

## Mémoire

**Auteur** : Kroeker, Youri

**Promoteur(s)** : 24617; Delille, Bruno

**Faculté** : Faculté des Sciences

**Diplôme** : Master en océanographie, à finalité approfondie

**Année académique** : 2023-2024

**URI/URL** : <http://hdl.handle.net/2268.2/21006>

---

### *Avertissement à l'attention des usagers :*

*Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.*

*Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.*

---



Université du Québec à Rimouski  
Institut des sciences de la mer de Rimouski



Erasmus+

Faculté des Sciences

# ÉTUDE COMPARATIVE DES TRANSFORMATIONS PHOTOCIMIQUES DES MICROPLASTIQUES DE POLYSTYRÈNE EN MILIEU MARIN ET DANS L'AIR

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de  
Master en Océanographie, à finalité approfondie

**Youri Kroeker**

Promoteur : Huixiang Xie  
Co-promoteur : Bruno Delille

Année académique : 2023-2024



## Remerciements

Je tiens à remercier mon promoteur Huixiang Xie pour la proposition de ce sujet de mémoire et pour son encadrement durant cette année. Je tiens à le remercier pour toute son aide avisée sur le sujet, pour ses conseils, pour sa patience et ses encouragements durant ce projet.

Je tiens également à remercier mon co-promoteur Bruno Delille pour m'avoir suivi tout au long de ce mémoire. Je tiens à le remercier pour son aide, pour ses relectures et pour ses commentaires constructifs pour l'écriture de ce mémoire.

Je tiens à remercier les doctorant(e)s Axelle Brusselman, Mengyue Wu et Zhaozhao Li pour leur aide, pour m'avoir expliquer le fonctionnement des machines et des appareils et pour leurs conseils. Je remercie aussi toutes les personnes au sein des laboratoires de l'Institut des Sciences de la Mer à Rimouski pour leur accueil et leur aide au laboratoire. Je remercie également Claude Belzile pour son aide pour les analyses sur le DOC.

J'ai été soutenu par la bourse Erasmus+.

## Résumé

Le plastique est un matériau utile dans de nombreux domaines, mais les déchets plastiques se retrouvent dans les océans en quantités nuisibles pour la faune marine. Les particules de plastique d'une taille située entre 1  $\mu\text{m}$  et 5 mm de diamètre sont désignées sous le terme de microplastiques (MPs). En raison de leur taille réduite et de leur grande abondance, ces MPs présentent un risque significatif pour les organismes marins par ingestion.

Cette étude a pour objectif de comparer les effets de la dégradation photochimique des MPs de polystyrène (PS) dans l'eau de mer et dans l'air. À cette fin, des MPs de PS ont été intégrés dans des cellules en quartz contenant de l'eau de mer artificielle et de l'air. Ces cellules ont été soumises à une irradiation solaire simulée avec deux lampes UVA-340+. Les effets de la photo-dégradation des MPs ont été évalués en termes de perte de masse, de perte de masse molaire, de production de carbone organique dissous (DOC), de production de matière organique dissoute chromophorique (CDOM), de production de méthane ( $\text{CH}_4$ ), ainsi que des changements de la morphologie du plastique et des groupes fonctionnels chimiques, analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par microscopie électronique à balayage.

Les analyses effectuées démontrent une photo-dégradation significative des MPs de PS après onze semaines d'irradiation. La production de  $\text{CH}_4$  était constante au cours du temps et était supérieure dans l'eau de mer par rapport à l'air. La production du DOC et de CDOM dans l'eau de mer s'accélère progressivement. La photo-dégradation a provoqué une diminution de la masse molaire moyenne des MPs, la formation de fissures et l'apparition de fonctions oxygénées en surface.

Ces résultats indiquent que la photo-dégradation des MPs de PS est plus prononcée en présence d'eau de mer que dans l'air uniquement. Ce processus de dégradation photochimique constitue donc un facteur potentiellement important à considérer dans l'évaluation de la persistance des MPs de PS dans l'environnement marin.

## Summary

Plastic is a useful material in many fields, but plastic waste ends up in the oceans in quantities that are harmful to marine fauna. Plastic particles with sizes of 1 $\mu$ m to 5 mm in diameter are known as microplastics (MPs). Due to their small size and high abundance, these MPs present a significant risk to marine organisms through ingestion.

The aim of this study was to compare the effects of photochemical degradation of polystyrene (PS) MPs in a seawater and in air. To achieve this, PS MPs were placed into quartz cells filled with artificial seawater and air, respectively. These cells were then subjected to simulated solar irradiation under two UVA-340+ lamps. The effects of photodegradation on the MPs were evaluated in terms of plastic mass loss, molecular mass loss, dissolved organic carbon (DOC) production, chromophoric dissolved organic matter (CDOM) production, methane (CH<sub>4</sub>) production, as well as changes in the plastic morphology and chemical functional groups, analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy.

Analyses indicate significant photodegradation of PS MPs after eleven weeks of irradiation. The CH<sub>4</sub> production remained roughly constant over time and was higher in seawater compared to in air. The production rates of DOC and CDOM in seawater progressively accelerated. Photodegradation led to a decrease of the average molecular weight of the MPs, the formation of cracks, and the appearance of oxygenated functional groups on their surface.

These results suggest that the photodegradation of PS MPs is more pronounced in the presence of seawater than in air only. Consequently, this photochemical degradation process is a potentially important factor to consider when assessing the persistence of PS MPs in marine ecosystems.

## Table des matières

Table des abréviations.....	6
Table des symboles .....	7
1. Introduction .....	8
1.1. Les déchets plastiques dans le milieu marin.....	8
1.1.1. Problématique du plastique .....	8
1.1.2. Les microplastiques .....	9
1.2. Les déchets plastiques dans l'atmosphère.....	11
1.3. Le polystyrène.....	12
1.3.1. Caractéristiques du polystyrène.....	12
1.3.2. Produits de la dégradation du polystyrène .....	14
1.4. Photo-dégradation.....	15
1.4.1. Transformations photochimiques du microplastique.....	15
1.4.2. Transformations photochimiques des microplastiques de polystyrène .....	17
1.5. Objectifs de l'étude .....	22
2. Matériel et méthodes .....	23
2.1. Dispositif expérimental .....	23
2.2. Analyses .....	26
2.2.1. Paramètres physico-chimiques.....	26
2.2.2. Analyse des gaz .....	27
2.2.3. Analyse du CDOM.....	28
2.2.4. Analyse du DOC.....	28
2.2.5. Microscopie électronique à balayage.....	29
2.2.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	29
2.2.7. Masse et masse molaire.....	29
3. Résultats.....	31
3.1. Paramètres physico-chimiques .....	31
3.2. Masse.....	31
3.3. Masse molaire .....	32
3.4. Production de DOC et de CDOM.....	34
3.5. Production de gaz .....	35
3.7. Microscopie électronique à balayage .....	37
3.8. Changement de coloration .....	39
4. Discussion .....	40
4.1. Masse molaire .....	40
4.2. Production de DOC et de CDOM.....	41
4.3. Production de gaz .....	42
4.4. Analyses de la surface.....	44
4.5. Évaluation de la dégradation photochimique et implications environnementales.....	45
5. Conclusion.....	47
6. Bibliographie .....	48
Annexes.....	55

## Table des abréviations

<b>Abréviation</b>	<b>Signification</b>
aPS	Polystyrène atactique
CD	Disque Compact
CDOM	Matière Organique Dissoute Chromophorique
CH <sub>4</sub>	Méthane
CO <sub>2</sub>	Dioxyde d'oxygène
DIC	Carbone Inorganique Dissous
DOC	Carbone Organique Dissous
DVD	Disque Vidéo Digital
ECD	Détecteur à capture d'électrons
Éq.	Équation
FID	Détecteur à ionisation de flamme
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
GC	Chromatographie en phase gazeuse
HCl	Acide chlorhydrique
H <sub>2</sub> O	Eau
LDPE	Polyéthylène basse densité
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
Mn	Masse molaire moyenne en nombre
MPs	Microplastiques
O <sub>3</sub>	Ozone
-OH	Groupement alcool
•OOH	Radical hydroxyle
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PLA	Acide polylactique
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PSE	Polystyrène expansé
RO•	Radical alcoxyle
ROO•	Radical peroxy
ROS	Espèces Réactives d'Oxygène
SI	Indice de scission
sPS	Polystyrène syndiotactique
SW	Eau de mer
UV	Ultraviolet (280-400 nm)
UVA	Ultraviolet-A (320-400 nm)



## Table des symboles

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>
$a_{CDOM}$	Coefficient d'absorption du CDOM ( $m^{-1}$ )
$^{\circ}C$	Degré Celsius
$\emptyset$	Diamètre
$kJ$	Kilojoule
$kPa$	Kilopascal
$L$	Longueur
$M$	Mole par litre
$m$	Mètre
$m_f$	Masse finale
$m_i$	Masse initiale
$mg$	Milligramme
$\mu g$	Microgramme
$mg.C.L^{-1}$	Milligramme de carbone par litre
$ml$	Millilitre
$\mu l$	Microlitre
$\mu m$	Micromètre
$mm$	Millimètre
$mmol.L^{-1}$	Millimole par litre
$mol$	Mole
$M_{(n,0)}$	Masse molaire moyenne en nombre initiale
$M_{(n,t)}$	Masse molaire moyenne en nombre finale
$nm$	Nanomètre
$ppb$	Partie par milliard ( $10^{-9}$ )
$ppm$	Partie par million ( $10^{-6}$ )
$ppt$	Partie par trillion ( $10^{-12}$ )

# 1. Introduction

## 1.1. Les déchets plastiques dans le milieu marin

### 1.1.1. Problématique du plastique

Le plastique est un matériel peu coûteux et est produit en masse pour la fabrication d'objets utilisés partout dans le monde. Les plastiques se retrouvent en contrepartie sur des îles isolées d'Antarctique jusqu'aux fonds marins tropicaux et s'accumulent ainsi dans les environnements terrestres, marins et côtiers (Barnes *et al.*, 2009). Les quantités de plastiques dans les océans dépassent 5 000 milliards de particules pour une masse atteignant plus de 260 000 tonnes selon les estimations d'Eriksen *et al.* (2014). Le microplastique constitue 92,4% du nombre de particules et le polystyrène expansé est le macro-plastique le plus fréquemment observé par cette équipe. Par convergence à grande échelle des courants de surface prévue par les dynamiques d'Ekman, les plastiques s'accumulent dans les latitudes subtropicales au centre des bassins océaniques (Law *et al.*, 2010). Les plastiques ne se retrouvent pas uniquement à la surface, mais ils sont distribués verticalement dans la colonne d'eau dû à l'action de mélange par les vents (Kukulka *et al.*, 2012).

