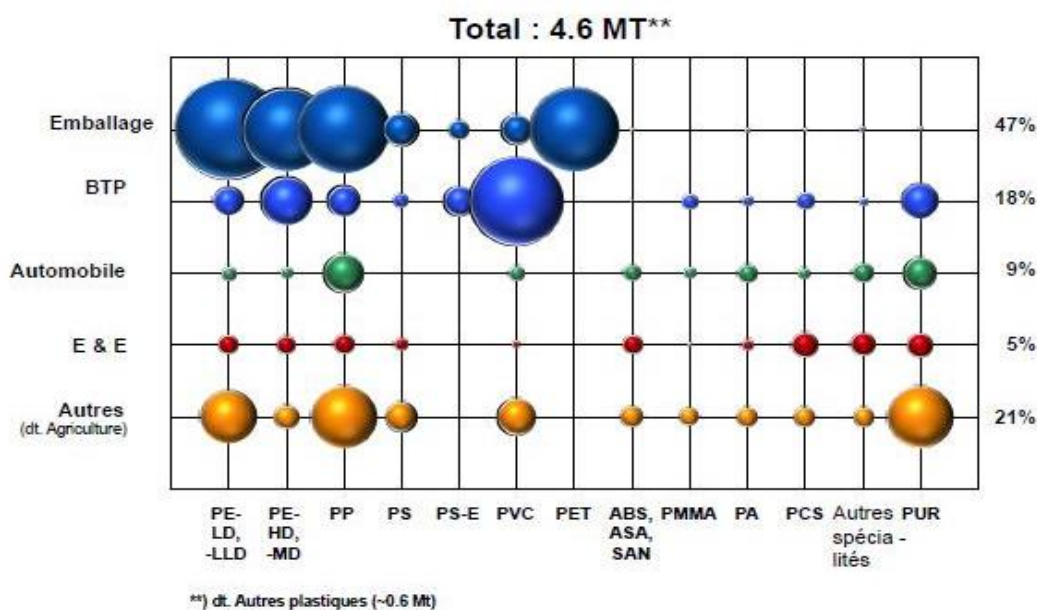


Figure 25 : Consommation réelle française des matières plastiques¹³²

Le Polystyrène est un matériau non dégradé, il est classé dans le rang des matériaux stables.¹³³ Chimiquement il n'est pas dangereux, mais représente un danger pour la faune comme les autres plastiques. Du fait de sa dépolymérisation, le PS peut présenter une certaine toxicité car son monomère est classé cancérigène.^{134,135} C'est un plastique couramment utilisé et dit « récalcitrant » (peu ou pas du tout dégradé), essentiellement à cause de sa température de transition vitreuse (Tg) qui est égale à 104°C. La Tg se définit comme la température en dessous de laquelle les molécules ont une faible mobilité relative, ou autrement dit, ont la plus grande modification de la capacité de déformation.¹³⁶ Le Polypropylène est facilement affecté par le rayonnement UV. Il est l'un des matériaux les plus importants car utilisé dans pratiquement tous les secteurs d'application.

Enfin, l'Acide PolyLactique (PLA), polymère biodégradable de référence, a été retenu pour son emploi dans l'emballage tout comme dans la fabrication de plusieurs objets à usages ménagers, sanitaires...

A.2 Etude réalisée en environnement naturel

Cette étude, née de la collaboration entre l'équipe de photochimie de l'ICCF (Institut de Chimie de Clermont-Ferrand), spécialisée dans les phénomènes de photo-dégradation de polymères, et l'équipe de GEOLAB (Géographie Physique et Environnementale), experte dans le fonctionnement des systèmes fluviaux et la collecte des données environnementales, a permis

de mettre au point le projet «plasticcages » (macro et micro**PLASTI**ques, o**CC**urrence sp**At**iale, méthodolo**G**ies analytiqu**ES** et modélisation de la fragmentation) soutenu par un Projet Exploratoire Premier Soutien (PEPS) du CNRS. Les deux équipes, basées à Clermont-Ferrand, ont mené cette étude sur l'Allier, une rivière renommée « sauvage » présentant un grand nombre de sites classés Natura 2000, et plus précisément sur le site du méandre de Mariol, site qui présente aussi la particularité d'un bras mort.¹³⁷

Cette étude a permis de révéler la présence des microplastiques et des macro-plastiques au niveau de la rivière Allier.

Les deux équipes ont participé et contribué :

- à des campagnes de prélèvements sur le terrain,
- à la fiabilisation d'un protocole d'identification et de quantification des macro et microplastiques.

Les missions et objectifs visés s'articulent autour des points définis ci-dessous :

- cartographier la densité de macro-plastiques (MP) piégés dans les plaines d'inondation de l'Allier, grâce à la collecte des macrodéchets présents sur les berges.
- évaluer la mobilité des déchets présents sur le site grâce à des campagnes réalisées à différentes périodes
- analyser la composition chimique des gisements
- comprendre la dégradation au cours du temps en conditions environnementales grâce à des dépôts spécifiques de déchets sur site
- mettre en évidence la présence de microplastiques dans les sédiments, en particulier au niveau de l'entrée du bras mort

Pour la phase expérimentale nous avons dû procéder à plusieurs expériences de photodégradation et d'analyse physico-chimique. Les polymères utilisés dans ces travaux de recherches étant sous forme de poudres ou de granulés. Ils ont été mis sous forme de films.

B. Mise en forme des échantillons : Usage de la presse hydraulique

Des films d'une épaisseur de l'ordre de $\sim 100\mu\text{m}$ sont mis en forme par compression entre deux feuilles de téflon, à l'aide d'une presse hydraulique manuelle. Elle est chauffée à la température de fusion $+10^\circ\text{C}$ du polymère donné. La pression a été ajustée entre 0 et 150 bars pendant une minute quarante seconde. Les films obtenus sont refroidis ensuite à température ambiante.



Figure 26 : Mise en forme des films

Une fois sous forme de films, le vieillissement artificiel des matériaux est effectué dans différents systèmes d'irradiation :

- un simulateur solaire LOT ORIEL équipé d'une lampe Xénon de 300 W, pour l'étude du vieillissement dans l'eau.
- une enceinte de vieillissement ATLAS - SEPAP équipée de quatre lampes à vapeur de mercure, pour la simulation du vieillissement à sec et dans l'eau des films.
- des aquariums équipés de systèmes d'irradiation (tubes néons) ont été spécialement utilisés au laboratoire

C. Systèmes d'irradiation

C.1 Dans l'eau

Avant d'effectuer les tests de vieillissement, une mesure des spectres d'émission du système d'irradiation et du soleil (acquis le 24 Septembre 2013) a été réalisée par notre équipe. Elle a

montré que, dans des conditions artificielles, le rayonnement lumineux naturel dans la zone UV du spectre (≤ 400 nm) est parfaitement simulé en laboratoire (voir figure 27).

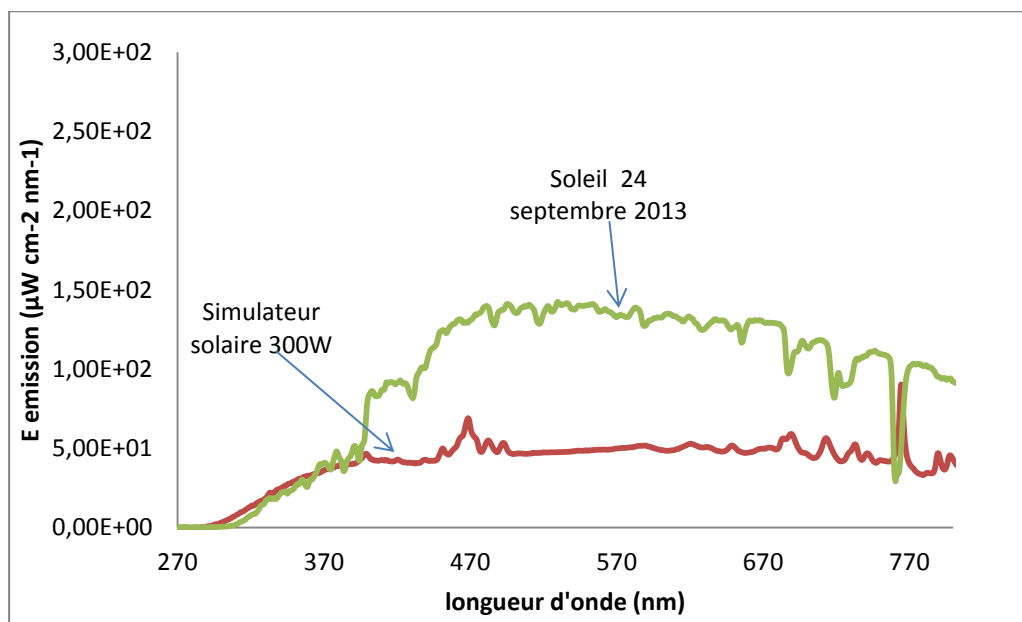


Figure 27 : Spectre de comparaison Simulateur solaire et rayonnement solaire.

Le simulateur solaire utilisé est composé : d'une lampe xénon de 300 W dont le faisceau horizontal est réfléchi verticalement par un miroir, d'un réacteur en verre de ~45 ml, et d'un thermostat réglé à 16°C à l'aide d'un cryostat (Figure 28).

La lampe est aussi équipée d'un filtre en pyrex pour éliminer les longueurs d'ondes inférieures à 285 nm, permettant ainsi de simuler le spectre solaire, et d'éviter la photolyse à plus courte longueur d'onde des composés utilisés lors de nos études. La solution est agitée grâce à la présence d'un barreau aimanté et d'un agitateur.

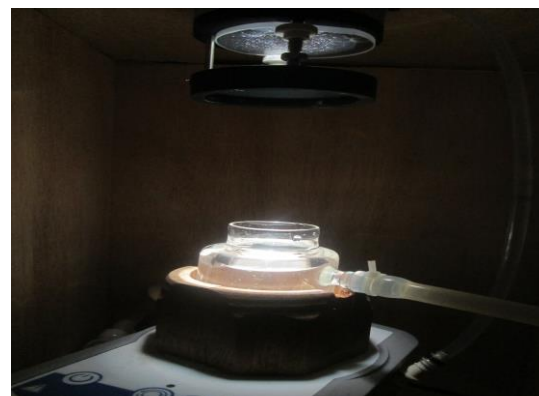
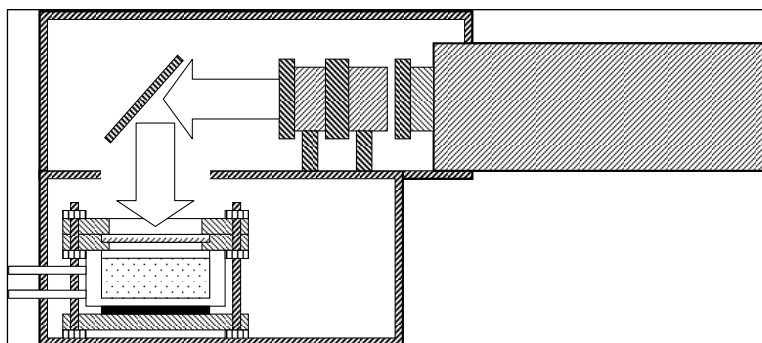


Figure 28 : Schéma du système d'irradiation type simulateur solaire

Pour pouvoir multiplier les expériences avec une quantité polymère/eau plus conséquente, et pouvoir faire des cinétiques sur des durées longues, deux enceintes d'irradiation ont été mises au point et utilisées. Elles sont munies :

- de trois aquariums de 1,8 L pour réaliser les expériences avec les polymères non stabilisés (Bioclean) et le PLA 4042D
- un aquarium de 12L pour les expériences avec les déchets post-consommations

Elles sont constituées de deux tubes néons de 14W chacune. Les lampes permettent l'irradiation des films à des longueurs d'onde $\geq 400\text{nm}$ dans l'eau. La ventilation dans l'enceinte de rayonnement et un couvercle en verre recouvrant les aquariums permettent de limiter tout phénomène d'évaporation d'une part, mais également toute contamination de l'eau par le milieu extérieur. Les essais de dégradation ont été réalisés à température ambiante, soit 18°C .

Dans toutes les configurations, l'intensité du rayonnement lumineux des lampes a été mesurée dans des aquariums, couverts ou non par des verres à l'aide d'un spectrophotomètre.

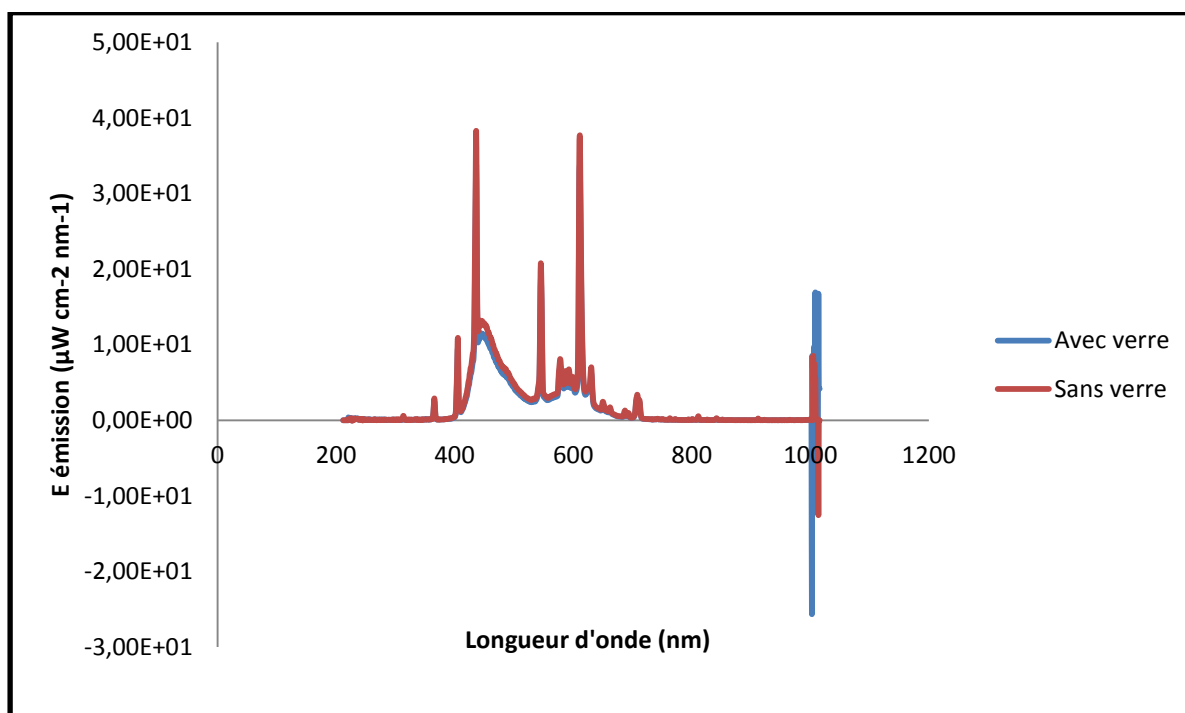


Figure 29 : Spectre d'émission lampes néons

Le spectre ci-dessus (figure 29) montre que la présence du verre n'a aucun impact sur l'intensité lumineuse des lampes.

La figure 30 illustre le procédé de photodégradation des polymères en laboratoire.



Figure 30 : Enceinte d'irradiation avec néon

C.2 A sec

Les irradiations sont effectuées dans une enceinte de photo-vieillessement artificielle accélérée de type SEPAP 12-24 de marque ATLAS. Elle irradie à des longueurs d'ondes supérieures à 300 ± 5 nm afin que le vieillissement soit représentatif du comportement en exposition naturelle.

Conçue par le laboratoire de photochimie, l'enceinte SEPAP 12-24 est parallélépipédique à base carrée, elle comporte quatre lampes à vapeur de mercure moyenne pression de 400W. Les lampes sont disposées à chaque angle de l'enceinte. Ces enceintes SEPAP ont été décrites dans plusieurs publications.^{138–141}

L'enveloppe des lampes en verre borosilicaté (pyrex) filtre les radiations inférieures à 300nm. Une tourelle cylindrique animée d'un mouvement de rotation circulaire uniforme (quatre tours par minute) est placée au centre de l'enceinte. On peut y fixer jusqu'à 48 échantillons. Une distance de 20cm est mesurée depuis les lampes aux surfaces des échantillons. Une sonde de platine (Pt100) en contact avec un film de polyéthylène, contrôle et régule la température à la surface des échantillons. La sonde commande le fonctionnement de trois ventilateurs placés sur les parois de l'unité SEPAP 12-24. Pour nos études, la température est réglée à 60°C.¹⁴²

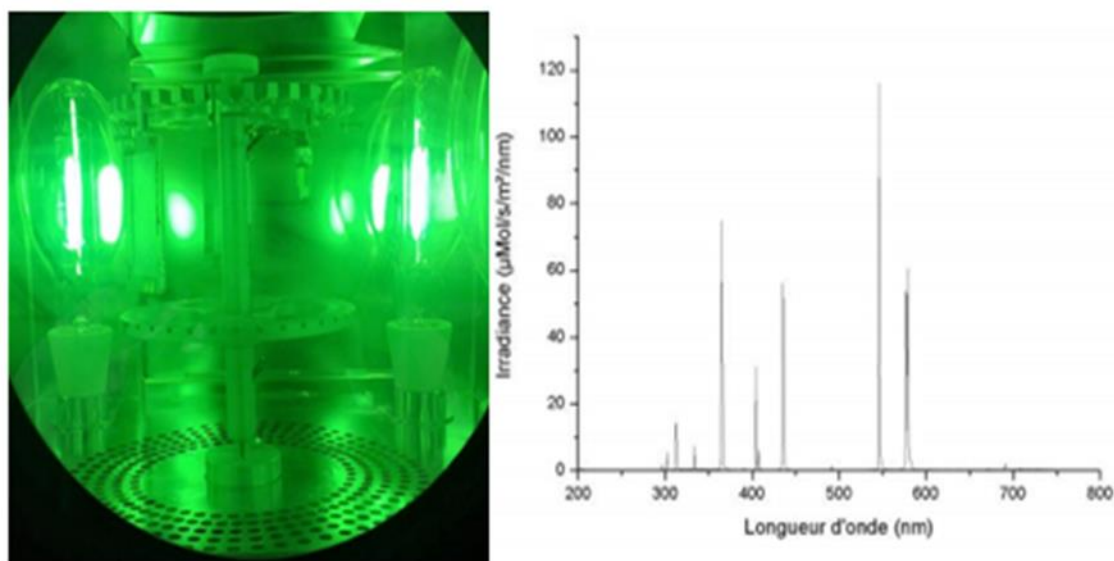


Figure 31 : Enceinte de vieillissement accéléré SEPAP 124 et spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure

Les films exposés aux UV à sec et à différents temps sont ensuite analysés par spectroscopie infrarouge et en rhéologie à l'état fondu.

Pour les irradiations en phase aqueuse, Les films sont placés dans 15 ml d'eau dans des tubes en verre (avec une concentration égale à 33,33 g/l). A intervalles réguliers, des films et un faible volume d'eau sont prélevés. Les films, une fois séchés, sont analysés comme précédemment. Le prélèvement liquide est quant à lui, analysé par chromatographie liquide et/ou ionique.

D. Analyse des échantillons

D.1 Partie solide

D.1.1 Dispositif sous vide (séchage des échantillons) : étuve sous vide Binder VD23

Après chaque expérience dans l'eau, les films sont séchés dans une étuve sous vide à 60°C. Après 24h de séchage les échantillons peuvent être analysés en rhéologie et en infrarouge.

D.1.2 Rhéologie

La rhéologie est la science qui étudie la déformation et l'écoulement des matériaux, qu'ils se présentent sous forme liquide (fondue) ou solide, en terme d'élasticité ou de viscosité.^{143,144} La façon dont une matière s'écoule est influencée par sa structure moléculaire. Pour la méthode,

soit on applique une contrainte et on mesure la déformation résultante ; soit on fait l'inverse en appliquant la déformation et en mesurant la contrainte résultante.

D.1.2.1 Mesure

Cette étude a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre de type ARES (Rheometric Scientific) équipé d'une cellule de mesure plan-plan. Les échantillons sont placés dans l'entrefer de deux cellules parallèles de 8mm de diamètre. Une déformation périodique est obtenue par une rotation alternée à des fréquences comprises entre 0.01 et 100 rad.s^{-1} à une température supérieure à la température de fusion du polymère. Les polymères subissent un écoulement rotationnel oscillatoire de cisaillement simple. La cellule du haut est reliée à un capteur de force, et celle du bas au moteur qui peut faire un mouvement alternatif. Les expériences ont été réalisées en régime oscillatoire. Les conditions opératoires ont été optimisées afin de travailler avec un entrefer (Gap) fixe de 1,5mm.

Une contrainte périodique de même fréquence que la déformation est mesurée avec un maximum $\tau_{\max}$ déphasé par rapport à la déformation.

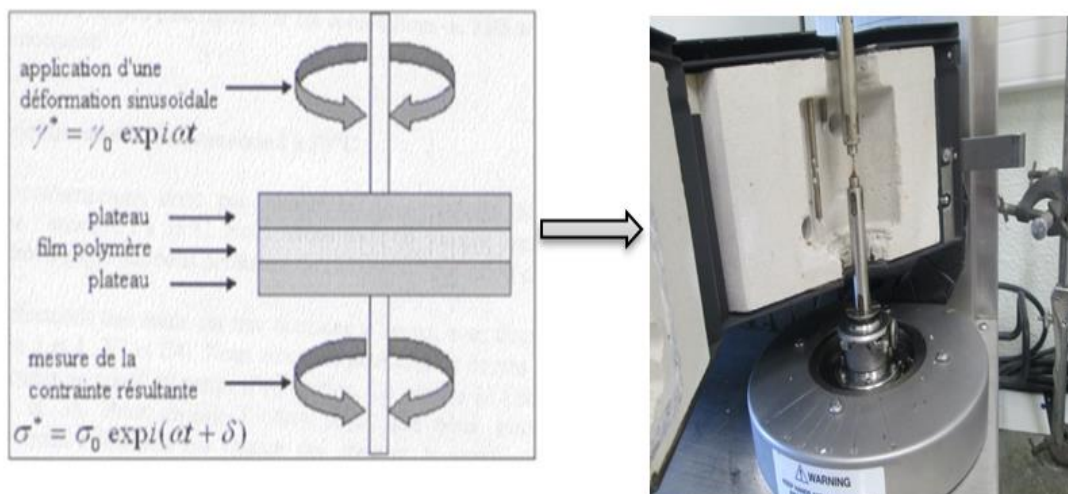


Figure 32 : plateaux du rhéomètre

D.1.2.2 Rappels

Un matériau est dit élastique lorsqu'il est capable de retrouver son état initial après avoir été déformé. La loi de Hooke définit le comportement d'un solide élastique soumis à une contrainte et qui se déforme. La contrainte une fois annulée, le matériau reprend sa forme initiale.

Loi de Hooke : $\tau = G\gamma$

Où τ est la contrainte, G est le module mécanique et γ est la déformation

Si une force est appliquée à un liquide, elle le cisaille. Il en résulte l'établissement d'un gradient de vitesse dans le liquide qui est proportionnel à la contrainte appliquée. Cette constante de proportionnalité est appelée la viscosité. Dans ce cas, la loi de Newton va être appliquée.

Loi de Newton : $\tau = \eta \dot{\gamma}$

Les essais dynamiques permettent de décrire le comportement viscoélastique des matériaux. L'application d'une variation sinusoïdale de la déformation implique une contrainte périodique déphasée d'un angle δ .

$$\gamma^*(t) = \gamma_{\max} \exp(j\omega t)$$

$$\tau^* = \tau_{\max} \exp(j(\omega t + \delta))$$

La viscosité dynamique complexe η^* qui, suivant la loi de Newton, est le rapport de la contrainte à la vitesse de déformation, s'exprime suivant :

$$\eta^* = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$$

Où : $\eta'(\omega)$ est la partie réelle,

$\eta''(\omega)$ est la partie imaginaire de la viscosité dynamique complexe.^{145,146}

D.1.2.3 Présentation des résultats

Le suivi des polymères en rhéologie permet de connaître leur évolution moléculaire due au vieillissement au travers des réactions compétitives de scissions et de recombinaisons de chaînes.¹⁴⁷

- Diagramme Cole-Cole

Dans un plan complexe, le diagramme Cole-Cole permet la représentation de la composante imaginaire de la viscosité (η'') en fonction de la composante réelle (η'). L'angle compris entre l'axe des abscisses et le rayon de l'arc de cercle passant par l'origine du repère vaut $h\pi/2$ (voir figure 33).

Le paramètre h ainsi obtenu est fonction de la largeur de la distribution des masses moléculaires. Plus celui-ci est grand, plus la distribution des masses est large.

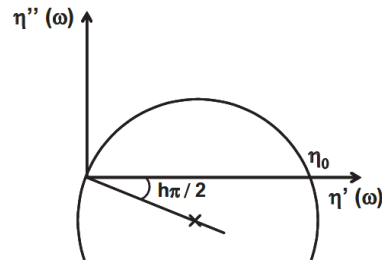


Figure 33 : représentation Cole-Cole

La valeur limite de η' quand la pulsation ω tend vers 0 est la viscosité à cisaillement nul aussi appelée la viscosité newtonienne η_0 :

$$\eta_0 = |\eta^*|_{\omega \rightarrow 0} = |\eta'|_{\omega \rightarrow 0}$$

η_0 est liée à M_w selon une loi puissance.¹⁴⁸

$$\eta_0 = k (M_w)^\alpha.$$

Où M_w est la masse molaire moyenne en masse, K et α des constantes.

α vaut typiquement 3,4 pour les polymères de masses moléculaires élevées.

D.1.3 Spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse (non invasive et non destructrice) qui fournit des informations sur la structure moléculaire du composé analysé. C'est une technique adaptée aux études de suivi de l'oxydation des matériaux polymères. Elle permet de caractériser et quantifier l'apparition et la disparition de fonctions chimiques à partir des modes de vibration des atomes et des molécules. Le suivi au cours des irradiations permet d'obtenir les cinétiques de formation ou de disparition des groupements chimiques caractéristiques du matériau. Ce qui permet donc de déterminer les processus mis en jeu.

Les méthodes d'analyse infrarouge par transmission et réflexion sont complémentaires pour différencier le comportement des échantillons dans la masse et en surface.¹⁴⁹

- Mode Transmission

Les analyses en transmission ont l'avantage de permettre un suivi quantitatif car le support de l'échantillon nous permet d'analyser la même zone de l'échantillon. L'échantillon est positionné dans une chambre d'analyse purgée à l'air sec. Le spectre d'absorption IR est mesuré après transmission du faisceau incident à travers l'échantillon. Les spectres IR ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Thermo Nicolet 6700 (résolution 4 cm^{-1} , 32 scans). Les spectres sont traités avec le logiciel

OMNIC.

- **Mode réflexion totale atténuée (ATR)**

Ce mode d'analyse permet d'analyser la surface du matériau. Cette technique ne nécessite pas de préparation spécifique pour des surfaces planes, et assure une analyse rapide et non destructive de l'échantillon. Elle se fait par contact entre la surface de l'échantillon et un cristal de diamant au niveau duquel se fait la réflexion du faisceau infrarouge.¹⁵⁰ Les spectres ont été enregistrés entre 4000 cm^{-1} et 643 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} et une accumulation de 32 scans. Les spectres sont également traités avec le logiciel Omnic.

D.1.4 Analyse Enthalpie Différentielle (AED)

L'analyse enthalpie différentielle (AED), en anglais Differential Scanning Calorimetry (DSC), permet d'analyser les transitions thermiques d'un polymère. Ces dernières regroupent : sa température de fusion (T_f), sa température de transition vitreuse (T_g), sa température de cristallisation (T_c) et son enthalpie de réaction (ΔH_m). Son principe repose sur la mesure des variations de la chaleur fournie à un échantillon à analyser et permet ainsi l'identification d'un polymère inconnu.

Les mesures ont été effectuées sur un appareil DSC 822e de Mettler-Toledo.

D.1.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB utilisé est un MEB de table de la marque Hirox SH-4000M. Il a permis d'étudier la morphologie de certains échantillons de plastiques exposés aux rayonnements UV, à l'air libre.

D.2 Analyse partie liquide

D.2.1 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique fait partie de la chromatographie liquide. Elle regroupe toutes les séparations d'espèces ioniques (organiques ou inorganiques) sur des colonnes avec un détecteur adapté. Les mécanismes de séparation tels que : l'échange ionique, la formation de paires d'ions et l'exclusion ionique peuvent être mis en jeu. Dans notre cas, nous nous intéresserons à l'échange ionique pour quantifier les acides carboxyliques présents dans l'eau et issus des réactions de photodégradation des polymères.

Pour cette technique, nous avons utilisé un appareil de la marque Metrohm (référence : 819 IC Detector, 830 IC Interface, 818 IC Pump, 833 IC Liquid Handling Unit, 820 IC Separation center). La longueur de la chaîne des acides analysés dans l'eau RCOOH (avec R la chaîne carbonée et COOH la fin de la chaîne des acides carboxyliques) est le plus souvent inférieure à

cinq atomes de carbone. La colonne utilisée pour l'ensemble des analyses est la Metrosep ASupp 5.

- Principe

Il repose sur la séparation des constituants des solutions aqueuses à analyser. La colonne chromatographique retarde la progression des solutés qui, après séparation apparaissent en ordre d'élution à la sortie de colonne. C'est une technique sensible et permet de détecter de très faibles concentrations des espèces ioniques présentes.¹⁵¹

D.2.1.1 Mesure

Les mesures réalisées ont été effectuées grâce à un éluant composé d'un mélange de 0,94 mM de sodium hydrogénocarbonate (NaHCO₃) et de 1,3mM de sodium carbonate (Na₂CO₃) dans un 1L d'eau distillée. Pour chaque mesure, 1ml de solution aqueuse était injectée et après un temps mort correspondant au pic de l'eau à 3mn chaque espèce donnée apparaissait et pouvait être identifiée.

- Eluant

C'est une solution aqueuse chargée d'ions salins ou organiques, compatibles à la détection. Le mode de détection conductimétrique est le plus étudié et permet la détection de n'importe quelle substance ionique.

Il est fondé sur la propriété des ions de conduire le courant en solution aqueuse. Ainsi est mesurée la conductance de la phase mobile entre deux électrodes dans une cellule de volume réduit. La représentation du détecteur est proportionnelle à la différence de conductivité ionique des anions de l'échantillon et d'éluant. Le détecteur conductimétrique doit être en mesure de réagir à un changement de conductivité totale provoqué par une quantité d'ions analytes faibles.

En outre, nous avons utilisé la technique mono-colonne qui permet à l'éluant de quitter la colonne de séparation pour rejoindre le détecteur.

Entre la colonne et le détecteur, est placé un module supplémentaire appelé supprimeur dans lequel l'éluant, et les analytes sont chimiquement modifiés, de façon à réduire la conductivité propre de l'éluant, et d'augmenter la sensibilité du détecteur. Un éluant à base de bicarbonate tel que le nôtre va permettre une analyse des anions. La suppression a lieu avec un échangeur cationique fortement acide.





L'éluant est neutralisé car les ions sodiums sont remplacés par des protons, ce qui réduit considérablement sa conductivité. L'analyte Cl^- n'est pas modifié mais son ion opposé Na^+ est lui aussi échangé contre des H^+ de conductivité supérieure et permet un gain de sensibilité intéressant.

- Etalonnage

L'étalonnage de l'appareil a été réalisé grâce à des solutions standards des acides formique, acétique, benzoïque etc. Pour chaque analyse, 1ml de solution est injecté dans l'appareil. La durée d'analyse est estimée à 30mn, en raison de la nature de l'espèce ionique à identifier. Le chromatogramme qui suit a été réduit à 10mn pour une meilleure lecture.

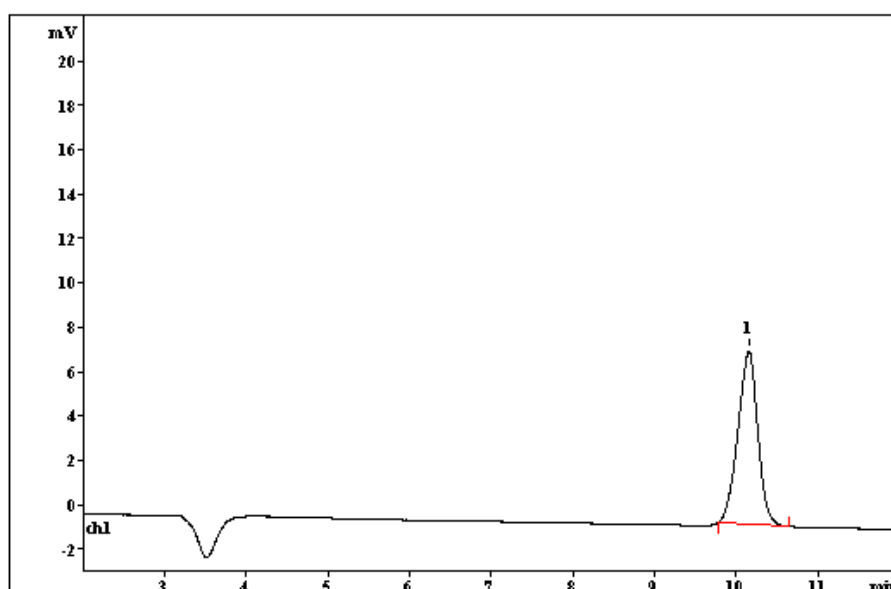


Figure 34 : Dosage de l'acide acétique par chromatographie ionique

La figure 34 résulte de l'étalonnage de l'appareil pour le dosage de l'acide acétique dans l'eau. Les concentrations de solutions étalons utilisées vont de 0 à $1,75 \cdot 10^{-5}$ M.

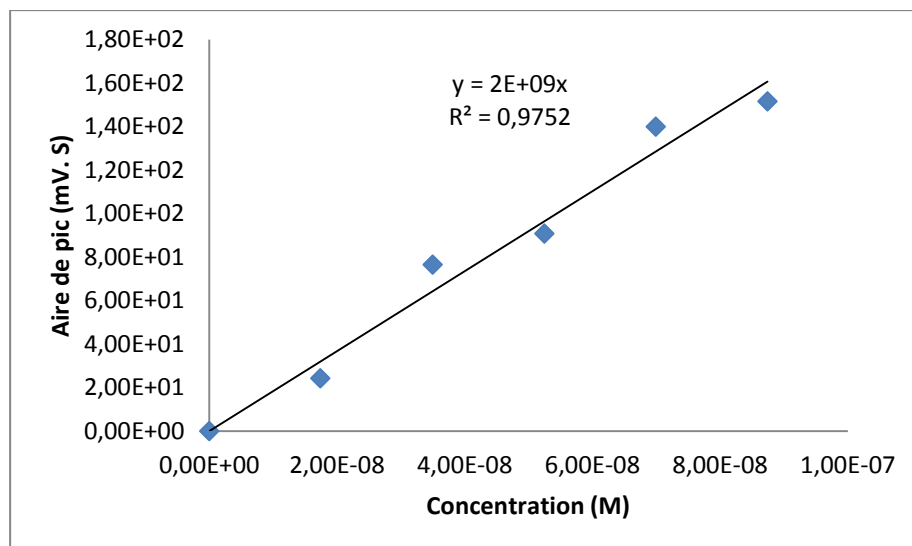


Figure 35 : Courbe de calibration acide acétique

La figure 35 atteste d'une linéarité entre les points de la droite d'étalonnage. Elle se présente sous forme d'équation de droite de type $y = ax$; avec a le coefficient directeur de la droite.

Une parfaite corrélation est traduite par la valeur de corrélation proche de 1. Ainsi, la méthode est validée, et les calculs de concentration en acide pour chaque cinétique de vieillissement, peuvent être effectués.

D.2.1.2 Quantification

Après chaque injection et enregistrement de chromatogramme, l'amplitude des pics ou aire des pics est mesurée, ce qui permet de déterminer la concentration de chaque soluté de la solution aqueuse.

La concentration en acide relarguée dans l'eau se calcule selon la relation :

$$\text{Concentration en acide} = \frac{\text{Aire de pic intégré}}{\text{coefficient directeur de la droite d'étalonnage}}$$

D.2.2 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Cette technique permet d'utiliser un large choix de phase stationnaire et une reproductibilité des analyses. Elle sert à la quantification et l'identification des molécules thermosensibles, de masses moléculaires élevées et très polaires. Pour l'analyse de nos expériences en phase aqueuse, nous avons utilisé une chaîne d'HPLC à barrette d'iode de la marque Shimadzu (SCL-

10A, SPD-M10A, LC-10AT, FCV-10AL, DGU-14A) en détection d'ultra-violet. La colonne utilisée est la C18.

Cette phase stationnaire apolaire est composée de silice greffée à des chaînes carbonée à 18 atomes de carbones. Elle nécessite pour chaque mesure l'emploi d'un éluant polaire.

- Principe

C'est une méthode qui s'avère très sensible et permet une détection des constituants à de faibles concentrations (10^{-5}).

En effet, la solution aqueuse (soluté) dans notre cas est injectée à l'entrée de la colonne (phase stationnaire), se dilue dans l'éluant (la phase mobile) qui l'entraîne vers la colonne. Les constituants de la solution aqueuse se déplacent à des vitesses différentes, puis sont élués les uns après les autres et se séparent.

Le détecteur ultra-violet placé à la sortie de la colonne, et relié à un ordinateur permet d'obtenir ainsi un chromatogramme. Il se compose de pics apparaissant à des temps de rétention correspondants au temps compris entre l'élution de l'espèce ionique (au sein de la colonne) et la détection. Ainsi, pour chaque pic donné, et moyennant un étalonnage on peut attribuer une espèce.