Les déchets plastiques représentent une menace significative pour la faune marine, notamment les mammifères marins, les oiseaux et les tortues, en raison du risque d'ingestion pouvant entraîner leur mortalité. Lors d'une précédente mission de terrain menée en Grèce avec l'organisation Archipelagos en août 2023, une tortue marine (*Chelonia mydas*) décédée a été découverte échouée sur une plage. L'examen du contenu de son tractus digestif a permis d'identifier la présence de 89 fragments de déchets plastiques, représentant une masse sèche cumulée de 7 grammes. Il convient également de souligner que les plastiques libèrent une large gamme de composés toxiques dont l'identification demeure incomplète à ce jour (Zimmermann *et al.*, 2021).

En terme de politique européenne, la Commission Européenne avait proposé en 2015 qu'au moins 55 % des emballages en plastique soient recyclés au sein de l'Union Européenne d'ici 2025. Et en 2018, la Commission avait fixé comme objectif de garantir que l'ensemble des emballages plastiques mis sur le marché européen à l'horizon 2030 soient réutilisables ou aisément recyclables (COM, 2018). La Commission Européenne affirme qu'à ce jour approximativement 50% des déchets plastiques collectés au sein de l'Union Européenne sont exportés vers des pays tiers, où leur traitement reste incertain (COM, 2018).

### 1.1.2. Les microplastiques

Les microplastiques (MPs) sont des fragments de plastiques d'une taille de 1 micromètre ( $\mu\text{m}$ ) à 5 millimètres (mm). Les MPs présentent un risque d'ingestion pour les organismes marins et les estimations selon Boucher et Billard (2020) indiquent qu'entre 75 000 et 300 000 tonnes de microplastiques sont relâchées dans l'environnement chaque année dans l'Union Européenne. Leur ingestion peut engendrer un danger physique pour l'animal en obstruant le système digestif ou les appendices alimentaires (Laist, 1997 ; Derraik, 2002). L'accumulation des MPs et des additifs présents dans le plastique par les organismes marins est un sujet préoccupant. En étudiant l'impact de l'ingestion de MPs par les souris en laboratoire, il est apparu que les MPs s'accumulent dans les intestins, dans les reins et dans le foie, en perturbant le métabolisme et en induisant un stress oxydatif (Deng *et al.*, 2017). De plus, des fragments de plastiques ont notamment été retrouvés dans le sang humain. Sur 22 patients, 17 présentaient une masse quantifiable de particules de plastiques d'une taille entre 500 et 700 nm (Leslie *et al.*, 2022).

Il y a deux types microplastiques selon leurs origines, les MPs primaires et les MPs secondaires (Alimi *et al.*, 2018). Les MPs primaires sont des plastiques fabriqués spécialement avec une taille comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 5 mm de diamètre. Ces microbilles de plastique trouvent principalement leur origine dans la composition de produits abrasifs tels que les brosses et les nettoyants corporels ou cosmétiques. Suite à leur utilisation, ces MPs primaires sont susceptibles d'être rejetées dans l'environnement. D'autres sources potentielles de contamination par les MPs primaires dans l'environnement incluent les abrasifs à usage industriel ainsi que les déversements accidentels de ces particules de plastiques. Ce type de

microplastique est constitué de polypropylène (PP), de polyéthylène (PE), de polystyrène (PS), de polyéthylène téréphtalate (PET) ou d'acide polylactique (PLA) (Rochman *et al.*, 2015).

Les microplastiques secondaires proviennent de la dégradation de fragments de plastiques de plus grandes tailles par l'effet de différents processus d'altération tels que l'abrasion mécanique, l'hydrolyse, la photo-dégradation et la biodégradation (Alimi *et al.*, 2018). À l'issue des différents processus de dégradation, les fragments plastiques dont la dimension est inférieure à 5 millimètres sont qualifiés de microplastiques secondaires.

L'incinération peut sembler être une solution pour détruire les déchets plastiques, mais ce n'est pas l'étape finale, car les cendres résiduelles sont une potentielle source de MPs relâchée dans l'environnement (Yang *et al.*, 2021). La majorité des MPs recueillis par l'équipe de Yang avait une taille entre 50  $\mu\text{m}$  et 1 mm et les types principaux étaient le polystyrène et le polypropylène. Le traitement des MPs dans les eaux usées et leur récupération est un processus compliqué du fait de leurs caractéristiques physiques et chimiques (Tofa *et al.*, 2019). Il y a peu de méthodes de traitement spécifique d'élimination des MPs dans les stations d'épuration modernes. Mais celles-ci sont cependant efficaces pour l'élimination des grandes particules de faible densité. Si, la concentration en MPs dans les eaux traitées de la plupart des stations d'épuration est inférieure à une particule par litre, le volume de rejet atteignant fréquemment 100 millions de litres par jour, la quantité de MPs sortant des stations d'épuration est malgré tout possiblement très élevée (Ou & Zeng, 2018).

Des recherches sur le recyclage chimique du plastique, comme les traitements électrocatalytiques, démontrent une réduction de la taille des MPs et une reconversion partielle en produit de valeur pouvant servir en tant que matière première ou de combustible (Miao *et al.*, 2020). Cependant, la mise en œuvre de cette technique requiert beaucoup d'énergie et/ou de solvant. Deux autres stratégies présentant un fort potentiel pour la décomposition des MPs sont la dégradation biologique et les procédés d'oxydation avancés. Cette dernière est très performante pour la dégradation de polluants organiques persistants dans l'eau, mais produit en contrepartie différentes espèces réactives d'oxygène (ROS), comme le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et le radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) (Liu *et al.*, 2020 ; Duan *et al.*, 2020 ; Du *et al.*, 2021).

## 1.2. Les déchets plastiques dans l'atmosphère

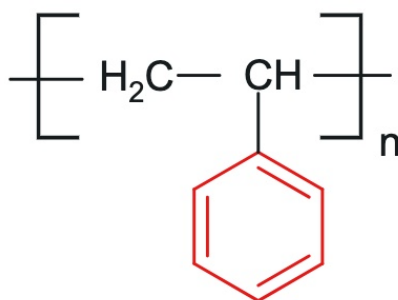
Les MPs sont présents dans l'atmosphère, atteignant même des zones éloignées et faiblement habitées par transport éolien comme les Pyrénées françaises (Allen *et al.*, 2019). Les principaux types de plastiques identifiés dans l'atmosphère sont le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) ainsi que le polyéthylène téréphtalate (PET) (Chen *et al.*, 2020). Concernant leur origine, ils proviennent en majeure partie de textiles synthétiques (Dris *et al.*, 2017). D'autres sources possibles de ces MPs dans l'air sont : la dégradation des plastiques, les décharges et les incinérateurs, les émissions industrielles, la remise en suspension de poussières, les particules émises par les pneus des véhicules automobiles et le transport éolien (Chen *et al.*, 2020). Les flux de MPs entre les écosystèmes terrestres, marins et aériens constituent ainsi un cycle dynamique des MPs dans l'environnement (Chen *et al.*, 2020). Certains facteurs affectent la concentration en MPs dans l'air et leur dépôt, comme la pluie, la vitesse et la direction du vent, l'activité anthropique, la densité démographique et le type d'environnement (Prata, 2018 ; Chen *et al.*, 2020).

Les MPs se retrouvent dans l'atmosphère de zones urbaines avec un flux entre 175 et 313 particules.m<sup>-2</sup>.jour<sup>-1</sup> en prenant en compte les plastiques fibreux pour la ville de Dongguan en Chine (Cai *et al.*, 2017). Les environnements intérieurs résidentiels et commerciaux, tels que les appartements et les bureaux, contiennent dans leur air ambiant et leur poussière un mélange de fibres synthétiques et naturelles. Il convient également de noter que la concentration en MPs fibreux est plus élevée dans les environnements intérieurs qu'extérieurs (Dris *et al.*, 2017). Certains de ces MPs fibreux représentent un risque d'inhalation et peuvent persister dans les voies respiratoires en causant des inflammations, s'ils n'ont pas été renvoyés par action mucociliaire (Gasperi *et al.*, 2018). Un élément supplémentaire à considérer pour les risques de santé est la présence d'additifs dans ces plastiques, pouvant mener à des problèmes de santé en étant cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (Gasperi *et al.*, 2018).

### 1.3. Le polystyrène

#### 1.3.1. Caractéristiques du polystyrène

Le polystyrène (PS), dont la structure moléculaire est illustré dans la Figure 1, a été découvert accidentellement en 1839 par le pharmacien allemand Edward Simon. Ce polymère organique est incolore et solide, permettant de fabriquer des objets avec des détails très fins par moulage (Wünsch, 2000). Le PS possède de nombreuses applications, notamment dans la fabrication d'emballages pour protéger des objets et dans la fabrication des boîtiers pour DVD et CD. Dans le secteur du bâtiment, grâce à ses propriétés d'isolant thermique, il permet d'isoler les murs et les toits sous forme de mousse. Il est également utilisé pour la fabrication d'électroménagers. Le PS est un composant commun dans l'industrie automobile pour la fabrication des parties de voitures et se retrouve par exemple dans les sièges pour enfants sous sa forme de mousse. Dans l'industrie agro-alimentaire, c'est un contenant utile pour la nourriture car il est inerte et imperméable (Arfin *et al.*, 2014).

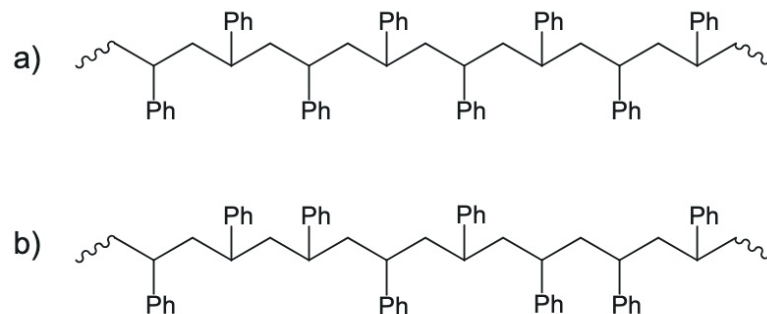


**Figure 1:** Structure du polystyrène

Le PS possède les caractéristiques suivantes : stabilité dimensionnelle même à des conditions de température variables, facilité de moulage par injection, résistance thermique et chimique, haut indice de réfraction permettant le rôle de substitut pour le verre et faible densité (Malanga *et al.*, 2010 ; Arfin *et al.*, 2014).

Le PS se décline sous diverses formes aux propriétés distinctes. La variété polystyrène cristal présente une aptitude élevée à la transformation. Le polystyrène choc, quant à lui, acquiert une certaine souplesse grâce à l'incorporation de caoutchouc ou d'agents plastifiants. Enfin, le polystyrène expansé (PSE), communément désigné sous les termes de frigolite ou mousse de polystyrène, résulte du mélange de polystyrène et de gaz.

Sous la forme moléculaire, le polystyrène peut se trouver sous 2 formes, syndiotactique (sPS) ou atactique (aPS). La forme syndiotactique correspond à un agencement régulier des monomères, une structure semi-cristalline et la forme atactique correspond à un agencement désordonné, une structure amorphe. Ceci est illustré par la Figure 2. La forme syndiotactique offre au plastique une résistance au choc, au solvant et à la chaleur supérieure que le plastique formé de chaînes atactiques (Malanga, 2000). Ces propriétés de la forme syndiotactique offrent au PS des applications plus spécifiques dans les secteurs de l'automobile, de la distribution d'eau, de l'électronique et des appareils électro-ménagers (Malanga *et al.*, 2010).



**Figure 2:** a) Structure du polystyrène syndiotactique et b) du polystyrène atactique. Ph : groupement phényle

En raison des multiples applications du PS, les MPs de PS présentent une large distribution environnementale et sont sujets à une dissémination étendue (Wu *et al.*, 2022b). Selon Wagner (2020), l'un des contributeurs majeurs est la vaisselle alimentaire en polystyrène expansé (PSE), avec une consommation qui ne cesse d'augmenter. L'utilisation de PSE comme vaisselle alimentaire représente un fardeau économique et social pour les efforts de gestion

des déchets solides des gouvernements locaux en raison de sa recyclabilité limitée et des coûts liés à la collecte des déchets sauvages. Des exemples de conséquences de ces déchets sauvages sont la réduction du tourisme et le blocage des avaloirs d'eaux pluviales. Selon les principes de la gestion durable des matériaux, la réutilisation, le recyclage et le compostage du PSE ne sont actuellement pas des options viables. Par conséquent, l'objectif politique prioritaire devrait viser la réduction de la consommation de vaisselle alimentaire composée de PSE (Wagner, 2020). Les principaux instruments réglementaires permettant cette diminution de l'utilisation de PSE sont les approches prescriptives, les approches incitatives, ainsi que les programmes volontaires et les campagnes de sensibilisation du public. Les approches prescriptives se traduisent par des interdictions et des spécifications de conception obligatoires. Et les approches incitatives correspondent à une responsabilité élargie des producteurs et à la mise en place de consignes, de taxes/redevances et de subventions/crédits. Le but étant de passer *in fine* à des substituts préférables d'un point de vue environnemental en étant recyclables localement ou compostables (Wagner, 2020).

### 1.3.2. Produits de la dégradation du polystyrène

La dégradation des MPs de PS se traduit par une réduction de la taille des particules par la formation de cassures et d'écailles (Cai *et al.*, 2018), par une scission de chaîne (Shi *et al.*, 2021), par une abstraction d'hydrogène (Shi *et al.*, 2022), par une augmentation de la rugosité de la surface (Cai *et al.*, 2018), par une formation de ROS (Shi *et al.*, 2022), par une émission de composés organiques volatiles toxiques (Wu *et al.*, 2022b) et par une émission d'additifs (Suhrhoff & Scholz-Böttcher, 2016 ; Rani *et al.*, 2017). Cette réduction de la taille des particules augmente les risques d'accumulation de MPs dans le système digestif, dans le foie et dans les reins des organismes ayant ingérés ces MPs. En effet, l'accumulation des MPs dans les tissus dépend fortement de leur taille (Deng *et al.*, 2017).

Lors de la dégradation des MPs de PS par des processus biotiques et abiotiques, l'augmentation du degré de fonctions oxygénées et la réduction de l'hydrophobicité de la surface provoquent une augmentation de la toxicité du PS. L'altération des propriétés de la surface influence l'interaction avec les autres molécules en solution et en particulier les polluants hydrophiles qui vont s'adsorber sur les surfaces oxydées. Les MPs jouent alors le rôle de vecteurs de polluants (Ho *et al.*, 2020).



## 1.4. Photo-dégradation

### 1.4.1. Transformations photochimiques du microplastique

La photo-dégradation des microplastiques est dépendante de l'irradiation UV et de la quantité d'oxygène disponible (Cai *et al.*, 2018). Les microplastiques sont sensibles à l'exposition aux UV, par endommagement de leur surface. Lors de l'exposition aux UV, l'énergie lumineuse est capable de briser les liens C-C (Wu *et al.*, 2022b). La lumière UVA, dans la région des longueurs d'onde entre 320 et 400 nm, possède une énergie adéquate (299-412 kJ.mol<sup>-1</sup>) pour casser les liens C-H (380-410 kJ.mol<sup>-1</sup>) et les liens C-C (284-368 kJ.mol<sup>-1</sup>) des polymères de plastique (Andrady *et al.*, 1998 ; Wu *et al.*, 2022b). La présence de chromophores insaturés absorbant l'énergie lumineuse est nécessaire pour le déroulement de la photo-initiation (Gewert *et al.*, 2015). Les composés aromatiques et autres chromophores dans les polymères sont les initiateurs lors de l'exposition aux radiations UV (Wu *et al.*, 2022b).

Concernant le mécanisme de photo-dégradation des plastiques, deux processus sont majoritaires pour la réaction photochimique des polymères. Le premier est la réaction directe de l'oxygène singulet à l'état fondamental avec le substrat, initié par les rayons UV. Le second est la réaction impliquant les radicaux libres et la réaction ultérieure avec l'oxygène (Wu *et al.*, 2022b). La formation des groupements -OH et d'autres composés oxygénés provient de la réaction entre l'oxygène et le polymère lors de l'irradiation aux UV (Yousif & Haddad, 2013). Le mécanisme d'auto-oxydation des polymères proposé par Shi *et al.* (2022) est illustré par la Figure 3 et démontre les différentes étapes de ce processus auto-entretenu s'accéléralant dans le temps :

- 1) La partie propagation de la Figure 3 illustre que l'oxygène est un élément crucial pour conduire la réaction radicalaire en chaîne. En présence d'oxygène, les radicaux propagateurs centrés sur le carbone sont convertis en radicaux peroxydes (ROO•) moins réactifs (Smith *et al.*, 2018), comme le montre le point a de la partie propagation ;
- 2) Les radicaux peroxydes (ROO•) attaquent les groupes insaturés (liaisons C = C dans la molécule) pour retirer l'hydrogène et les radicaux allyliques produits sont stabilisés par délocalisation du système conjugué (Gryn'ova *et al.*, 2011). Ceci est illustré au point b de la partie propagation (de la Figure 3) ;

3) Lorsque des carbones tertiaires ou quaternaires sont présent dans la structure des polymères, les espèces alcoyles réactives (RO•) sont formés par réaction de terminaison peroxydes. Ces radicaux propagent les dégâts par réaction d'abstraction d'hydrogène ultérieure (en retirant l'hydrogène du polymère), ce qui est illustré au point c de la partie propagation (Shi *et al.*, 2022) ;

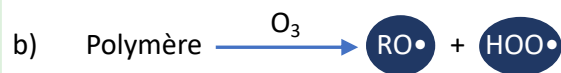
4) Pour les alcènes, la réaction majoritaire implique l'addition de radicaux au système  $\pi$  (D. Gervasoni *et al.*, 2015) et la formation ultérieure de radicaux alcoyles ;

5) D'autres oxydants tels que les radicaux hydroxyles (Zhu *et al.*, 2020a), l'ozone (O<sub>3</sub>) (Lee & L. Coote, 2016) et les radicaux •OOH (Chen *et al.*, 2016) sont également responsables de l'oxydation des polymères. Le point b de la partie initiation (de la Figure 3) montre la réaction du polymère avec l'ozone, alors que la partie ramification de chaîne illustre l'oxydation par différents radicaux.

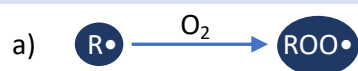
#### Initiation



#### Initiation par l'ozone



#### Propagation



#### Abstraction de l'hydrogène des groupes fonctionnels insaturés



#### Abstraction de l'hydrogène par des radicaux alcoyles



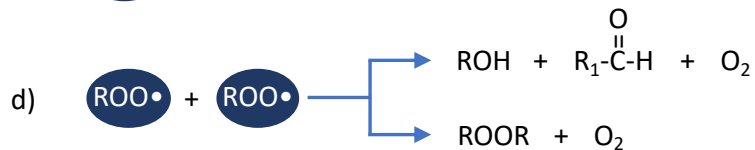
#### Abstraction de l'hydrogène par des radicaux allyliques



### Ramification de chaîne



### Terminaison



### Peroxydes quenchés par des radicaux hydroperoxydes

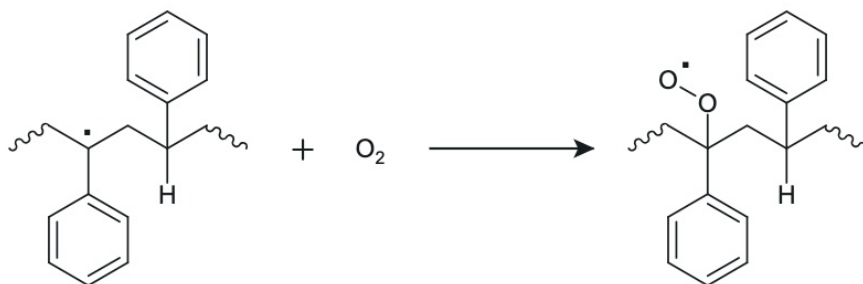


**Figure 3:** Schéma d'auto-oxydation des polymères, d'après Shi et al. (2022)

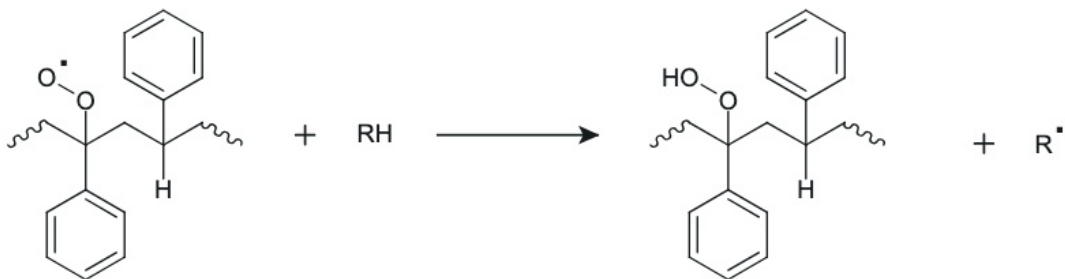
#### 1.4.2. Transformations photochimiques des microplastiques de polystyrène

L'initiation de la photo-dégradation du polystyrène est amorcée par l'excitation des groupements phényles (partie en rouge de la Figure 1) induite par absorption du rayonnement lumineux (Yousif & Haddad, 2013). La photo-dégradation consiste en deux processus, la photolyse et la photo-oxydation. Lors de la photolyse, les seuls produits volatiles obtenus sont l'hydrogène et le benzène. Alors que la photo-oxydation se traduit par la formation d'eau et de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) (Wypych, 2020).