D.2.2.1 Mesure

La quantification des monomères et leur identification joue un rôle non négligeable dans la compréhension de la dégradation des polymères. Nous avons développé dans cette étude différentes méthodes en choisissant des solvants (eau/acétonitrile et solution phosphate/acétonitrile) de phases mobiles requis pour chaque type d'espèces à identifier. L'HPLC en phase inverse nous a permis de quantifier des composés tels que les acides lactique et glycolique résultant de la photodégradation du PLA par exemple.

- Eluant

En chromatographie liquide inversée, sont généralement utilisés les mélanges de phase mobile (méthanol ou acétonitrile avec l'eau).

Dans ces travaux de recherche, nous avons développé plusieurs méthodes et employé deux phases mobiles correspondant à la nature des espèces à identifier. La première phase est constituée d'une solution de tampon phosphate (10 mM, pH 3,0) et d'acétonitrile à un rapport

de 95 : 5% v / v. On a ainsi réalisé la séparation des acides lactiques et glycoliques. Le débit est de 0,7ml/min pour une détection effectuée à 210nm.¹⁵²

Concernant la deuxième phase mobile, elle se compose d'acétonitrile et d'eau selon les proportions 90 :10 % v/v. Ce qui a permis d'identifier et de quantifier l'acétone, le butanal et l'acide propionique. Le débit était de 1ml/min pour une détection réalisée à une longueur d'onde de 190nm.

Une fois le choix de l'éluant et la méthode validée, nous avons procédé à l'analyse de nos différents échantillons.

Pour chaque mesure cinq injections consécutives ont été faites grâce à une seringue de 100µL. Les spectres d'absorption selon la méthode choisie s'enregistrent simultanément dans une longueur d'onde donnée. L'optimisation de l'analyse est nécessaire, et l'exploitation du spectre se fait à une longueur d'onde où il y a le moins d'interférences possibles.

Le mode opératoire utilisé pour l'étalonnage et la quantification des espèces dans l'eau, est le même qu'en chromatographie ionique.

D.2.3 Dynamic Light Scattering (DLS)

L'appareil ZETASIZER NANO ZS (He-Ne laser (633nm), Instrument Malvern) nous a permis de mesurer les tailles de particules inférieures à 400nm provenant du photo-vieillissement des polymères dans l'eau. L'échantillon est préalablement filtré grâce à une membrane de type PFTE de 0.2µm (pour les milieux aqueux). La filtration a été minutieusement réalisée afin d'éviter les poussières et bulles qui fausseraient la mesure.

La technique de diffusion de la lumière a été employée pour étudier le comportement des polymères dans l'eau sous influence UV. Cette technique mesure le mouvement Brownien des particules et le relie à la taille.

Basée sur la loi de Stokes-Einstein, elle va déterminer la distribution en taille des particules ou plutôt déterminer le diamètre hydrodynamique de la particule $d(H)$.¹⁵³

Loi de Stokes-Einstein : $d(H) = \frac{KT}{3\pi\eta D}$ ¹⁵⁴

Avec T : la température absolue

η : la viscosité dynamique du solvant et ;

K : la constante de Boltzmann.

Les particules mesurées ne sont pas nécessairement sphériques, et le diamètre mesuré dans ce cas est celui d'une sphère avec le même coefficient de diffusion.

L'acquisition des données est faite à travers un logiciel (nanosizer®). Il utilise une fonction d'autocorrélation qui traduit la probabilité qu'une particule de rester à la même place en fonction du temps :

$$G(t) = \sum C_i \exp(-\gamma_i t)$$

C_i : intensité diffusée par les particules de taille i et $\gamma_i = D_i * q^2$ où D_i est le coefficient de diffusion translationnel pour les particules de taille i et q un vecteur d'onde de formule $q = \frac{4\pi n (\sin \alpha/2)}{\lambda}$; avec n l'indice de réfraction du milieu de suspension.

Où $\lambda = 633 \text{ nm}$ est la longueur d'onde de la source laser (laser He-Ne polarisée) et $\alpha = 173^\circ$ l'angle entre la source laser et le détecteur.¹⁵⁵

Pour la mesure, nous avons réalisé trois essais et basé nos calculs sur la méthode des cumulant, utilisée pour le calcul du z-Average et de l'index de polydispersité (PDI).¹⁵⁶

Chapitre 3 : Etude de la cinétique de dégradation des plastiques dans l'environnement

Chapitre 3 : Etude de la cinétique de dégradation des plastiques dans l'environnement

Introduction

Dans un premier temps, les films de polymères (PS, PP et PLA) mis sous forme de films (~100µm) ont été vieillis en SEPAP à 60°C. Ce qui a permis de reproduire ce qui se passe sur les sols lorsque les plastiques y sont jetés, et exposés au rayonnement UV. Après vieillissement, les techniques telles que l'IR permettent d'observer les produits d'oxydation et de suivre les différents changements opérés après exposition aux UV.

Dans un second temps, ces trois polymères ont été exposés sous UV dans de l'eau distillée. Ceci permet de simuler ce qui se passe dans les lacs, rivières et fleuves lorsque les matières plastiques y arrivent. Ces expériences ont permis de réaliser des études à la fois qualitative et quantitative.

Ensuite, les espèces chimiques transférées de la macromolécule à l'eau sont identifiées puis dosées par les techniques de chromatographie liquide et ionique. Une mesure de la taille des particules solides dans le milieu a pu se faire également grâce à l'analyse par DLS.

Ces mêmes polymères ont été vieillis dans l'eau en photovieillissement accéléré en SEPAP à 60°C. Cette technique d'accélération permet d'envisager le comportement des polymères dans des environnements naturels pour des temps plus longs.

En parallèle, une dernière expérience en SEPAP a été réalisée sur du PP totalement exempt de stabilisant. Ceci a permis de réaliser une étude comparative avec un autre PP non stabilisé (Bioclean) mais aussi de voir si les acides observés proviennent du polymère.

Enfin, une étude a été effectuée sur des déchets post-consommations afin de voir le rôle joué par les additifs dans les phénomènes de transfert et de fragmentation. Le tableau 2 est une synthèse de l'ensemble des matériaux utilisés.

Polymères	Déchets post-consommation
PS non stabilisé (Bioclean)	Pots de yaourt en PS
PP non stabilisé (Bioclean)	Flacons en PP
Poudre de PP non stabilisé (totalement exempt d'antioxydants)	
PLA 4042D	Sacs dégradables en PLA

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des polymères utilisés pour les expériences de photodégradation

A. Etude de la photodégradation des polymères non formulés

A.1 Cinétique de vieillissement UV - sec de films de polystyrène non stabilisé (Bioclean) en SEPAP

Le terme générique « dégradation » désigne tous les processus qui conduisent au déclin des propriétés d'un polymère. Une grande variété de polymères synthétiques et naturels absorbe le rayonnement ultraviolet solaire et subissent des réactions photolytiques, photo-oxydatives et thermo-oxydantes, qui entraînent leur dégradation.¹⁵⁷

L'étude qui suit examine le comportement de films de polystyrène non stabilisé (Bioclean), exposés en conditions accélérées de vieillissement en SEPAP.

Les cinétiques de vieillissement ont été observées par Infrarouge, particulièrement dans les zones des fonctions hydroxyles et carbonyles.

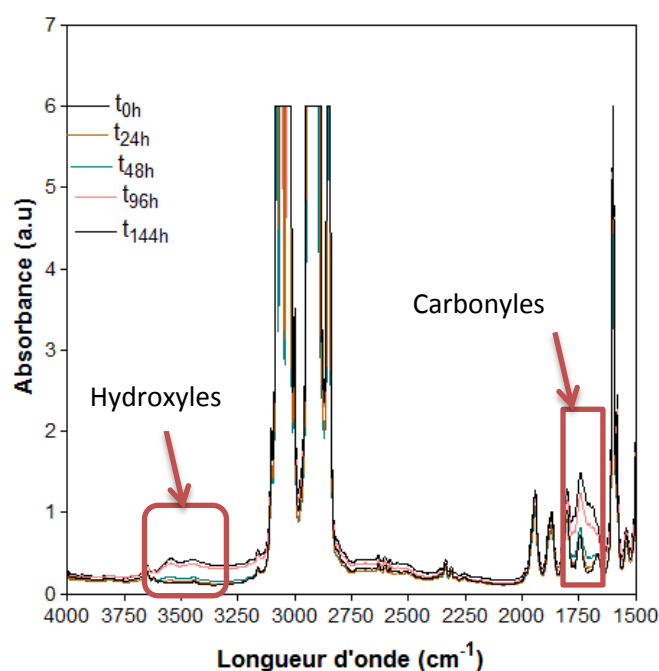


Figure 36 : Observation des groupements hydroxyles (vers 3550cm⁻¹) et groupements carbonyles (1743cm⁻¹) par IR des films de polystyrène non stabilisé (Bioclean), vieilli en SEPAP 12-24.

Lors de la photodégradation du polystyrène, l'absorption de l'oxygène entraîne initialement la formation d'hydro-péroxydes détectables sur le spectre IR.¹⁵⁸ Mais une interprétation

quantitative de la formation des produits est difficile sur ces spectres d'absorption, en raison de la superposition des bandes.

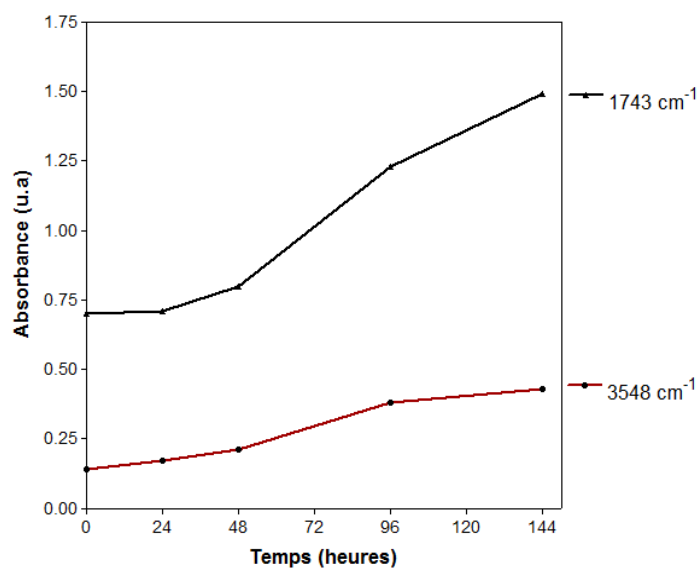


Figure 37 : Absorbance des zones hydroxyles et carbonyles des films de polystyrène non stabilisé (Bioclean), vieilli en SEPAP

La représentation de l'absorbance (figure 37), montre plus clairement l'évolution de l'apparition des photo-produits. La variation observée dans ces zones montre une augmentation de la concentration des photo-produits, avec le temps d'exposition des films.

Par ailleurs, l'absorption d'oxygène par les films lors de leur exposition aux rayonnements UV, peut conduire à un changement de leur couleur. Ceci est démontré par les images obtenues par microscopie optique. Elles montrent un jaunissement important et une fragilisation des films dans le temps. (Figure 38)

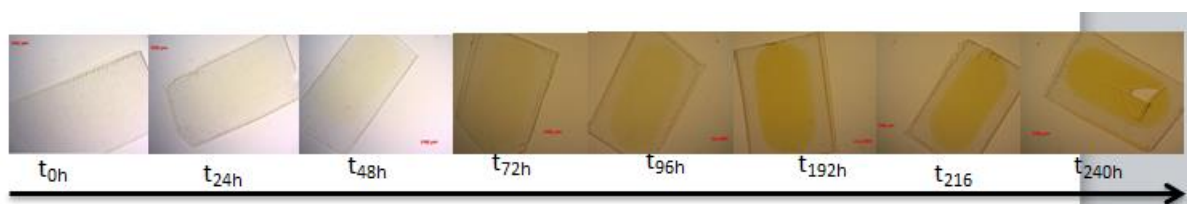


Figure 38 : Observation du jaunissement des films de PS par microscopie optique

D'après certaines recherches, les processus chimiques liés à la dégradation du PS peuvent conduire à :

- une réduction de la masse moléculaire, due à la scission des liaisons de la chaîne macromoléculaire.¹⁵⁹

- une augmentation de la masse moléculaire, due à la réticulation de la chaîne moléculaire.¹⁶⁰

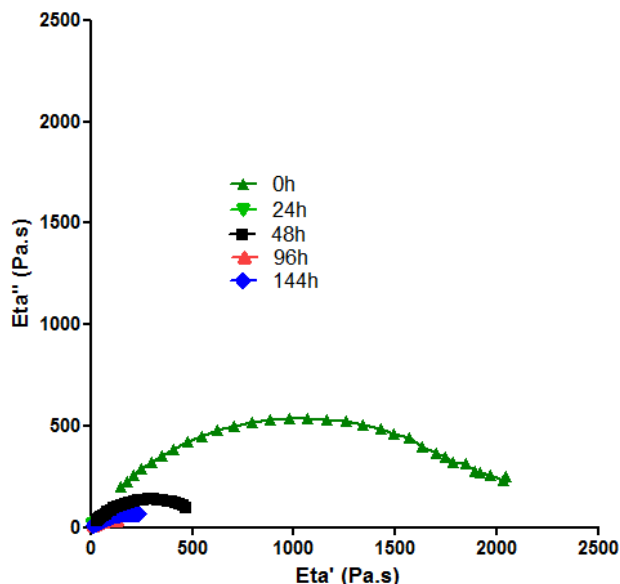


Figure 39 : Diagramme Cole-Cole des films de polystyrène non stabilisé (Bioclean), vieilli en SEPAP 12-24.

La figure 39 montre les diagrammes de Cole-Cole obtenus avec le Polystyrène non stabilisé (Bioclean), après irradiation à divers temps en enceinte SEPAP 12-24. Le phénomène majoritaire est celui des coupures de chaîne accompagné par une chute importante des modules visqueux et élastiques.

A.2 Cinétique de vieillissement de films de polystyrène non stabilisé (Bioclean) dans l'eau douce (irradiation simulateur solaire -lampe xénon)

En phase aqueuse, des irradiations d'échantillons en environnements Eau salée ou Eau douce ont permis également d'étudier le comportement du PS. Dans des conditions artificielles de vieillissement, simulant le devenir des matières plastiques dans l'eau, les différents transferts opérés de la molécule à l'eau, ont été examinés.

Une étape préalable de mise en place du protocole a été nécessaire pour ce domaine innovateur au sein du laboratoire de photochimie. Plusieurs expériences ont été réalisées avant de valider la méthode.

Dans un premier temps, nous avons utilisé un simulateur solaire LOT-Oriel équipé de lampes xéons pour une étude de mise en évidence du transfert d'acides carboxyliques (indicateurs d'une oxydation avancée des chaînes macromoléculaires) du polymère vers l'eau. Par la suite, nous avons désigné des enceintes de vieillissement de grand volume utilisant des systèmes d'irradiation équipés de deux tubes néons de puissance 14W.

Les expériences suivantes ont été réalisées dans le simulateur solaire LOT-Oriel avec un réacteur en verre de 45ml, mis sous agitation à température ambiante.

Deux types d'expériences ont été réalisés :

- une première expérience effectuée sous irradiation UV,
- une deuxième expérience effectuée en absence totale de la lumière, afin de voir le rôle joué par la lumière dans le transfert des molécules dans l'eau

Pour cette expérience, 11,33 g/l de PS non stabilisé ont été mis sous irradiation UV dans l'eau (soit 0,51g de PS dans 45ml), et pour chaque série d'analyse 15ml d'eau et une dizaine de films (environ 0,17 g) sont prélevés pour analyses.

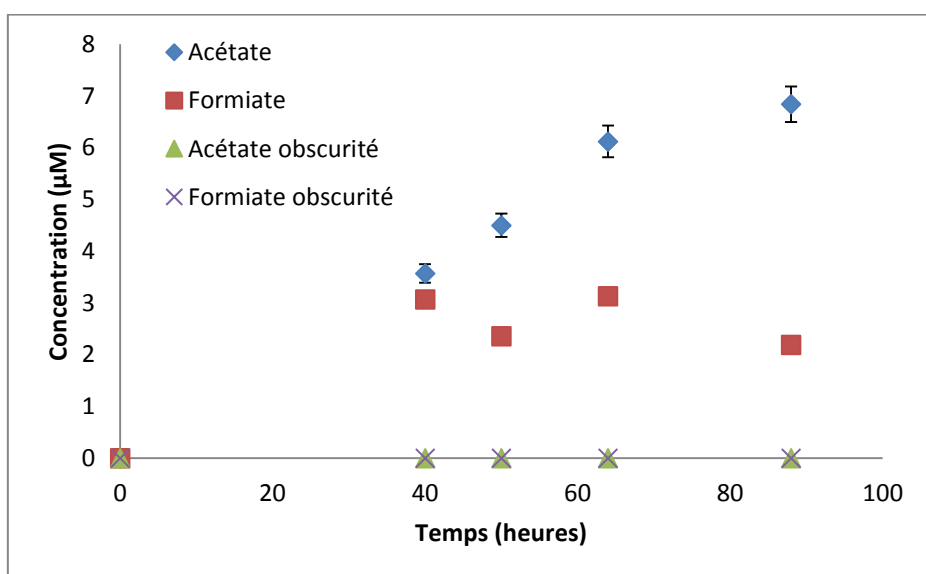


Figure 40 : quantification des formiates et acétates dans l'eau par chromatographie ionique (cas de films de polystyrène non stabilisé (Bioclean))

La figure 40 représente les concentrations en ions acétates et formiates détectés dans l'eau au cours du vieillissement. Au cours de l'irradiation on détecte la formation d'ions formiates et acétates dans le milieu liquide.

On constate que la concentration en ions acétates est supérieure à celle en ions formiates.

Pour cette série, la concentration en acide augmente. Le vieillissement UV du polystyrène est donc bien amorcé, bien que les concentrations en acides carboxyliques obtenues, soient présentes en très faibles quantités.

Plus important est le fait que les expériences réalisées en absence totale de lumière ne démontrent aucun transfert de composés chimiques dans l'eau. Ceci démontre le rôle majeur joué par les radiations UV dans la dégradation des polymères et les différents transferts effectués de la molécule à l'eau, même à des températures.

L'analyse Infrarouge en mode ATR des films n'a rien révélé. En effet, aucune formation des produits hydroxyles et carbonyles n'a pu être observée car le niveau d'oxydation est beaucoup trop faible pour pouvoir être mesuré.

Par ailleurs, la rhéologie des films irradiés dans l'eau montre des évolutions des propriétés viscoélastiques importantes.

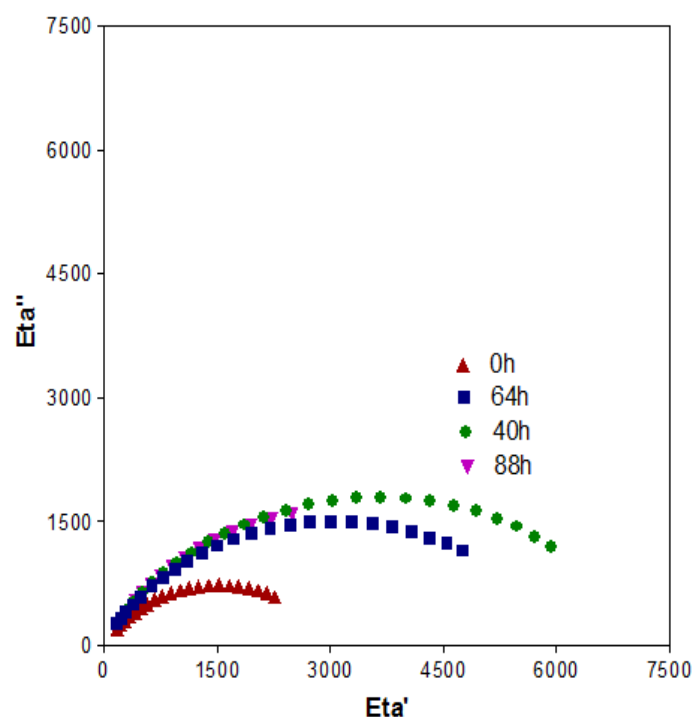


Figure 41 : Diagramme Cole-Cole des films de polystyrène non stabilisé (Bioclean), vieilli dans l'eau douce

Cette fois-ci, la représentation Cole-Cole montre que le polystyrène non stabilisé (Bioclean) exposé dans l'eau douce, sous irradiations UV, voit ses modules visqueux et élastiques

augmenter de façon significative. A ce stade on peut formuler plusieurs hypothèses liées à cette évolution :

- soit un mécanisme photo oxydatif de recombinaison de chaînes macromoléculaires
- soit une extraction de petites molécules (additifs, monomères, oligomères,...) par l'eau sous irradiation, ce phénomène étant amplifié au cours du temps d'exposition aux UV
- soit les deux phénomènes à la fois
- Enfin, une initiation de la thermo oxydation a pu se produire lors de l'étape de moulage par compression poudre – films puisque le PS utilisé n'est pas stabilisé

A ce stade de développement, nous avons montré qu'une irradiation de films de polystyrène dans l'eau conduisait au transfert d'acides carboxyliques vers la phase liquide, mais le doute subsiste encore quant à l'origine de ces acides. Néanmoins, il est indiscutable que la lumière joue un rôle capital puisque rien ne se passe en son absence.

Malheureusement, les expériences dans l'environnement eau salée ont dû être mises de côté. La présence des sels dans l'eau compliquait trop les analyses de chromatographie ionique et liquide bien que plusieurs techniques de séparations des sels de l'eau aient été effectuées mais en vain. Une méthodologie d'analyse spécifique à ce milieu doit être imaginée. Nous avons donc décidé de nous concentrer sur le seul milieu eau douce.

La validation de ces différentes méthodes de vieillissement et de caractérisations physico-chimiques, a permis de multiplier les expériences en laboratoire. Les environnements d'exposition dans l'eau (douce) qui suivent, ont été réalisés sous expositions UV dans des aquariums équipés de lampes néons.

A.3 Dans l'eau, enceinte néons

Dans cette étude, 18,36 g/L (soit 27,54 g en masse de polymère pour 1,5L d'eau) de films de polystyrène ont été exposés sous UV dans l'eau pendant trois mois. Les lampes utilisées pour cette expérience, et pour celles qui suivent, sont des lampes néons.

Le chromatogramme qui suit (figure 42) est une illustration de la séparation des acides carboxyliques après photovieillissement du PS non stabilisé (Bioclean) dans l'eau.

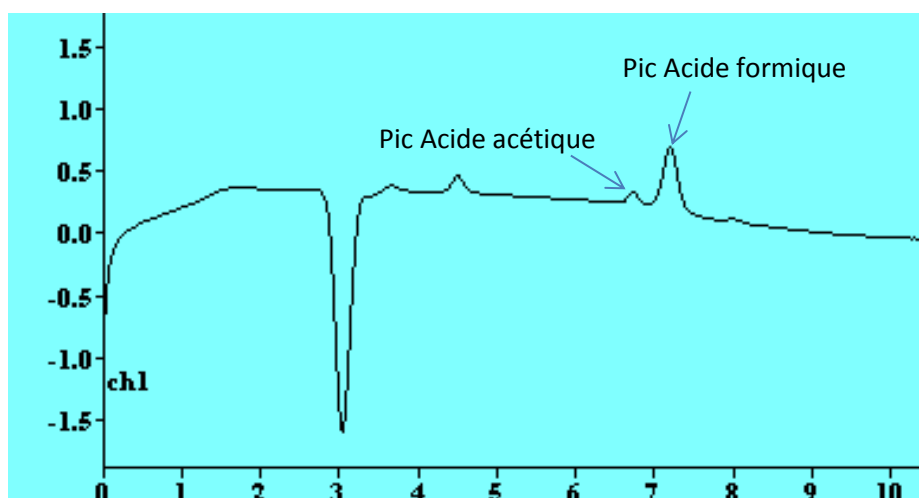


Figure 42 : chromatogramme. PS non stabilisé (Bioclean) exposé sous UV

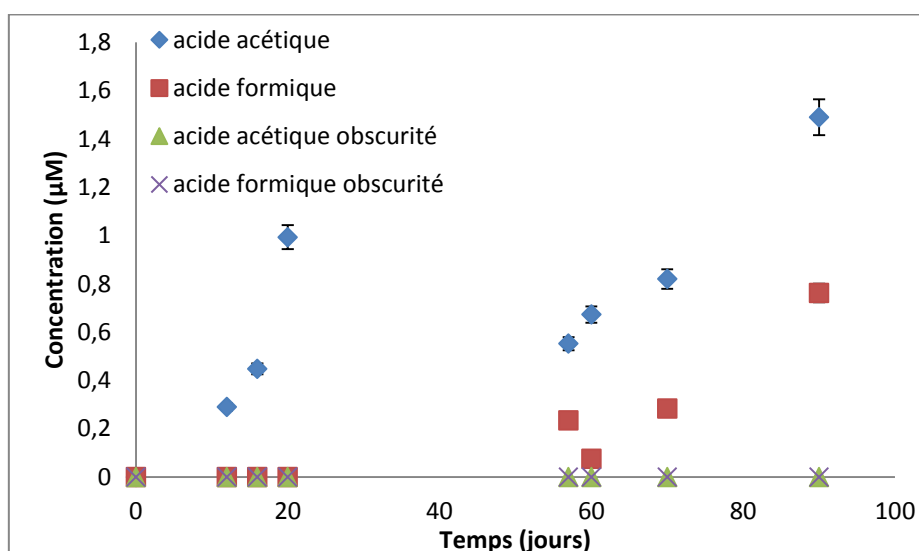


Figure 43 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique. Cas du polystyrène non stabilisé (Bioclean).

Encore une fois, on est incapable de mesurer quelque concentration que ce soit en absence de lumière (figure 43).

Malgré la faible intensité lumineuse des lampes néons, comparée à celle des lampes xénon, on observe de nouveau la formation des acétates et formiates dans l'eau. Les deux concentrations augmentent avec le temps d'irradiation. L'absence de linéarité dans certains cas peut s'expliquer par les différents prélèvements des quantités des films, par l'évaporation de l'eau ou par la volatilité des acides carboxyliques. Enfin, le dosage des ions acétates reste toujours plus élevé comparé aux formiates.

Ceci peut être vérifié par le calcul du ratio R déterminé par la relation :

$$R = \frac{\text{Concentration acide acétique}}{\text{Concentration acide formique}}$$

L'ensemble des calculs a été regroupé dans le tableau 3.

Temps de photo-vieillessement du PS non stabilisé (Bioclean) dans l'eau (en jours)	Teneur en ions acétates (μM)	Teneur en ions formiates (μM)	R
0	0	0	-
12	2,90. 10 ⁻¹	0	Valeur indéterminée
16	4,48. 10 ⁻¹	0	Valeur indéterminée
30	9,33. 10 ⁻¹	0	Valeur indéterminée
57	5,51. 10 ⁻¹	2,34.10 ⁻¹	2,35
60	6,72. 10 ⁻¹	7,46.10 ⁻¹	9,02
70	8,2. 10 ⁻¹	2,83.10 ⁻¹	2,89
90	1,49	7,62.10 ⁻¹	1,95

Tableau 3 : Valeurs ratio des films de PS non stabilisé (Bioclean), vieillit dans l'eau

On se rend compte que le facteur R ne présente pas de variabilité claire avec le temps et que l'on a toujours à peu près deux à trois fois plus d'acide acétique que de formique (excepté le point à 60h).

Lors de la dégradation oxydative des polymères, on sait que l'on peut observer la formation de produits terminaux gazeux comme les mono et dioxyde de carbone (CO et CO₂)¹⁶¹ liée à la consommation d'oxygène. Le mécanisme oxydatif radicalaire de photo et/ou de thermo transformation qui permet de passer d'environ 1000 atomes de carbone à un seul est éminemment complexe. Il met en jeu un nombre extrêmement élevé de molécules solides/liquides et gazeuses comprenant différents nombres d'atomes de carbone. En présence d'humidité, certains auteurs ont même montré que la vitesse de génération du gaz carbonique était plus élevée qu'en présence d'oxygène sec.¹⁶²

Considérons que l'on part de chaînes macromoléculaires hydrocarbonées qui comprennent de l'ordre de 1000 atomes de carbone. Alors, au cours de la dégradation oxydative on doit produire à un moment ou un à autre des molécules avec des nombre d'atomes de carbone décroissants ;

passant des oligomères (10 à 100 atomes de carbone) jusqu'aux gaz et liquides (de quelques atomes jusqu'à un seul atome de carbone).

On peut donc imaginer que l'antépénultième étape de la réaction avant le passage au gaz carbonique CO_2 ultime est la formation de molécules liquides (ou gazeuses) à un ou deux atomes de carbone, comme c'est le cas des acide formique et acétiques.¹⁶³ Donc, d'après la formule énoncée précédemment, plus la valeur du ratio sera petite (inférieure à 1) plus la quantité en acide formique sera élevée (comparée à celle de l'acide acétique). Ce qui devrait signifier un stade plus avancé de dégradation.

Dans notre cas, une plus longue exposition aux UV du PS non stabilisé (Bioclean) dans l'eau entraîne une quantité d'acide formique plus grande.

Dès les premiers instants de l'irradiation, grâce aux mesures en diffusion de la lumière on voit apparaître des particules dont la taille augmente jusque vers 20 jours de vieillissement avant de diminuer. Le diamètre moyen des particules mesurées est inférieur à 400nm.

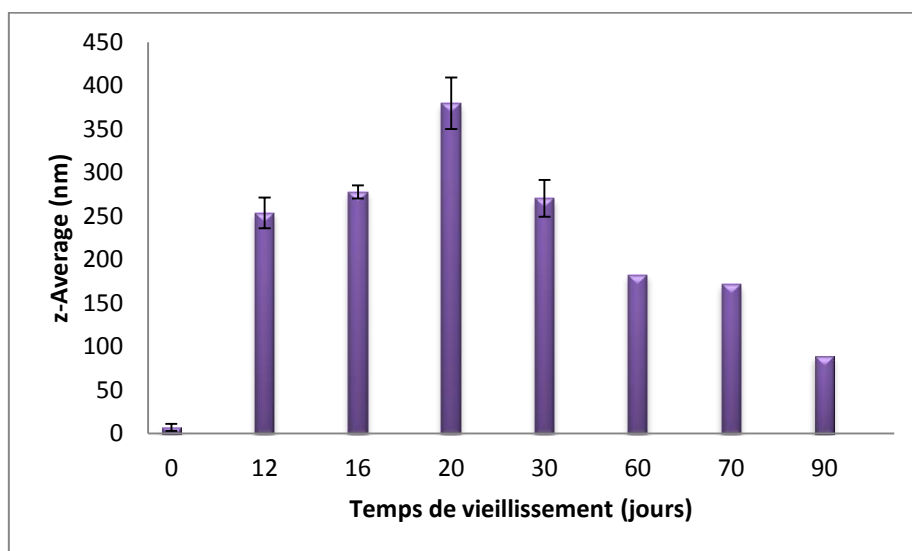


Figure 44 : Mesure de la taille des particules dans l'eau par DLS.

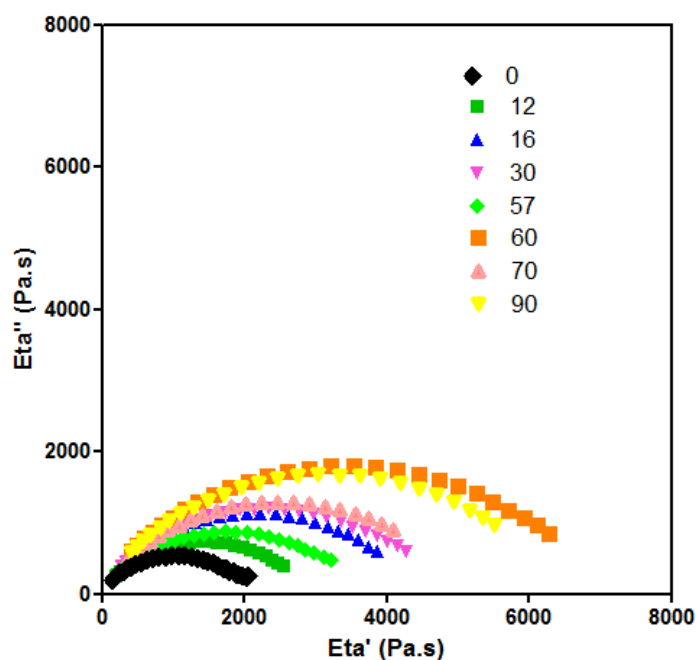


Figure 45 : Diagramme Cole-Cole des films de polystyrène non stabilisé vieilli dans l'eau

En rhéologie, on retrouve le même comportement que précédemment avec une augmentation importante des modules visqueux et élastiques au cours de l'irradiation.

A.4 A sec puis dans l'eau

Cette expérience permet de simuler le comportement des matières plastiques après exposition aux UV sur le sol puis dans l'eau douce.

Des films de PS non stabilisé (Bioclean) ont été exposés dans un premier temps en SEPAP pendant 48h. Ils ont été par la suite irradiés dans de l'eau distillée, jusqu'à quatre mois d'immersion. Pour chaque temps de vieillissement donné, aucun prélèvement de films n'a été fait. Ce qui signifie que la quantité de PS photo-vieilli dans l'eau, contrairement aux expériences précédentes était la même du début à la fin de l'expérience.

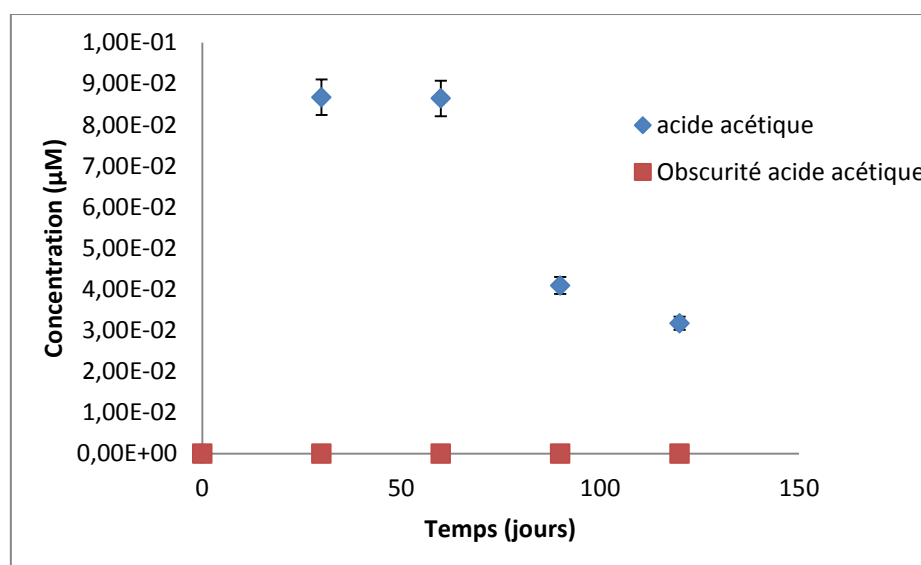


Figure 46 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau. Cas des films de PS non stabilisé (Bioclean)

La quantification des espèces en chromatographie ionique révèle d'après la figure 46, que seuls les acides acétiques sont formés lorsque le PS a subi un vieillissement UV préalable en SEPAP.

On observe une augmentation de la concentration en acide acétique jusqu'à 30 jours, puis un plateau jusqu'à 60 jours, suivi d'une diminution. Pour cette expérience la présence d'acide formique n'a pas été relevée dans l'eau. Il se pourrait qu'il ait été totalement volatilisé au cours de l'oxydation en enceinte SEPAP.

Les concentrations en acide acétique sont elles-mêmes environ 100 fois plus faibles qu'après une irradiation directe dans l'eau sans irradiation préalable à sec. Ceci conforte l'hypothèse de la volatilisation (au moins partielle) lors de l'irradiation à 60°C dans la SEPAP.

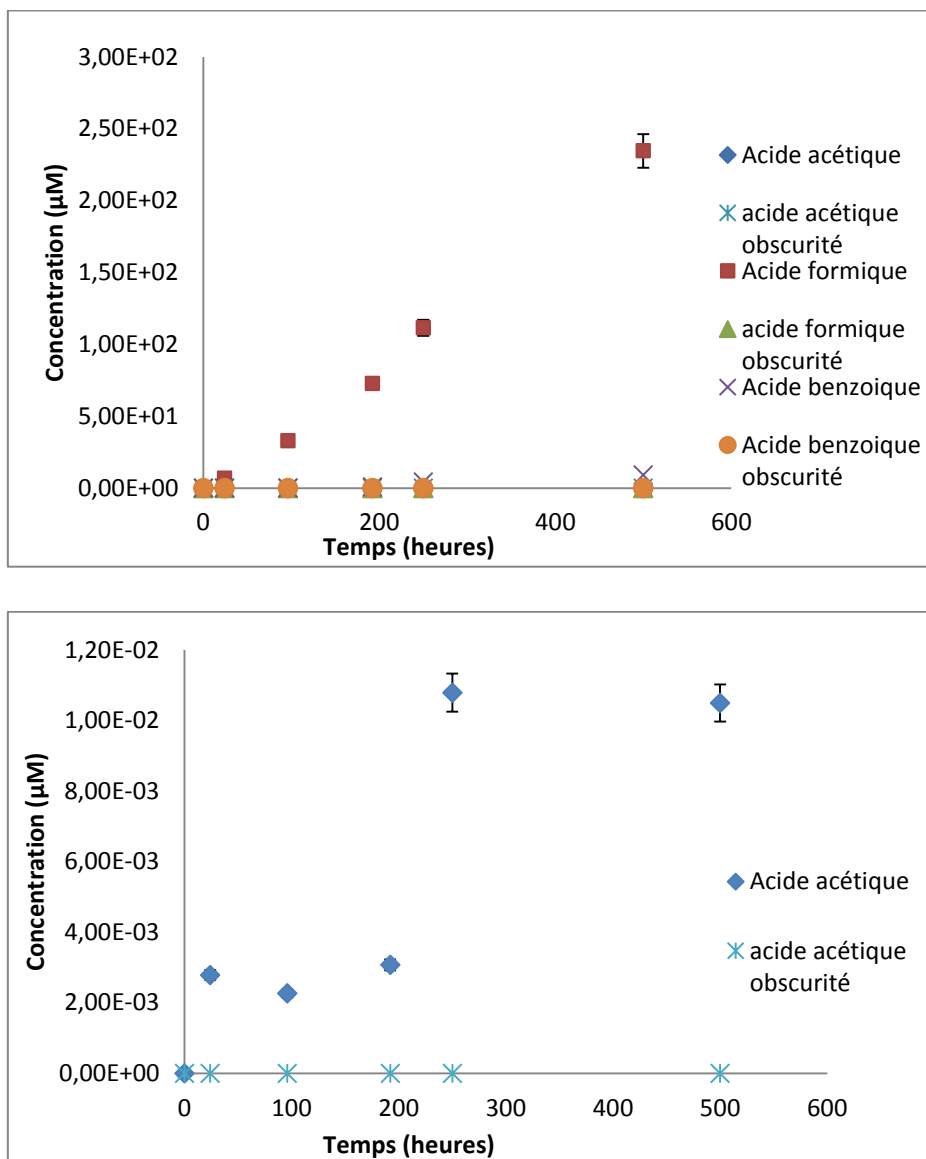
Les expériences à l'obscurité n'ont toujours rien révélé.

Enfin, l'acide formique n'ayant pas été dosé dans l'eau, aucun calcul de ratio R n'a pu se faire.

A.5 Cinétique de vieillissement de films de polystyrène non stabilisé (Bioclean) en conditions accélérées (SEPAP) dans l'eau

Le photo-vieillissement du PS a été réalisé en conditions accélérées en SEPAP à 60°C. Les films sont placés dans des tubes en verre fermés (soient 0,5g de PS dans 15 ml d'eau) soit une concentration de 33,33g/l. Les tubes sont disposés sur une tourelle rotative et irradiés à la

température de 60°C. Après chaque temps de vieillissement, les solutions aqueuses et les polymères sont séparés pour analyse. Les trois graphes (voir figure 47) qui suivent, illustrent l'ensemble des produits d'oxydation identifiés.



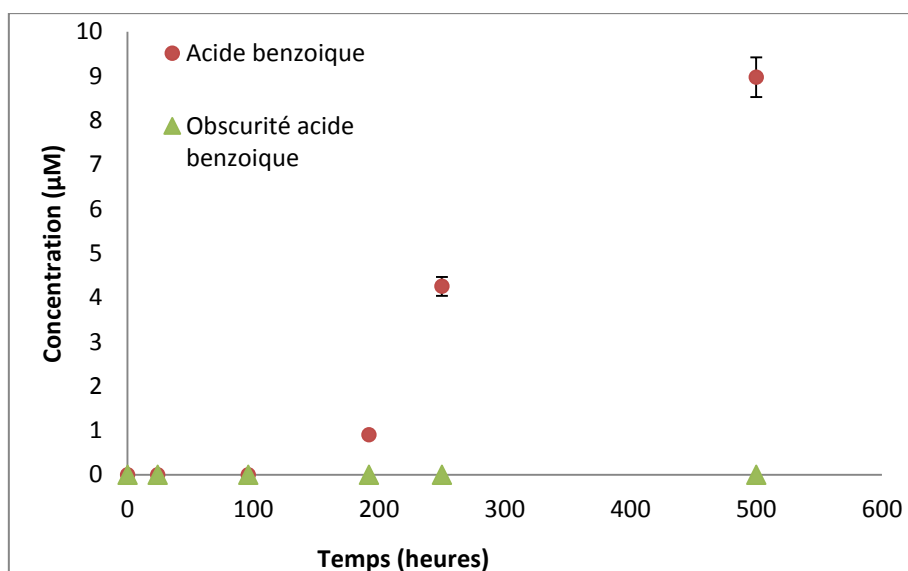


Figure 47 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique, cas du vieillissement dans l'eau douce des films de PS non stabilisé (Bioclean)

Dans ces conditions de photo-vieillissement plus sévères, on observe la formation majoritaire d'acide formique. Le niveau de concentration est supérieur d'un facteur 1000 comparé à un vieillissement en conditions moins sévères.

De plus, dans ces conditions de travail, on observe comme précédemment la formation d'acide acétique mais aussi l'apparition d'acide benzoïque. Ce dernier se forme de manière linéaire avec le temps d'exposition sous UV. De la même façon que pour les autres acides, aucune concentration en acide benzoïque n'est mesurée en absence de lumière.

D'autres acides tels que l'acide succinique et l'acide tartrique ont été révélés par chromatographie ionique. (Voir Annexe I)

Temps de photovieillissement des films de PS non stabilisé (Bioclean) dans l'eau (en heures)	Teneur en acide acétique (µM)	Teneur en acide formique (µM)	Ratio
0			0
24	2,97	6,85	0,433
96	$2,26 \cdot 10^{-3}$	32,9	$6,8 \cdot 10^{-5} \approx 0$
192	$3,08 \cdot 10^{-3}$	72,8	$4,2 \cdot 10^{-5} \approx 0$

250	$1,08. 10^{-2}$	112	$9,6. 10^{-5} \approx 0$
500	$1,05. 10^{-2}$	235	$4,46. 10^{-5} \approx 0$

Tableau 4 : Valeurs ratio des films de PS non stabilisé (bioclean) vieilli en SEPAP 12-24 dans l'eau douce

Les valeurs de ratio calculées évoluent très rapidement vers des valeurs très faibles, démontrant ainsi une concentration en acide formique plus élevée. (Voir tableau 4)

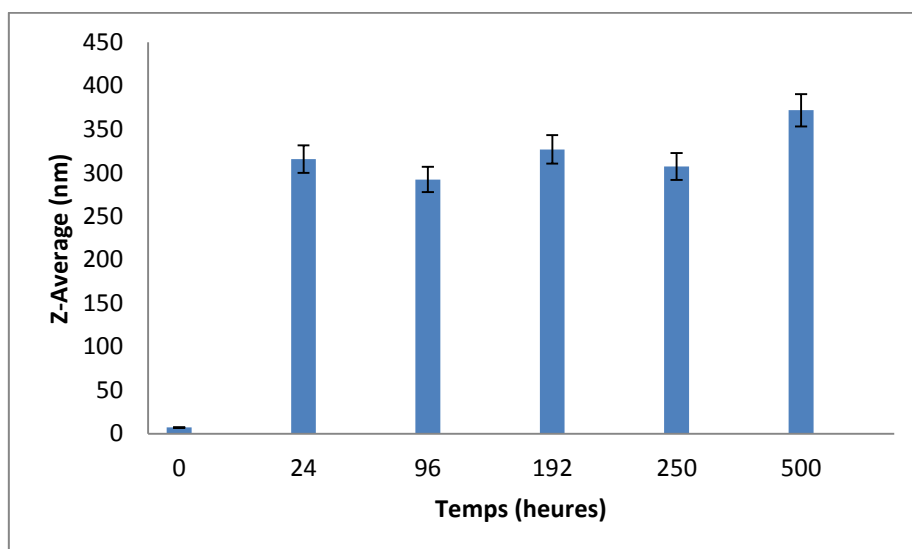


Figure 48 : Mesure de la taille des particules dans l'eau, par DLS

Les tailles de particules mesurées en Diffusion Dynamique de la Lumière sont toujours du même ordre de grandeur (300-350 nm).

En rhéologie (figure 49), on observe, comme précédemment (voir figure 45), une tendance à l'augmentation des modules visqueux et élastiques au cours du temps d'irradiation.

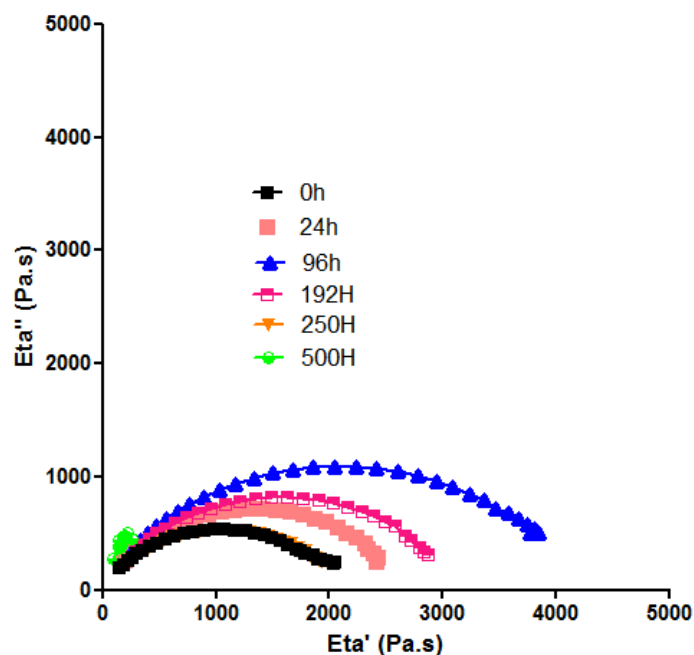


Figure 49 : Diagramme Cole-Cole du polystyrène non stabilisé (Bioclean), vieilli en SEPAP 12-24 dans l'eau

Les deux phénomènes de coupures et recombinaisons de chaîne sont observés. Mais le phénomène majoritaire observé lors du vieillissement du PS non stabilisé (Bioclean) en condition accélérée est celui des recombinaisons de chaînes.

Ces résultats ne sont pas comparables à ceux obtenus en vieillissement du polystyrène à sec. Ceci est certainement dû à la présence de l'eau qui semble modifier les mécanismes réactionnels et aussi certainement réduire les effets thermiques.

A.6 Déchets réels (pot de yaourt)

Les pots de yaourt du commerce sont souvent des polymères synthétiques en polystyrène. Ceci a été confirmé par les analyses de DSC et ATR.

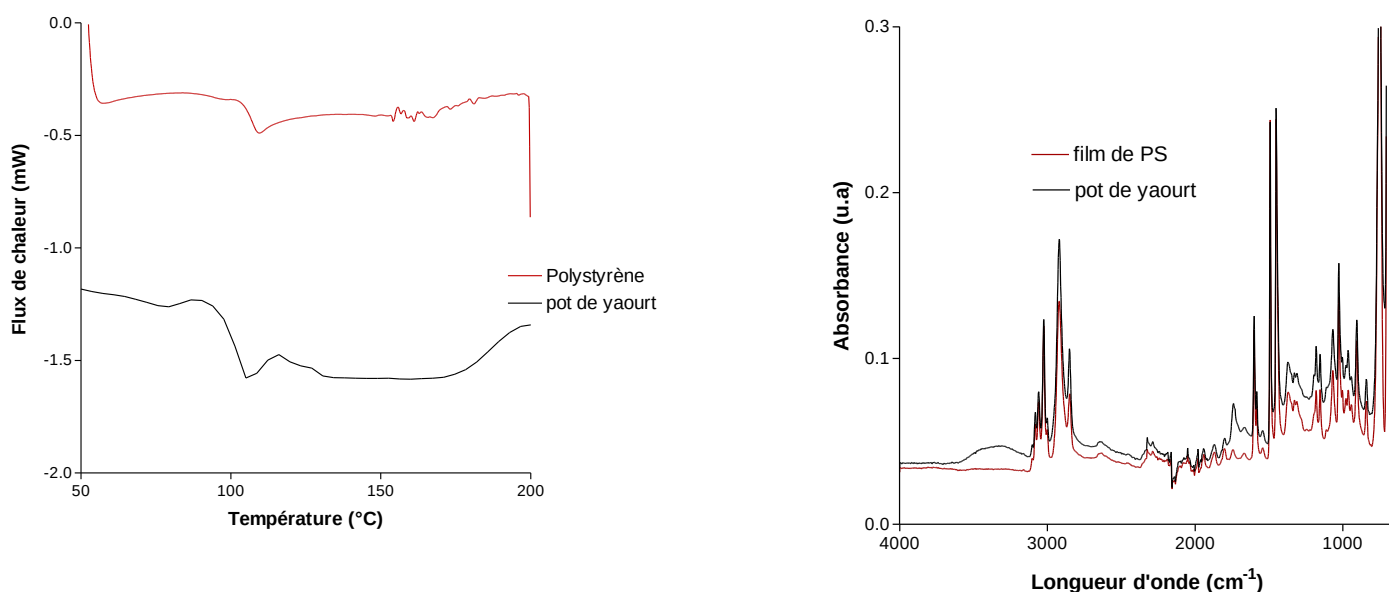


Figure 50 : DSC et ATR du PS non stabilisé (Bioclean) et du pot de yaourt

Une concentration en déchets réels de 18g/l a été mise en aquarium, dans l'eau et sous UV pendant quatre mois.

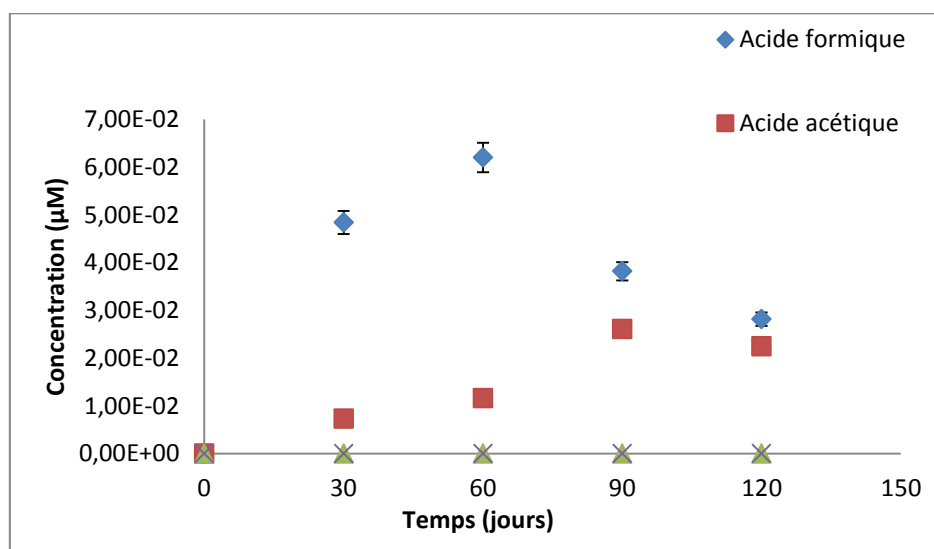


Figure 51 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique. Cas des pots de yaourts en polystyrène

La figure 51 montre que la photodégradation de ces polymères avec additifs engendre également le transfert des acides carboxyliques dans l'eau. Contrairement aux résultats observés dans les expériences précédentes, la formation en acide formique n'est pas régulière. Dans un premier temps, elle croît avec le temps d'exposition aux UV puis chute à 90 jours. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces résultats :

- la baisse observée est due à la volatilité des acides carboxyliques, car aucun prélèvement des films n'a été effectué
- elle peut être liée à une erreur de mesure de l'appareil

La formation du formiate dans l'eau peut s'expliquer par la présence des additifs dans les pots de yaourt. Ce sont des substances généralement incorporées dans les matrices de polymères pour améliorer leurs performances, et faciliter leur utilisation.^{164,165} Plusieurs recherches s'intéressent à la dégradation des additifs et leurs produits de dégradations. De nombreuses expériences ont prouvé que la matrice polymère et les additifs se dégradent, lorsque le PS est exposé au soleil. Par ailleurs, la dégradation des additifs peut elle aussi engendrer de nombreux produits volatils, notamment les acides carboxyliques.¹⁶⁵⁻¹⁶⁸

Temps de photo-vieillessement pot de yaourt dans l'eau (en heures)	Teneur en acide acétique (μM)	Teneur en acide formique (μM)	R
0			0
30	$7,30 \cdot 10^{-3}$	$4,84 \cdot 10^{-2}$	0,15
60	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$6,20 \cdot 10^{-2}$	0,19
90	$2,61 \cdot 10^{-2}$	$3,82 \cdot 10^{-2}$	0,68
120	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$2,82 \cdot 10^{-2}$	0,8

Tableau 5 : Valeur ration pot de yaourt

D'après le tableau 5, les valeurs de ratio déterminées sont inférieures à 1. Ainsi, la quantité en acide formique formée est supérieure à celle de l'acide acétique.

Les expériences à l'obscurité n'ont toujours rien révélé.

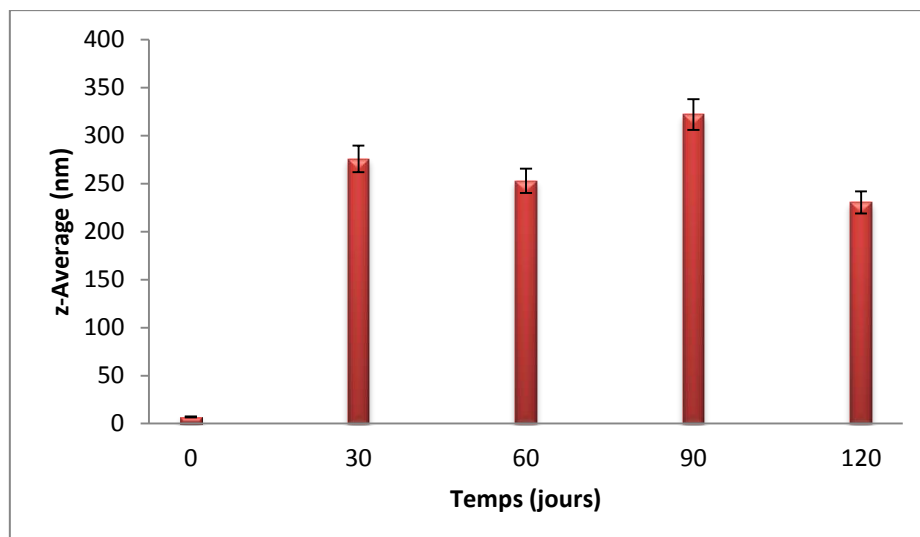


Figure 52 : Mesure de la taille des particules dans l'eau par DLS

La mesure du diamètre moyen des particules transférées dans l'eau montre que, les particules présentes ont des diamètres moyens de l'ordre de 300-350 nm environ.

Une autre expérience réalisée avec les pots de yaourt mis en agitation dans l'eau sous exposition UV (jusqu'à 10 jours), a permis d'observer la formation d'une poudre blanchâtre dans l'eau (voir figure 53).



Figure 53 : Photo d'observation dépôt blanchâtre

Cette poudre a été filtrée puis séchée en étuve à 60°C pendant 24h. Une fois séchée, elle a été par la suite analysée en ATR.

D'après l'analyse ATR, une formation en composé de type carbonate avec une bande IR intense à 1450 cm^{-1} est observée lorsque des pots de yaourts sont exposés aux UV et sous agitation magnétique (voir figure 54).

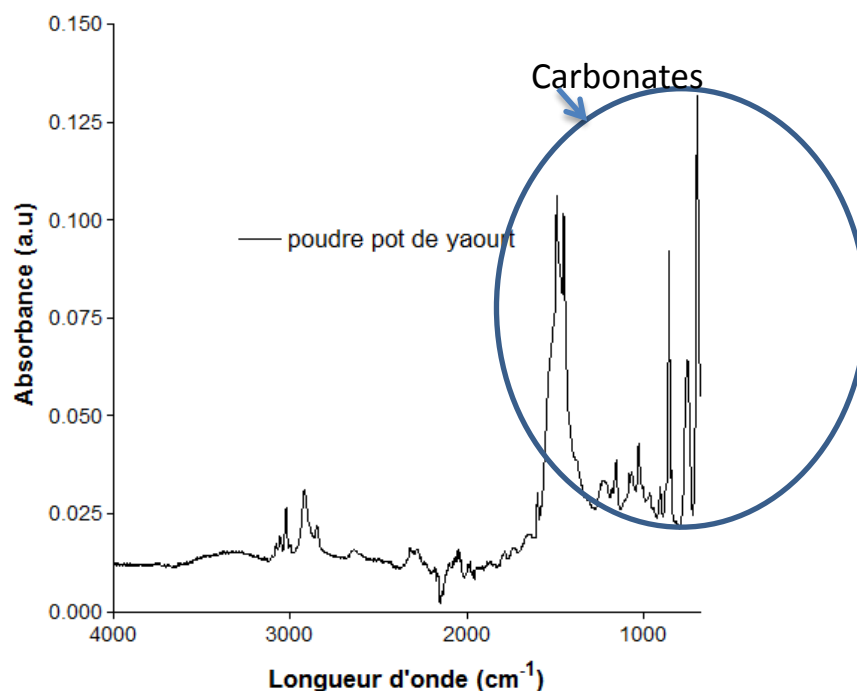


Figure 54 : Photo et spectre ATR de la poudre observée après exposition des pots de yaourts dans l'eau sous agitation

Donc les déchets additivés tels que les pots de yaourt transferts non seulement des produits oxydatifs dans l'eau mais aussi des carbonates qui eux sont ingérés et s'accumulent dans l'organisme au fil du temps. Bien qu'assimilable par notre organisme, une haute accumulation peut s'avérer dangereuse dans le temps.

En résumé : Que ce soit avec des polymères non stabilisés ou bien avec des déchets réels, Les molécules détectées dans l'eau au cours de l'irradiation sont les acides formique, acétique et benzoïque et de façon plus minoritaire les acides tartrique et succinique.

Le tableau 6 représente l'ensemble des produits organiques relargués dans l'eau.

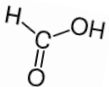
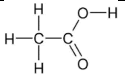
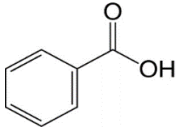
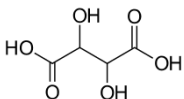
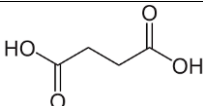
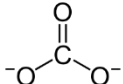
Noms	Nombre d'atomes de carbone	Formules	Température d'ébullition (°C)	Masse molaire (g/mol)
Acide formique	1		100,8	46
Acide acétique	2		118,1	60
Acide benzoïque	7		249,2	122,1
Acide tartrique	4		-	150
Acide succinique	4		-	118
Carbonates	1		-	60

Tableau 6 : fiche d'identification des composés chimiques mis en évidence dans l'eau

B. Cinétique de vieillissement du polypropylène non stabilisé (Bioclean)

B.1 A sec (en SEPAP)

Les expériences effectuées en laboratoire sur le polypropylène non stabilisé (Bioclean) ont permis de réaliser des cinétiques de vieillissement allant de 0 à 144h. Le vieillissement a été effectué sur des films de PP non stabilisé (Bioclean) de 100µm d'épaisseur, dans une enceinte SEPAP 12-24.

Après vieillissement, les observations suivantes ont été faites à l'œil nu :

- fragilisation des films
- fissuration des films
- changement de la teinte des films, marqué par le blanchissement

En parallèle, des méthodes complémentaires, telles que des analyses en IR ont été réalisées pour suivre, et quantifier la formation des produits d'oxydation.

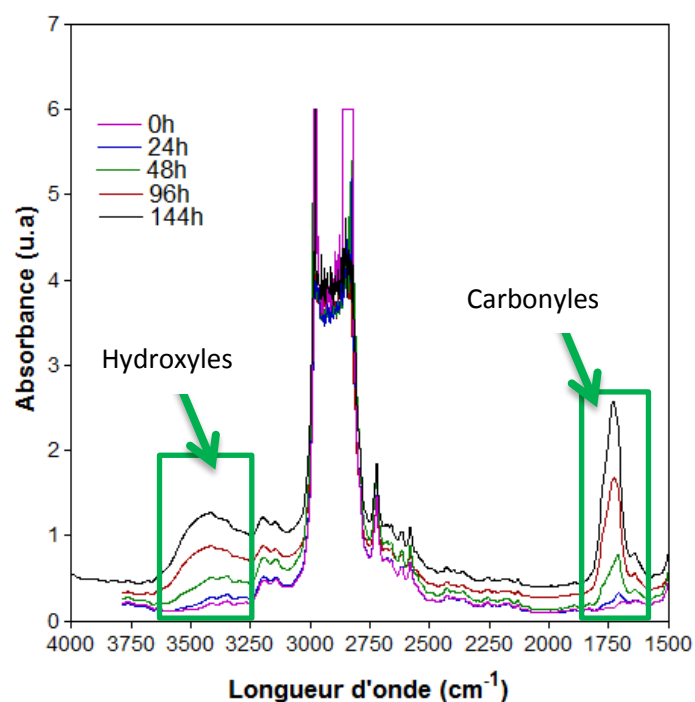


Figure 55 : Observation des zones hydroxyles et carbonyles par IR. Cas des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean) vieilli en SEPAP 12-24

La spectroscopie infrarouge (figure 55) montre la formation de groupes carbonyles et hydroxyles. Des variations importantes de bandes d'absorption sont visibles, dans les régions 1500-1800 cm^{-1} attribuées aux carbonyles, et 3200-3500 cm^{-1} attribuées aux hydroxyles. Ces larges bandes montrent la formation de plusieurs photo-produits carbonylés et hydroxylés. Ainsi, une évolution croissante des carbonyles (1732 cm^{-1}) et des hydroxyles (3415 cm^{-1}) est observée avec le temps d'exposition en SEPAP (voir figure 56).

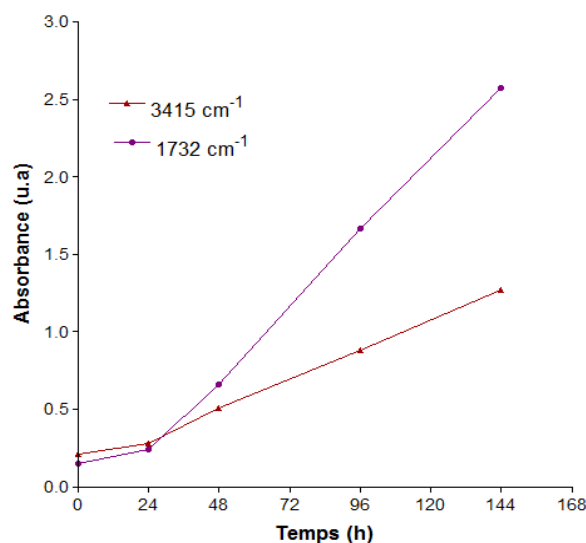


Figure 56 : Absorbance des zones hydroxyles et carbonyles par IR. Cas des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean) vieilli en SEPAP 12-24

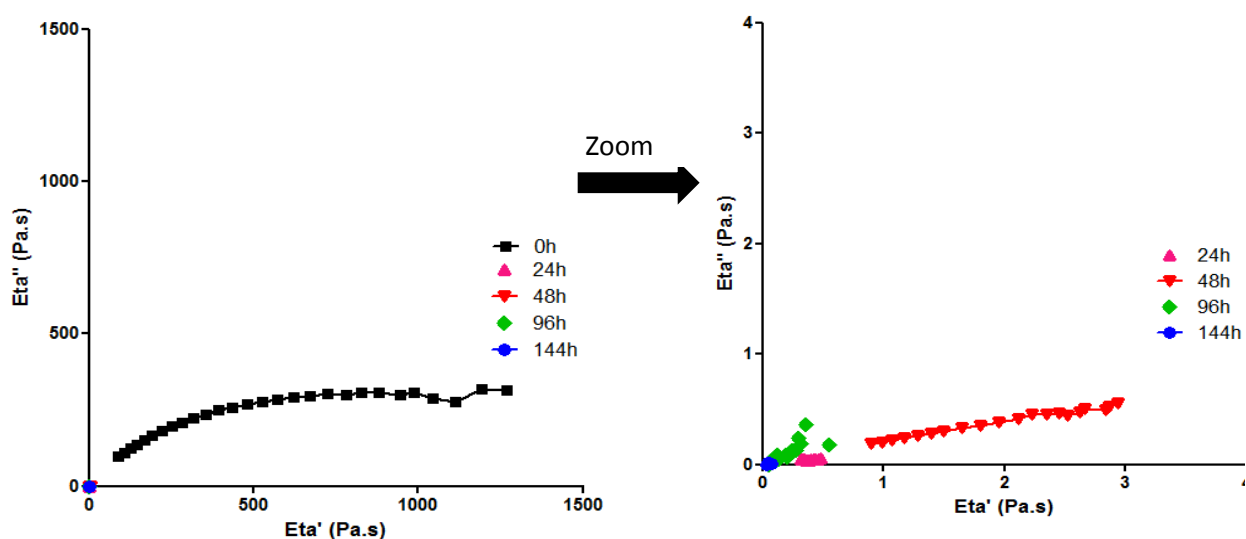


Figure 57 : Diagramme Cole-Cole des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean).

Les données rapportées à la figure 57, montrent une diminution extrêmement importante de la viscosité avec le temps d'exposition du PP non stabilisé (Bioclean). Comme le polymère n'est pas stabilisé, sa dégradation est immédiate et importante rendant les mesures de viscosité non significatives.

B.2 Dans l'eau et irradiations lampes néons

Dans cette étude, des points de vieillissement dans l'eau du PP non stabilisé, allant jusqu'à 90 jours ont été réalisées. Environ 28,73 g en masse de films de PP non stabilisé (Bioclean) ont été mis sous irradiation dans 1,5 L d'eau distillée (soit 19,15 g /l). Pour chaque point réalisé, une quantité d'eau de 15ml, avec 0,5g de polymère (environ 33,33 g/l) étaient prélevés. Dans ces conditions expérimentales on observe une très légère diminution de la concentration puisque l'on passe de 19.15 g/l en début d'expérience à 18,1 g/l en fin d'expérience.

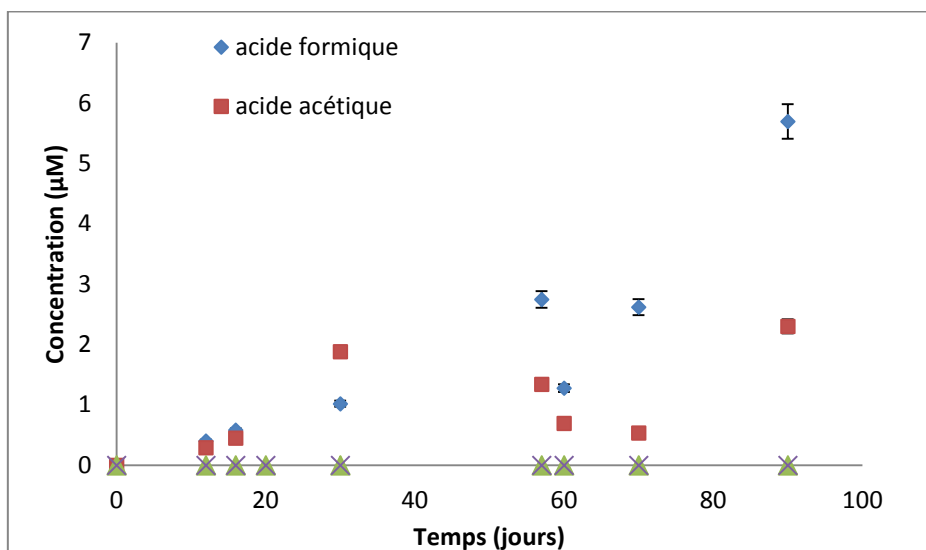


Figure 58 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique. Cas des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean)

Cette fois ci, contrairement au cas du Polystyrène, on observe que la concentration en ions formiate est toujours supérieure à celle en ions acétate. Ceci peut s'expliquer par la plus forte dégradabilité oxydative du Polypropylène (présence d'un atome de carbone tertiaire plus facilement attaquant) par rapport au Polystyrène.¹⁶⁹

Les analyses en chromatographie ionique montrent une augmentation des concentrations en acides formiques dans l'eau au cours du temps.

Certaines cinétiques de dégradation peuvent mettre en évidence une baisse en concentration des produits formés, cependant ce phénomène est minimisé dans les conditions d'irradiation avec les lampes néons puisque l'on travaille avec des grands volumes d'eau. Encore une fois, à l'obscurité, les résultats révèlent qu'aucun transfert de molécules dans l'eau n'est effectué.

Temps de photovieillissement PP non stabilisé (Bioclean) dans l'eau (en jours)	Teneur en acide acétique (μM)	Teneur en acide formique (μM)	R
0			0
12	0,29	0,4	0,725
16	0,45	0,58	0,773
30	1,88	1,02	1,85
57	1,34	2,75	0,49
60	0,69	1,28	0,54
70	0,53	2,62	0,20
90	2,3	5,69	0,40

Tableau 7 : valeur ratio, PP non stabilisé (Bioclean)

Les valeurs de ratio déterminées (tableau 7) tendent dans certains cas :

- vers 1, démontrant ainsi des concentrations en acide formique et acétique très proches
- vers des valeurs supérieures à 1, montrant ainsi des concentrations en acide acétique supérieure à celle de l'acide formique
- vers 0, démontrant ainsi une concentration en acide formique plus élevée (valeurs avoisinant le double ou cinq fois plus grande que la quantité d'acide acétique).

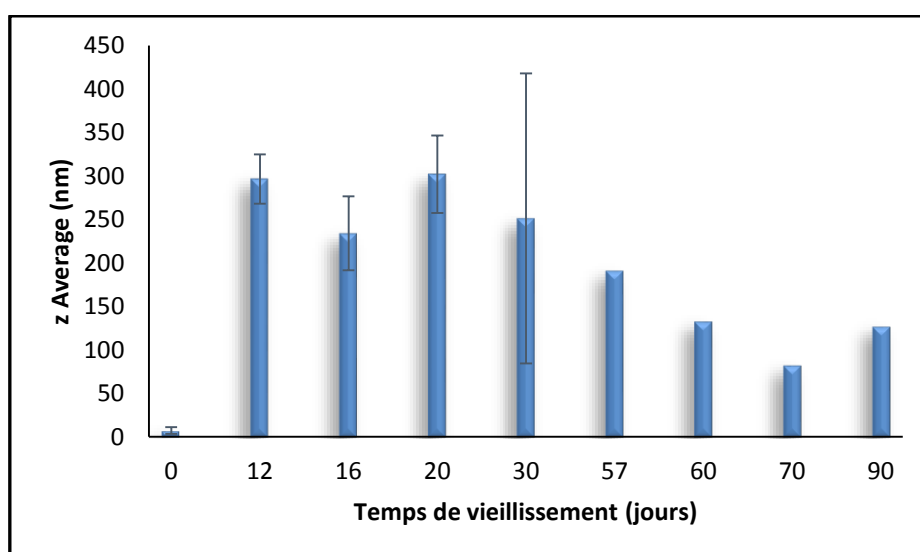


Figure 59 : Mesure de la taille des particules dans l'eau par DLS

Les tailles de particules mesurées dans l'eau sont inférieures à 300nm. Les variations de tailles observées ne semblent pas obéir à une loi de variation simple car plusieurs paramètres peuvent perturber ces mesures, même si toutes les précautions expérimentales sont prises, notamment :

- la présence des bulles d'airs dans l'eau
- la présence des poussières

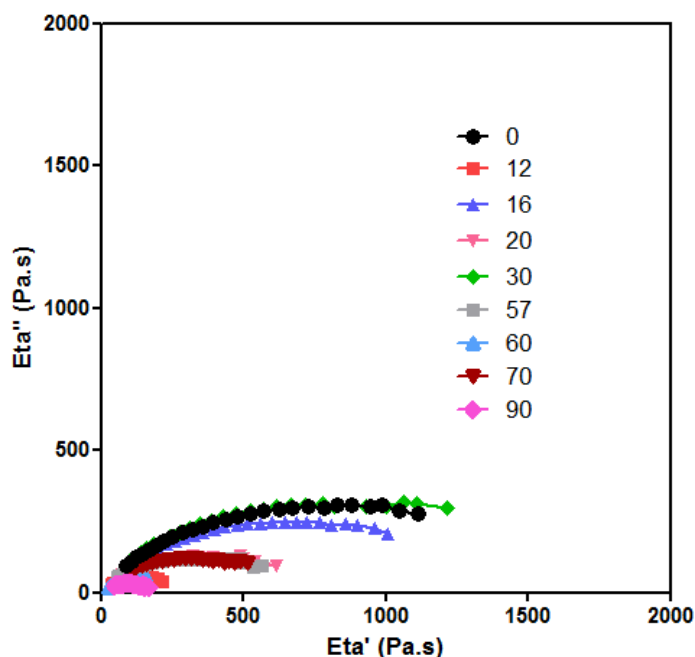


Figure 60 : Diagramme Cole-Cole des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean), vieilli dans l'eau

La figure 60 montre que dans le cas du Polypropylène immergé et irradié dans l'eau, les coupures de chaînes sont le phénomène majoritaire. Les variations de viscosité sont beaucoup moins importantes car les irradiations sont effectuées à basses températures et sous des intensités lumineuses beaucoup plus faibles que lors de l'irradiation à sec en SEPAP.

Là encore, on peut observer des variations de comportements erratiques, sans doute liées aux mêmes observations que celles données dans le cas du Polystyrène. Cette fois-ci, le Polypropylène ayant une densité de 0.945 les fragments de films flottent à la surface.

B.3 A sec (en SEPAP) puis dans l'eau (avec lampes néons)

Cette expérience s'est déroulée dans un premier temps en SEPAP en effectuant un photo-vieillissement des films de PP non stabilisé (Bioclean) à sec pendant 48h en enceinte SEPAP.

Dans un second temps, le PP préalablement irradié a été mis sous exposition UV dans l'eau jusqu'à 120 jours.

Pour cette expérience, seule la partie liquide a été prélevée pour analyse.