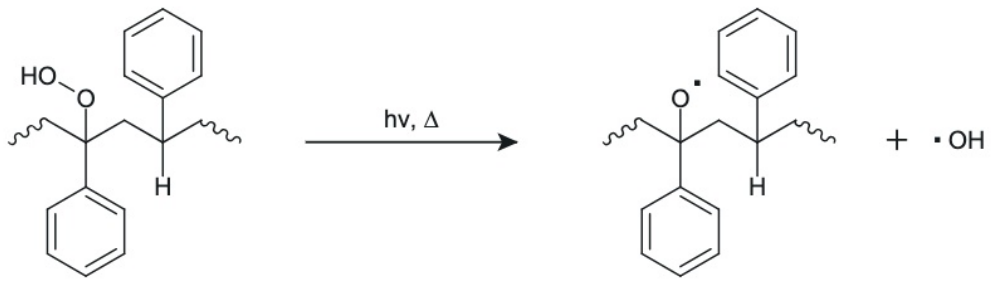
En se focalisant uniquement sur les transformations photochimiques du PS, nous pouvons regarder en profondeur le mécanisme se déroulant sous irradiation aux UV. D'après Wypych (2020), le point de départ de la photo-oxydation du PS est le radical polystyryle, illustré dans l'Éq. 1. Celui-ci va réagir avec l'oxygène pour donner une nouvelle espèce radicalaire, en effet l'oxygène est un facteur important pour l'initiation de la photo-dégradation (Cai *et al.*, 2018). Ensuite, par abstraction de l'hydrogène par une chaîne voisine ou par un additif présent dans le plastique, une nouvelle espèce radicalaire est obtenue et celle-ci est illustré dans l'Éq. 2. La prochaine étape, représentée dans l'Éq. 3, est cruciale par le fait que le radical alcoyle obtenu est le point de départ pour la formation des produits finaux. Ceux-ci sont observés dans divers études sur la dégradation du polystyrène. Trois voies sont possibles pour la réaction du radical hydroxyle, démontrées par (Gardette *et al.*, 1995). Ces trois voies sont illustrées dans l'Éq. 4. Les radicaux polystyryles peuvent également réagir entre eux par réticulation comme l'Éq. 5 le démontre. D'autres macroradicaux peuvent se recombiner par liaison peroxyde (Éq. 6) ou former l'anhydride benzoïque (Éq. 7).



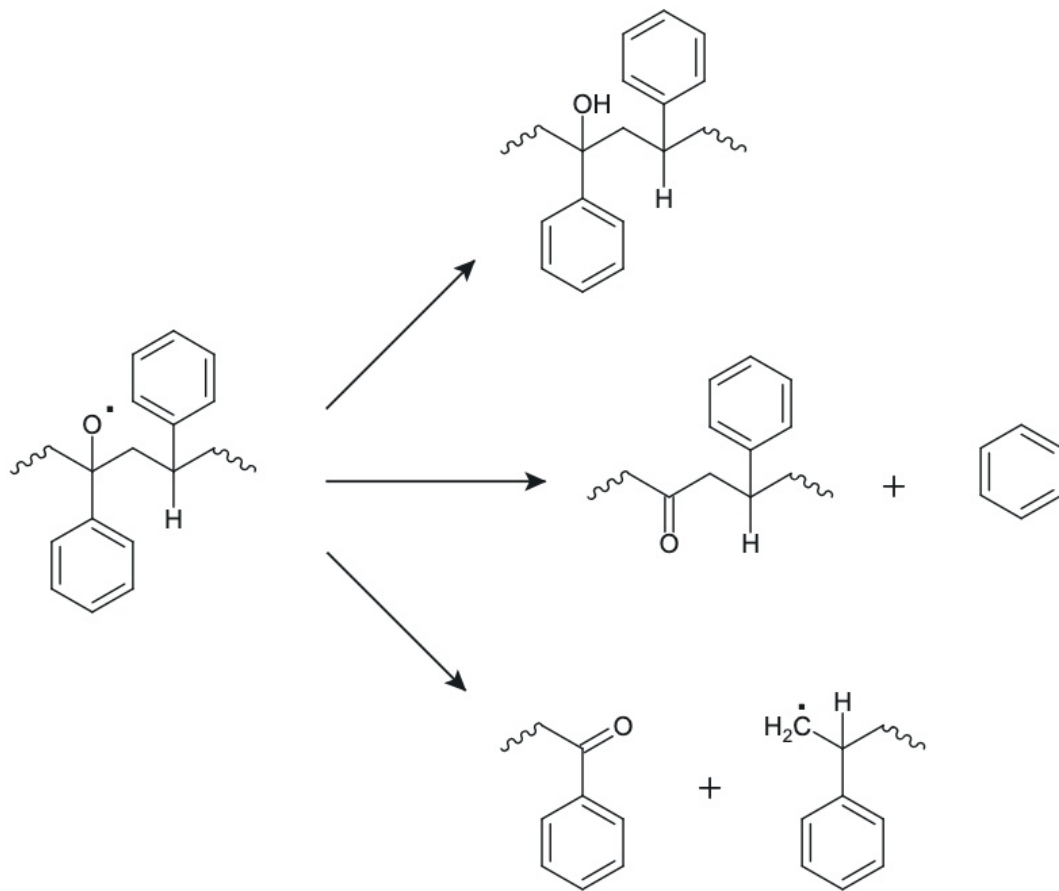
Éq. 1 : Réaction de l'oxygène avec les radicaux de PS, d'après Wypych (2020)



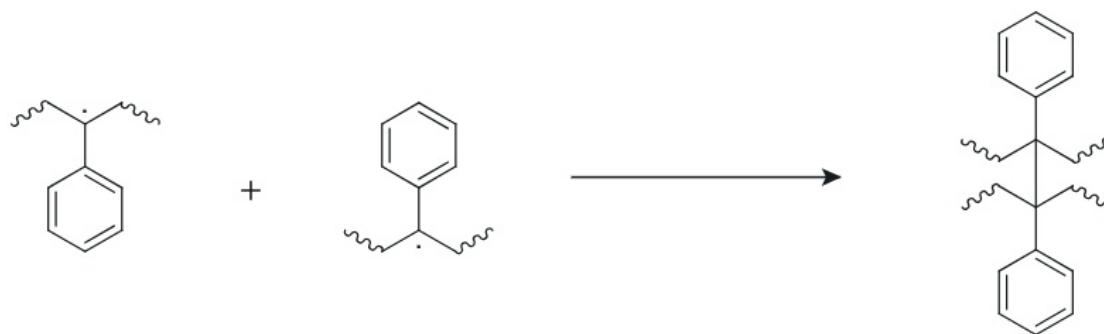
Éq. 2: Abstraction d'hydrogène par une autre chaîne ou un additif, d'après Wypych (2020)



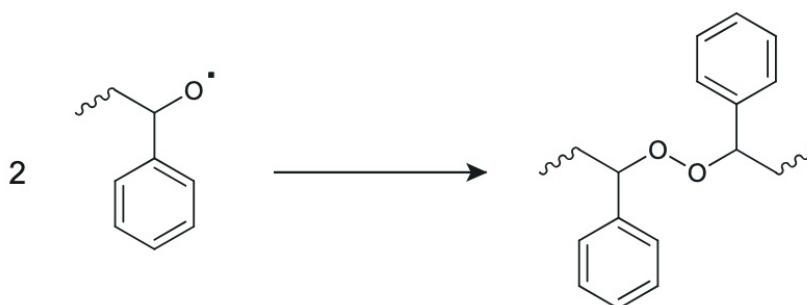
Éq. 3: Formation du radical alcoyle, d'après Wypych (2020)



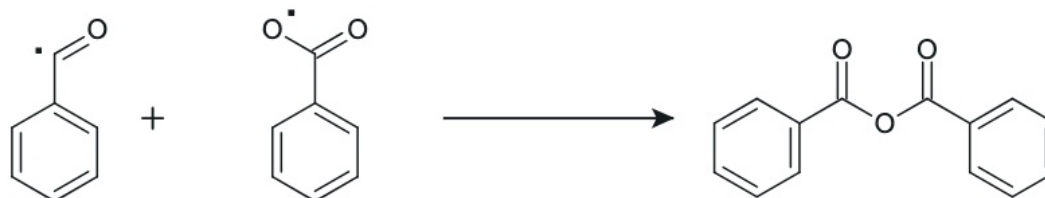
Éq. 4: Trois voies de réaction possibles pour les radicaux alcoyles, d'après Wypych (2020)



Éq. 5: Croisement de chaînes de radicaux alkyles dans les microplastiques de PS, d'après Shi *et al.* (2022)



Éq. 6: Recombinaison de macroradicaux, d'après Wypych (2020)

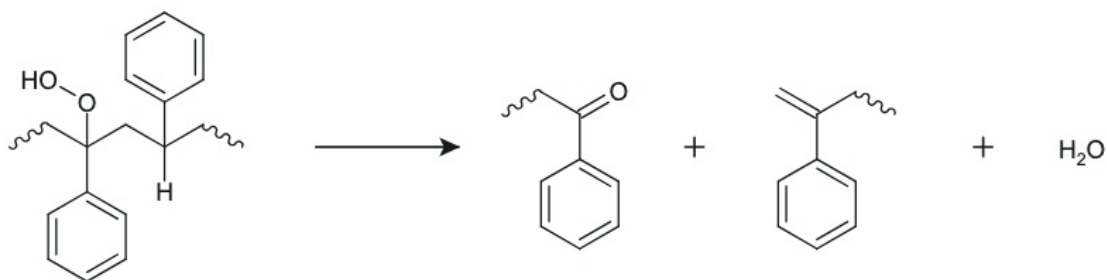


Éq. 7: Formation d'anhydride benzoïque, d'après Wypych (2020)

Lors de la photo-oxydation, le radical de polystyrène est obtenu par abstraction d'hydrogène par le radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ) et de l'eau est également produite. Cette étape est illustrée dans l'Éq. 8. La décomposition de l'hydroperoxyde est illustré dans l'Éq. 9 (Wypych, 2020).