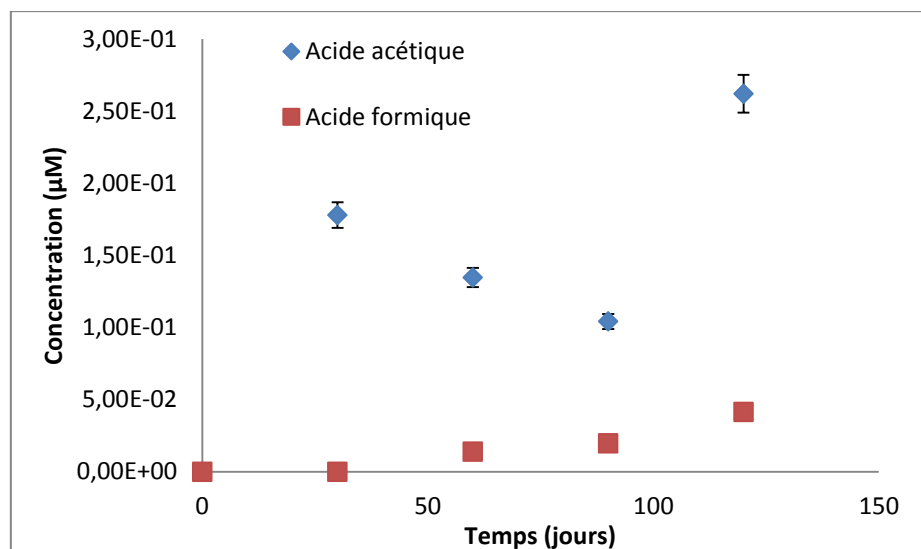


Figure 61 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique. Cas des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean)

Comme précédemment avec le PS on observe surtout la présence d'acide acétique même si on détecte la présence d'acide formique. Les concentrations observées sont très faibles comme dans les expériences précédentes.

Le fait que l'on puisse suspecter que certains acides aient été volatilisés au cours de l'irradiation UV à sec rend hasardeuse une comparaison directe en termes de concentration entre les deux scénarios (sec puis eau).

B.4 Cinétique de vieillissement de films de PP non stabilisé (Bioclean) en conditions accélérées dans l'eau avec l'enceinte SEPAP

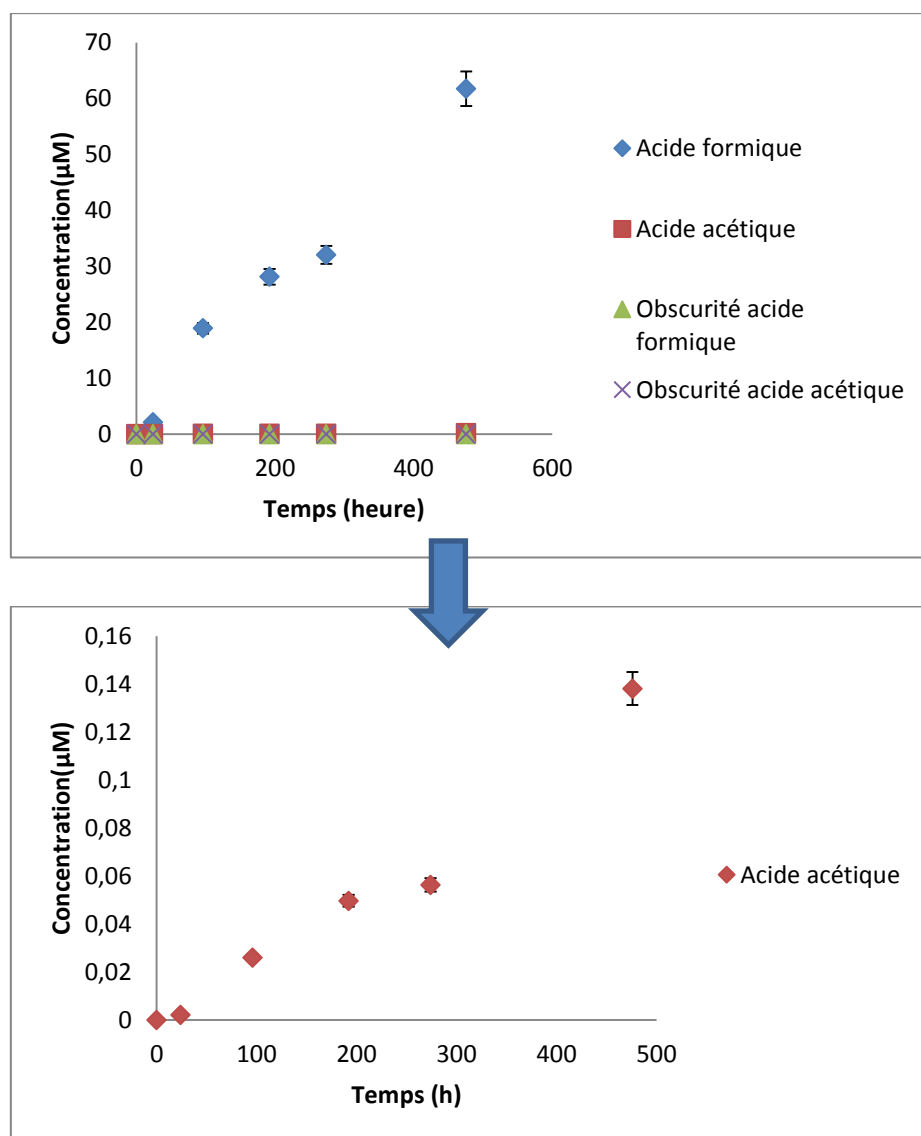


Figure 62 : Quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique. Cas des films de polypropylène non stabilisé (Bioclean)

En SEPAP à la température $T=60^{\circ}\text{C}$ dans l'eau le PP non stabilisé (Bioclean) produit des acides carboxyliques, dont la concentration croît avec le temps d'exposition aux rayonnements UV. La formation en acide formique est toujours plus importante que la formation en acide acétique. La présence d'autres photo-produits tels que l'acétone ou le butanal a pu aussi être mise en évidence. (Voir annexe II). La présence de butanal, aldéhyde à quatre atomes de carbone, et d'acétone (cétone à trois carbones) est intéressante car il ne fait aucun doute que tous les aldéhydes et les cétones avec des nombres d'atomes de carbone décroissants doivent aussi être produits en parallèle de leurs homologues acides.

En conditions accélérées, le PP se dégrade plus vite et engendre une formation de photo-produits en concentrations plus élevées. D'autres pics ont été observés, mais n'ont pas pu être identifiés.

Temps de photovieillissement PP non stabilisé (Bioclean) dans l'eau (en heures)	Teneur en acide acétique (μM)	Teneur en acide formique (μM)	R
0			0
24	$2,04 \cdot 10^{-3}$	2,109	$9,7 \cdot 10^{-4} \approx 0$
96	$2,6 \cdot 10^{-2}$	18,92	$1,37 \cdot 10^{-3} \approx 0$
192	$4,97 \cdot 10^{-2}$	28,13	$4,97 \cdot 10^{-2} \approx 0$
274	$5,63 \cdot 10^{-2}$	32,1	$1,756 \cdot 10^{-3} \approx 0$
476	$1,38 \cdot 10^{-1}$	61,7	0,138

Tableau 8 : valeurs ratio

En effet, les valeurs de ratio calculées sont très faibles, démontrant ainsi une concentration en acide formique plus élevée.

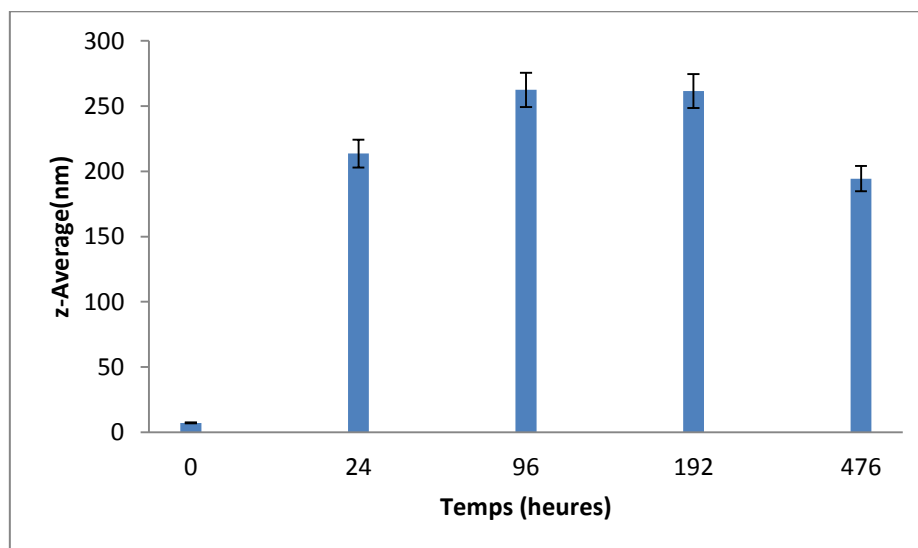


Figure 63 : Mesure de la taille des particules par DLS

Dans l'ensemble, un diamètre moyen en taille de particules inférieures à 300 nm a été observé.

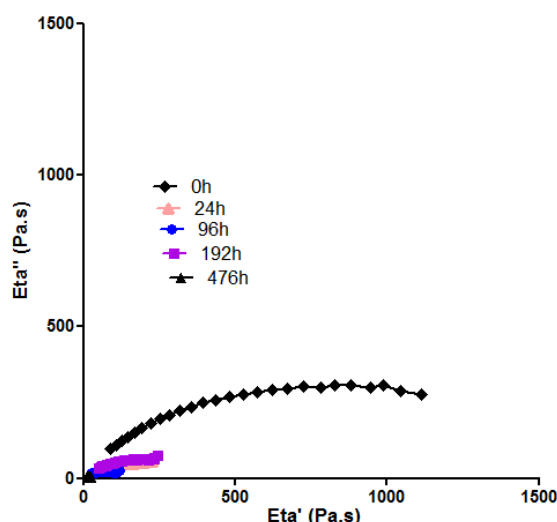


Figure 64 : diagramme Cole-Cole des films de PP non stabilisé (Bioclean).

La rhéologie à l'état fondu a encore montré que les coupures de chaînes sont majoritaires lors de la photo-dégradation du polymère dans l'eau.

Des expériences complémentaires d'irradiations en conditions accélérées (SEPAP) ont été réalisées sur une poudre de PP totalement exempte de tout additif. Ce polymère a pu être obtenu grâce à l'aide de Vincent Monteil et de Aaron José Cancelas Sanz chercheurs au laboratoire C2P2 de l'ESCPE à Lyon. Elles ont redonné les mêmes résultats, confirmant par la même occasion que les acides carboxyliques transférés du polymère à l'eau environnante proviennent bien de sous-produits de dégradation des chaînes macromoléculaires et non d'éventuelles traces d'additifs présents dans la matrice ; (cf. Annexe II)

B.5 Déchets réels en conditions de vieillissement avec lampes néons

Le même protocole et les mêmes analyses ont été appliqués pour la dégradation de déchets réels (post-consommation) dans l'eau. Pour ce faire, des flacons en PP ont été mis sous exposition UV, dans l'eau, jusqu'à 90 jours. Les flacons en polypropylène (voir figures 64) ont été vieillis dans l'eau jusqu'à 90 jours. Aucun prélèvement de polymère n'a été fait pour chaque cinétique réalisée.

Ces flacons en PP contiennent environ 5% d'oxyde de titane et sont peu additivés avec des molécules organiques pour éviter les risques de relargage. Une étude antérieure (confidentielle) avait mis en évidence l'absence de relargage des additifs de formulation dans l'eau ou les solvants organiques en conditions thermiques spécifiques.

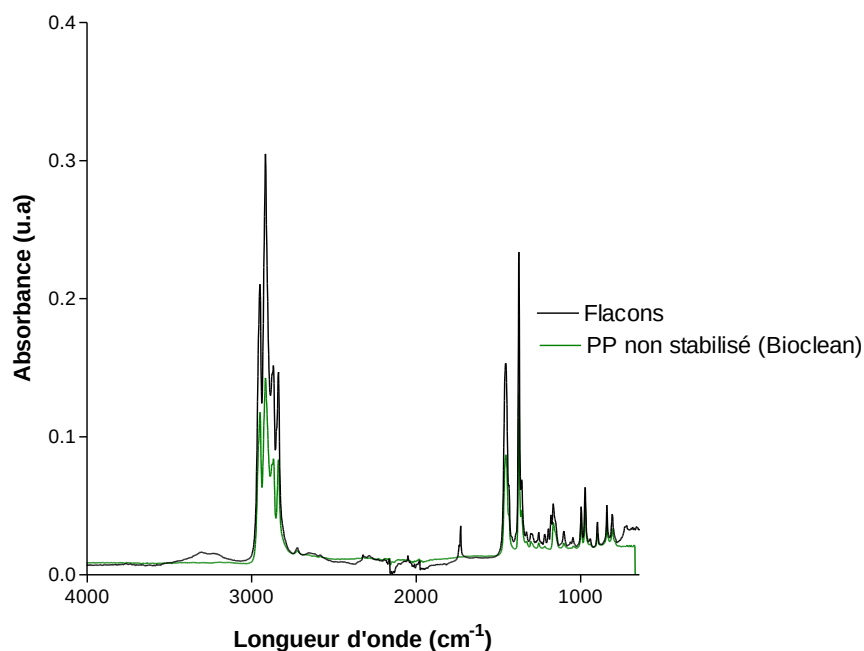


Figure 65: Spectres ATR

Après chaque cinétique de vieillissement des flacons dans l'eau, la chromatographie ionique a permis de quantifier comme avec les autres polymères, les acides carboxyliques (figure 66).

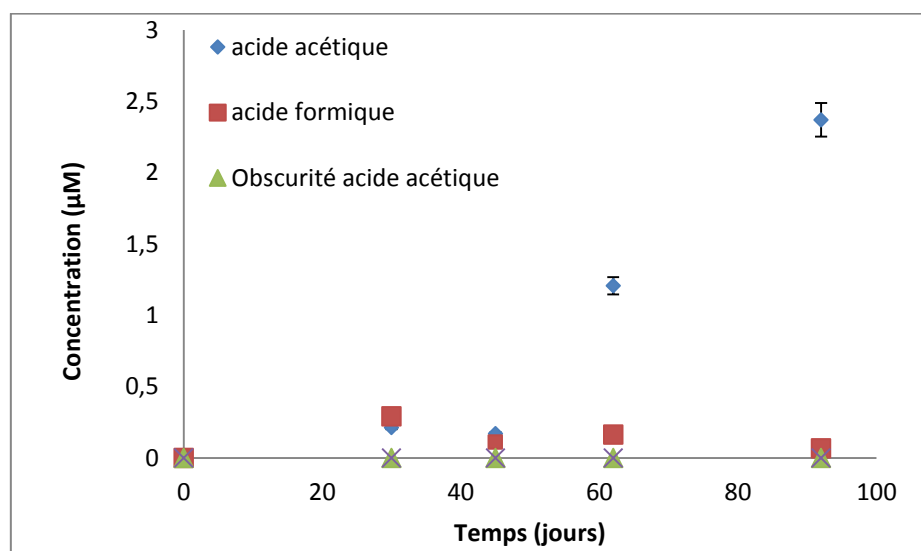


Figure 66 : quantification des acides carboxyliques dans l'eau par chromatographie ionique. Cas des flacons en polypropylène.

Les concentrations en acides carboxyliques sont plus importantes que lors des expériences précédentes (PP non stabilisé (Bioclean) sans additifs). Les spectres IR des deux polymères (figure 65) présentent des différences de formulation. Les questionnements sur l'influence des

additifs refont surface, et laissent penser que ces additifs pourraient jouer un rôle dans ces phénomènes, en particulier sur les importances relatives formique/acétique.

Là encore ces résultats mettent en évidence la présence des acides dans l'eau, avec cette fois ci une concentration en acide acétique plus élevée.

Temps de photovieillissement flacons de PP dans l'eau (en heures)	Teneur en acide acétique (μM)	Teneur en acide formique (μM)	R
0	0	0	0
30	0,21	0,29	0,73
45	0,17	0,11	1,53
62	1,21	0,16	7,38
92	2,37	0,07	36

Tableau 9 : valeur ratio

L'obscurité n'a toujours rien révélé.

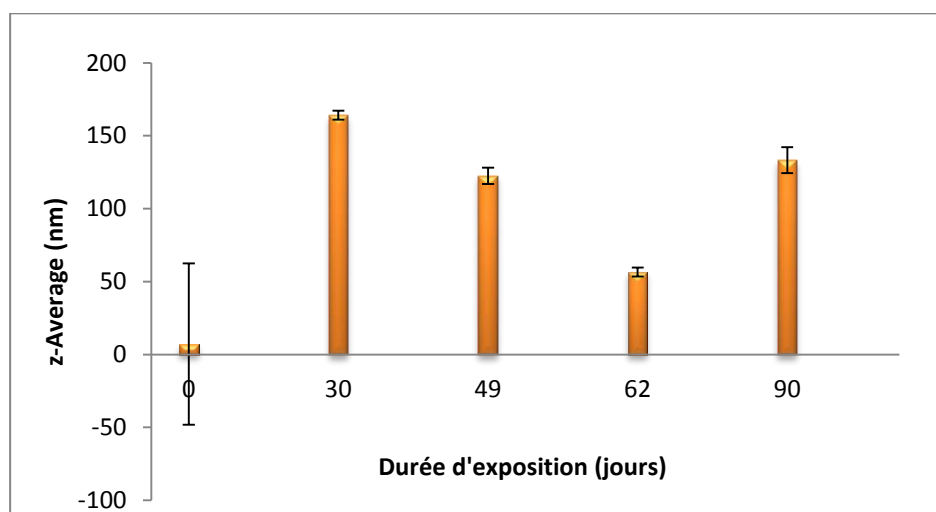


Figure 67 : mesure de la taille des particules dans l'eau par DLS

La taille des particules mesurées dans l'eau confirme les observations effectuées précédemment. Ces molécules ont des diamètres moyens inférieurs à 200nm (figure 67).

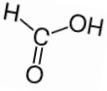
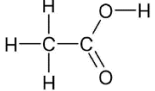
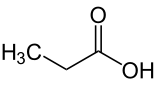
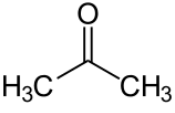
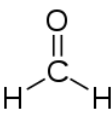
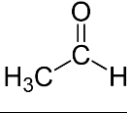
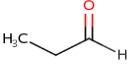
Finalement, l'ensemble de ces expériences permet les conclusions suivantes :

- que ce soit avec du PP comme avec du PS, l'irradiation dans l'eau conduit à la formation d'acides carboxyliques de courtes longueurs de chaîne

- l'enchaînement d'un vieillissement à sec suivi d'un vieillissement en conditions aqueuse ne modifie pas le mécanisme qui conduit à la formation de ces acides
- le ratio entre acide formique et acide acétique est en relation avec la dégradabilité de la matrice. Ce ratio pourrait être influencé par la présence d'additifs

Enfin, en absence de lumière aucun transfert de molécule chimique n'a jamais été observé

Le tableau 10 est un récapitulatif des produits d'oxydations susceptibles d'être transférés dans l'eau après vieillissement du PP dans l'eau.

Noms	Nombre d'atomes de carbone	Formules	Température d'ébullition (°C)	Masse molaire (g/mol)
Acide formique	1		100,8	46,02
Acide acétique	2		118,1	60,05
Acide propionique	3		141	74
Acétone	3		56	58,08
Méthanal (formaldéhyde)	1		-19,5	30
Ethanal (acétaldéhyde)	2		-123	44
Propanal (aldéhyde propionique)	3		48,8	58,08

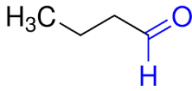
Butanal Aldéhyde butyrique	4		74,8	72,11
-------------------------------	---	---	------	-------

Tableau 10 : noms et formules chimiques des composés mis en évidences dans l'eau (en gras en rouge les composés non identifiés)

C. Cinétique de vieillissement de l'acide polylactique 4042D

C.1 En SEPAP à sec

Les mêmes protocoles ont été appliqués à des échantillons d'acide polylactique. Ce polymère étant hydrolysable on doit s'attendre à trouver dans le milieu l'apparition d'acide lactique. Dans cette partie, des cinétiques de dégradation en conditions accélérées ont été réalisées sur des films de PLA 4042D dans la SEPAP 12-24.

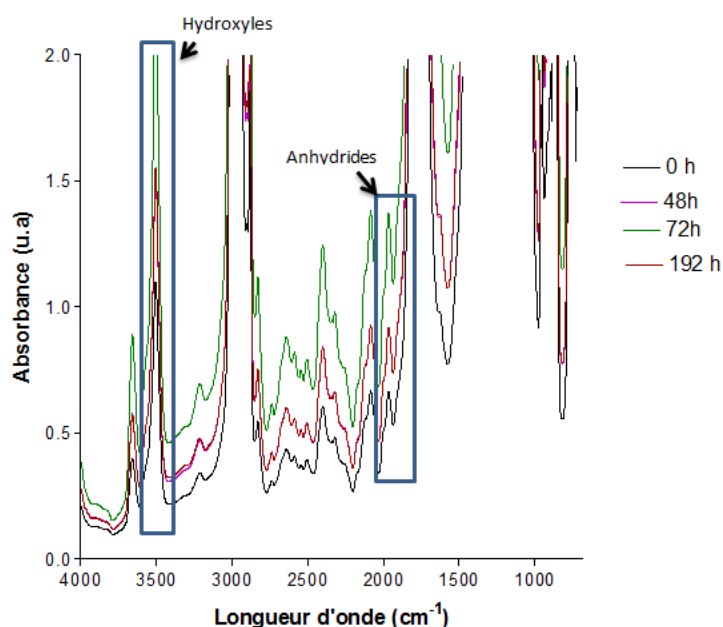


Figure 68 : suivi par IR des films d'acide lactique 4042D photo-oxydé en SEPAP

L'analyse IR des films montre une évolution oxydative dans la région des produits carbonylés et hydroxylés. Cette évolution n'est pas forcément facile à suivre car les bandes d'adsorption sont très proches et évoluent toutes.

Mais la bibliographie nous enseigne que pour un PLA oxydé, on peut observer par analyse IR des bandes d'adsorption vers :

- 1845 cm^{-1} , attribuées à la formation d'anhydrides, qui sont facilement décomposés en acide carboxyliques
- 3400 cm^{-1} , attribuées aux produits hydroxylés (alcools)¹¹⁶

Les changements de structure causés par la dégradation du PLA peuvent affecter la viscosité. Des études effectuées sur le PLA ont démontré que sa dégradation est marquée essentiellement par les coupures de chaîne.

Dans notre cas, la rhéologie permet de suivre la viscosité et vérifier ce qui a été révélé.

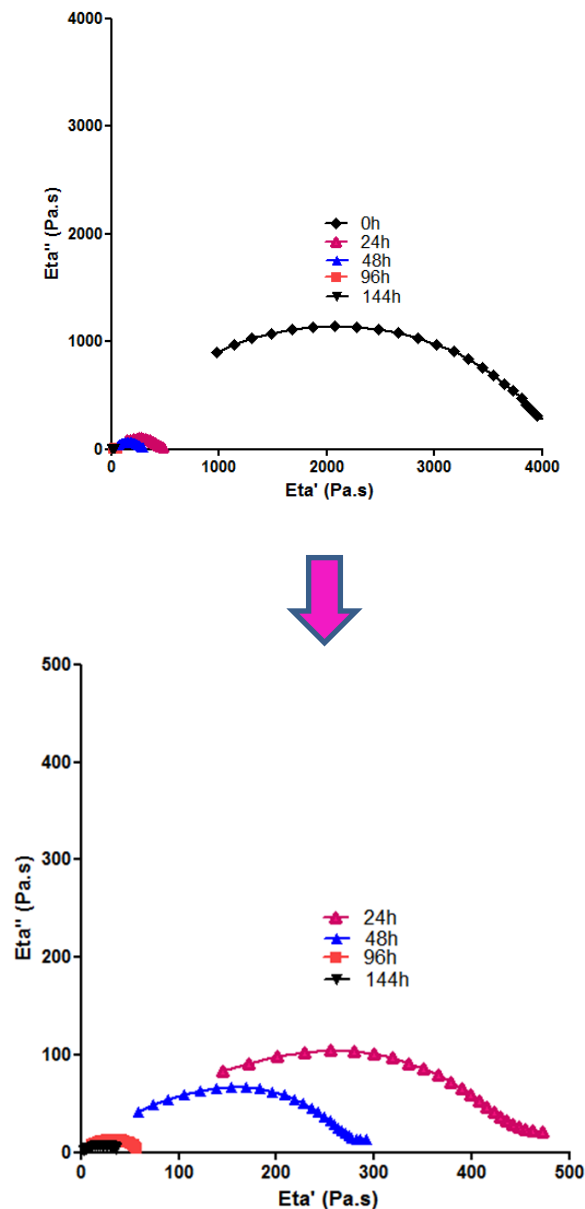


Figure 69 : diagramme Cole-Cole des films de PLA 4042D

Les diagrammes Cole-Cole (figure 69) montrent une chute rapide de la viscosité traduisant un mécanisme de coupures de chaînes des macromolécules. Ces résultats montrent que, dans des conditions de vieillissement accélérées en SEPAP, le matériau se dégrade et perd ses propriétés d'usages, dues à la modification de la structure, causée par les scissions.

C.2 En conditions humides (néons)

Les expériences précédentes sur PP et PS ont démontré que la quantification des produits de dégradation permet de mieux cerner le processus de dégradation des polymères à sec, et dans l'eau.

19,2g/L (soit 28,78 g de films de PLA 4042D dans 1.5 L d'eau distillée) de polymères ont été mis dans un aquarium, dans l'eau et sous exposition aux UV. Des prélèvements de 15ml d'eau, et d'environ 10 films ont été réalisés après chaque suivi cinétique.

Deux marqueurs de dégradation du PLA ont été principalement identifiés et quantifiés dans l'eau. Il s'agit de l'acide lactique (LA) et l'acide glycolique (GA).^{170,171}

Ces derniers ont été mis en évidence en chromatographie liquide (HPLC) grâce à une phase mobile composée :

- du tampon phosphate (10 mM, pH 3,0)
- et de l'acétonitrile au rapport 95 : 5% v / v.

Le débit a été maintenu à 1 ml / min et le volume d'injection était de 100 µl (avec au total cinq injections de 100ml chacune). Pour chaque caractérisation, trois mesures ont été réalisées à raison de 10 min par expérience. Les pics (exemple de pics d'identification des acides lactique et glycolique en annexe III) ont été observés à 210 nm.¹⁵²

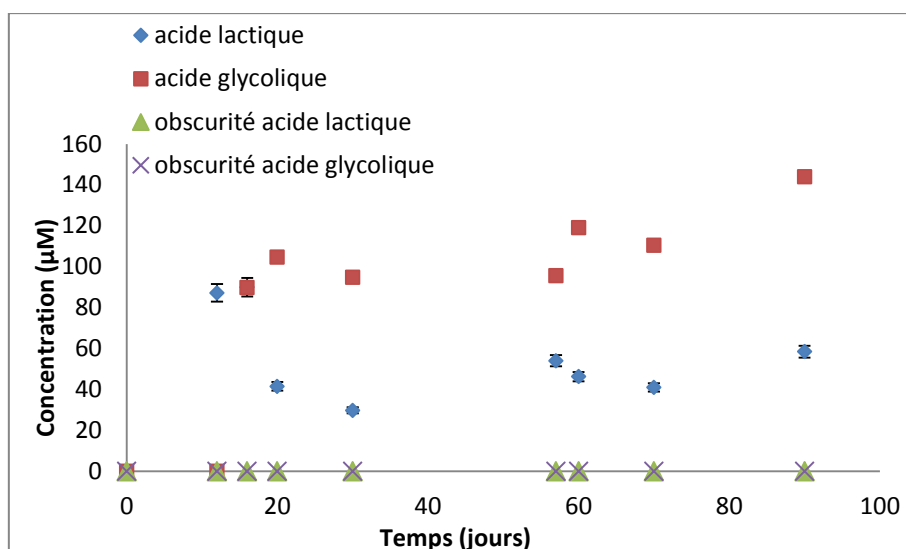


Figure 70 : quantification de LA et GA par HPLC. Phase mobile : solution tampon phosphate, pH=3. Débit : 0,7 ml/mn. 95 : 5 % V/V solution tampon de phosphate / acétonitrile. 210 nm. Cas des films de PLA 4042D photovieillis dans l'eau douce.

D'après la figure 70, les concentrations en acides lactique et glycolique augmentent globalement avec le temps d'exposition à la lumière. On observe également une quantité en LA inférieure à celle de GA.

La baisse de la concentration observée à certains temps pourrait s'expliquer par les prélèvements des films effectués, ce qui conduit à une diminution de la masse des polymères dans l'eau.

Comme vu dans les expériences précédentes, aucun transfert de molécules n'a lieu à l'obscurité dans l'eau.

Des expériences de chromatographie ionique ont été réalisées pour le dosage de l'acide lactique dans l'eau. Mais les concentrations obtenues étaient trop basses, laissant des doutes sur la vraie nature du produit observé. Ce qui nous a amené à mettre de côté ces résultats.

De même une liste exhaustive de produits d'oxydation à longue chaînes carbonées a été obtenue grâce à la technique de LC-MS. La complexité des résultats ne nous a pas permis de rajouter également ces résultats.

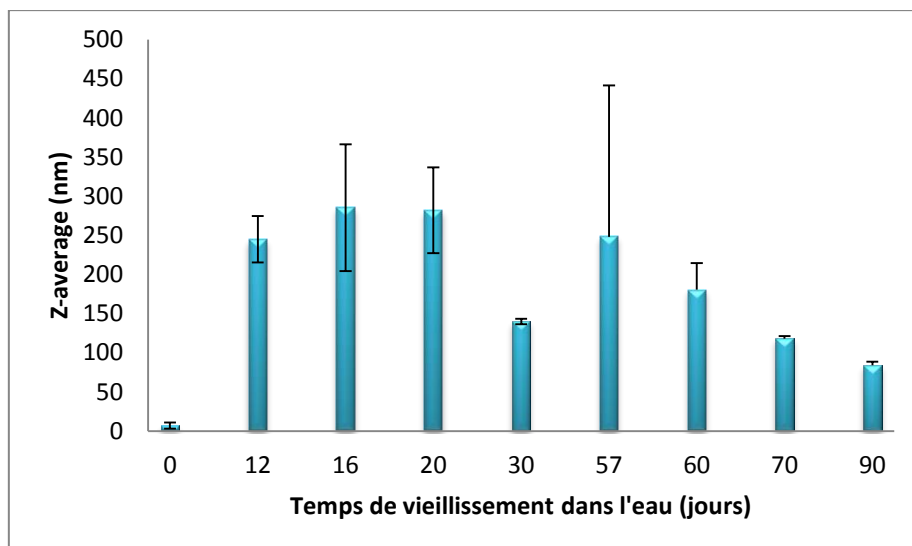


Figure 71 : mesure de la taille des particules par DLS

Les mesures de DLS ont été effectuées sur les solutions d'eau correspondant aux temps précédents (figure 71). Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions avec une quantité de 1 ml d'eau environ. Elles montrent une variation de la taille des particules en fonction du temps d'exposition, avec un diamètre moyen inférieur à 300nm. Ce qui met en évidence le transfert des microparticules dans l'eau.

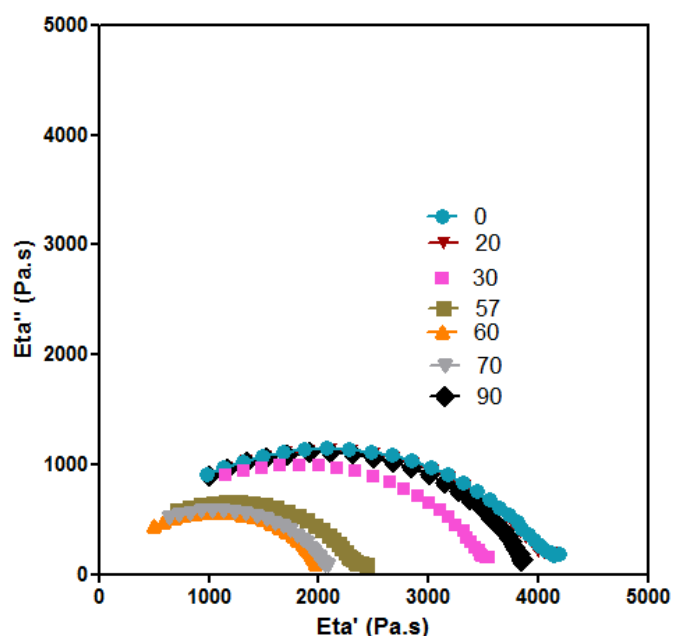


Figure 72 : diagramme Cole-Cole des films de PLA 4042D photovieillis dans l'eau douce

Le diagramme Cole-Cole (figure 72) montre que, la photo-dégradation du PLA 4042D dans l'eau altère son poids moléculaire. Une baisse de la viscosité est observée jusqu'à 60 jours. Au-

delà, les modules visqueux semblent augmenter de manière continue. Ce phénomène a déjà été observé par ailleurs, il peut traduire des réarrangements de la structure moléculaire.¹⁷²

C.3 A sec (SEPAP) puis dans l'eau (néon)

Les films de polymères de PLA 4042D ont été préalablement vieillis en SEPAP 48h, puis mis dans l'eau jusqu'à 120 jours, sous exposition UV.

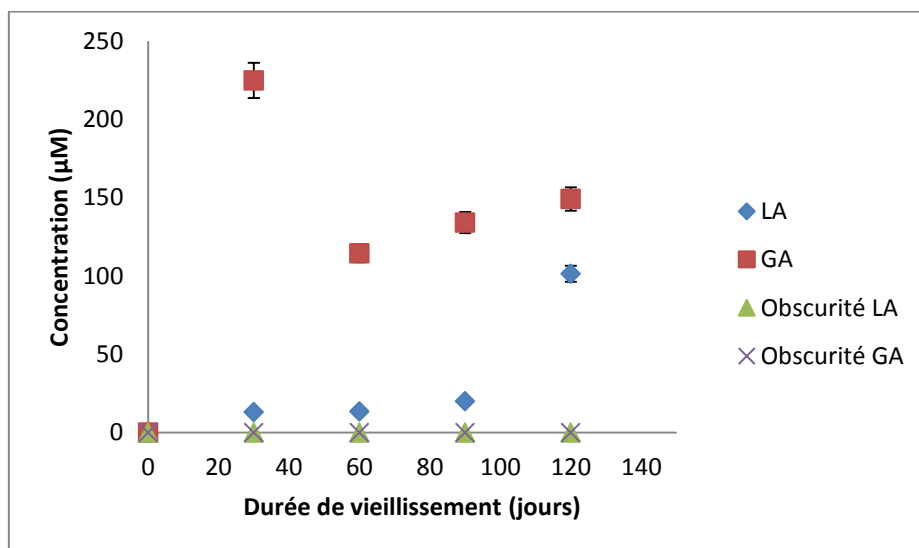


Figure 73 : quantification de LA et GA par HPLC. Phase mobile : solution tampon phosphate, pH=3. Débit : 0,7 ml/mn. 95 : 5 % V/V solution tampon de phosphate / acétonitrile. 210 nm. Cas des films de PLA photovieillis dans l'eau douce

La chromatographie liquide (figure 73) qui permet de quantifier à la fois LA et GA montre que le vieillissement préalable du PLA 4042D en SEPAP n'a pas d'impacts sur la formation des produits de dégradation dans l'eau, notamment LA et GA. En effet, le PLA préalablement vieilli en SEPAP poursuit sa dégradation dans l'eau. On observe des concentrations croissantes avec le temps d'exposition aux UV, et une quantité en GA toujours supérieure à celle de LA. Lors de l'exposition à sec puis dans l'eau, les concentrations en LA et GA sont plus élevées.

A l'obscurité il n'y a toujours pas de transfert de molécules.

C.4 Cinétique de dégradation du PLA 4042D en condition accélérée dans l'eau (SEPAP)

Avec le PLA 4042D, les mêmes conditions d'expériences (réalisées avec PP et PS non stabilisé (Bioclean)) ont été reprises en SEPAP 12-24.

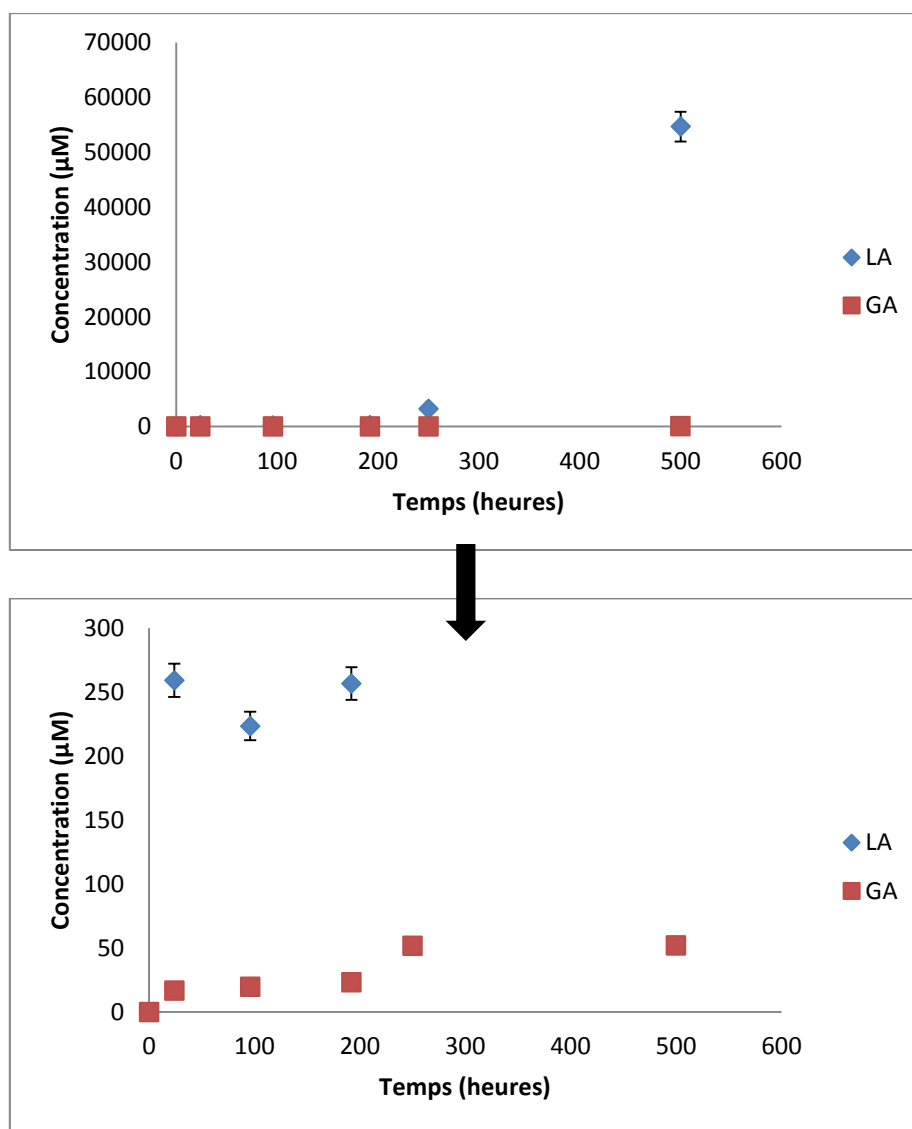


Figure 74 : quantification de LA et GA par HPLC. Phase mobile : solution tampon phosphate, pH=3. Débit : 0,7 ml / mn. 95 : 5 % V/V solution tampon de phosphate / acétonitrile. 210 nm. PLA 4042D.

LA et GA ont été quantifiés dans l'eau grâce à l'analyse par chromatographie liquide (figure 74). On observe une quantité de LA supérieure à GA lors de la fragmentation du PLA dans l'eau.

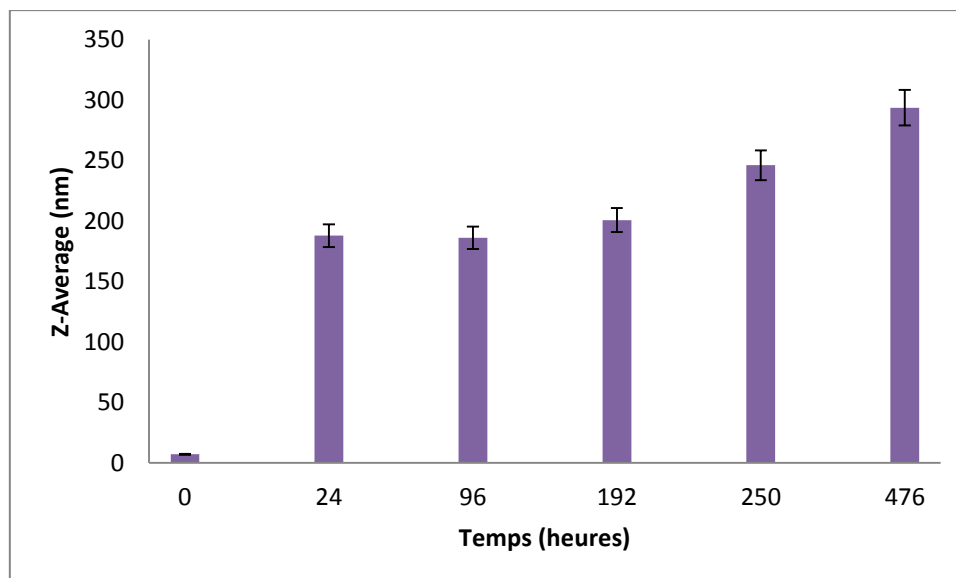


Figure 75 : mesure de la taille des particules dans par DLS

La DLS montre que les tailles de particules mesurées dans l'eau sont inférieures à 300nm.

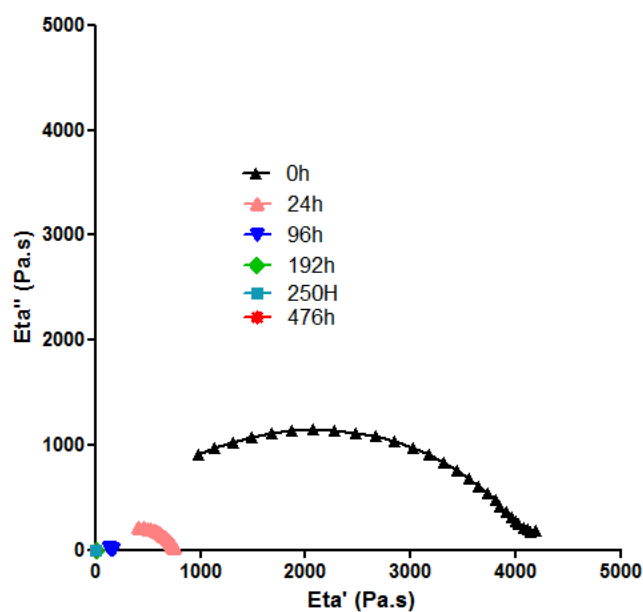


Figure 76 : diagramme Cole-Cole des films de PLA 4042D.

Lorsque les films de PLA sont photo-vieillis dans l'eau, la représentation Cole-Cole montre une baisse de la viscosité newtonienne correspondant à une baisse de la masse moléculaire. Dans

l'eau et à sec l'exposition du PLA, aux rayonnements UV entraîne des coupures de chaînes, entraînant la fragmentation du matériau.

C.5 Déchets réels : sacs dégradables en PLA sous irradiation néon avec eau

Deux sacs de supermarché (de masse égale à 3g chacune) dégradables ont été immergés dans 1,5L d'eau (soit 4g/l), sous irradiation UV.

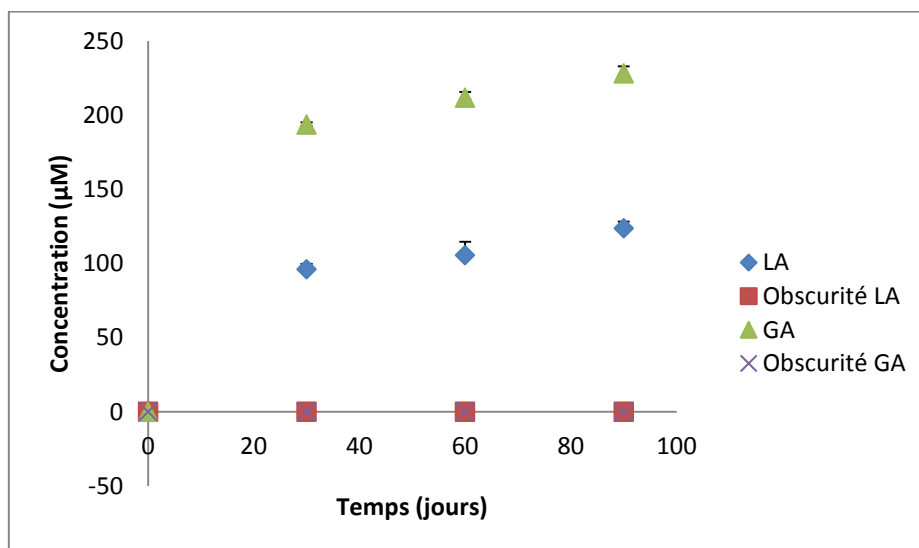


Figure 77 : quantification de LA et GA par HPLC. Phase mobile : solution tampon phosphate, pH=3. Débit : 0,7 ml/mn. 95 : 5 % V/V solution tampon de phosphate / acétonitrile. 210 nm. Sacs dégradables photovieillis sous UV dans l'eau douce

Les résultats obtenus en HPLC (figure 77) mettent en évidence la présence des acides glycolique et lactique dans l'eau, avec une concentration en acide glycolique plus élevée. A partir de la cinétique de production de l'acide lactique, un calcul approximatif montre qu'il faudrait environ 200 ans, dans ces conditions expérimentales, pour que toute la masse de PLA ait été hydrolysée en acide lactique.

Comparé aux expériences avec le PLA 4042D, les concentrations en acides obtenus avec les sacs dégradables, sont plus importantes. Ainsi, les questionnements sur la photodégradation des additifs refont surface. Elles laissent penser que ces photo-produits proviennent en partie probablement des additifs contenus dans les sacs dégradables.

Si l'on compare ces valeurs aux résultats obtenus avec les flacons en PP et les pots de yaourt, la conclusion tirée est que les sacs en PLA se dégradent plus rapidement. L'obscurité n'a rien révélé une fois de plus.

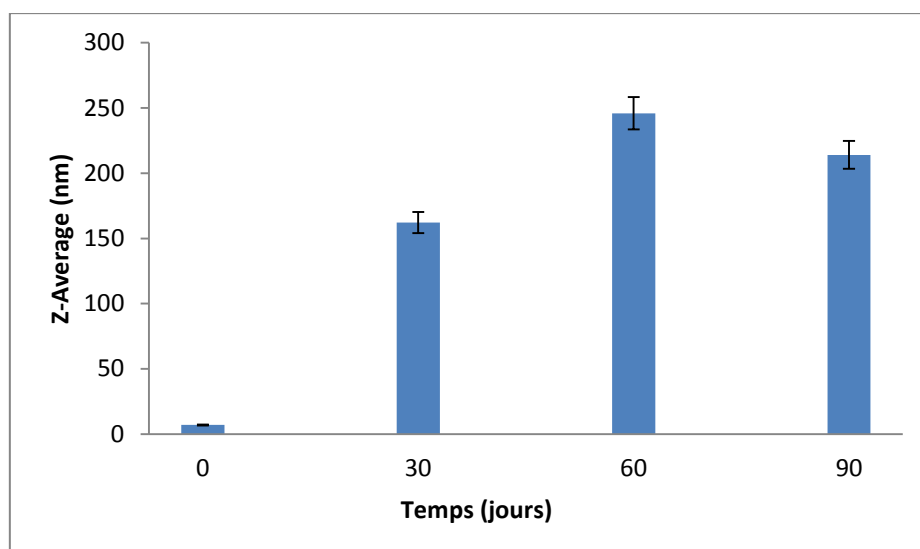


Figure 78 : Mesure de la taille des particules dans l'eau par DLS

D'après la figure 78, les tailles de particules mesurées sont inférieures à 300nm.

Le tableau 11 est une illustration de l'ensemble de produits d'oxydation mis en évidence dans l'eau lors de la photodégradation du PLA.

Noms	Nombre de carbone	Formules	Température d'ébullition (°C)	Masse molaire (g/L)
Acide lactique	3	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	122	90,08
Acide glycolique	2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	100	76,05

Tableau 11 : fiche d'identification des composés chimiques mis en évidence dans l'eau après photovieillissement du PLA

Conclusion

La photodégradation des polymères solides a été étudiée en phase aqueuse directe ou bien à la suite d'une irradiation préalable à sec.

Dans le cas des irradiations à sec dans l'air, plusieurs changements ont été observés à l'œil nu tels que le changement de couleur des films mais également la formation des fissures due à leur fragilisation.

Dans tous les cas (que ce soit PP, PS non stabilisés (Bioclean) et PLA 4042D), le phénomène majeur observé lors des mesures de viscosité est la réduction de la masse moléculaire traduit par la scission de chaîne macromoléculaire.

Pour ce qui est des irradiations dans l'eau, toutes les expériences réalisées ont montré que le transfert des molécules à l'eau a lieu si et seulement si, il y'a exposition des polymères au rayonnement UV. En absence totale de lumière, rien ne se passe.

Pour l'ensemble des trois polymères d'usage, les sous-produits d'oxydation observés dans des conditions de vieillissement douces dans l'eau sont :

- PS : acides formique et acétique
- PP : acides formique et acétique
- PLA : acides lactique et glycolique

En conditions de vieillissement accélérées en SEPAP (T=60°C), nous avons pu détecter de nouveaux photoproduits :

- Dans le cas de PS : acide benzoïque
- Dans le cas de PP : acétone et butanal

En outre, la présence d'eau minimise les effets thermiques, impliquant comme phénomène majeur en rhéologie les phénomènes de recombinaisons de chaînes pour PP, PS et PLA.

Les analyses de chromatographie liquide et ionique réalisées sur les expériences avec les déchets post-consommation ont démontré des quantités plus élevées de photoproduits transférées dans l'eau. En effet, la présence des additifs dans l'eau jouerait un rôle.

La dégradation des additifs démontrée dans plusieurs articles scientifiques pourrait donc expliquer leur transfert à l'eau lors de l'exposition des plastiques aux UV.

Enfin, dans l'ensemble la taille des particules transférées dans l'eau a pu être mesurée par la DLS. Cette technique analytique démontre une taille de particules dans l'eau inférieure ou égale à 400nm.

Chapitre 4 : Résultats projet Plasticcages

A. Site et missions réalisées

L'ensemble des résultats qui suivent ont été obtenus dans le cadre du projet « Macro et microPLASTIques dans la rivière Allier : oCCurrence spAtiale, méthodoloGies analytiquEs et modélisation de la fragmentation (Plasticcage) » soutenu par le CNRS dans le cadre d'un Projet Exploratoire Premier Soutien (PEPS) avec une collaboration entre le Laboratoire de Géographie Physique et Environnement (GEOLAB CNRS UMR 6042) et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF CNRS UMR).

Le site du méandre de Mariol est un site de la rivière Allier largement étudié par les géographes Clermontois depuis plusieurs années. Pour cette raison, il a été choisi comme site témoin de prélèvements de macro (MP) et microplastiques (mp). C'est un site qui présente un canal abandonné connecté à la rivière dans la zone en aval. La zone de connexion entre les canaux abandonnés et les canaux actifs est affectée par une forte diminution des vitesses d'écoulement, et l'apparition de tourbillons d'écoulement à l'entrée du canal abandonné, conduisant à la sédimentation de fines particules. Ce lieu à faible énergie pourrait donc servir de zone d'accumulation locale de débris mp dans les sédiments.

L'objectif de ce projet est de révéler et d'analyser la présence et la concentration de macro et de micro plastiques dans l'environnement de la rivière Allier (berges, eaux de surface et sédiments). Pour cela différentes missions sur site ont été effectuées depuis décembre 2015 jusqu' à maintenant. Elles ont été réalisées les 15 décembre 2015, 23 mars 2016, 17 novembre 2016, le 10 mars 2017, le 29 mai 2017 et enfin le 11 octobre 2017.

Pour analyser les évolutions de densité des macrodéchets, un même transect a été défini et exploré à chaque visite sur site. Au cours de certaines visites, des échantillons ont été prélevés pour pouvoir être analysés au laboratoire. La position géographique de tous les points d'échantillonnage est enregistrée à l'aide d'un GPS différentiel Trimble GEO7X, et après traitement, avec le logiciel Pathfinder pour obtenir l'emplacement, avec une précision de ± 50 cm. Tous les échantillons dont la taille est supérieure à 5mm sont enregistrés. Pour analyser la présence de microplastiques dans les sédiments, environ trois seaux de 30 L de sédiments ont été prélevés à l'entrée du bras mort. La séparation est effectuée par tamisage et une observation est faite à l'aide d'un microscope binoculaire.

Les techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons sont la spectroscopie infrarouge en mode ATR et l'Analyse Thermique Différentielle (DSC).

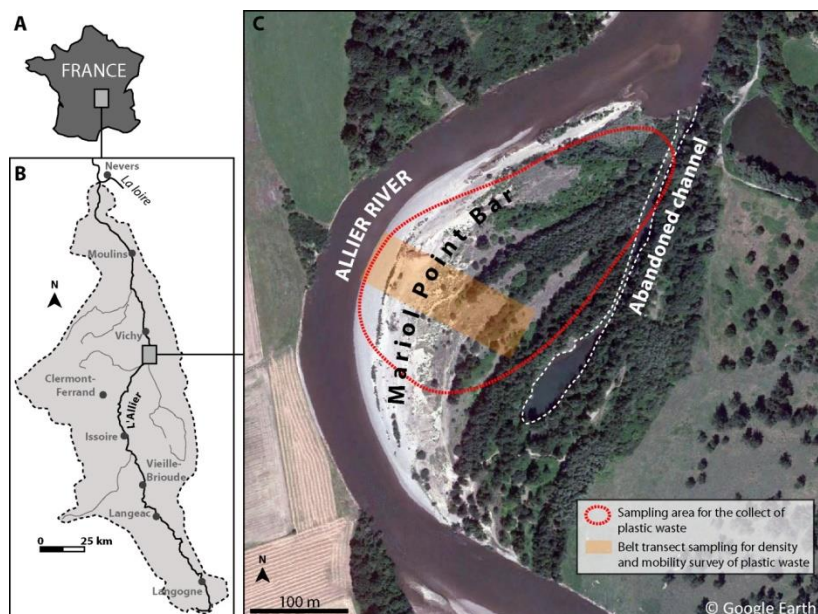


Figure 79 : site d'étude du méandre de Mariol sur la rivière Allier

La figure 79 montre un exemple de la répartition spatiale des échantillons dans le transect défini.



Figure 80: points de positionnement GPS des échantillons (mission du 10 mars 2017)

Une fois les échantillons positionnés (voir figure 80), ils sont référencés et mis dans un sac plastique. Une phase de quantification puis d'identification peut alors être réalisée. Plus de 200 échantillons ont été ainsi collectés et analysés afin d'avoir une statistique significative.

B. Résultats

B.1 Identification et quantification des macrodéchets récoltés

Les graphiques qui suivent sont des exemples de résultats obtenus après analyse des échantillons prélevés par ATR et DSC.

- Identification M03

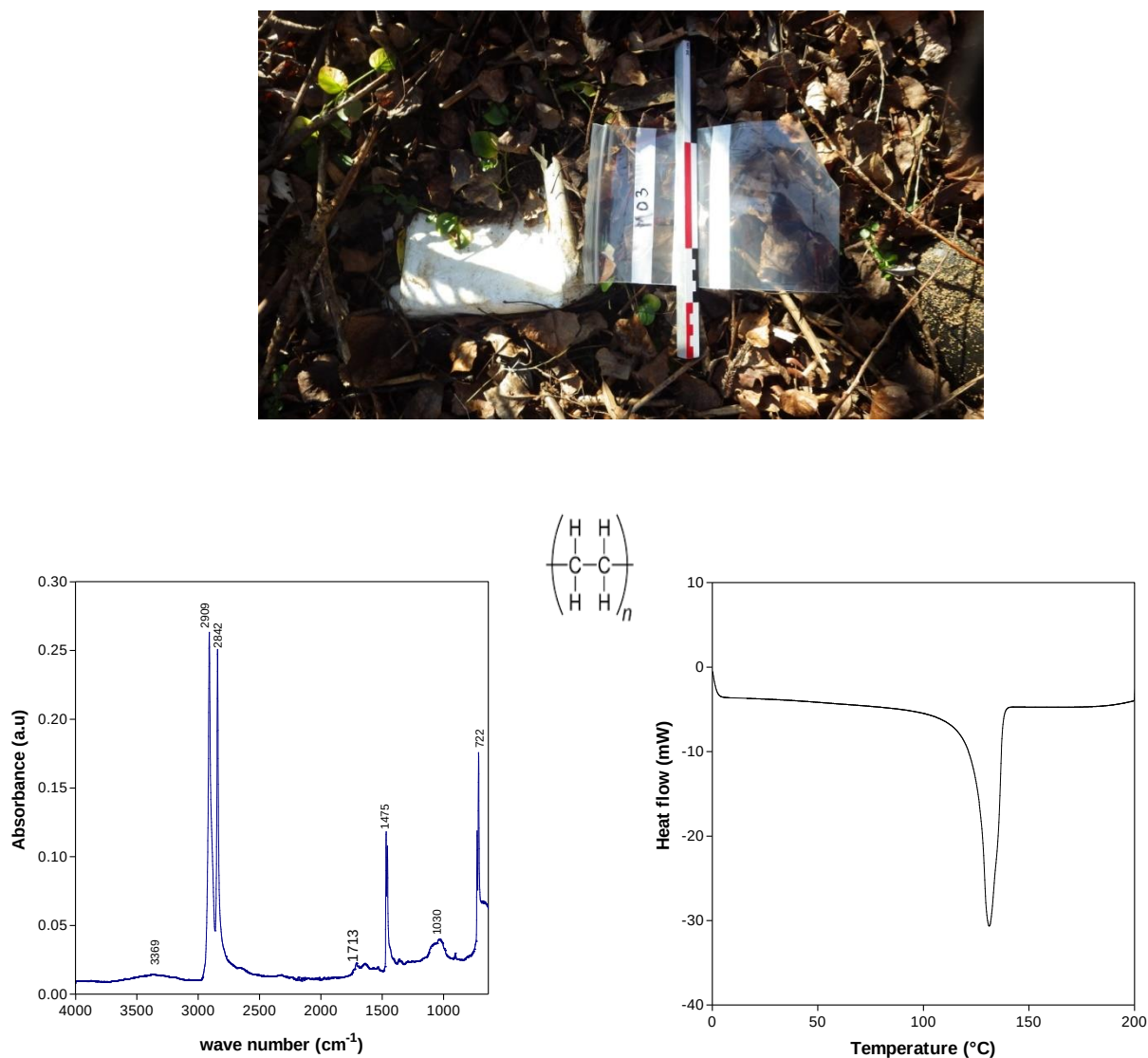


Figure 81 : Photo et identification de l'échantillon référencé M03 (PE) par ATR et DSC

L'échantillon M03 est associé à un bidon blanc (figure 81). Les graphes IR et DSC attestent qu'il s'agit de polyéthylène basse densité.

- Identification M07

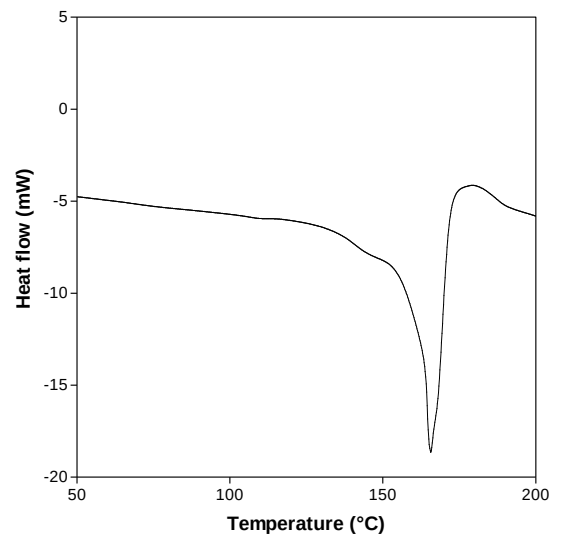
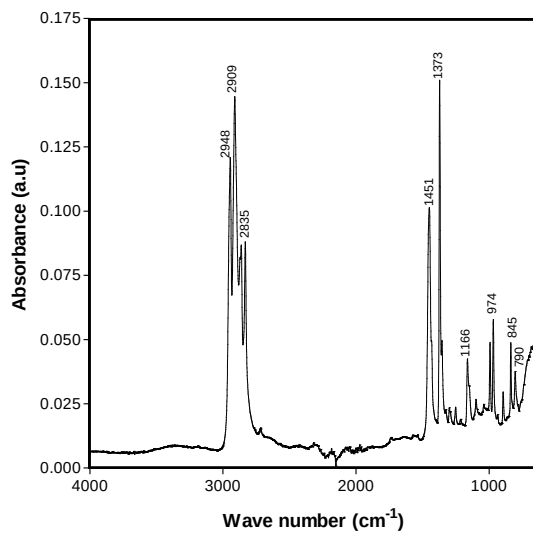


Figure 82 : Photo et identification de l'échantillon référencé M07 (PP) par ATR et DSC

Les résultats obtenus à la figure 82 montrent que la boîte de bonbons, noté M07, est en polypropylène.

Le tableau 12 résume les résultats en pourcentage en fonction des polymères identifiés pour deux sorties de terrain.

Types de plastique	Nombre total des items collectés	% de la population
Polystyrène (PS)	2 + 14 = 16	7.2
Polyéthylène (PE)	6 + 102 = 108	48.6
Polyéthylène téréphtalate (PET)	1 + 2 = 3	1.3
Polypropylène (PP)	8 + 69 = 77	34.7
Polyvinyle de chlorure (PVC)	2 + 2 = 4	1.8
Polyméthyl méthacrylate (PMMA)	1	0.5
Polyéthylène vinyle acétate (EVA)	1 + 7 = 8	3.6
Polyamide	4	1.8
Polyester	1	0.5
Total	222	100

Tableau 12 : Différents types de plastiques collectés (mission du 15/12/2015 et du 10/03/2017 (en caractère gras))

D'après les résultats obtenus, les polymères collectés figurent parmi les plastiques les plus rencontrés dans les environnements naturels. Le polyéthylène est très majoritaire dans les prélèvements.

Les épaisseurs des items récoltés ont été mesurées, puis la collecte a été séparée en fonction de leurs épaisseurs en une fraction mince et une fraction épaisse. Les films minces représentent la majorité des échantillons collectés.

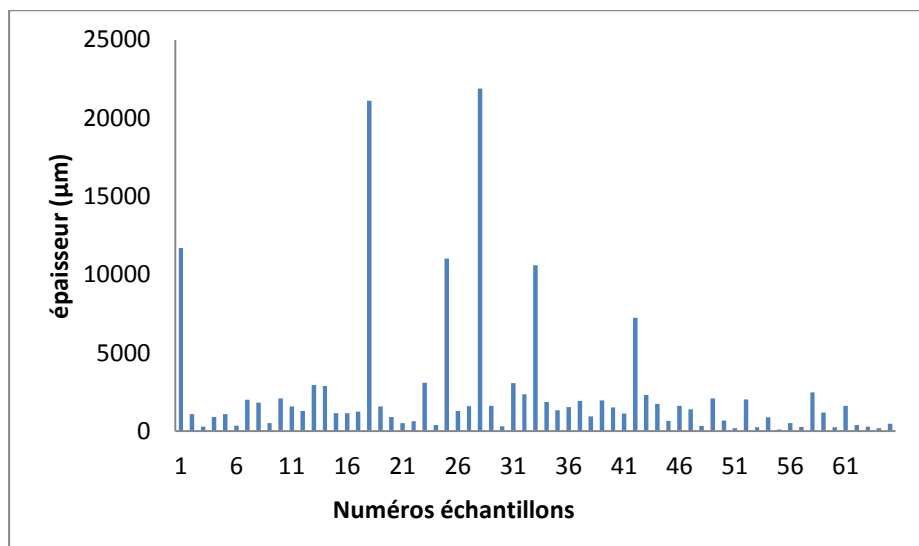


Figure 83 : Différentes épaisseurs mesurées sur les items de la fraction "épais"

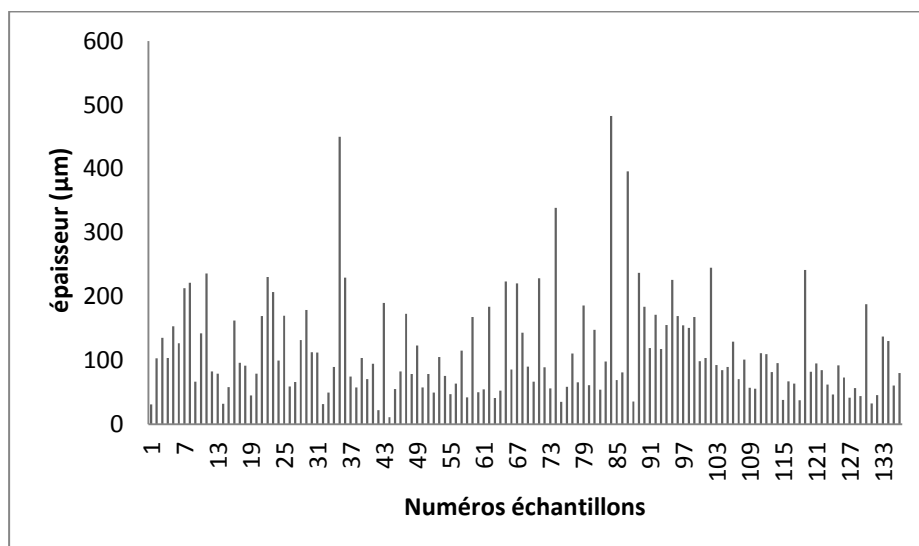


Figure 84 : Différentes épaisseurs mesurées sur les items de la fraction "minces"

Il s'agit de thermoplastiques d'usage courant, la plupart sous formes de films minces. Ces plastiques sont ceux qui sont utilisés dans des applications d'emballage, et on peut donc penser qu'ils proviennent du gisement post déchets d'origine domestique. De plus, les polyoléfinés (PP et PE) sont les plastiques les plus représentés, ce qui correspond aux données de consommation en plastique.¹⁷³

La figure 85 représente l'évolution de la densité des échantillons présents sur le site au cours du temps.

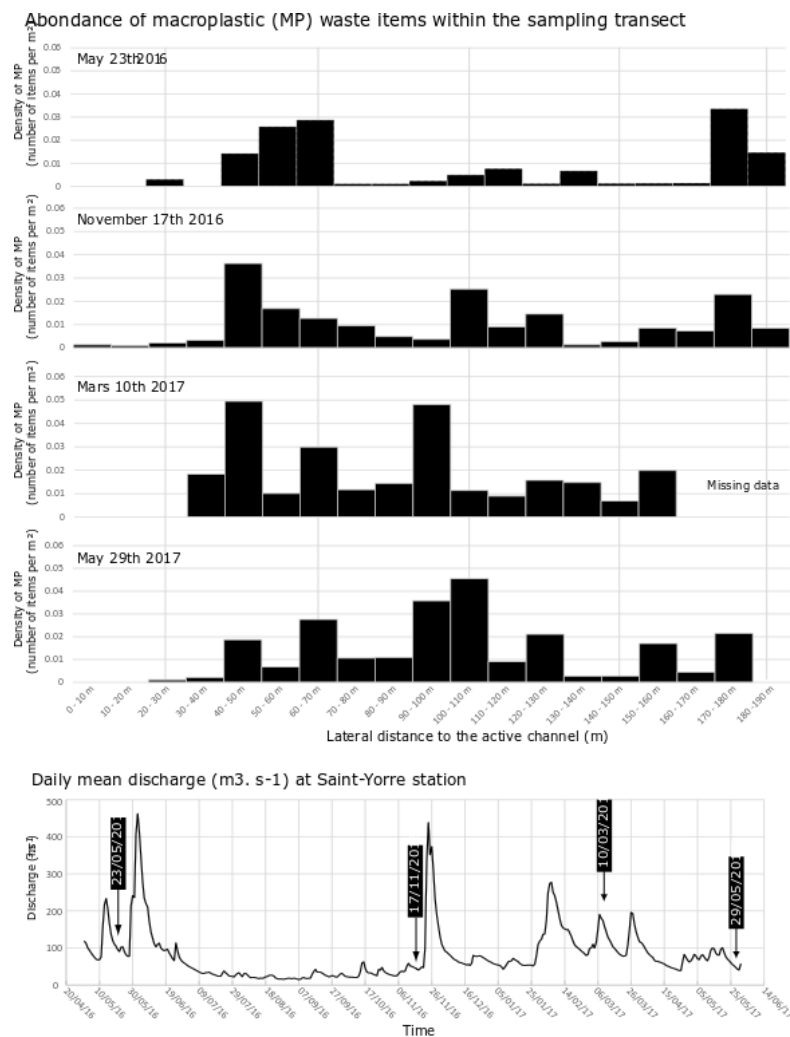


Figure 85 : variation des densités

Les valeurs de densité calculées sont de 7350 items/km² (mai 2016), 10269 items/km² (novembre 2016), 15457 items/km² (mars 2017) et finalement de 11102 items/km² (mai 2017) ce qui révèle une forte accumulation au cours de la période d'analyse. Cette accumulation est à relier aux événements hydriques sur la rivière. Ainsi, les crues (ou en tous cas les niveaux élevés des eaux) alimenteraient et nettoieraient en continu le site, et leur importance conditionnerait la densité et la répartition géographique des déchets.

L'analyse statistique cumulative des données (Figure 86) permet de mettre en évidence deux spots de captage que l'on peut corrélérer à l'importance du couvert végétal.

Les valeurs de Déviation Standard Relative (RSD = écart type divisé par la moyenne x 100) en fonction de la distance à la rivière mettent en évidence une zone de mobilité importante des déchets sur les 50 premiers mètres du site. Les variations de mobilité des déchets au cours du temps frisent quasiment à la perfection la densité du couvert végétal.

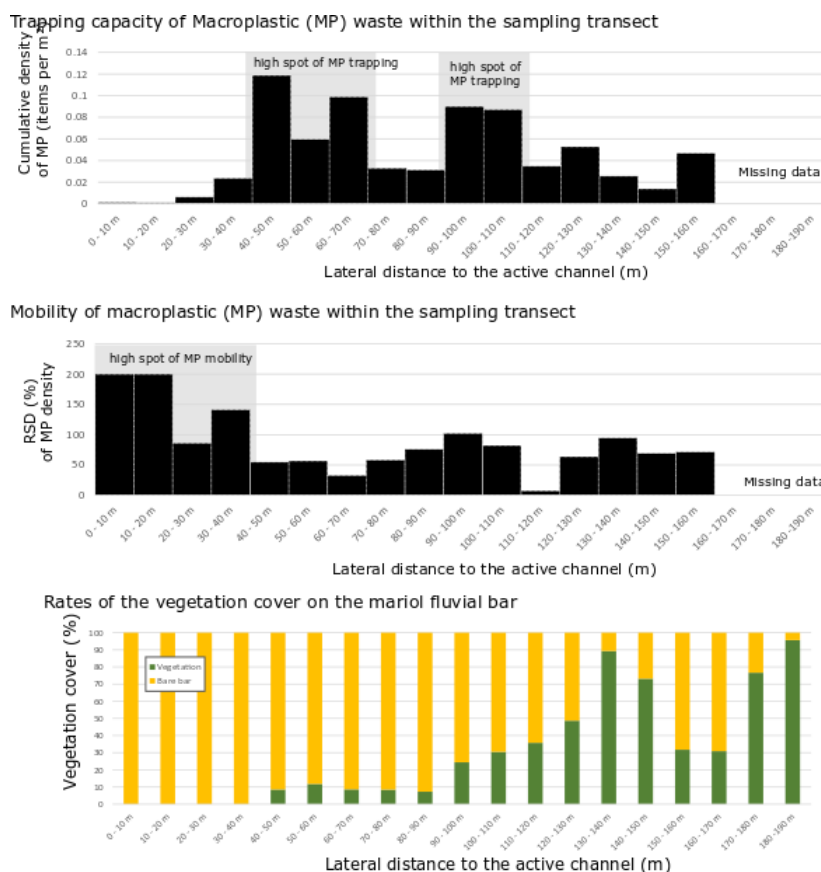


Figure 86 : Déviation Standard Relative

On peut donc imaginer que le site serait alimenté régulièrement en déchets par les crues et inondations. Les films minces se retrouvant les plus proches des berges alors que les déchets les plus épais vont se retrouver inertés en fond de site sous couvert végétal pendant de longues années. Il faut alors attendre, la crue suivante pour que les déchets les plus épais puissent se déplacer voire repartir vers la rivière. Cependant, leur inertage sur de longues durées permet à l'oxydation d'avancer et de rendre leurs surfaces plus vulnérables à la fragmentation des couches supérieures en microparticules.

B.2 Dégradation des macrodéchets et positionnement GPS

Pour vérifier le scénario précédent, une comparaison sur l'état de dégradation de deux échantillons de PP a été réalisée. Ces échantillons ont été choisis car l'oxydation du polypropylène est bien connue et facile à déterminer par spectroscopie infrarouge (non superposition de bandes d'absorption dans la zone des carbonyles).

Leur état de dégradation, pourrait alors donner une idée de l'ordre d'arrivée et d'accumulation de ces déchets dans cette zone. L'échantillon M018 a été prélevé dans une zone de mobilité faible alors que l'échantillon M011 a été obtenu dans une zone de mobilité élevée.

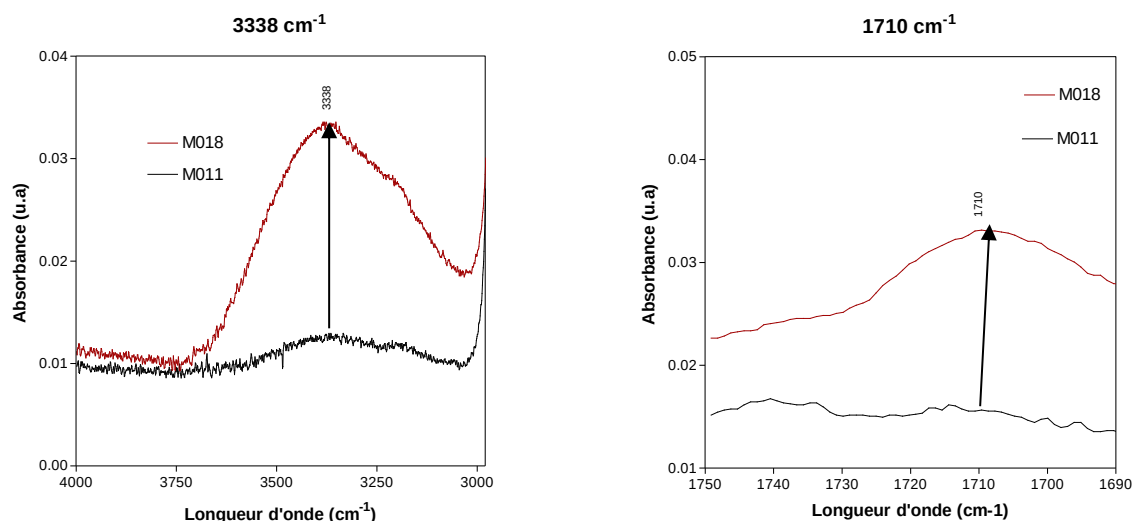


Figure 87 : analyse ATR de M011 et M018. Bandes d'absorption à 1710 cm⁻¹ et 3338 cm⁻¹

Les bandes hydroxyles et carbonyles montrent un état de dégradation plus avancé pour l'échantillon M018, avec un degré d'oxydation plus élevé. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que M018 est un échantillon qui a été retrouvé positionné en fond de site, inerte dans la végétation aux pieds de la vieille cohorte végétale. La végétation semblerait donc jouer un rôle important sur la capacité l'inertage des déchets sur le site. Donc, le positionnement et l'oxydation des déchets pourraient constituer une voie de datation. Afin de valider cette hypothèse, nous avons décidé de mettre en place sur le site une pollution contrôlée d'échantillons de PP (boîtes de beurre) disposées à des endroits stratégiques du site.