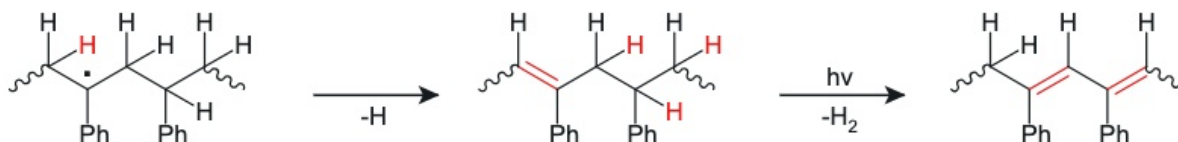


**Éq. 8:** Abstraction d'hydrogène par le radical hydroxyle et formation d'eau par photo-oxydation, d'après Wypych (2020)

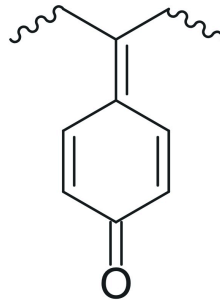


**Éq. 9:** Décomposition de l'hydroperoxyde par photo-oxydation, d'après Wypych (2020)

Lors de la photolyse, le jaunissement du plastique en polystyrène est expliqué par la formation de liaisons doubles conjuguées par la réaction illustrée dans l'Éq. 10. En présence d'oxygène, la décoloration du polystyrène dépend de multiples réactions successives, se finissant par la formation de structures de quinométhane, obtenues par oxydation du groupement phényle et par décomposition de l'hydroperoxyde. Cette structure est illustrée dans la Figure 4 (Wypych, 2020).



**Éq. 10:** Formation de liaisons doubles conjuguées dans la chaîne de PS, d'après Wypych (2020)



**Figure 4:** Quinométhane obtenu par oxydation du groupement phényle et par décomposition par l'hydroperoxyde, d'après Wypych (2020)

### 1.5. Objectifs de l'étude

La présente étude vise à comparer les transformations photochimiques subies par le polystyrène lorsqu'il est exposé, lors d'une période de 11 semaines, au rayonnement solaire simulé dans un milieu marin et dans l'air ambiant. L'irradiation est réalisée au moyen de lampes UVA-340+ de Q Lab Corporation, reproduisant fidèlement le spectre solaire incident à la surface terrestre, avec une émission maximale à 340 nanomètres et couvrant la gamme des ultraviolets à partir de 295 nanomètres, conformément aux spécifications de Brennan (1987).

Afin de caractériser ces transformations, plusieurs techniques analytiques ont été mise en œuvre :

- Suivi de la perte de masse et de la diminution de la longueur des chaînes polymériques des microplastiques de polystyrène.
- Quantification du carbone organique dissous, de la matière organique dissoute chromophorique, ainsi que des émissions de CH<sub>4</sub>.
- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour l'identification des groupes fonctionnels formés, avant et après irradiation.
- Observation par microscopie électronique à balayage des changements morphologiques avant/après irradiation.

Cette approche multi-technique nous permet d'évaluer et de comparer les processus de dégradation photochimique des microplastiques de polystyrène dans des conditions représentatives des environnements aquatiques marins et dans l'air.

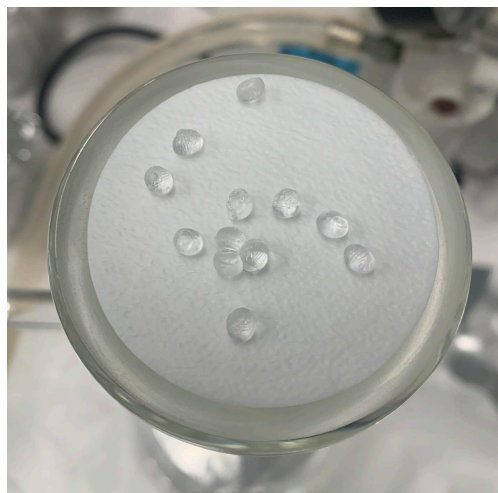


## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Dispositif expérimental

Le polystyrène (PS) testé se présentait sous la forme de billes de masses d'environ 25 mg (illustré à la Figure 5), fourni par la société Sigma-Aldrich (USA) (numéro du produit : 430102 et illustré dans l'annexe par la Figure 15). Les billes de PS étaient préalablement lavées avant leur utilisation avec de l'eau Nanopure, placées dans un bain à ultrasons et rincées à l'eau Nanopure. L'étude de la photo-dégradation des MPs de PS s'était effectuée dans des cellules cylindriques en quartz de 105 ml placées sous des lampes UVA-340+ de 40 Watt de la société Q-Lab Corporation, choisies pour leur capacité à reproduire fidèlement le spectre d'émission de la lumière solaire incidente sur la surface terrestre (Brennan, 1987). Toute la verrerie utilisée était nettoyée à l'eau Nanopure, séchée à 70°C et placée dans un four à combustion à 450°C pendant 4-5h avec les ouvertures recouvertes de feuille d'aluminium.

L'eau de mer artificielle était préparée en dissolvant le sel marin synthétique Instant Ocean® dans de l'eau Nanopure et possédait un pH de 8,2 et une salinité de 35,2. L'eau de mer artificielle ainsi obtenue était ensuite soumise à une irradiation prolongée pendant une période de deux mois sous des lampes UVA-340+. Après chaque échantillonnage, l'eau de mer, l'air dans les cellules, ainsi que les septums étaient renouvelés.



**Figure 5:** 12 billes de microplastiques de polystyrène de la compagnie Sigma-Aldrich sur filtre GF/75 d'une porosité de 0,3  $\mu\text{m}$  et de 47 mm de diamètre de la société ADVANTEC

Dans chaque cellule cylindrique en quartz, illustrée à la Figure 6, le nombre de billes de PS était de 12 pour une masse totale de 300 mg pesés à la microbalance. Les cellules cylindriques en quartz étaient fermées avec un capuchon muni d'un septum et recouvert de feuille d'aluminium. Un total de 12 cellules cylindriques en quartz étaient divisées selon l'arrangement suivant : 6 cellules avec 50 ml d'eau de mer (SW) et 6 cellules avec uniquement de l'air (AIR) comme milieu. Ces 12 cellules ont été divisées selon les groupes représentés dans le Tableau 1:

**Tableau 1:** Description du dispositif expérimental avec 12 cellules cylindriques en quartz en duplicatas avec les blancs, les contrôles et la simulation des MPs de PS sous exposition aux lampes UVA-340+.

	<b>Air</b>	<b>Eau de mer</b>
Blancs sans MPs	B AIR 1	B SW 1
	B AIR 2	B SW 2
Contrôles avec MPs et sans lumière	DC AIR 1	DC SW 1
	DC AIR 2	DC SW 2
Simulation des MPs de PS sous la lumière	S AIR 1	S SW 1
	S AIR 2	S SW 2

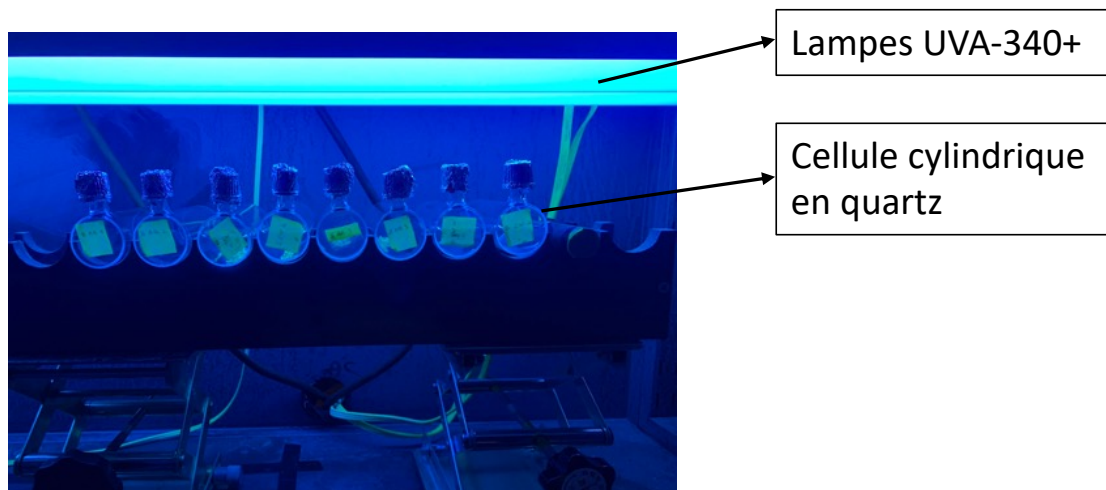


**Figure 6:** Cellule cylindrique en quartz contenant 50 ml d'eau de mer et 12 billes de microplastiques de polystyrène.

Le Tableau 2 reprend les masses des billes de PS ainsi que les volumes d'eau de mer contenus dans chaque cellule cylindrique en quartz. Les cellules étaient placées sous deux lampes UVA-340+ pour les blancs sans MPs et les échantillons tests avec MPs (Figure 7). Les contrôles dans le noir étaient placés à l'abri des lampes et recouverts de feuille d'aluminium.

**Tableau 2:** Masses des microplastiques de PS et volume d'eau de mer artificielle dans les cellules de quartz utilisées. B : blank (blanc sous-UV, pas de PS), DC : dark control (contrôle PS sans UV), S : sample (avec PS sous-UV), SW : seawater (dans l'eau de mer artificielle), AIR : avec uniquement de l'air comme milieu.

Cellule	Masse des MPs de PS (mg)	Volume d'eau de mer (ml)
B SW 1	/	50
B SW 2	/	50
B AIR 1	/	/
B AIR 2	/	/
DC SW 1	298,760	50
DC SW 2	298,639	50
DC AIR 1	300,005	/
DC AIR 2	300,440	/
S SW 1	298,190	50
S SW 2	298,660	50
S AIR 1	299,901	/
S AIR 2	298,249	/



**Figure 7:** Dispositif expérimental avec de gauche à droite, B AIR 1 et 2, S SW 1 et 2, S AIR 1 et 2, B SW 1 et 2 sous les lampes UVA-340+ fournies par la compagnie Q-Lab Corporation pour simuler l'irradiation solaire.

## 2.2. Analyses

### 2.2.1. Paramètres physico-chimiques

Des analyses de pH, de température, de la quantité de DIC et d'intensité lumineuse ont été effectuées. Le pH était mesuré à l'aide du pH-mètre Thermo Orion (modèle 420). Trois solutions tampons étaient utilisées pour la calibration de l'appareil.

La température, lors de l'irradiation sous les lampes UVA-340+, était mesurée à l'aide de l'instrument EL-USB-1-LCD avec une précision de  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . La température a été mesurée avec des intervalles de 1 minute.

La quantification du DIC (carbone inorganique dissous) de l'eau de mer artificielle était mesurée avec l'appareil AS-C6L DIC analyzer (Apollo SciTech). La calibration était réalisée avec une solution de référence de  $2091,61 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ . La précision des mesures était de  $\pm 0,1\%$  et le volume d'injection était de 3 ml.