C. Cinétique de vieillissement des boîtes de beurre

Cinq barquettes de beurre (BB1, BB2, BB3, BB4 et BB5 figure 88), ont été déposées de façon contrôlée sur le site. L'objectif visé est de suivre leur comportement dans différents environnements. Les données prises en compte sont la variation de la structure chimique sur les barquettes et les conditions climatiques. Les expériences ont été réalisées sur une période actuelle de 506 jours.



Figure 88 : barquettes de beurre avant expérience

C.1 Expérience 1 : Barquette de beurre BB1

La barquette BB1 a été préalablement oxydée 24h en SEPAP puis enterrée dans les sédiments au bord de la rivière. (Figure 89)



Figure 89 : Enfouissement de la boîte de beurre

Pour suivre les changements de structures chimiques liés au lieu d'exposition de BB1, des prélèvements ont été réalisés régulièrement jusqu'au 506^{ème} jour de l'expérience.

Pour chaque prélèvement, des analyses au MEB, en ATR et en rhéologie ont été réalisées.

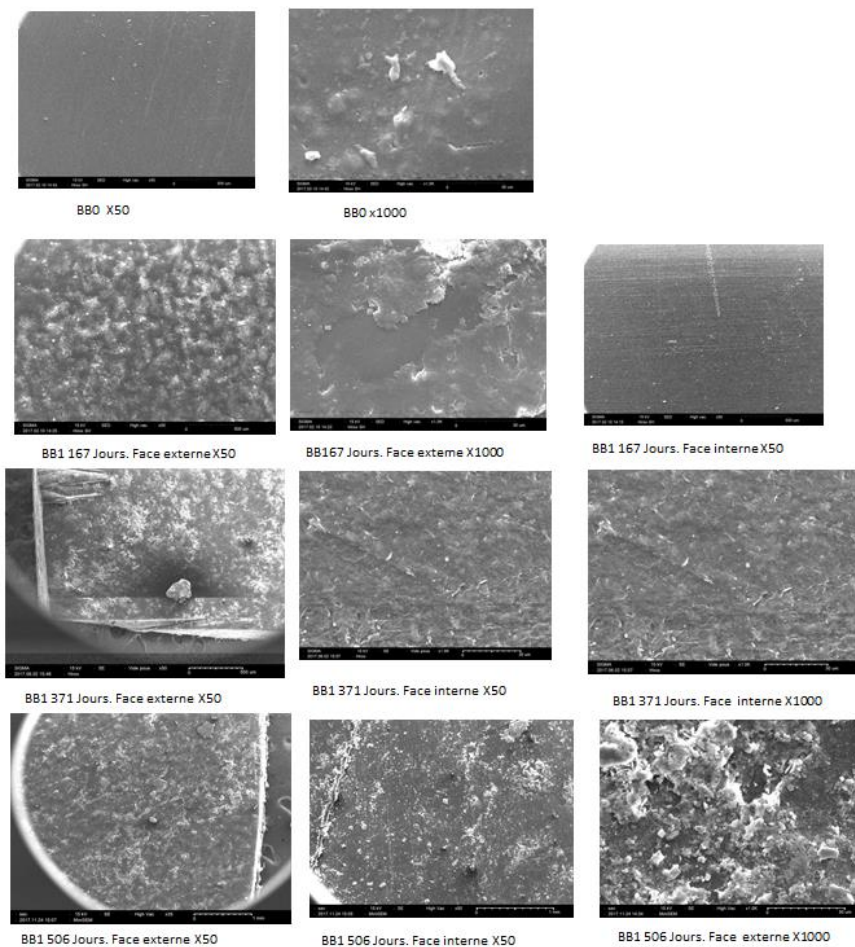


Figure 90 : morphologie de surface de BB1 par MEB.

Les résultats obtenus par MEB (figure 90) montrent que la surface exposée du matériau a subi d'importantes modifications en particulier au cours de la dernière période d'analyse (371 → 506 jours).

L'évolution des zones carbonyles et hydroxyles a également été observée. Par la technique d'ATR, les résultats suivants ont été obtenus sur la figure 91.

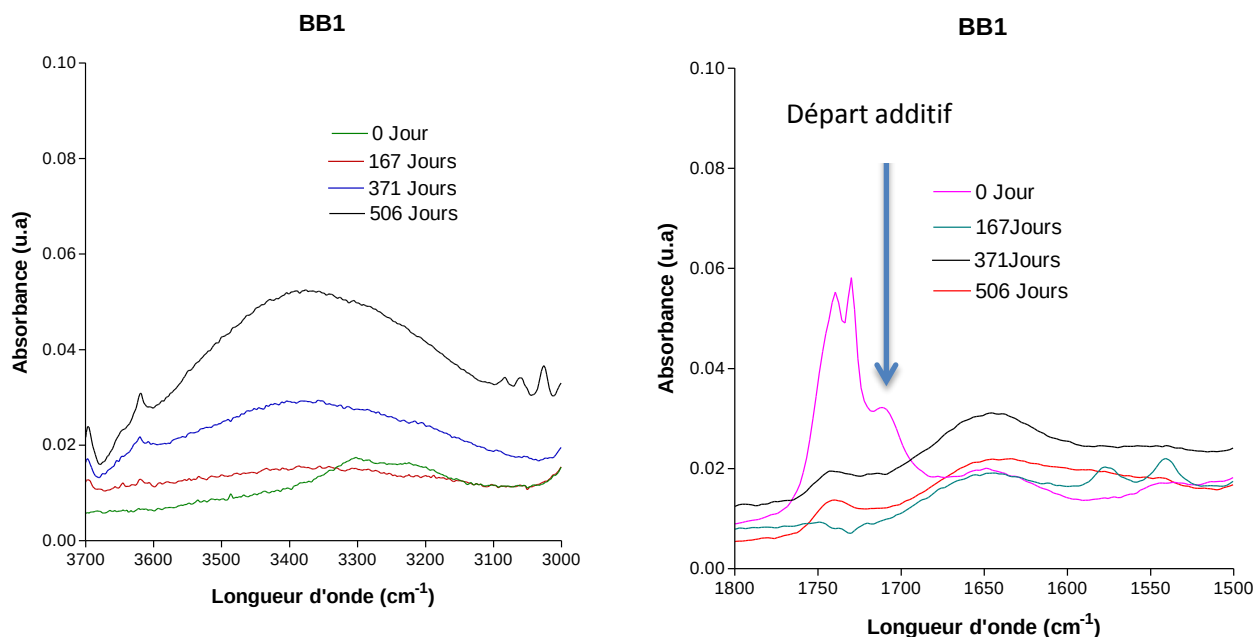


Figure 91 : observation des bandes hydroxyles et carbonyles par ATR.

D'après les graphes obtenus à la figure 91, à 371 jours il y'a une légère augmentation dans les zones situées à : 1740 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} .

Les deux bandes à 1660 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} peuvent être liées à la présence d'eau.

En revanche, dans la zone des carbonyles (1740 cm^{-1}), une diminution de la bande d'absorption est visible. Cette observation peut s'expliquer par le départ d'un additif de la barquette (probablement l'encre d'impression) ce qui permet de commencer à voir se développer une bande liée à l'oxydation.

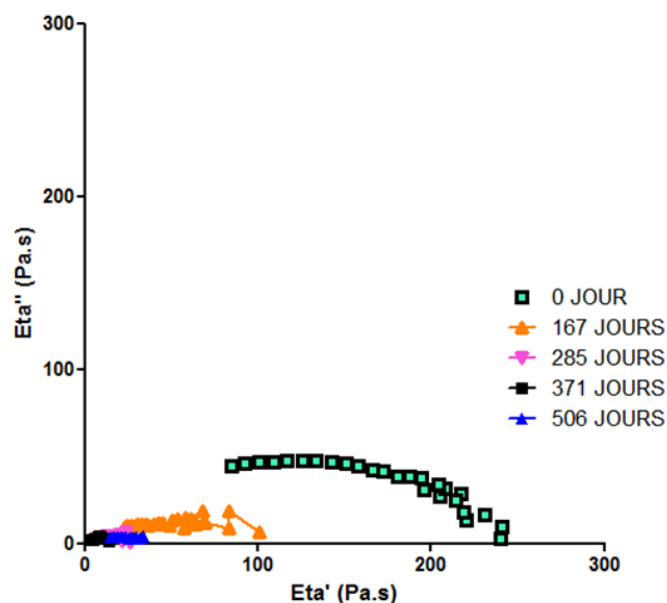


Figure 92 : Cole-Cole de BB1

La variation de la viscosité (figure 92) ne suit pas une évolution régulière avec le temps d'exposition. Ceci peut s'expliquer par la présence de l'eau dans l'environnement d'exposition de la barquette.

C.2 Expérience 2 : BB2

Pour cette expérience, BB2 a été placée dans une cohorte jeune. La barquette a subi une exposition faible aux rayonnements UV. L'expérience n'a pas pu se poursuivre pour cause de perte de la barquette après 167 jours. Cette barquette se trouvait positionnée dans le spot de mobilité précédemment défini.

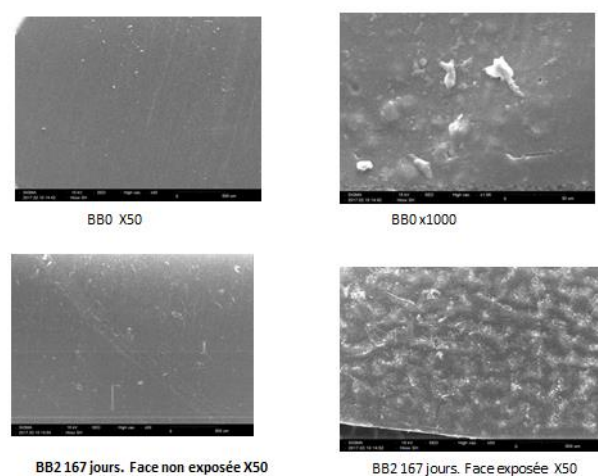


Figure 93 : morphologie de surface de BB2 par MEB.

D'après les clichés obtenus par MEB (figure 93), aucune variation de morphologie n'est observée à part des poussières visibles. La faible exposition aux UV n'a pas eu un grand effet sur la barquette après 167 jours.

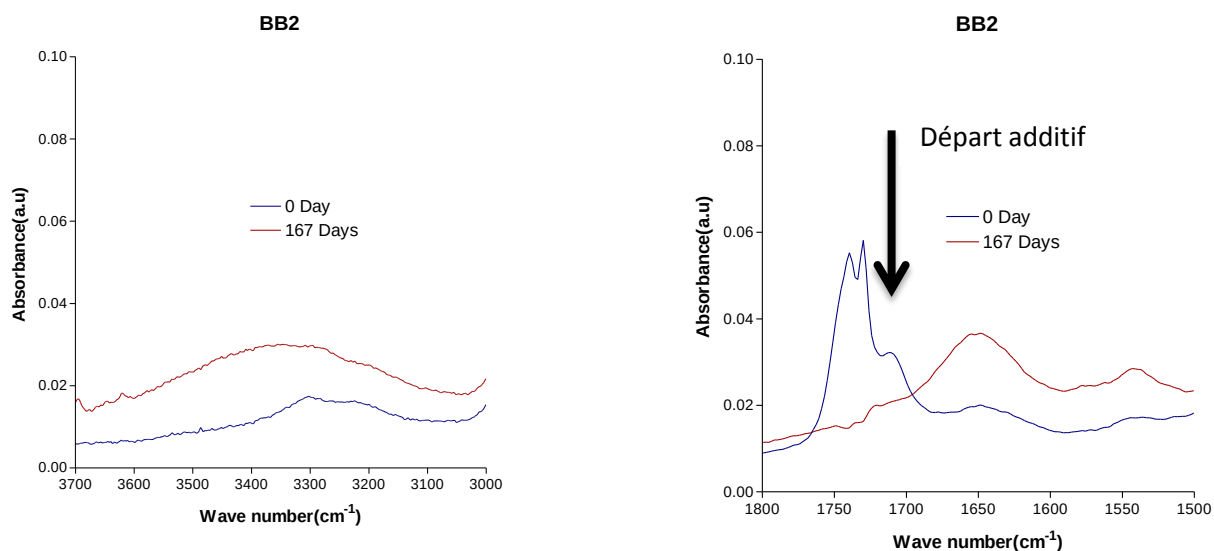


Figure 94 : observation des bandes hydroxyles et carbonyles par ATR

Sur la figure 94, on observe une légère augmentation à 1660 cm^{-1} et à 3400 cm^{-1} liées à l'eau. Par contre, il y'a également un départ d'additif dans la zone des carbonyles.

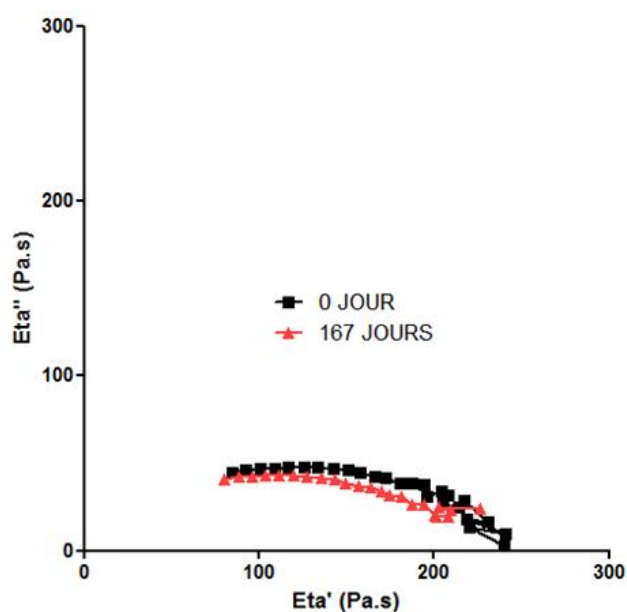


Figure 95 : Cole-Cole de BB1

La mesure de la viscosité (figure 95) ne montre aucun changement. La quasi-superposition de la viscosité montre que les propriétés intrinsèques du matériau n'ont pas été modifiées.

C.3 Expérience BB3

BB3 a été exposée fixée sur une souche d'arbre mort présent sur leur banc nu (voir figure 96), avec donc une très forte exposition aux rayonnements UV.



Figure 96 : exposition BB3 sur banc nu

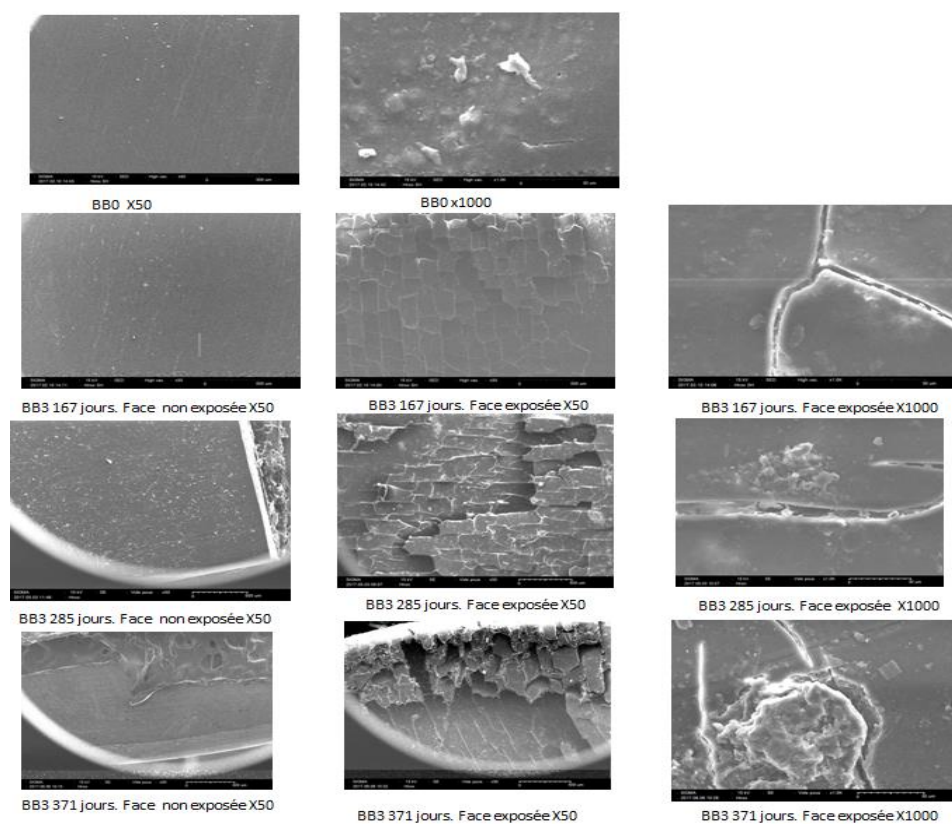


Figure 97 : morphologie de surface de BB3 par MEB.

D'après les clichés MEB (figure 97), des craquelures sont observées à la surface du matériau dès 167 jours d'exposition. Leur apparition et leur profondeur est amplifiée avec le temps d'exposition de la barquette au soleil.

L'échantillon BB3 à 506 jours présentait un état de dégradation très avancé. Le matériau étant très instable sous le bombardement électronique lors des mesures de MEB, il n'a pas été possible d'obtenir de clichés.

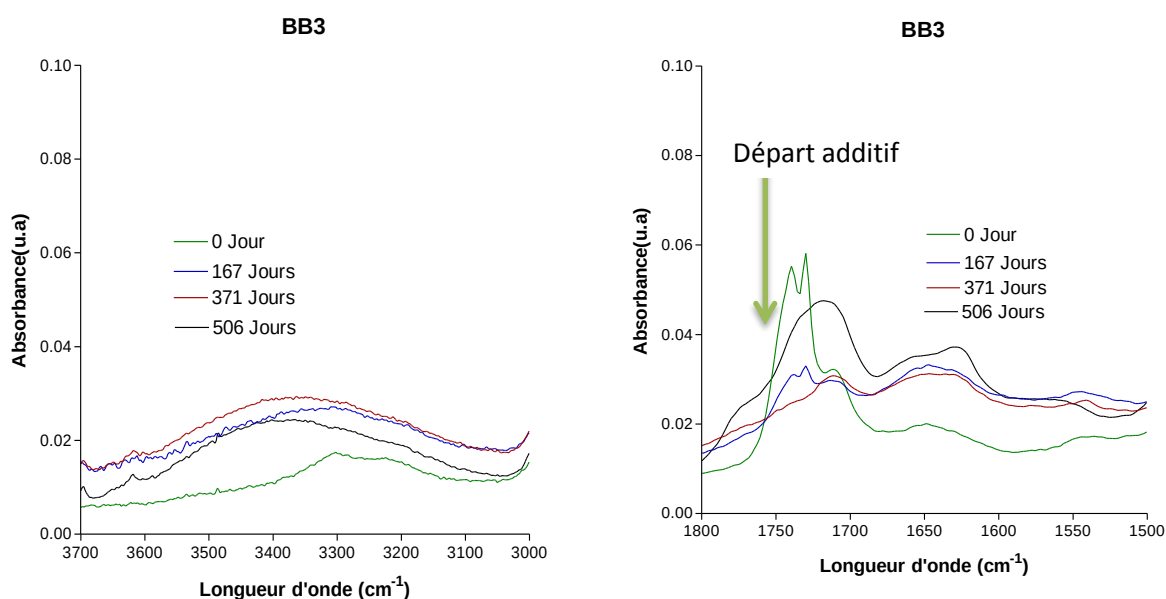


Figure 98 : observation des bandes hydroxyles et carbonyles par ATR

Sur la figure 98, l'observation du départ de l'additif vers 1700cm⁻¹ est également faite sur BB3. La formation de produits hydroxylés et carbonylés formés est peu visible. Mais on se rend compte que l'oxydation est très avancée au bout de 506 jours.

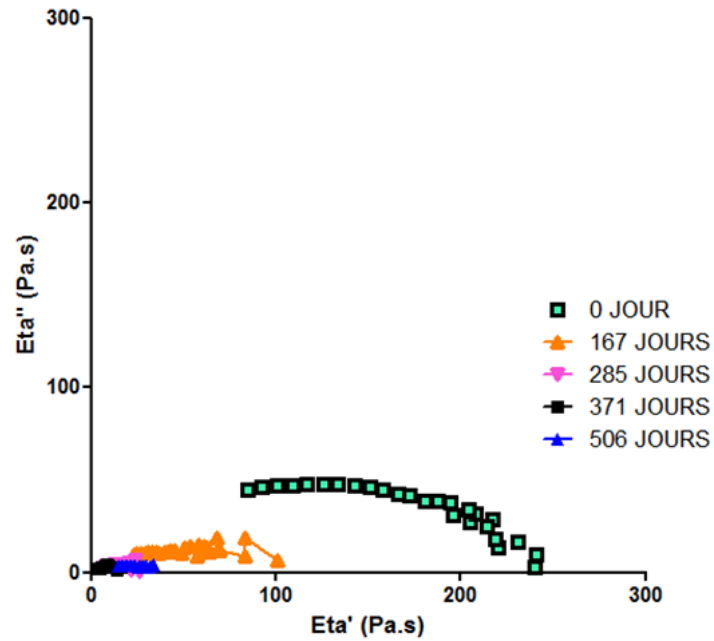


Figure 99 : Cole-Cole de BB3.

La baisse de la viscosité observée par les mesures de rhéologie (figure 99) se traduit par les coupures de chaînes de la macromolécule. Ces résultats appuient la présence de craquelures observées par MEB. Donc les craquelures sont dues aux coupures de chaînes, qui entraînent la fragilisation du matériau.

C.4 Expérience BB4

Dans cette expérience, BB4 a été placée au niveau d'une cohorte intermédiaire, avec une faible exposition aux UV. Par MEB, les clichés obtenus ont été regroupés sur la figure 100.

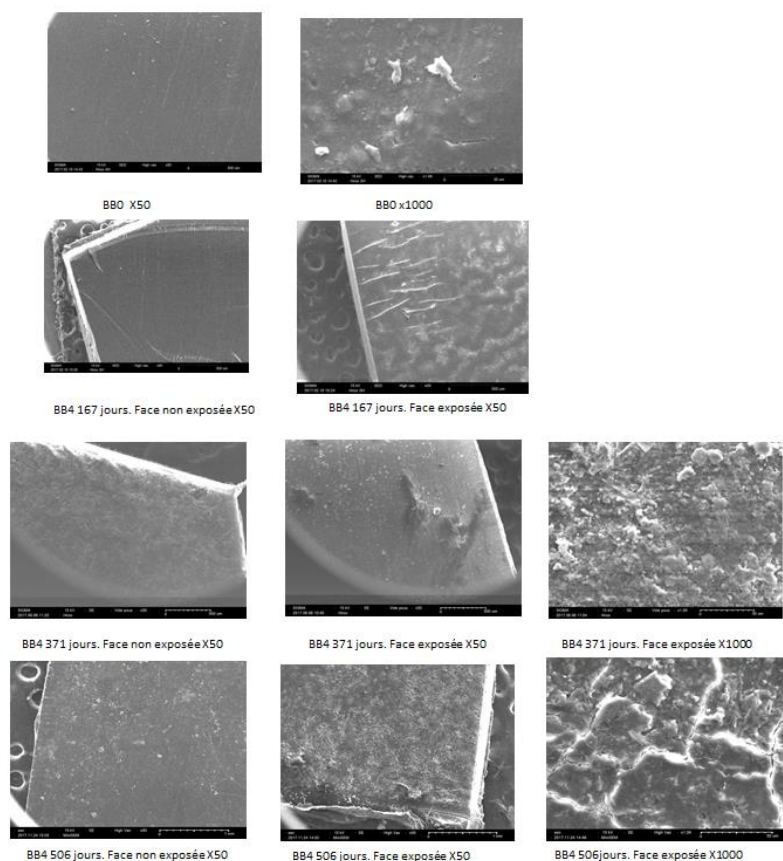


Figure 100 : morphologie de surface de BB4 par MEB

Ces résultats relèvent des changements importants au niveau de la morphologie. Aux plus forts grossissements et aux temps les plus longs on voit très bien apparaître les craquelures sur la surface exposée.

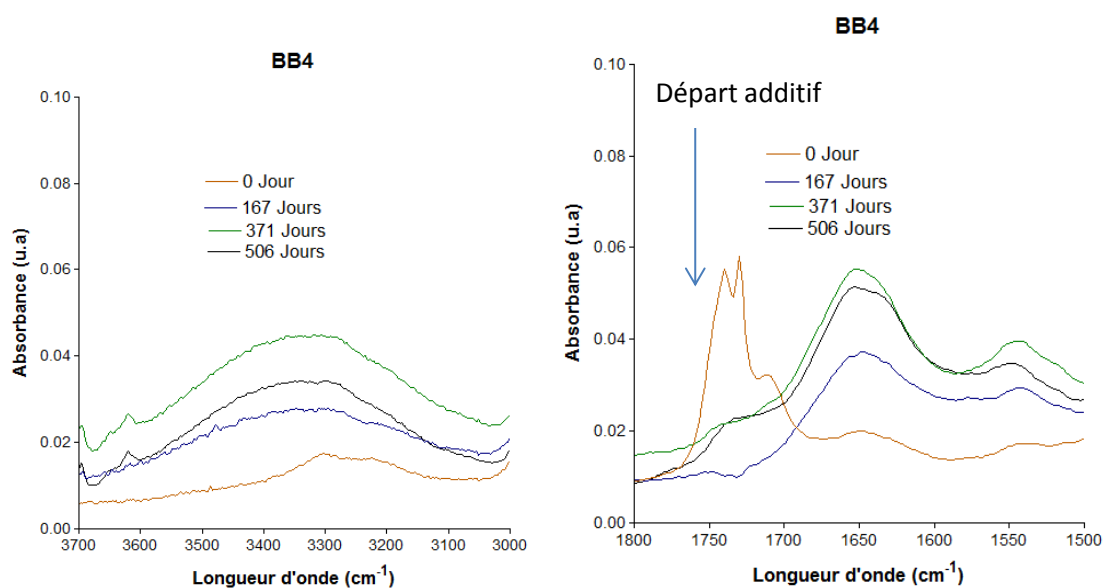


Figure 101 : observation des bandes hydroxyles et carbonyles par ATR

Une fois de plus le départ de l'additif est observé. Les bandes d'absorption liées à l'oxydation ($1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) sont nettement moins marquées que dans les deux cas précédant.

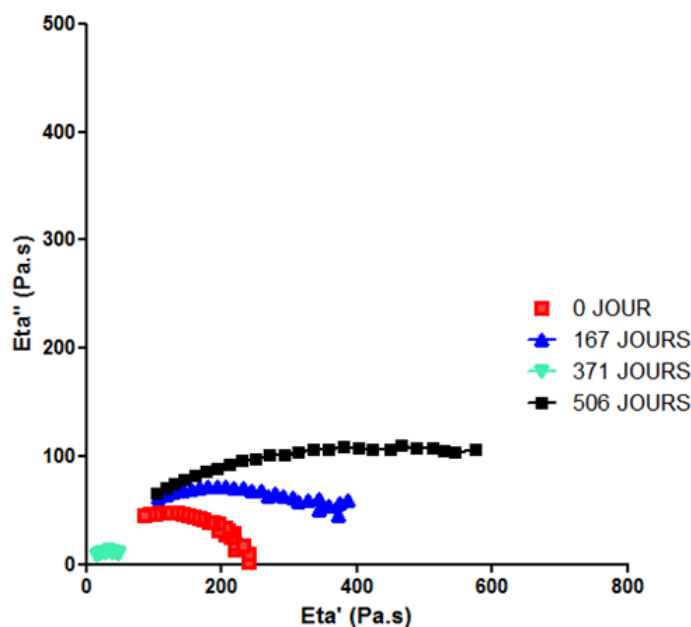


Figure 102 : Cole-Cole BB4

On observe des variations non monotones du comportement rhéologique avec une tendance générale vers une augmentation des modules visqueux et élastiques.

C.5 Expérience BB5

Pour cette dernière expérience, BB5 a été placée dans la vieille cohorte en fond de site, le plus loin possible de la rivière. Elle a subi une très faible exposition aux rayonnements UV.

Le suivi effectué par MEB sur les différentes cinétiques a donné les résultats suivants :

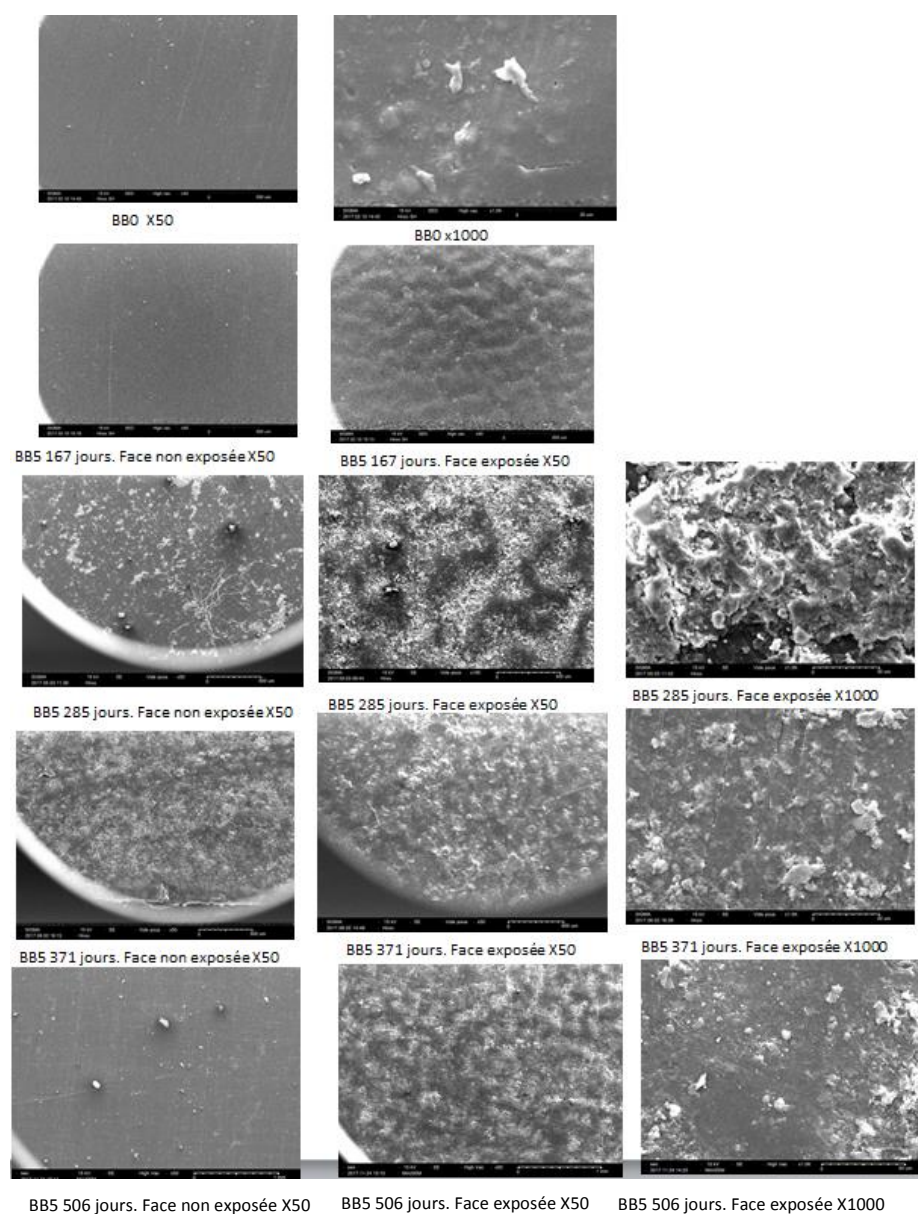


Figure 103 : morphologie de surface de BB5 par MEB

Pratiquement aucune modification de la surface n'est observée à part les impuretés et poussières.

Il n'y a pas également de formation de produits aux niveaux des zones carbonyles et hydroxyles. Tout comme avec BB1, BB2, BB3 et BB4 le même constat sur le départ de l'additif est vérifié. (Voir figure 104)

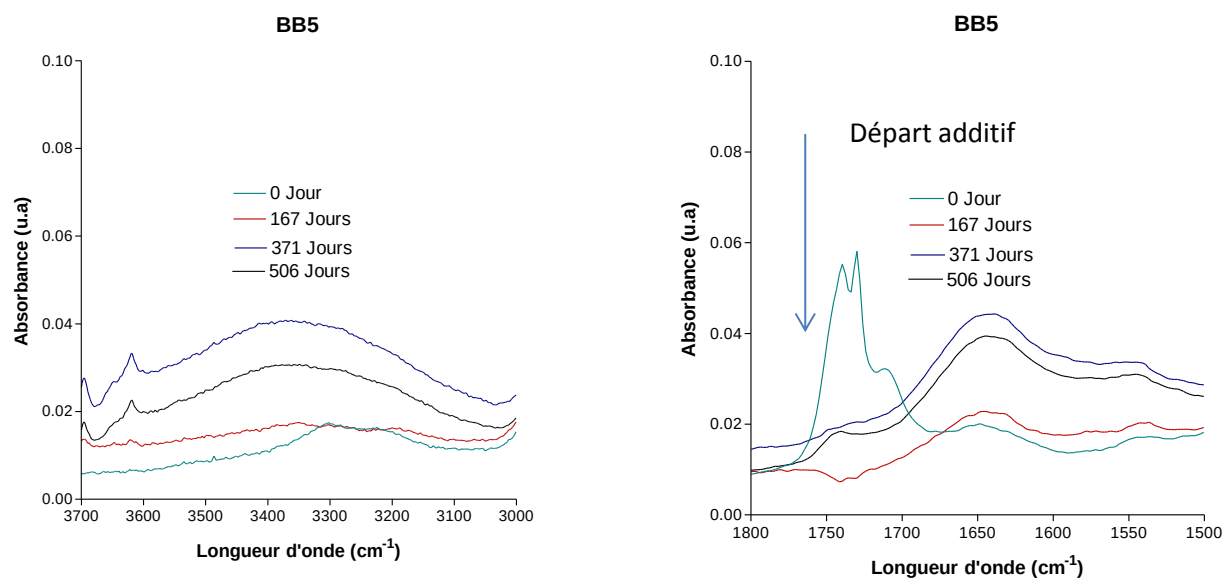


Figure 104 : observation des bandes hydroxyles et carbonyles par ATR

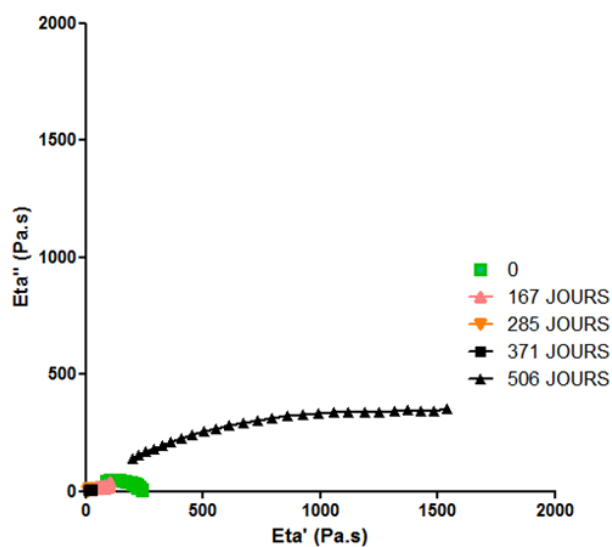


Figure 105 : Cole-Cole BB5

La représentation Cole-Cole (figure 105) montre une diminution initiale de la viscosité qui traduit les coupures de chaîne au sein de la macromolécule. Mais pour le dernier prélèvement une très forte augmentation du comportement rhéologique est observée.

La figure suivante (figure 106) reporte sur un même graphe les variations de viscosité newtonienne observées sur toutes les boites de beurre au cours du temps.