L'intensité lumineuse était mesurée avec des intervalles de 1 nm de 250 à 800 nm à l'aide d'un spectroradiomètre OL-756 munie d'une sphère d'intégration OL IS-270 de 2 pouces et étalonnée avec une norme d'éclairage énergétique OL752-10E (fourni par Gooch and Housego). Les spectres de l'intensité lumineuse sont illustrés dans l'annexe (Figure 22), en comparaison avec l'intensité lumineuse du rayonnement solaire mesurée à Rimouski (Québec, Canada).

### 2.2.2. Analyse des gaz

La quantification des concentrations de méthane était réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (GC) Agilent 8890 GC System (Agilent Technologies, illustré dans l'annexe par la Figure 16) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Les conditions opératoires étaient les suivantes : température du four de 60°C, température du détecteur (FID) de 275°C, volume d'injection de 300 µl et un débit constant de 13 ml.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> comme gaz vecteur. L'étalonnage était réalisé avec un mélange de gaz étalons de compositions connues de CH<sub>4</sub> dans une matrice d'azote (N<sub>2</sub>). Une courbe de calibration de 6 points était préparée (illustré dans l'annexe par le Tableau 4). La calibration était réalisée avec un mélange de gaz de CO<sub>2</sub> (4,0000 %) et de CH<sub>4</sub> (300,0000 ppm) dans une matrice de N<sub>2</sub>. La limite de détection du méthane était de 0,2 ppm, la limite de quantification était de 0,7 ppm et la précision des mesures était de l'ordre de ± 1,3 % .

La concentration de CH<sub>4</sub> étant inférieure à 0,3 µmol.L<sup>-1</sup>, une analyse complémentaire du CH<sub>4</sub> était réalisée au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse Peak Performer 1 FID fourni par la société PEAK Laboratories (illustré dans l'annexe par la Figure 17). En effet, le détecteur FID de ce chromatographe permet de mesurer le méthane à l'état de trace jusqu'à des niveaux du ppt (partie par trillion ou 10<sup>-12</sup>). La calibration était réalisée à l'aide d'un mélange de gaz de méthane (5,0 ppm) et d'éthane (5,2 ppm) dans une matrice de N<sub>2</sub>. Les conditions opératoires étaient les suivantes : température du four de 60°C, température du détecteur de 120°C et un débit constant de 32 ml.min<sup>-1</sup> à pression atmosphérique. La limite de détection est de 800 ppt pour le CH<sub>4</sub>. Une dilution d'un facteur 2,5 de l'échantillon était nécessaire afin de réaliser les analyses, ceci avec le N<sub>2</sub> utilisé en tant que gaz vecteur.

### 2.2.3. Analyse du CDOM

Pour l'analyse du CDOM (matière organique dissoute chromophorique), l'eau de mer contenue dans les cellules cylindriques en quartz était préalablement filtrée sous vide (filtre GF/75 avec une porosité de 0,3 µm et ø 47 mm). Un nouveau filtre était utilisé pour chaque échantillon et chaque filtre était conservé dans un emballage en aluminium pour une analyse ultérieure au microscope. Le filtrat était transvasé dans un flacon en verre de 60 ml (illustré dans l'annexe par la Figure 19) pour le stockage et placé au réfrigérateur, à l'abri de la lumière, si l'analyse au spectrophotomètre n'était pas réalisée le même jour que la filtration.

L'absorption du CDOM était mesurée avec le spectrophotomètre Perkin-Elmer lambda-35 dual beam UV-visible, muni de cuvettes en quartz de 50 mm de long, de 800 à 200 nm avec des intervalles de 1 nm. La référence des mesures était réalisée avec de l'eau Nanopure. Le coefficient d'absorption du CDOM  $a_{CDOM}$  ( $m^{-1}$ ) à 254 nm était calculé suivant l'équation  $a_{CDOM} = 2,303 \times \frac{absorbance}{L}$  Éq. 11 :

$$a_{CDOM} = 2,303 \times \frac{absorbance}{L} \quad \text{Éq. 11}$$

Une correction de la ligne de base était appliquée en soustrayant l'absorbance moyenne entre 683 et 687 nm de toutes les valeurs spectrales (Babin *et al.*, 2003).

### 2.2.4. Analyse du DOC

Le DOC était analysé par oxydation catalytique par combustion à haute température avec un analyseur Shimadzu TOC-V CPN. Après filtration sous vide, le filtrat était transvasé dans un tube (illustré dans l'annexe par la Figure 19) dans lequel 0,1 ml de HCl concentré était ajouté. Les tubes étaient entreposés à 4°C lors de la période avant l'analyse. Les concentrations du standard DSR Batch 21 Lot 04-21 (eau de référence de la mer des Sargasses) étaient de 0,52-0,54 mgC.mol<sup>-1</sup> et les concentrations du standard secondaire EMSL 01-2023 (eau de référence de l'estuaire du St-Laurent) étaient de 0,98-1,04 mgC.mol<sup>-1</sup>. Le coefficient de variation des trois injections répliquées était généralement inférieur à 3%.

### 2.2.5. Microscopie électronique à balayage

Les changements structurels extérieurs tels que la forme des MPs et la présence de fissures étaient observés par microscopie électronique à balayage (MEB) avec le microscope SNE 4500M (SEC Co Ltd). Une bille de PS par cellule était sélectionnée pour l'analyse. Les échantillons étaient préparés avant l'analyse avec un « sputter coater » de la compagnie Emitech. Un morceau de filtre GF/75 de la filtration finale après 77 jours d'irradiation était également analysé au MEB pour l'échantillon S SW1 D77.

### 2.2.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les groupes fonctionnels formés sur les chaînes de PS étaient analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avec l'appareil UATR-Two de Perkin-Elmer. Chaque spectre était obtenu par l'accumulation de 32 scans allant de 4000 à 450  $\text{cm}^{-1}$  avec des intervalles de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Le réceptacle est lavé entre chaque analyse avec de l'éthanol.

### 2.2.7. Masse et masse molaire

Les MPs de PS étaient pesés à la microbalance avant et après 77 jours d'irradiation solaire simulée. On déduit la perte de masse suivant l'Éq. 12:

12:

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Éq. 12}$$

Où  $m_i$  est la masse initiale des MPs dans une cellule cylindrique en quartz et  $m_f$  est la masse finale des MPs après irradiation. La microbalance utilisée était le modèle MX5 de Mettler-Toledo, avec une répétabilité des mesures de 0,9  $\mu\text{g}$  et une lisibilité de 0,001 mg.

La masse molaire moyenne en nombre était déterminée par chromatographie d'exclusion stérique avec deux colonnes PLgel miniMIX-B (4,6 mm x 250 mm) et deux colonnes PLgel miniMIX-C (4,6 mm x 250 mm) sur élution avec du chloroforme (0,4 mL.min<sup>-1</sup>) à 30 °C équipé d'une suite de multi détecteurs Agilent composée d'un détecteur d'indice de réfraction Agilent G7801A, d'un détecteur de diffusion de lumière à double angle Agilent G7803A et d'un viscosimètre Agilent G7802A, tous à 30 °C. Les trois détecteurs ont été étalonnés à l'aide d'un étalon étroit de polystyrène (PS) d'Agilent (M<sub>p</sub> = 27060 g.mol<sup>-1</sup>). Les colonnes ont été étalonnées à l'aide de sept étalons de PS selon une approche conventionnelle (données provenant uniquement du détecteur d'indice de réfraction). Les données ont été analysées à l'aide du logiciel Agilent GPC version A.02.01 (États-Unis). La précision des mesures étaient entre 0,2 et 0,5 %. Les échantillons étaient injectés avec une vitesse de 0,4 mL.min<sup>-1</sup>. La perte de masse molaire était calculée avec la masse molaire moyenne en nombre. L'indice de scission (SI) est déterminé selon l'Indice de scission (SI) =  $\frac{M_{n,0}}{M_{n,t}} - 1$  Éq. 13. La dispersité était déterminée selon le rapport entre la masse molaire moyenne en masse et la masse molaire moyenne en nombre.

$$\text{Indice de scission (SI)} = \frac{M_{n,0}}{M_{n,t}} - 1 \quad \text{Éq. 13}$$

Où  $M_{n,0}$  correspond à la masse molaire moyenne en nombre initiale (du PS vierge) et  $M_{n,t}$  correspond à la masse molaire moyenne en nombre après irradiation.



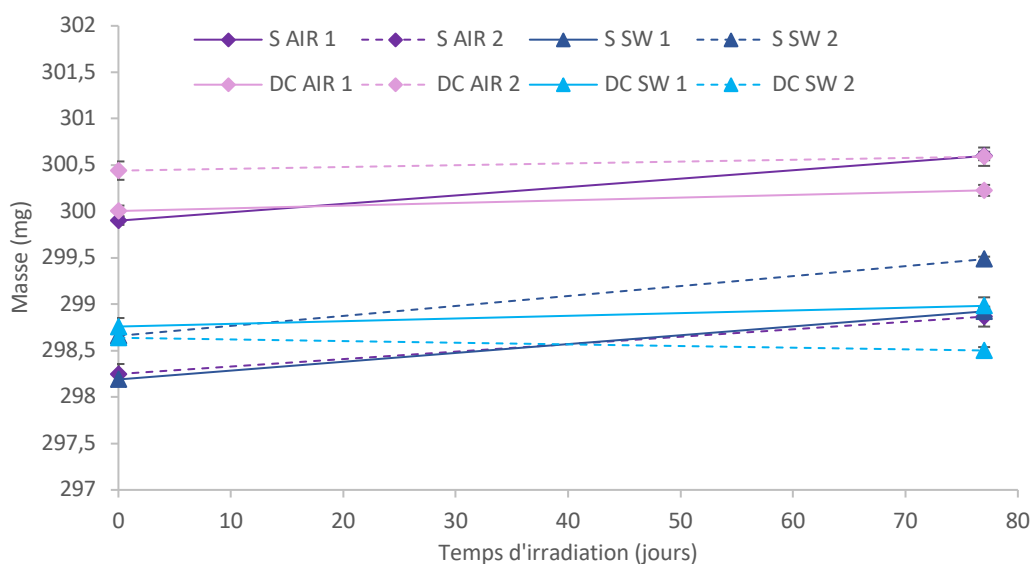
### 3. Résultats

#### 3.1. Paramètres physico-chimiques

Le pH est resté constant avec une valeur autour de 8,15. La température mesurée sous les lampes UVA-340+ était de 26 °C. La concentration en carbone inorganique dissout (DIC) de l'eau de mer artificielle était de  $2,409 \pm 0,001 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

#### 3.2. Masse

Pour la perte de masse, les résultats ne sont pas concluants. L'augmentation de la masse est inférieure à 1%. La Figure 8 indique la variation du gain de masse avec la masse totale des 12 billes de MPs de PS par cellule cylindrique en quartz.



**Figure 8:** Différence de masse avant et après irradiation solaire simulée pendant 77 jours. Avec DC pour les contrôles sans lumière et S pour le PS sous irradiation solaire simulée. La masse totale contenue dans une cellule cylindrique de quartz est mesurée (12 MPs de MPs).

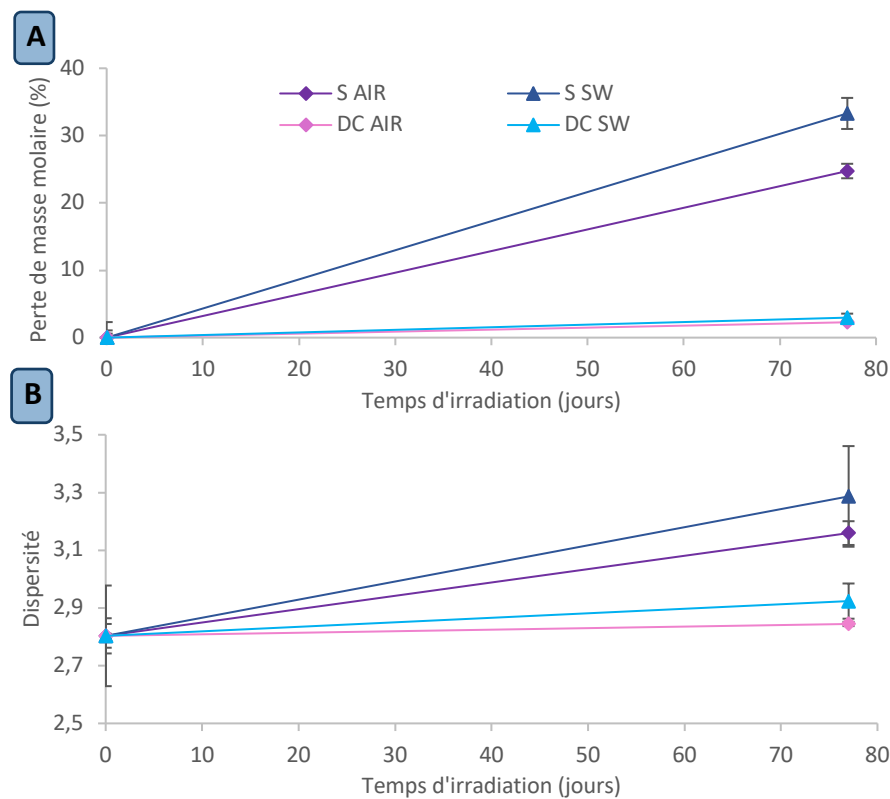
### 3.3. Masse molaire

Les analyses de masse molaire moyenne en nombre des MPs de PS montrent une diminution après une période de 77 jours sous irradiation solaire simulée. La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) du PS vierge est de  $84\,400\text{ g.mol}^{-1}$  et cette valeur est utilisée en tant que temps initial. La  $M_n$  du PS après irradiation solaire dans l'air (S AIR) est de  $63\,500 \pm 900\text{ g.mol}^{-1}$  et dans l'eau de mer (S SW), la  $M_n$  est de  $56\,000 \pm 2000\text{ g.mol}^{-1}$ . Pour les contrôles sans lumière, la  $M_n$  est de  $82\,500 \pm 200\text{ g.mol}^{-1}$  pour les MPs à l'air libre (DC AIR) et de  $81\,900 \pm 500\text{ g.mol}^{-1}$  pour les MPs dans l'eau de mer (DC SW). La perte de masse molaire est calculée sur base du PS vierge et est illustrée dans la Figure 9A. La perte de masse molaire pour S AIR est de  $25 \pm 1\%$  et de  $33 \pm 2\%$  pour S SW. Les valeurs sont reprises dans le Tableau 3 et les distributions des masses molaires sont illustrées en annexe par la Figure 20. L'indice de scission (SI) est de 0,33 pour S AIR et de 0,51 pour S SW.

**Tableau 3:** Masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ), masse molaire moyenne en masse ( $M_w$ ) et dispersité des MPs de PS après 77 jours sous irradiation solaire simulée. Avec DC pour les contrôles sans lumière et S pour le PS sous irradiation solaire simulée. Une dispersité élevée indique une large gamme de masses molaires et une dispersité proche de 1 indique une homogénéité dans les masses molaires.

	$M_n\text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	$M_w\text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	Dispersité
PS vierge	84 400	236 601	2,803
DC AIR	$82\,500 \pm 200$	$235\,000 \pm 1000$	$2,844 \pm 0,007$
DC SW	$81\,900 \pm 500$	$239\,000 \pm 4000$	$2,92 \pm 0,06$
S AIR	$63\,500 \pm 900$	$200\,700 \pm 300$	$3,16 \pm 0,04$
S SW	$56\,000 \pm 2000$	$185\,000 \pm 3000$	$3,3 \pm 0,2$

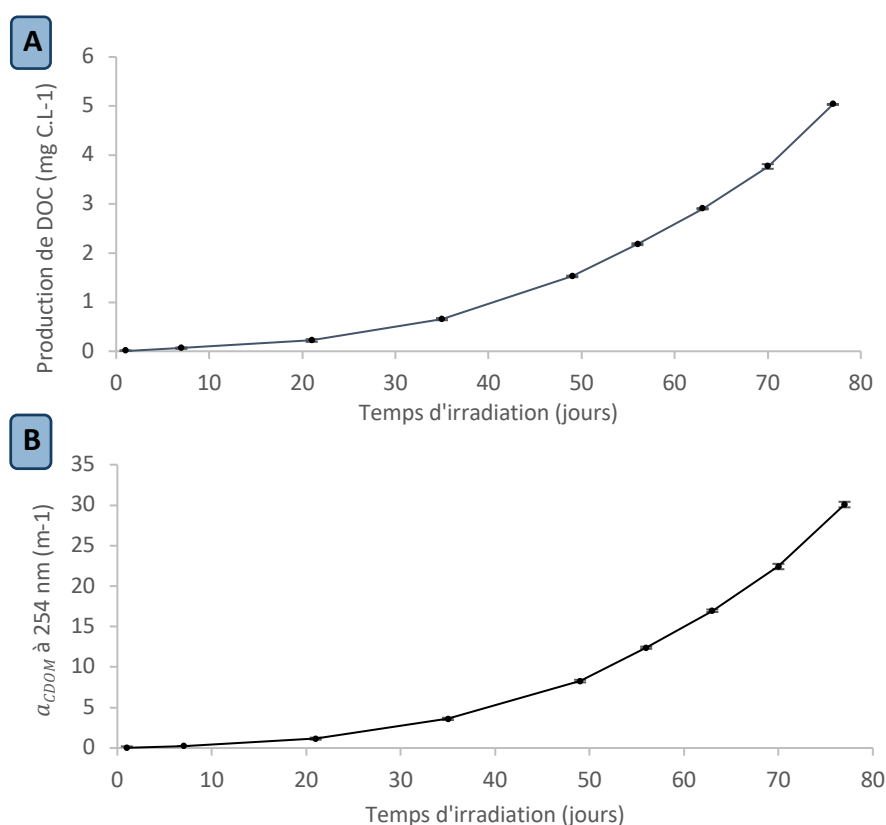
La dispersité, illustrée par la Figure 9B, est une mesure de la distribution de la masse molaire dans un échantillon de polymère donné. La dispersité est déterminée selon le rapport entre la  $M_w$  (masse molaire moyenne en masse) et la  $M_n$  (masse molaire moyenne en nombre). La dispersité du PS vierge est de 2,8 et est utilisée en tant que valeur initiale dans le graphique de la Figure 9B. Les MPs de PS sous une irradiation solaire simulée pendant 77 jours ont une dispersité de  $3,16 \pm 0,04$  dans l'air (S AIR) et de  $3,3 \pm 0,2$  dans l'eau de mer (S SW). Le Tableau 3 reprend ces valeurs de dispersité.



**Figure 9:** (A) Perte de la masse molaire moyenne en nombre sous irradiation solaire simulée pendant 77 jours. (B) Dispersité des MPs de PS sous irradiation solaire simulée pendant 77 jours. Avec DC pour les contrôles sans lumière et S pour le PS sous irradiation solaire simulée. Une dispersité élevée indique une large gamme de masses molaires et une dispersité proche de 1 indique une homogénéité dans les masses molaires. Le PS vierge est utilisé en tant que valeur initiale.

### 3.4. Production de DOC et de CDOM

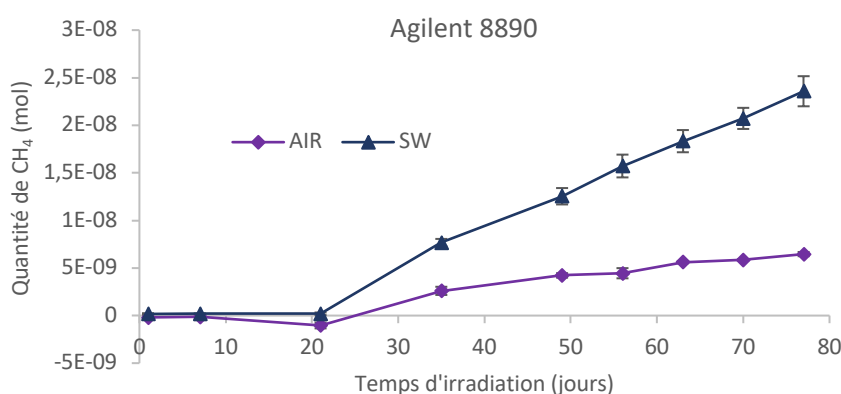
La production de DOC (carbone organique dissout, en  $\text{mgC}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) par les MPs de PS dans l'eau de mer sous irradiation solaire simulée est illustrée à la Figure 10A. La production de CDOM (matière organique dissoute chromophorique), caractérisée par le coefficient d'absorption à 254 nm, est illustrée par la Figure 10B. La production de DOC et de CDOM est croissante pendant les 77 jours d'irradiation. La production de DOC atteint  $5,03 \text{ mgC}\cdot\text{mol}^{-1}$  après 77 jours sous irradiation solaire simulée et le coefficient d'absorption atteint une valeur de  $30,08 \text{ m}^{-1}$  après 77 jours.