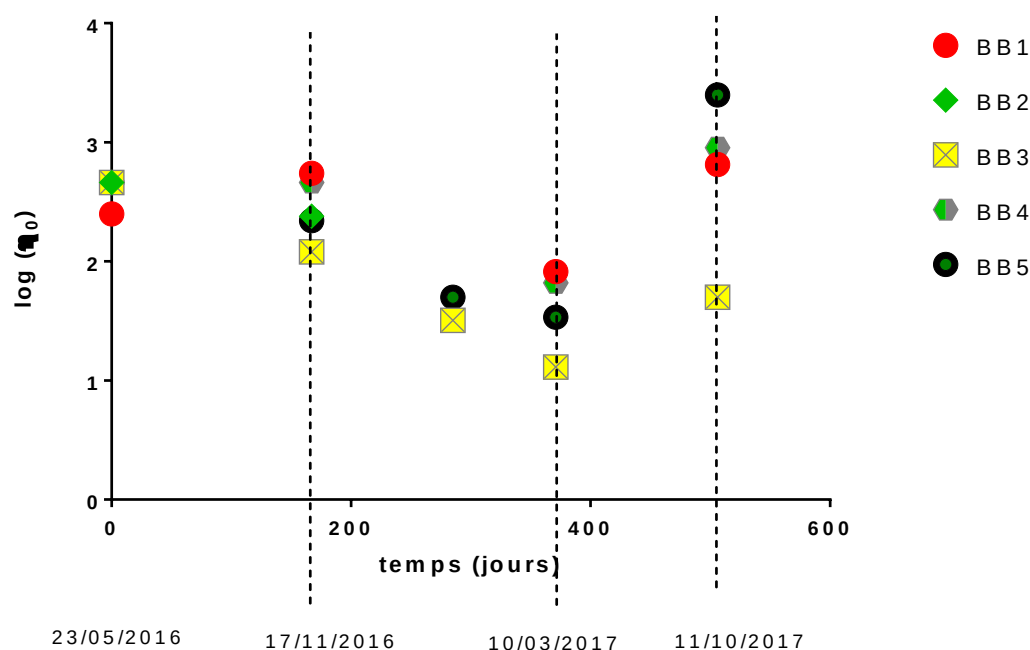


Figure 106 : variation viscosité newtonienne

Tous les échantillons suivent à peu près les mêmes évolutions avec des différences au niveau de l'intensité des variations. Le questionnement le plus fort vient de l'augmentation de la viscosité observée au cours de la dernière période, ce qui est totalement inconnu pour le polypropylène comme phénomène physique liée à une oxydation chimique. Ces expériences sont toutes délicates ; les échantillons doivent être « nettoyés » avant mesure car ils sont souillés par des sédiments et des dépôts de matière. Il faut sans doute une période beaucoup plus longue d'analyse qui permet de multiplier les résultats pour dégager une tendance claire.

D. Récolte des microplastiques

D.1 Extraction des microplastiques des sédiments

La présence des microplastiques dans l'Allier a été mise en évidence grâce à un échantillonnage de dépôts de sédiments sur des sites qui intègrent les flux de matières transportés par le cours d'eau. Les dépôts dont il est question sont principalement constitués de minéraux et matières organiques. Ils ont été prélevés dans des bidons de 30L.



Figure 107 : Récolte et tamisage des sédiments pour extraction des microplastiques

L'extraction des microplastiques a été réalisée principalement à l'œil nu et au microscope binoculaire. Ils ont été analysés également par ATR et DSC pour identification, puis quantification.

D.2 Résultats

L'analyse des mp résultants de la fragmentation des plastiques a permis de les identifier et d'obtenir les données du tableau 13. Ils ont été nommés par la lettre « S » suivi de chiffres correspondant à leur taille en mm et leur rang en termes de prélèvement.

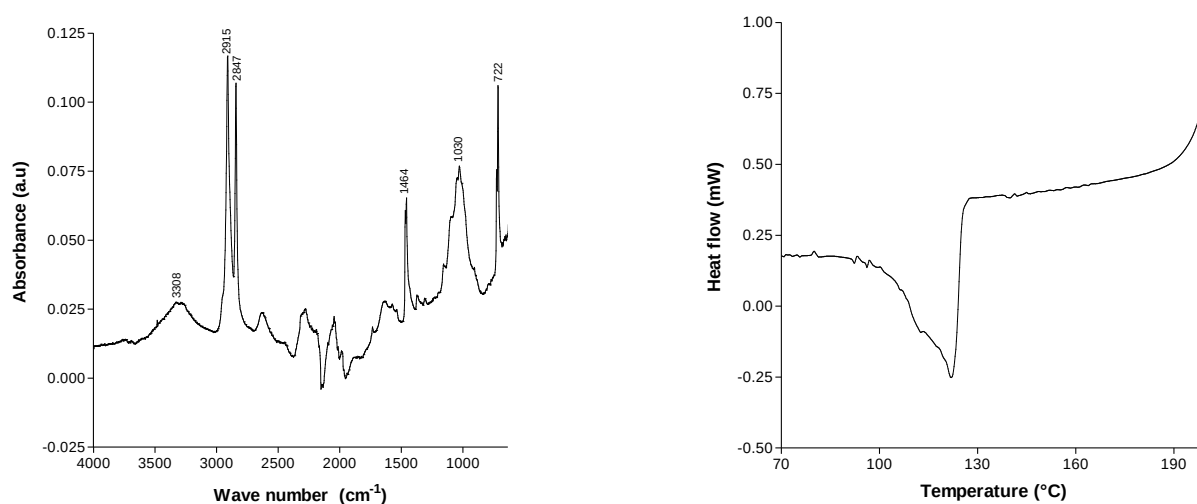


Figure 108 : spectre ATR et chromatogramme DSC de S₂₁

Un exemple d'analyses d'ATR et DSC est donné pour l'échantillon S₂₁ (figure 108), caractéristique d'un polyéthylène.

Nature polymère	Références	Pourcentage (%)
Polyméthyle méthacrylate (PMMA)	S ₃₁	12.5
Polyéthylène (PE)	S ₁₂ , S ₂₁ , S ₂₂ , S ₂₃ , S ₅₁	62.5
Polyvinyle de chlorure (PVC)	S ₁₁	12.5
Polyamide (PA)	S ₃₁	12.5
Non identifié	S ₄₁ , S ₅₂	-
Total	8	100

Tableau 13 : microplastiques extraits des sédiments

Ces résultats mettent en évidence la présence de microplastiques dans les sédiments. Plus de la moitié des mp analysés sont des films de PE.

S1 et S2 sont des films minces, avec un facteur de flottabilité élevé. Ils ont été trouvés dans la zone aval du canal abandonné, qui est reliée au canal principal de la rivière, zone où la vitesse d'écoulement est lente.

De plus, les échantillons solides avec un faible volume (S3, S4 et S5) et de faibles capacités de flottabilité, ont été trouvés dans le canal principal de la rivière où la vitesse est la plus élevée.

La taille et le rapport taille / masse du plastique devraient être des facteurs principaux qui conduisent à la relation entre la fragmentation et la sédimentation du plastique.

Conclusion

Conclusion

La dégradation des plastiques et les transferts des additifs qu'ils contiennent peuvent constituer un risque pour l'environnement. Leur étude a amené à l'élaboration de plusieurs méthodes photochimiques pour comprendre la dégradation des polymères, et à réduire de ce fait le risque présenté dans la contamination de la chaîne alimentaire. Dans ces travaux, une méthodologie a été développée et a permis d'envisager plusieurs études. A savoir :

- le processus de photodégradation des polymères sur les sols, dans les eaux douces ou à la surface
- les différents transferts de la molécule à l'eau,
- la pollution fluviale par les micro et macroplastiques,

Une grande partie de ce travail a été menée à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand avec l'équipe Photochimie. Elle a permis de développer une approche physico-chimique sur le devenir des matières plastiques et leur impact dans les eaux douces, après usages.

La dernière partie de ce travail, née d'un projet interdisciplinaire « projet Plasticcages », a permis de réaliser une étude sur la pollution fluviale par les macro et microplastiques, en y associant des compétences de chimistes et géographes physiciens issus de deux UMR clermontoises.

La photodégradation des polymères est au centre de plusieurs travaux de recherches et soulève plusieurs questionnements sur le devenir des matières plastiques à l'extérieur. Ainsi, dans un premier temps, des expériences réalisées sur des films de polymères synthétiques non stabilisés (PS, PP et PLA) ont permis d'étudier la durée de vie des polymères, et d'observer leurs différents changements physico-chimiques. Les environnements à sec et humide utilisés ont permis d'établir leurs cinétiques de vieillissement.

En effet, dans l'environnement UV- sec, des changements visibles à l'œil ont été observés dans un premier temps. Il a été démontré que, l'absorption d'oxygène par les films lors de leur exposition aux rayonnements UV, peut conduire à :

- un changement de couleur (jaune pour le PS, et blanchissement pour PP),
- la fragilité des films,
- et à la formation de fissures sur les films exposés. A terme, on se retrouve avec des fragments de polymère de plus en plus petites tailles.

Dans un second temps, un suivi des films a eu lieu en utilisant l'IR. Cette technique a permis de suivre l'évolution de la structure de PS, PP et PLA. Elle a mis en évidence l'apparition des produits d'oxydation formés par ces polymères (des composés carbonylés et hydroxylés qui par la suite se décomposent grâce aux réactions de thermo-oxydation, en acides carboxyliques, esters, cétones, aldéhydes...). Cette technique a démontré qu'à sec par exemple ces composés organiques se forment de manière croissante avec le temps d'exposition aux UV. Enfin, la rhéologie a permis d'appuyer ces résultats en montrant que les scissions de chaînes sont les phénomènes majoritaires lors de la photodégradation de ces trois polymères.

En outre, l'environnement UV- eau douce, a mis en évidence les différents transferts de composés volatiles de la molécule à l'eau. Ces expériences ont mis en avant l'ultime rôle joué par la lumière dans les phénomènes de transfert de la molécule à l'eau. Néanmoins, dès les premières heures d'exposition du PS, le processus de fragmentation dans l'eau est enclenché. Ce qui permet la quantification des acides carboxyliques dans l'eau, dans des conditions d'irradiation à 18°C. Ce dosage des acides a pu se faire grâce à la chromatographie ionique. Cette technique a démontré que, dans des conditions d'expositions douces, la fragmentation de PS dans l'eau permet la quantification des acides formique et acétique ; avec une formation plus visible en acide acétique. De plus, les molécules formées dans l'eau grâce aux scissions qui ont généralement lieu en bout de chaîne ont permis de mesurer des tailles de particules dans l'eau, de diamètre inférieur à 400 nm.

Dans les mêmes conditions d'expositions avec le PP, les acides carboxyliques ont pu être également quantifiés par chromatographie ionique. Les acétates restent les acides les plus visibles comparés aux formiates dans l'eau. De plus les réactions de scissions, induites en majorité en bout de chaînes ont permis la mesure des particules de tailles inférieures à 300 nm.

Enfin, l'exposition du PLA a révélé que par chromatographie liquide les acides lactique et glycolique peuvent être identifiés et quantifiés ; avec une concentration en acide glycolique plus élevée. La DLS a permis de mesurer des tailles de particules inférieures à 300nm. Il en ressort également que ces particules résultent des scissions en bout de chaînes.

Par contre, aucune variation significative n'a été observée sur la formation des photoproduits lors de l'analyse des films (PS, PP et PLA) en IR. Ceci s'explique par la présence de l'eau qui minimise les effets thermiques sur les films. La rhéologie a été délicate car les échantillons étaient hétérogènes (plus ou moins immergés, plus ou moins irradiés). Dans tous les cas, les coupures et recombinaisons de chaînes ont été observées.

Toutes ces expériences démontrent que les polymères sans stabilisant se fragmentent dans l'eau et y transfèrent des microparticules. Mais le véritable problème reste axé sur la photodégradation des plastiques industrialisés, qui servent dans l'emballage des aliments, la fabrication des matériaux sanitaires et d'autres à usages quotidiens. En effet, les trois déchets réels avec additifs, à savoir : les pots de yaourt en PS, les flacons en PP et les sacs dégradables en PLA ont permis de prédire leur durée de vie. Les expériences de photodégradation en conditions douces, à 18°C démontrent que dans l'eau ces matières plastiques se dégradent. Mais l'hypothèse sur la dégradation des additifs, démontrée dans plusieurs travaux n'est pas à écarter.

Dans des conditions de vieillissement plus sévères des polymères dans l'eau avec passage en SEPAP à 60°C, d'autres produits ont pu être identifiés. Dans le cas du PS, les acides succinique, tartrique et benzoïque ont pu être quantifiés en chromatographie ionique, avec des concentrations croissantes avec la durée d'exposition.

De même, pour le PP, il a été démontré que l'acétone, le butanal pouvaient également se former avec des concentrations qui croissent. Enfin, pour PLA, les acides lactique et glycolique ont pu être mis en évidence avec des vitesses de formations plus élevées.

La rhéologie a révélé que dans tous les cas les coupures de chaînes sont majoritaires. Ceci a été avéré par la mesure en DLS des particules formées dans l'eau. Elle démontre que les particules mesurées dans l'eau ont des tailles inférieures à 300nm.

Étant donné qu'une heure d'irradiation en SEPAP correspond à 24h dans des conditions naturelles, ces résultats prouvent que le vieillissement UV des plastiques synthétiques et dégradables a un impact sur les environnements aquatiques. Leur dégradation engendre des transferts de molécules volatiles via le milieu environnant, mais aussi la formation des microplastiques solides et macroplastiques.

Par ailleurs, le projet d'étude initié sur le site de Mariol à l'Allier, a permis de mettre au point une méthodologie d'étude des macro et microdéchets.

Les différentes campagnes de récoltes de déchets ont permis d'établir sur ce site un état de référence quantitatif et qualitatif. En majorité, la plupart des films, microplastiques et objets volumineux retrouvés sont du polypropylène et polyéthylène.

Ces observations viennent une fois de plus souligner le problème de pollution qui sévit dans les océans mais principalement dans les rivières du monde.

Conclusion

Le nombre de mp extraits des sédiments reste insignifiant. Plus d'études et de moyens doivent être déployés pour enrichir les données obtenues.

Enfin, l'étude menée sur les barquettes de beurres souligne le rôle joué par le soleil dans le vieillissement des matériaux polymères. Les différences observées entre BB3 et le reste des barquettes qui étaient exposées à de faibles rayonnements, montrent l'impact des UV dans la dégradation. Elle a également permis de marquer l'accent sur le processus de dégradation des matières plastiques et leur persistance dans la nature.

Perspectives

Les processus de dégradation des polymères dans les environnements UV- Sec / UV- Eau (effectués dans des conditions contrôlées de température) et les transferts ont été étudiés.

Néanmoins, des techniques de quantification doivent être développées pour la mise en évidence de photoproduits à chaînes plus longues.

La multitude de photoproduits obtenus en LC-MS n'ayant pas été exploitée en totalité, le développement d'une meilleure approche d'analyse de données est appréciable. Donc, une liste plus exhaustive des produits d'oxydation sera connue et une connaissance de leur schéma de dégradation donnerait naissance à d'autres travaux de recherches.

Le fait d'avoir travaillé avec des films de polymère de surface égale à 1cm x 1cm a permis de démontrer qu'une fois dans l'eau et sous exposition UV, le polymère transfère des produits oxydatifs qui peuvent être identifiés et quantifiés. Une question sur les transferts effectués dans l'eau se pose concernant l'influence de la taille des microplastiques (mps) et leur concentration utilisées en laboratoire, comparé à celles des mps retrouvés en environnement naturel.^{37,174}

Le rôle potentiel joué par les additifs dans la photodégradation des polymères dans l'eau a été pointé durant cette étude. Bien que nous observions une hausse de concentration des formiates et acétates avec les déchets réels, des études devraient être envisagées sur ce sujet.

Par ailleurs, dans l'eau salée il est important de comprendre le rôle joué par les sels dans la dégradation des polymères. Une étude peut donc être envisagée pour la séparation des sels de l'eau. Ainsi, les produits d'oxydations pourraient être dosés plus facilement.

En outre, en environnement naturel, plus de campagnes de récoltes de déchets reste à faire. Ainsi les données seront plus exhaustives et une idée plus claire sur la pollution de l'Allier pourrait se faire sur du long terme.

Enfin, la question de la durée totale du scénario qui mène un déchet plastique du sol à la mer en passant par les rivières reste encore un sujet complet de recherches.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

1. Geyer, R., Jambeck, J. R. & Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* **3**, (2017).
2. Lechner, A. *et al.* The Danube so colourful: a potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river. *Environ. Pollut. Barking Essex 1987* **188**, 177–181 (2014).
3. Asamany, E. A., Gibson, M. D. & Pegg, M. J. Evaluating the potential of waste plastics as fuel in cement kilns using bench-scale emissions analysis. *Fuel* **193**, 178–186 (2017).
4. Thompson, R. C., Swan, S. H., Moore, C. J. & Saal, F. S. vom. Our plastic age. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **364**, 1973–1976 (2009).
5. Dris, R. First assessment of sources and fate of macro- and micro- plastics in urban hydrosystems: Case of Paris megacity. (UPE, Université Paris-Est, 2016).
6. Morritt, D., Stefanoudis, P. V., Pearce, D., Crimmen, O. A. & Clark, P. F. Plastic in the Thames: A river runs through it. *Mar. Pollut. Bull.* **78**, 196–200 (2014).
7. Dubois, M. J.-F. *Vivre dans un monde sans croissance: Quelle transition énergétique ?* (Desclée De Brouwer, 2016).
8. Lebreton, L. C. M. *et al.* River plastic emissions to the world's oceans. *Nat. Commun.* **8**, 15611 (2017).
9. Matsuguma, Y. *et al.* Microplastics in Sediment Cores from Asia and Africa as Indicators of Temporal Trends in Plastic Pollution. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1–10 (2017). doi:10.1007/s00244-017-0414-9
10. Brydson, J. A. *Plastics Materials*. (Butterworth-Heinemann, 1999).
11. Baudet, J. C. *Histoire de la chimie*. (De Boeck Supérieur, 2017).
12. Gilbert, M. *Brydson's Plastics Materials*. (William Andrew, 2016).
13. Raison-Peyron, N. Implants et prothèses (hors dentisterie) et allergie aux métaux. *Rev. Fr. Allergol.* **50**, S23–S28 (2010).
14. Duval, C. *Matières plastiques et environnement - 2e éd.: Recyclage. Biodégradabilité. Valorisation*. (Dunod, 2009).
15. Cholake, S. T., Rajarao, R., Henderson, P., Rajagopal, R. R. & Sahajwalla, V. Composite panels obtained from automotive waste plastics and agricultural macadamia shell waste. *J. Clean. Prod.* **151**, 163–171 (2017).
16. Nicholson, J. W. *The Chemistry of Polymers*. (2011).

17. Seymour, R. B. Plastics. *Ind. Eng. Chem.* **48**, 1760–1774 (1956).
18. Thompson, R. C., Moore, C. J., Saal, F. S. vom & Swan, S. H. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **364**, 2153–2166 (2009).
19. Gabrys, J., Hawkins, G. & Michael, M. *Accumulation: The Material Politics of Plastic*. (Routledge, 2013).
20. Whitacre, D. M. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. (Springer Science & Business Media, 2012).
21. Gasperi, J., Dris, R., Bonin, T., Rocher, V. & Tassin, B. Assessment of floating plastic debris in surface water along the Seine River. *Environ. Pollut.* **195**, 163–166 (2014).
22. Mascarenhas, R., Santos, R. & Zeppelini, D. Plastic debris ingestion by sea turtle in Paraíba, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* **49**, 354–355 (2004).
23. Barreiros, J. P. & Barcelos, J. Plastic ingestion by a leatherback turtle *Dermochelys coriacea* from the Azores (NE Atlantic). *Mar. Pollut. Bull.* **42**, 1196–1197 (2001).
24. Gaskin-Reyes, C. *Water Planet: The Culture, Politics, Economics, and Sustainability of Water on Earth: The Culture, Politics, Economics, and Sustainability of Water on Earth*. (ABC-CLIO, 2016).
25. Dussud, C. & Ghiglione, J.-F. Yearly Archives: 2014.
26. Eriksen, M. *et al.* Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLOS ONE* **9**, e111913 (2014).
27. Goldstein, M. C., Titmus, A. J. & Ford, M. Scales of Spatial Heterogeneity of Plastic Marine Debris in the Northeast Pacific Ocean. *PLOS ONE* **8**, e80020 (2013).
28. Law, K. L. *et al.* Distribution of Surface Plastic Debris in the Eastern Pacific Ocean from an 11-Year Data Set. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 4732–4738 (2014).
29. Cózar, A. *et al.* Plastic debris in the open ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 10239–10244 (2014).
30. Davison, P. & Asch, R. Plastic ingestion by mesopelagic fishes in the North Pacific Subtropical Gyre. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **432**, 173–180 (2011).
31. Williams, A. T., Randerson, P., Allen, C. & Cooper, J. A. G. Beach litter sourcing: A trawl along the Northern Ireland coastline. *Mar. Pollut. Bull.*
doi:10.1016/j.marpolbul.2017.05.066
32. Kataoka, T. & Hinata, H. Evaluation of beach cleanup effects using linear system analysis. *Mar. Pollut. Bull.* **91**, 73–81 (2015).

33. de Araújo, M. C. B., Santos, P. J. P. & Costa, M. F. Ideal width of transects for monitoring source-related categories of plastics on beaches. *Mar. Pollut. Bull.* **52**, 957–961 (2006).
34. Becherucci, M. E., Rosenthal, A. F. & Seco Pon, J. P. Marine debris in beaches of the Southwestern Atlantic: An assessment of their abundance and mass at different spatial scales in northern coastal Argentina. *Mar. Pollut. Bull.* **119**, 299–306 (2017).
35. Corcoran, P. L., Biesinger, M. C. & Grifi, M. Plastics and beaches: A degrading relationship. *Mar. Pollut. Bull.* **58**, 80–84 (2009).
36. Lozoya, J. P. *et al.* Plastics and microplastics on recreational beaches in Punta del Este (Uruguay): Unseen critical residents? *Environ. Pollut.* **218**, 931–941 (2016).
37. Dris, R. *et al.* A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environ. Pollut.* **221**, 453–458 (2017).
38. Wik, A. & Dave, G. Occurrence and effects of tire wear particles in the environment – A critical review and an initial risk assessment. *Environ. Pollut.* **157**, 1–11 (2009).
39. Blair, R. M., Waldron, S., Phoenix, V. & Gauchotte-Lindsay, C. Micro- and Nanoplastic Pollution of Freshwater and Wastewater Treatment Systems. *Springer Sci. Rev.* 1–12 (2017). doi:10.1007/s40362-017-0044-7
40. Tkalin, A. V., Belan, T. A. & Shapovalov, E. N. The state of the marine environment near Vladivostok, Russia. *Mar. Pollut. Bull.* **26**, 418–422 (1993).
41. Zalasiewicz, J. *et al.* The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene. *Anthropocene* **13**, 4–17 (2016).
42. Faure, F., Alencastro, D. & Felipe, L. Recherche de fragments de plastique dans les sédiments profonds du Léman. *Rapp Comm Int Prot Eaux Léman Contre Pollut Camp. 2016* 133–142 (2017).
43. Hoffman, M. J. & Hittinger, E. Inventory and transport of plastic debris in the Laurentian Great Lakes. *Mar. Pollut. Bull.* **115**, 273–281 (2017).
44. Corcoran, P. L. *et al.* Hidden plastics of Lake Ontario, Canada and their potential preservation in the sediment record. *Environ. Pollut.* **204**, 17–25 (2015).
45. Wagner, M. *et al.* Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environ. Sci. Eur.* **26**, 12 (2014).
46. Lebreton, L. C. M. *et al.* River plastic emissions to the world’s oceans. *Nat. Commun.* **8**, 15611 (2017).

47. Browne, M. A., Galloway, T. & Thompson, R. Microplastic—an emerging contaminant of potential concern? *Integr. Environ. Assess. Manag.* **3**, 559–561 (2007).
48. Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C. & Barlaz, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **364**, 1985–1998 (2009).
49. Collignon, A. *et al.* Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.* **64**, 861–864 (2012).
50. Hüffer, T., Praetorius, A., Wagner, S., Von Der Kammer, F. & Hofmann, T. Microplastic exposure assessment in aquatic environments: learning from similarities and differences to engineered nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* (2017). doi:10.1021/acs.est.6b04054
51. Andrady, A. L. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 1596–1605
52. Romeo, T. *et al.* First evidence of presence of plastic debris in stomach of large pelagic fish in the Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.* **95**, 358–361 (2015).
53. Koelmans, A. A., Besseling, E. & Shim, W. J. Nanoplastics in the Aquatic Environment. Critical Review. in *Marine Anthropogenic Litter* 325–340 (Springer, Cham, 2015). doi:10.1007/978-3-319-16510-3_12
54. Blair, R. M., Waldron, S., Phoenix, V. & Gauchotte-Lindsay, C. Micro- and Nanoplastic Pollution of Freshwater and Wastewater Treatment Systems. *Springer Sci. Rev.* 1–12 (2017). doi:10.1007/s40362-017-0044-7
55. Allsopp, M., Walters, A., Santillo, D. & Johnston, P. *Plastic debris in the world's oceans.* (United Nations Environment Programme, 2006).
56. Andrady, A. L. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 1596–1605 (2011).
57. Abayomi, O. A. *et al.* Microplastics in coastal environments of the Arabian Gulf. *Mar. Pollut. Bull.* (2017). doi:10.1016/j.marpolbul.2017.07.011
58. Eriksen, M. *et al.* Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLOS ONE* **9**, e111913 (2014).
59. Liebezeit, G. & Liebezeit, E. Synthetic particles as contaminants in German beers. *Food Addit. Contam. Part A* **31**, 1574–1578 (2014).
60. Liebezeit, G. & Liebezeit, E. Origin of Synthetic Particles in Honeys. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* **65**, 143–147 (2015).

61. Invisibles. Available at: http://orbmedia.org/stories/Invisibles_plastics. (Accessed: 29th November 2017)
62. Andrady, A. L. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 1596–1605 (2011).
63. Eriksen, M. *et al.* Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLOS ONE* **9**, e111913 (2014).
64. Rochman, C. M., Hoh, E., Hentschel, B. T. & Kaye, S. Long-Term Field Measurement of Sorption of Organic Contaminants to Five Types of Plastic Pellets: Implications for Plastic Marine Debris. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 1646–1654 (2013).
65. Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C. & Barlaz, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **364**, 1985–1998 (2009).
66. Sanchez, W., Bender, C. & Porcher, J.-M. Wild gudgeons (*Gobio gobio*) from French rivers are contaminated by microplastics: Preliminary study and first evidence. *Environ. Res.* **128**, 98–100 (2014).
67. Lambert, S. Environmental Risk of Polymers and their Degradation Products. (2013).
68. Hoffman, M. J. & Hittinger, E. Inventory and transport of plastic debris in the Laurentian Great Lakes. *Mar. Pollut. Bull.* **115**, 273–281 (2017).
69. Lithner, D. *Environmental and health hazards of chemicals in plastic polymers and products*. (2011).
70. Lithner, D., Larsson, A. & Dave, G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Sci. Total Environ.* **409**, 3309–3324 (2011).
71. Morone, P., Tartiu, V. E. & Falcone, P. Assessing the potential of biowaste for bioplastics production through social network analysis. *J. Clean. Prod.* **90**, 43–54 (2015).
72. Iwata, T. Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 3210–3215 (2015).
73. Harding, K. G., Gounden, T. & Pretorius, S. “Biodegradable” Plastics: A Myth of Marketing? *Procedia Manuf.* **7**, 106–110 (2017).
74. Hottle, T. A., Bilec, M. M. & Landis, A. E. Biopolymer production and end of life comparisons using life cycle assessment. *Resour. Conserv. Recycl.* **122**, 295–306 (2017).
75. Gossot, J. *Les matières plastiques: fabrication, technologie*. (Dunod, 1977).

76. Ren, X. Biodegradable plastics: a solution or a challenge? *J. Clean. Prod.* **11**, 27–40 (2003).
77. Rutot, D. & Dubois, P. Les (bio) polymères biodegradables: l'enjeu de demain? *Chim. Nouv.* 66–74 (2004).
78. *Polymères Biodegradables*. (Ed. Techniques Ingénieur).
79. Rajaeifar, M. A., Abdi, R. & Tabatabaei, M. Expanded polystyrene waste application for improving biodiesel environmental performance parameters from life cycle assessment point of view. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **74**, 278–298 (2017).
80. Maul, J. *et al.* Polystyrene and Styrene Copolymers. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000).
doi:10.1002/14356007.a21_615.pub2
81. Cai, S., Zhang, B. & Cremaschi, L. Review of moisture behavior and thermal performance of polystyrene insulation in building applications. *Build. Environ.*
doi:10.1016/j.buildenv.2017.06.034
82. Nicholson, J. W. *The Chemistry of Polymers*. (2011).
83. Morris, P. J. *Polymer Pioneers: A Popular History of the Science and Technology of Large Molecules*. (Chemical Heritage Foundation, 2005).
84. *Memoirs and Proceedings of the Chemical Society of London for ...* (Richard and John E. Taylor, 1845).
85. Kausch, H.-H. *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*. (PPUR presses polytechniques, 2001).
86. Kricheldorf, H. R. *Handbook of Polymer Synthesis*. (CRC Press, 1991).
87. Wünsch, J. R. *Polystyrene: Synthesis, Production and Applications*. (iSmithers Rapra Publishing, 2000).
88. Williamson, K. L. & Masters, K. M. *Macroscale and microscale organic experiments*. (Brooks/Cole, 2011).
89. Mailhot, B. & Gardette, J. L. Polystyrene photooxidation. 2. A pseudo wavelength effect. *Macromolecules* **25**, 4127–4133 (1992).
90. Duan, H. *et al.* Effects of photoaging on the tribological properties of engineering plastics: Tribological properties of engineering plastics. *Polym. Adv. Technol.* **25**, 975–980 (2014).
91. Yousif, E. & Haddad, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus* **2**, (2013).

92. DUVAL, C. Polypropylènes (PP). *Techniques de l'ingénieur. Matériaux plastiques et composites* (2004).
93. Mandal, D. K., Bhunia, H., Bajpai, P. K. & Bhalla, V. K. Thermal degradation kinetics and estimation of lifetime of radiation grafted polypropylene films. *Radiat. Phys. Chem.* **136**, 1–8 (2017).
94. Huang, J. & Rempel, G. L. Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: Mechanistic insights from metallocene systems. *Prog. Polym. Sci.* **20**, 459–526 (1995).
95. Thakur, V. K., Vennerberg, D. & Kessler, M. R. Green Aqueous Surface Modification of Polypropylene for Novel Polymer Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 9349–9356 (2014).
96. Rabello, M. S. & White, J. R. Polypropylene photodegradation: An inhomogeneous process. *Polímeros* **7**, 47–57 (1997).
97. GROSSETETE, T. Etude de polyoléfines recyclées à haute durabilité en vu d'applications extérieures dans le bâtiment. (2001).
98. Verney, V. Rhéologie, oxydation et vieillissement des polymères. *Rhéologie* **20**, 6 (2011).
99. Shibryaeva, L. Thermal Oxidation of Polypropylene and Modified Polypropylene - Structure Effects. (2012). doi:10.5772/34388
100. Kato, Y., Carlsson, D. J. & Wiles, D. M. The photo-oxidation of polypropylene: Some effects of molecular order. *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1447–1458 (1969).
101. Aressy, M. *Etude et modélisation de la cristallisation du Polylactide (PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage*. (Paris, ENSAM, 2013).
102. Auras, R., Harte, B. & Selke, S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.* **4**, 835–864 (2004).
103. Narayanan, N., Roychoudhury, P. K. & Srivastava, A. L. (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. *Electron. J. Biotechnol.* **7**, (2004).
104. Synthesis and Characterization of Poly (Lactic Acid) for Use in Biomedical Field. *ResearchGate* doi:http://dx.doi.org/10.3303/CET1124165
105. Cheng, Y., Deng, S., Chen, P. & Ruan, R. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review. *Front. Chem. China* **4**, 259–264 (2009).
106. Lunt, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **59**, 145–152 (1998).

107. Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M. & Desobry, S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **9**, 552–571 (2010).
108. Masutani, K. & Kimura, Y. Chapter 1 PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer. 1–36 (2014). doi:10.1039/9781782624806-00001
109. Rogovina, S. Z. Biodegradable polymer composites based on synthetic and natural polymers of various classes. *Polym. Sci. Ser. C* **58**, 62–73 (2016).
110. Synthesis and characterizations of poly (lactic acid) by ring-opening polymerization for biomedical applications. *ResearchGate* doi:http://dx.doi.org/10.3303/CET1438056
111. Salmieri, S. *et al.* Antimicrobial nanocomposite films made of poly(lactic acid)–cellulose nanocrystals (PLA–CNC) in food applications—part B: effect of oregano essential oil release on the inactivation of *Listeria monocytogenes* in mixed vegetables. *Cellulose* **21**, 4271–4285 (2014).
112. Kim, Y. H. *et al.* Characteristics and Applications of Star-Shaped Architecture for PLA and PGCL. in *Biodegradable Polymers and Plastics* 223–241 (Springer, Boston, MA, 2003). doi:10.1007/978-1-4419-9240-6_15
113. Ren, J. Modification of PLA. in *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications* 38–141 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2010). doi:10.1007/978-3-642-17596-1_4
114. Guinault, A., Sollogoub, C., Domenek, S., Grandmontagne, A. & Ducruet, V. Influence of crystallinity on gas barrier and mechanical properties of pla food packaging films. *Int. J. Mater. Form.* **3**, 603–606 (2010).
115. Colomines, G., Domenek, S., Ducruet, V. & Guinault, A. Influences of the crystallisation rate on thermal and barrier properties of polylactide acid (PLA) food packaging films. *Int. J. Mater. Form.* **1**, 607–610 (2008).
116. Bocchini, S. *et al.* Polylactic Acid and Polylactic Acid-Based Nanocomposite Photooxidation. *Biomacromolecules* **11**, 2919–2926 (2010).
117. Commereuc, S., Bonhomme, S., Verney, V. & Lacoste, J. Photooxidation of polyoctenamer: viscoelastic assessment of gel formation. *Polymer* **41**, 917–923 (2000).
118. Ramoné, A. Evolutions moléculaires au cours de la dégradation biotique et abiotique de polymères bio-sourcés (PLA et PBS) et fossiles à l’aide de la viscoélasticité à l’état fondu. (Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2015).

119. Hachemi, A. Etude des interactions de mélanges (polymères biodégradables/principe actif) obtenus par différentes méthodes de préparations. (2010).
120. Lusher, A. L. *et al.* Microplastic and macroplastic ingestion by a deep diving, oceanic cetacean: the True's beaked whale *Mesoplodon mirus*. *Environ. Pollut. Barking Essex* 1987 **199**, 185–191 (2015).
121. De Witte, B. *et al.* Quality assessment of the blue mussel (*Mytilus edulis*): Comparison between commercial and wild types. *Mar. Pollut. Bull.* **85**, 146–155 (2014).
122. Pegram, J. E. & Andrady, A. L. Outdoor weathering of selected polymeric materials under marine exposure conditions. *Polym. Degrad. Stab.* **26**, 333–345 (1989).
123. Leonas, K. K. The disintegration rate of traditional and chemically modified plastic films in simulated fresh- and sea-water environments. *J. Appl. Polym. Sci.* **47**, 2103–2110 (1993).
124. Eriksen, M. *et al.* Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Mar. Pollut. Bull.* **77**, 177–182 (2013).
125. Dris, R. *et al.* Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environ. Chem.* **12**, 592–599 (2015).
126. Imhof, H., P Ivleva, N., Schmid, J., Niessner, R. & Laforsch, C. Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Curr. Biol.* **23**, R867–R868 (2013).
127. Moore, S. L., Gregorio, D., Carreon, M., Weisberg, S. B. & Leecaster, M. K. Composition and Distribution of Beach Debris in Orange County, California. *Mar. Pollut. Bull.* **42**, 241–245 (2001).
128. Lechner, A. *et al.* The Danube so colourful: A potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river. *Environ. Pollut.* **188**, 177–181 (2014).
129. Fok, L., Cheung, P. K., Tang, G. & Li, W. C. Size distribution of stranded small plastic debris on the coast of Guangdong, South China. *Environ. Pollut.* **220**, 407–412 (2017).
130. Castañeda, R. A., Avlijas, S., Simard, M. A. & Ricciardi, A. Microplastic pollution in St. Lawrence River sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **71**, 1767–1771 (2014).
131. Eerkes-Medrano, D., Thompson, R. C. & Aldridge, D. C. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Research* (2017).

132. Chapelle, M.-C. & Clément, P. *Mission d'étude sur les difficultés d'approvisionnement des entreprises de la plasturgie*. (Paris, Conseil général de l'Industrie, de l'Energie et des Technologies, 2015).
133. Polito, T. *Eco-Conception des Emballages*. (Ed. Techniques Ingénieur).
134. Richard, J. *et al.* Surveillance biologique de l'exposition professionnelle au styrène : déterminants de l'exposition et recommandations de prévention. *Arch. Mal. Prof. Environ.* **78**, 262–271 (2017).
135. Torikai, A., Takeuchi, T. & Fueki, K. Photodegradation of polystyrene and polystyrene containing benzophenone. *Polym. Photochem.* **3**, 307–320 (1983).
136. Mechergui, B., Hurtrez, G., Dumas, P. & Riess, G. Synthèse et caractérisation de matériaux thermoplastiques biphasiques obtenus à partir de latex de polystyrène réticulé. *Eur. Polym. J.* **34**, 1435–1440 (1998).
137. Mohammed, N. *et al.* Isotopic and geochemical identification of main groundwater supply sources to an alluvial aquifer, the Allier River valley (France). *J. Hydrol.* **508**, 181–196 (2014).
138. Gaudin, S. Etude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables. (Université Blaise Pascal U.F.R. Sciences et Technologies, 2008).
139. Larché, J. F., Bussière, P. O. & Gardette, J. L. Characterisation of accelerated ageing devices for prediction of the service life of acrylic-melamine/urethane thermosets. *Polym. Degrad. Stab.* **96**, 1530–1536 (2011).
140. Tidjani, A. & Aranud, R. Formation of treeing figures during the photooxidation of polyolefins. *Polymer* **36**, 2841–2844 (1995).
141. Tidjani, A. Effects of UV light on the efficiency of alpha-particle detection of CR-39, LR-115 type II and CN-85. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **17**, 491–495 (1990).
142. Atlas. Material testing solution. SEPAP 12/24. Test Instrument for Accelerated Photoageing.
143. Guy, C., Jean-Louis, G. & Nicolas, H. *Initiation à la rhéologie (4^e Éd.) : Bases théoriques et applications expérimentales*. (Lavoisier, 2014).
144. Carrot, C. & Guillet, J. Viscoélasticité non linéaire des polymères fondus. (2000). Available at: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/proprietes-generales-des-plastiques-42152210/viscoelasticite-non-lineaire-des-polymeres-fondus-am3630/>. (Accessed: 1st March 2017)

145. Vega, J. F., Muñoz-Escalona, A., Santamaría, A., Muñoz, M. E. & Lafuente, P. Comparison of the Rheological Properties of Metallocene-Catalyzed and Conventional High-Density Polyethylenes. *Macromolecules* **29**, 960–965 (1996).
146. Montfort, J. P., Marin, G. & Monge, P. Effects of constraint release on the dynamics of entangled linear polymer melts. *Macromolecules* **17**, 1551–1560 (1984).
147. Verney, V. Rhéologie, oxydation et vieillissement des polymères. (2011).
148. Lugt, P. M. *Grease Lubrication in Rolling Bearings*. (John Wiley & Sons, 2012).
149. Fraïsse, F. *Etude du recyclage de mélanges PET/PC en vue de définir un procédé respectueux de l'environnement pour l'utilisation de profilés dans le bâtiment*. (Clermont-Ferrand 2, 2005).
150. Delor-Jestin, F., Barrois-Oudin, N., Cardinet, C., Lacoste, J. & Lemaire, J. Thermal ageing of acrylonitrile-butadiene copolymer. *Polym. Degrad. Stab.* **70**, 1–4 (2000).
151. ARPINO, P. Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse. *Mesures - Analyses | Techniques d'analyse* (2007).
152. Kishore, G. *et al.* Development of RP-HPLC method for simultaneous estimation of lactic acid and glycolic acid. *Pharma Chem.* **5**, 335–340 (2013).
153. Martin, J. R. S. *et al.* Structure of Multiresponsive Brush-Decorated Nanoparticles: A Combined Electrokinetic, DLS, and SANS Study. *Langmuir* **31**, 4779–4790 (2015).
154. Yue, B., Huang, C.-Y., Nieh, M.-P., Glinka, C. J. & Katsaras, J. Highly Stable Phospholipid Unilamellar Vesicles from Spontaneous Vesiculation: A DLS and SANS Study. *J. Phys. Chem. B* **109**, 609–616 (2005).
155. Awan, M. A., Dimonie, V. L., Ou-Yang, D. & El-Aasser, M. S. Solution Properties of Diblock Copolymers of Polystyrene-block-polybutadiene. *Langmuir* **13**, 140–146 (1997).
156. Guide d'utilisation du Zetasizer Nano ZS.
157. Yousif, E. & Haddad, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus* **2**, 398 (2013).
158. Rabek, J. F. *Polymer Photodegradation*. (Springer Netherlands, 1995). doi:10.1007/978-94-011-1274-1
159. Cameron, G. G. & Kerr, G. P. Thermal degradation of polystyrene-II the role of abnormalities. *Eur. Polym. J.* **6**, 423–433 (1970).
160. Rabek, J. F. Photodegradation and photo-oxidative degradation of homochain polymers. in *Polymer Photodegradation* 67–254 (Springer, Dordrecht, 1995). doi:10.1007/978-94-011-1274-1_3

161. Gijsman, P., Meijers, G. & Vitarelli, G. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polym. Degrad. Stab.* **65**, 433–441 (1999).
162. Fernando, S. S., Christensen, P. A., Egerton, T. A. & White, J. R. Humidity dependence of carbon dioxide generation during photodegradation of biaxially oriented polypropylene in oxygen. *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 83–89 (2009).
163. Grassie, N. & Weir, N. A. The photooxidation of polymers. II. Photolysis of polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 975–986 (1965).
164. Fox, J. Analysis of Polymer Additives in the Packaging Industry. *Univ. Fla.* (2008).
165. Pouech, C. *et al.* Monitoring the extraction of additives and additive degradation products from polymer packaging into solutions by multi-residue method including solid phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* **406**, 1493–1507 (2014).
166. Yam, K. L. *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*. (John Wiley & Sons, 2010).
167. Mantia, F. L. *Handbook of Plastics Recycling*. (iSmithers Rapra Publishing, 2002).
168. Gewert, B., Plassmann, M. M. & MacLeod, M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ. Sci. Process. Impacts* **17**, 1513–1521 (2015).
169. Rabek, J. F. Chapter 4 Oxidative Degradation of Polymers. in *Comprehensive Chemical Kinetics* (eds. Bamford, C. H. & Tipper, C. F. H.) **14**, 425–538 (Elsevier, 1975).
170. Iñiguez-Franco, F. *et al.* Concurrent solvent induced crystallization and hydrolytic degradation of PLA by water-ethanol solutions. *Polymer* **99**, 315–323 (2016).
171. Zamanova, M. K., Glotova, V. N., Izhenbina, T. N., Krutas, D. S. & Novikov, V. T. Simultaneous HPLC-UV Determination of Lactic Acid, Glycolic Acid, Glycolide, Lactide and Ethyl Acetate in Monomers for Producing Biodegradable Polymers. *Procedia Chem.* **10**, 244–251 (2014).
172. Askanaian, H. Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement / biocomposites. (Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011).
173. Fel, E., Khrouz, L., Massardier, V., Cassagnau, P. & Bonneviot, L. Comparative study of gamma-irradiated PP and PE polyolefins part 2: Properties of PP/PE blends obtained by reactive processing with radicals obtained by high shear or gamma-irradiation. *Polymer* **82**, 217–227 (2016).

174. Phuong, N. N. *et al.* Is there any consistency between the microplastics found in the field and those used in laboratory experiments? *Environ. Pollut.* **211**, 111–123 (2016).

Annexe I

A. Cinétique de vieillissement du polystyrène non stabilisé (Bioclean) en conditions accélérées dans l'eau

Ce qui suit est un exemple de chromatogramme obtenu lors du dosage des acides relargués dans l'eau après vieillissement accéléré du PS non stabilisé (Bioclean) dans l'eau

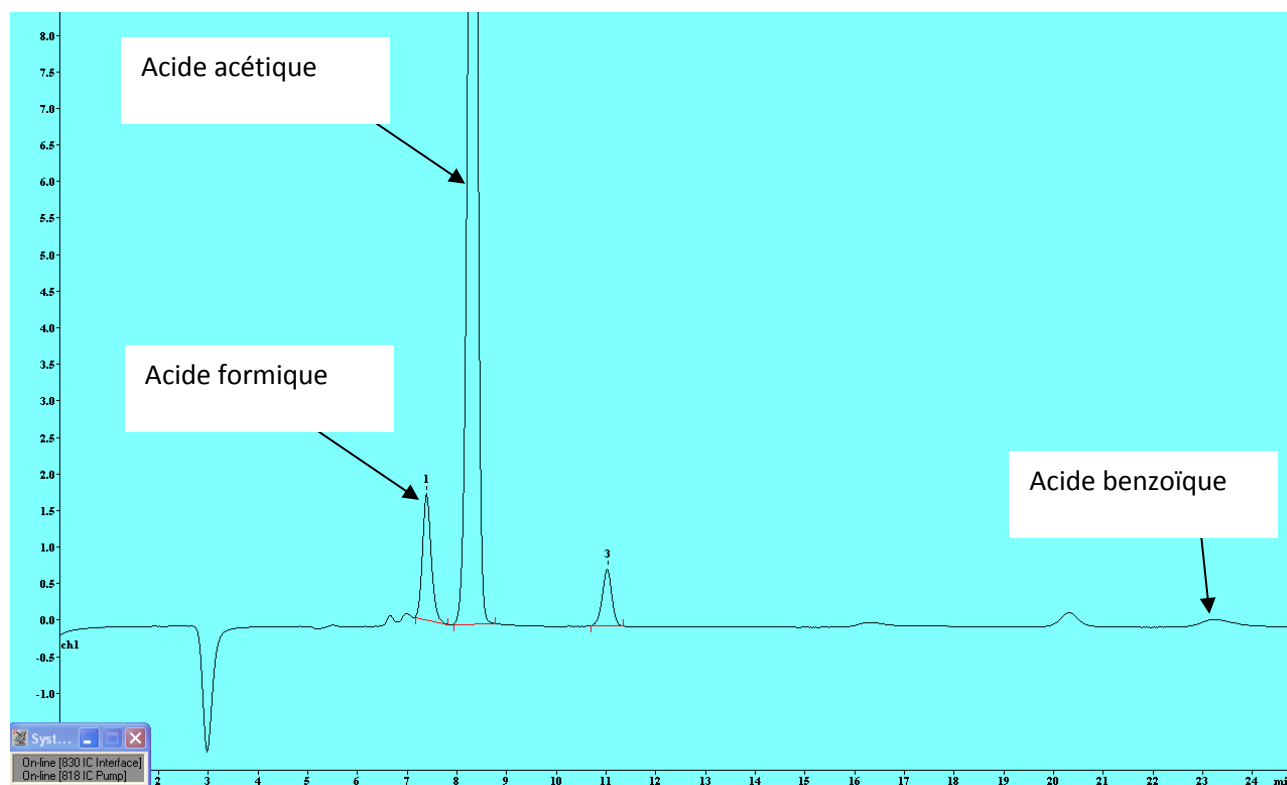


Figure 109 : chromatogramme de séparation des acides dans l'eau après vieillissement accéléré du PS

Les acides succinique et tartrique ont été également dosés par chromatographie ionique. La figure 110 est un exemple de chromatogramme obtenu lors de l'identification de l'acide succinique par chromatographie ionique.

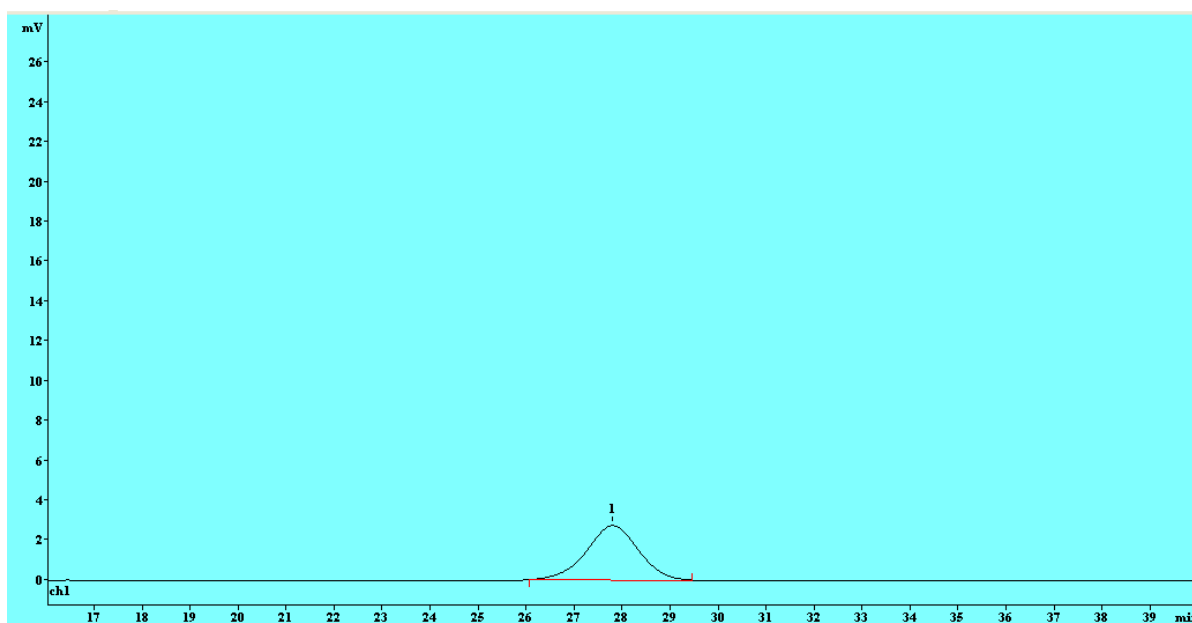


Figure 110 : chromatogramme d'identification de l'acide succinique

Dans l'eau, les molécules d'acide succinique sont transférées à partir de 192h. La concentration en acide est progressive avec le temps d'exposition des films de PS dans l'eau en SEPAP.

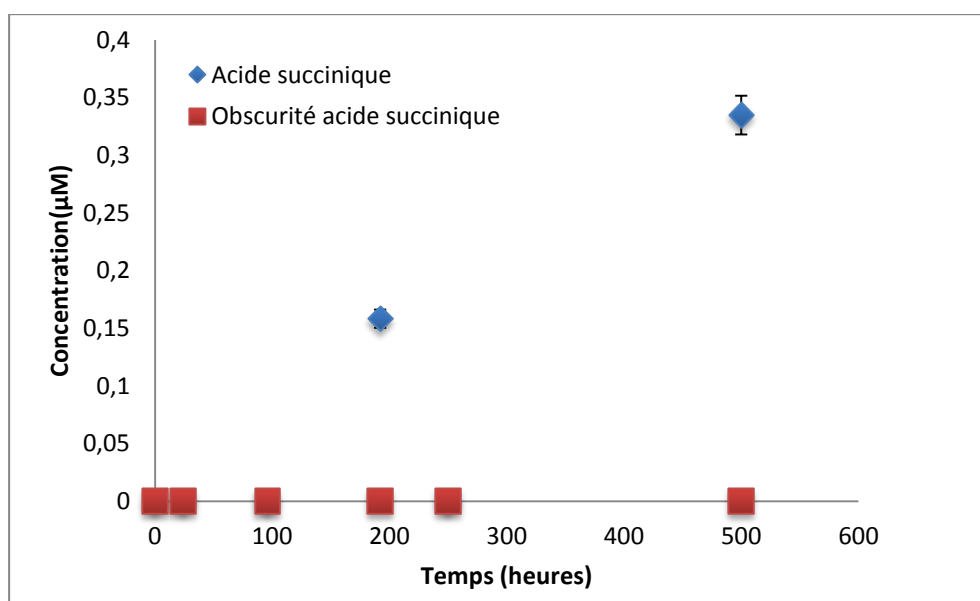


Figure 111 : quantification acide succinique par chromatographie ionique

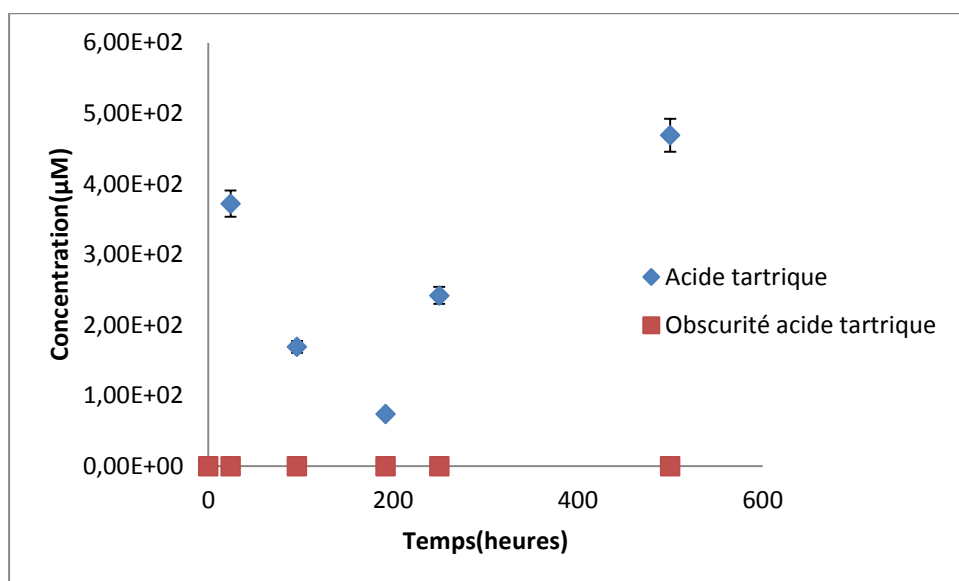


Figure 112 : quantification de l'Acide tartrique par chromatographie ionique

La quantité d'acide tartrique bien que très faible est visible dans l'eau.

La figure 112 montre que les succinates sont également observés dans l'eau mais après 192h d'exposition des films de PS non stabilisé (Bioclean) dans l'eau.

Annexe II

A. Cinétique de dégradation du PP non stabilisé dans l'eau (lampes néons)

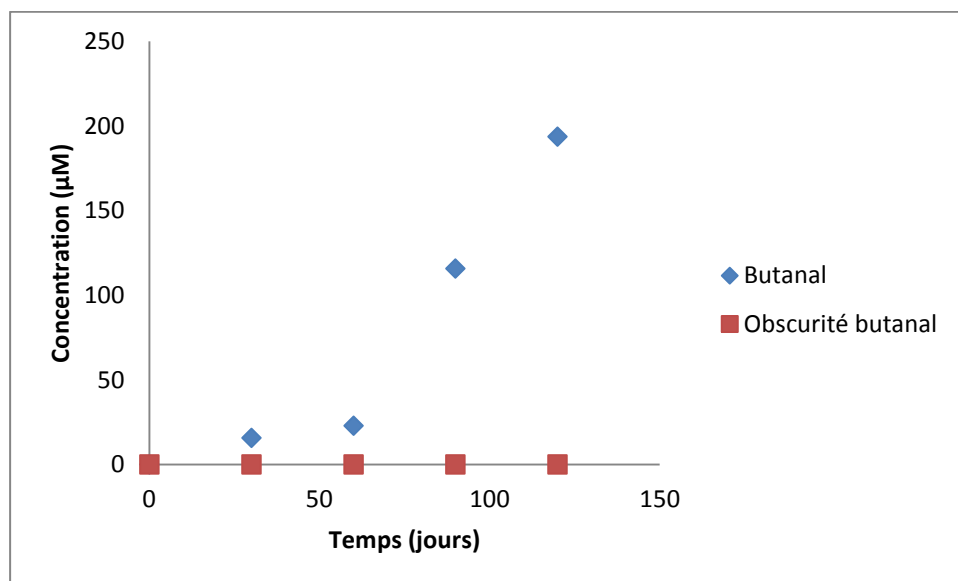


Figure 113 : quantification du butanal par chromatographie liquide (HPLC)

Pour cette expérience de vieillissement du PP non stabilisé (Bioclean) dans l'eau, la présence du butanal a été mise en évidence par chromatographie liquide. D'après la figure 113, sa formation est linéaire et croît avec le temps d'exposition des films de PP dans l'eau.

Une fois de plus, l'obscurité n'a rien révélé.

B. Cinétique de vieillissement du PP non stabilisé (Bioclean) en conditions accélérées (SEPAP) dans l'eau

Par chromatographie liquide, d'autres composés volatiles ont été identifiés et quantifiés dans l'eau.

Pour la méthode, la phase mobile était composée d'un mélange acétonitrile-eau estimé à 90 : 10 % / v : v. Le débit était réglé à 1ml/min pour une détection à 190nm.

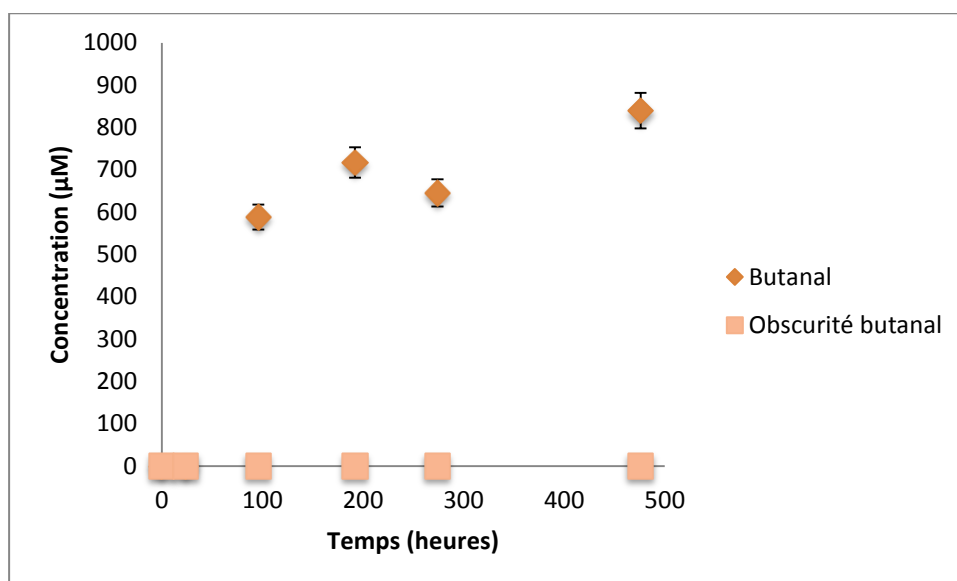


Figure 114 : quantification du butanal par HPLC. 90 : 10 % V/V mélange acétonitrile / eau. 190 nm.

La chromatographie liquide révèle que la formation du butanal, lors du photo-vieillissement du PP en accéléré, en SEPAP, débute après 24h. Cette formation se fait de manière croissante avec le temps d'irradiation des films de polymères dans l'eau.

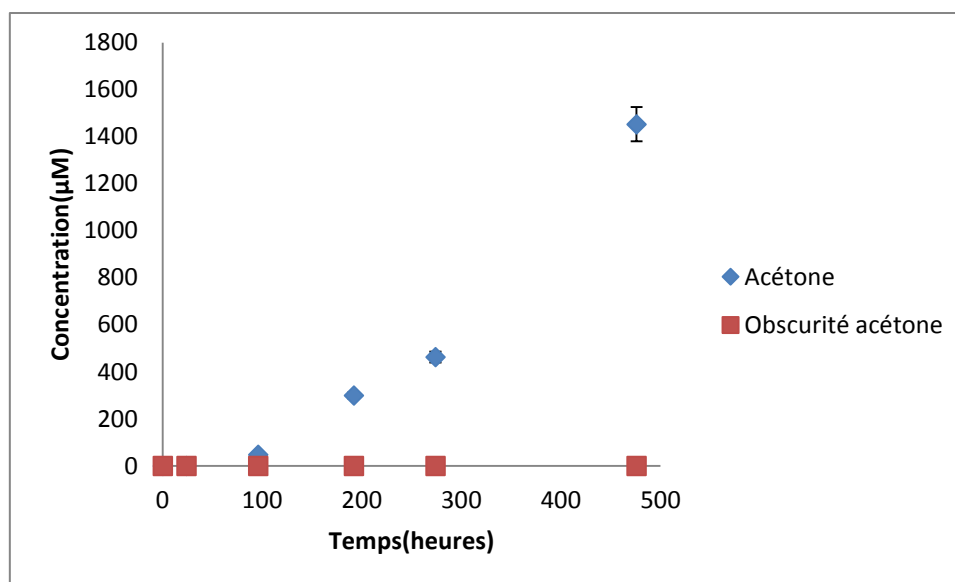


Figure 115 : quantification de l'acétone dans l'eau par HPLC. 90 : 10 % V/V mélange acétonitrile / eau. 190 nm.

L'acétone compte parmi les produits de photo-vieillissement formés dans l'eau, lors de l'irradiation du PP. Ce composé est formé linéairement avec le temps d'exposition des films.

C. Cinétique de vieillissement de la poudre de PP totalement exempt de tout additif en condition accélérée (en SEPAP 12-24)

Dans cette expérience, de la poudre de PP exempt d'additif a été placée dans des tubes en verre contenant de l'eau et sous exposition UV à $T=60^{\circ}\text{C}$ en SEPAP. Des temps de photodégradation dans l'eau ont été effectués jusqu'à 344h.

Les analyses de chromatographie ionique ont permis d'obtenir la figure 116 qui montre une formation visible des acides acétique et formique, avec une quantité en acide formique plus élevée.

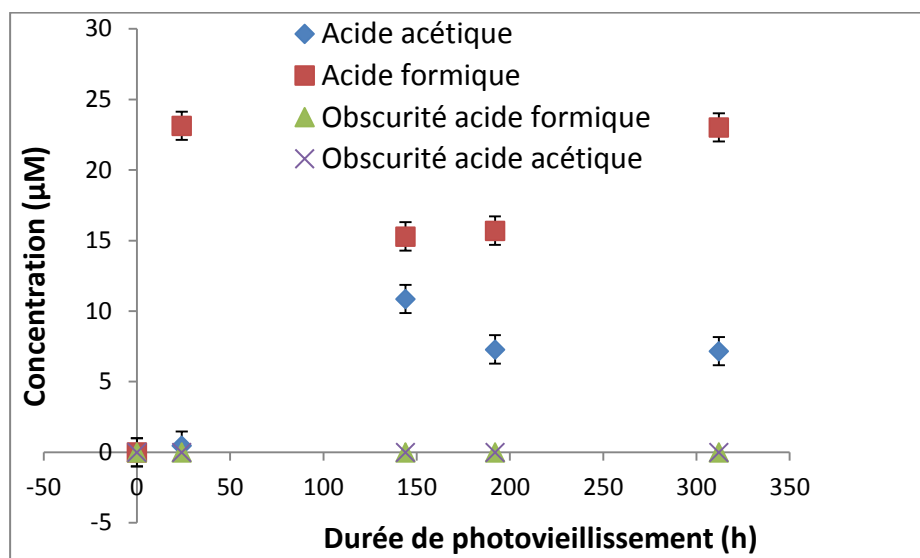


Figure 116 : Mise en évidence des acides acétique et formique par chromatographie ionique. Cas de la poudre de PP non stabilisé (sans stabilisant)

D'autres produits oxydatifs tels que le butanal, l'acétone et l'acide propionique ont été mis en évidence dans l'eau par chromatographie liquide. La méthode utilisée pour leur identification, est un mélange acétonitrile / eau estimé à 90 : 10 % V/V. Les pics ont été identifiés à 190 nm et le débit de détection est de 1ml/mn.

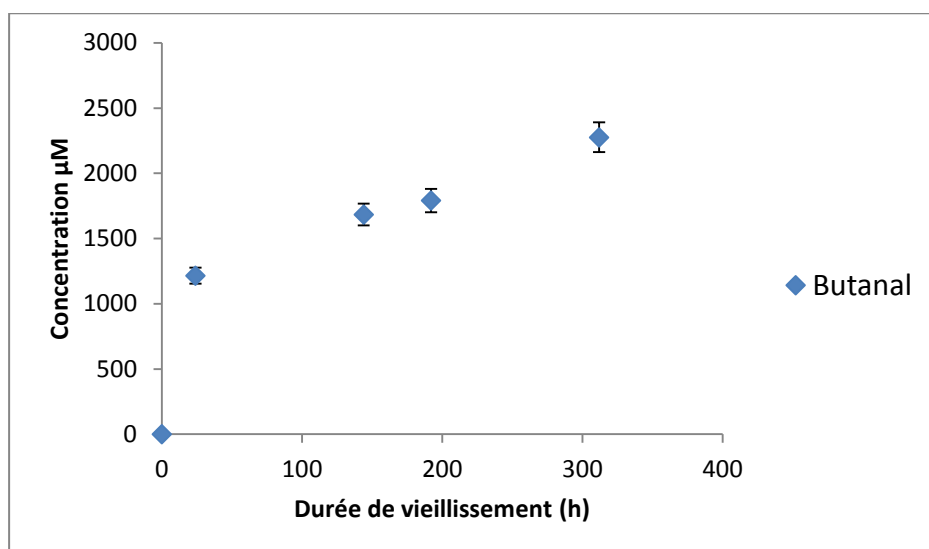


Figure 117 : quantification du butanal dans l'eau par HPLC. 90 : 10 % V/V mélange acétonitrile / eau. 190 nm. Poudre de PP totalement exempte d'additif mis sous irradiation UV en SEPAP dans l'eau

D'après la figure 117, la quantité de butanal relarguée dans l'eau croît progressivement avec le temps d'exposition aux UV dans l'eau douce.

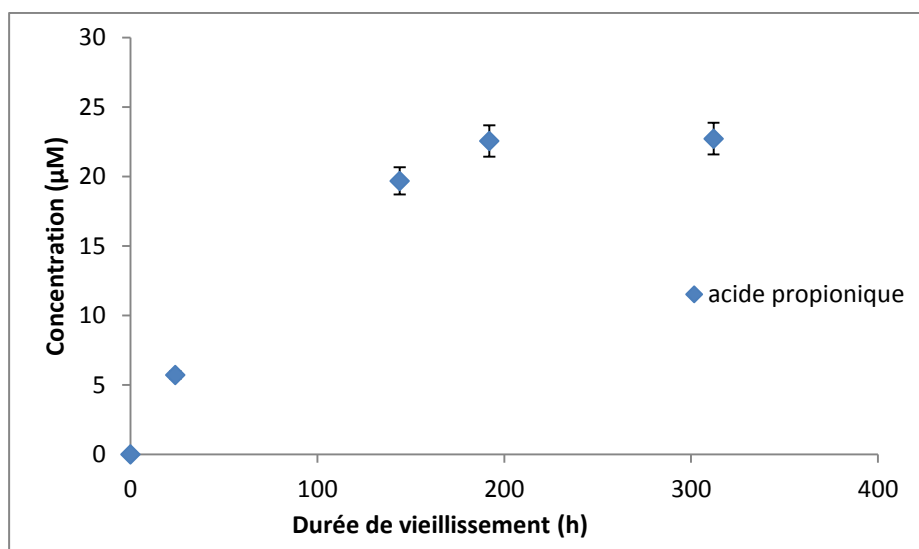


Figure 118 : quantification de l'acide propionique dans l'eau par HPLC. 90 : 10 % V/V mélange acétonitrile / eau. 190 nm.

L'acide propionique est également relargué dans l'eau.

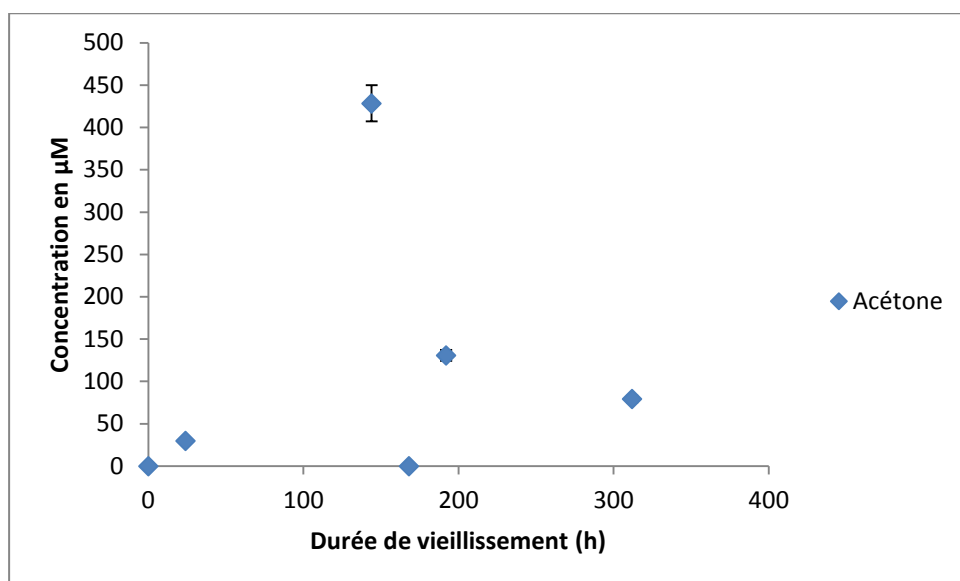


Figure 119 : quantification de l'acétone dans l'eau par HPLC. 90 : 10 % V/V mélange acétonitrile / eau. 190 nm.

De même, une formation en acétone est observée dans l'eau. Aucun produit d'oxydation n'a été révélé à l'obscurité.

Annexe III

Annexe III

Les figures 120 et 121 résultent des chromatogrammes d'identification des acides lactique et glycolique.

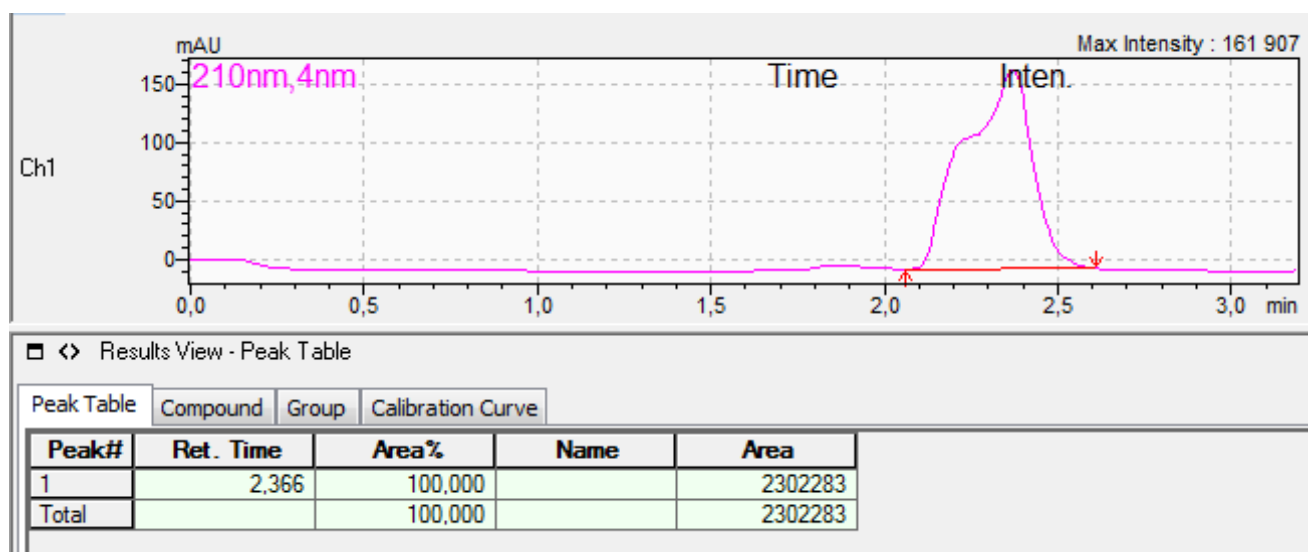


Figure 120 : Chromatogramme d'identification de l'acide lactique

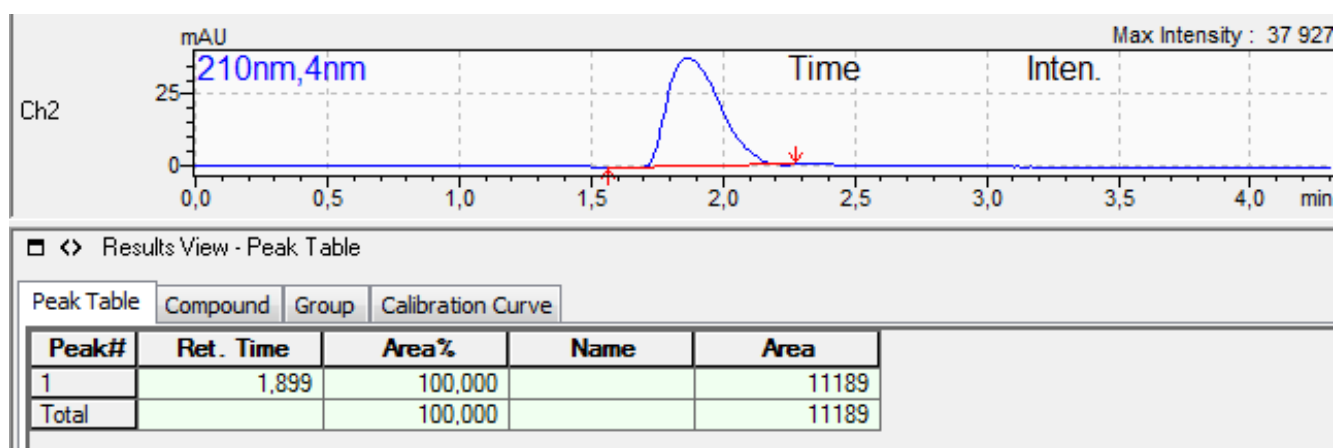


Figure 121 : Chromatogramme d'identification de l'acide glycolique

RESUME : La question des débris marins de plastique et de leur impact sur l'environnement prend de l'ampleur. Il a été démontré que 80% des plastiques sont issus de sources terrestres, tandis que 20% viennent des côtes et mers. De nombreux auteurs soulignent un problème environnemental sérieux lié à l'absorption de POP (Polluants Organiques Persistants) par les débris plastiques, initiant ainsi une source potentielle de contamination de la chaîne alimentaire. Tous les auteurs attribuent la fragmentation en « microplastiques » (taille < 5mm) à des phénomènes liés à la dégradation, en particulier sous UV sans l'avoir jamais réellement ni démontré ni analysé. Les rivières constituant alors un vecteur privilégié de transport des déchets terrestres vers les mers et océans, nous avons décidé de mettre en évidence (et de quantifier) la présence de microplastiques dans une rivière réputée « sauvage » comme l'Allier. Au laboratoire, nous mettons au point des protocoles de simulation de la fragmentation des plastiques sous irradiations UV de différentes matières plastiques dans l'eau (douce). Nous analysons aussi bien les molécules chimiques issues de la dégradation des plastiques et transférées dans le milieu aqueux que les modifications moléculaires que peut subir le matériau.

Mots clés : photodégradation, polymères, microplastiques, Polluants Organiques Persistants, chromatographie liquide, chromatographie ionique, rhéologie

ABSTRACT: The question of marine litter and their environmental impact gains importance. It was shown that 80% of plastics results from terrestrial sources, while 20% come from coastlines and seas. Many authors point to a serious environmental problem involved to the absorption of POPs (persistent organic pollutants) by plastic detritus, thus initiating a potential source of contamination of the food chain. All authors attribute the fragmentation to "microplastic" (size < 5mm) to phenomena related to degradation, under UV without ever having demonstrated or analysed it. The rivers constituting then a privileged vector of transport of the terrestrial waste towards the seas and oceans, we decided to highlight (and quantify) the presence of microplastics in a river known as "wild" as the Allier. At the laboratory, we develop simulation protocols for the fragmentation of plastics under UV irradiation of various plastic materials in fresh water. We analyse both the chemical molecules resulting from the degradation of plastics and transferred to the aqueous medium as well as the molecular changes that can undergo the material.

Keywords: photodegradation, polymers, microplastics, Persistent Organic Pollutants, liquid chromatography, ionic chromatography, rheology