**Figure 10:** (A) Production de DOC (carbone organique dissout) pendant 77 jours sous irradiation solaire simulée. (B) Production du CDOM (matière organique dissoute chromophorique) pendant 77 jours sous irradiation solaire simulée, avec le coefficient d'absorption  $\alpha_{CDOM}$  ( $\text{m}^{-1}$ ) à 254 nm.

### 3.5. Production de gaz

La production de méthane (CH<sub>4</sub>) par les MPs de PS sous irradiation solaire simulée dans l'air libre (S AIR) et dans l'eau de mer (S SW) est obtenue par soustraction avec le contrôle sans lumière. La Figure 11 montre la production de CH<sub>4</sub> avec les valeurs mesurées avec le GC 8890 Agilent pour une masse totale de PS de 300 mg. Le point de mesures à 21 jours a connu un problème lors de l'échantillonnage. La quantité de CH<sub>4</sub> atteint une valeur de  $2,6 \pm 0,4$  nmol pour S AIR après 35 jours et  $7,7 \pm 0,4$  nmol pour S SW après 35 jours sous irradiation solaire simulée. À la fin de l'expérimentation, la quantité de CH<sub>4</sub> atteint une valeur de  $6,5 \pm 0,2$  nmol pour S AIR et  $24 \pm 2$  nmol pour S SW après 77 jours d'irradiation.



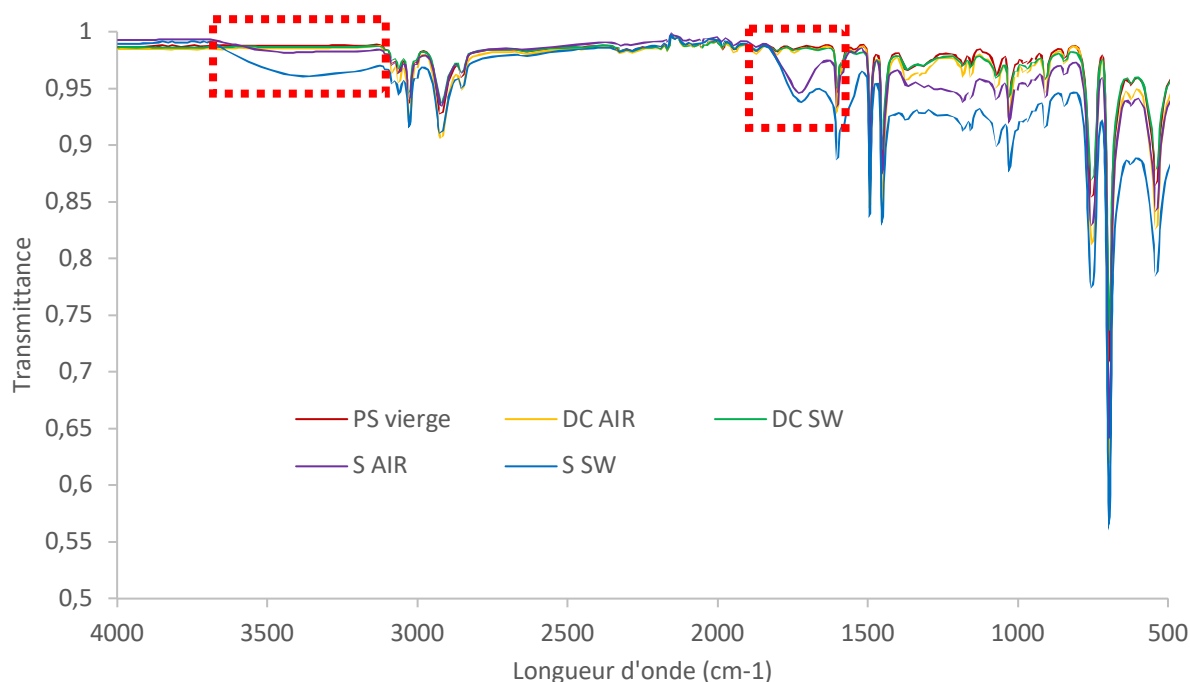
**Figure 11:** Quantité (en moles) de CH<sub>4</sub> produit par les MPs de PS sous irradiation solaire, les mesures ont été obtenues avec le GC 8890 Agilent. La production est calculée par soustraction des valeurs de CH<sub>4</sub> dans les contrôles sans lumière.

Les mesures de CH<sub>4</sub> relevées avec le GC Peak Performer 1 pour une masse totale de PS de 300 mg et dont la production a été calculée est illustrée dans l'annexe à la Figure 18. Cette analyse complémentaire a débuté après 21 jours d'irradiation pour les échantillons de PS à l'air libre et après 35 jours pour les échantillons dans l'eau de mer. La quantité de CH<sub>4</sub> produite après 21 jours sous irradiation solaire simulée vaut  $4,3 \pm 0,4$  nmol pour S AIR et  $4,5 \pm 0,7$  nmol pour S SW après 35 jours. Au point final, la quantité de CH<sub>4</sub> atteint une valeur de  $13,0 \pm 0,6$  nmol pour S AIR et  $20,7 \pm 0,2$  nmol pour S SW après 77 jours sous irradiation solaire simulée.

### 3.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Figure 12 illustre les spectres FTIR normalisés pour le PS vierge, les contrôles sans lumière et les MPs de PS sous irradiation solaire simulée pendant 77 jours. L'analyse FTIR permet la mise en évidence des groupements fonctionnels en surface de l'échantillon. La formation de nouveaux pics indique une dégradation du plastique par la formation de nouveaux groupements fonctionnels.

Il n'y a pas de différence entre le PS vierge et les contrôles dans le noir (DC AIR et DC SW). Dans la région de 3500 à 3200  $\text{cm}^{-1}$ , un large pic est visible pour les MPs de PS dans l'eau de mer sous irradiation solaire simulée (S SW). Une légère apparition d'un pic dans cette même région est visible pour l'irradiation dans l'air (S AIR). Un pic apparaît également dans la région des 1700  $\text{cm}^{-1}$  pour S SW et S AIR.

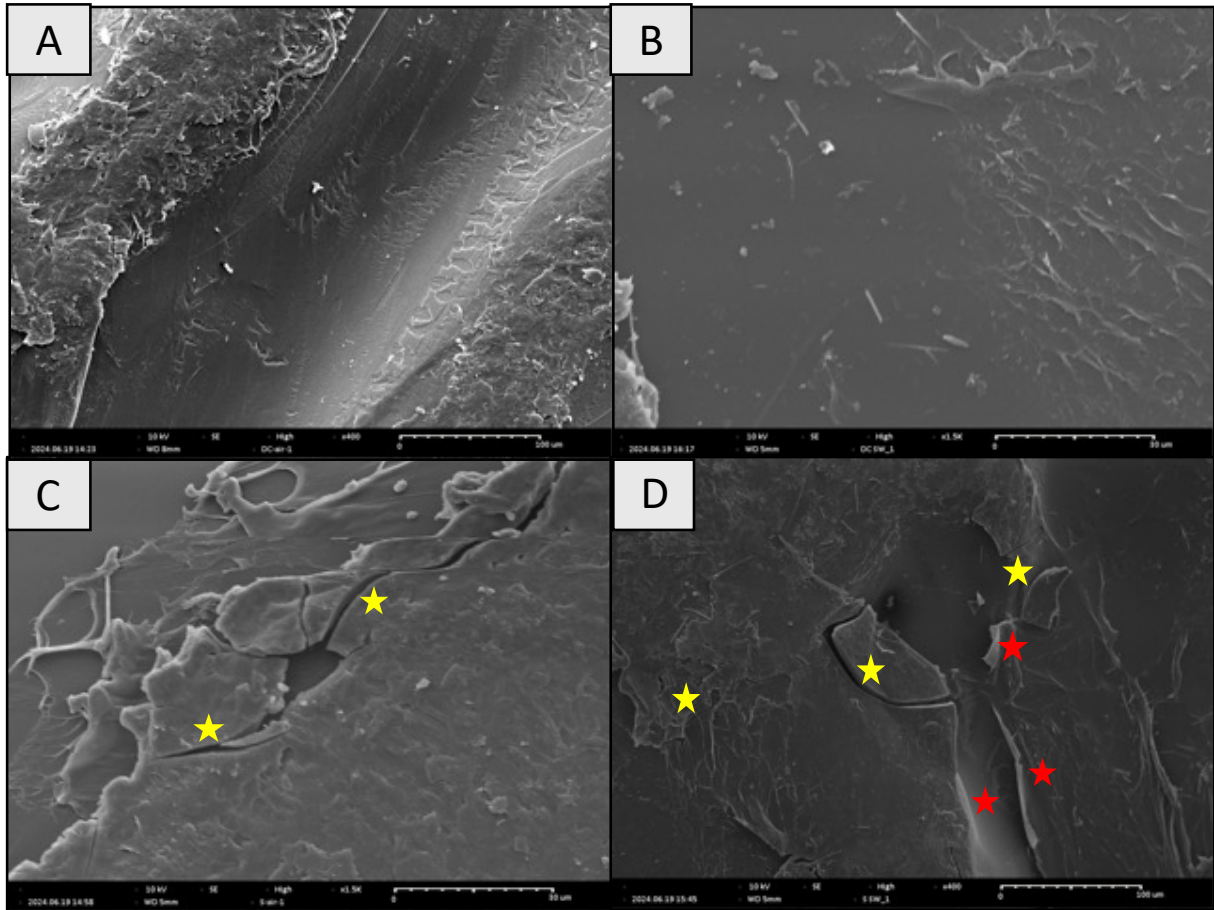


**Figure 12:** Spectres FTIR normalisés. Avec DC pour les contrôles sans lumière et S pour le PS sous irradiation solaire simulée. Les cadres rouges représentent la formation d'un nouveau pic pour les MPs de PS sous irradiation solaire simulée pendant 77 jours. Chaque spectre est la moyenne obtenue pour quatre billes de MPs de PS analysées dans les deux duplicatas.

### 3.7. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique permet de visualiser la dégradation en surface des MPs de PS. La Figure 13 montre quatre images obtenues par spectroscopie électronique. En A, une bille de PS dans les conditions de contrôle dans le noir dans l'air (DC AIR) est photographiée avec un agrandissement de 400x. En B, une bille de PS dans l'eau de mer sans lumière (DC SW) est photographiée avec un agrandissement de 1500x. Les MPs de PS sous irradiation solaire simulée pendant 77 jours sont illustrés en C et en D. Avec en C, le PS dans l'air avec un agrandissement de 1500x. Et en D, le PS dans l'eau de mer avec un agrandissement de 400x. La localisation de chaque image sélectionnée se trouve dans l'annexe (Figure 21).

Des fissures et des cassures sont observables en surface des MPs de PS et sont indiquées par des étoiles jaunes. Des déchirements sont observables chez S SW et sont indiquées par des étoiles rouges.

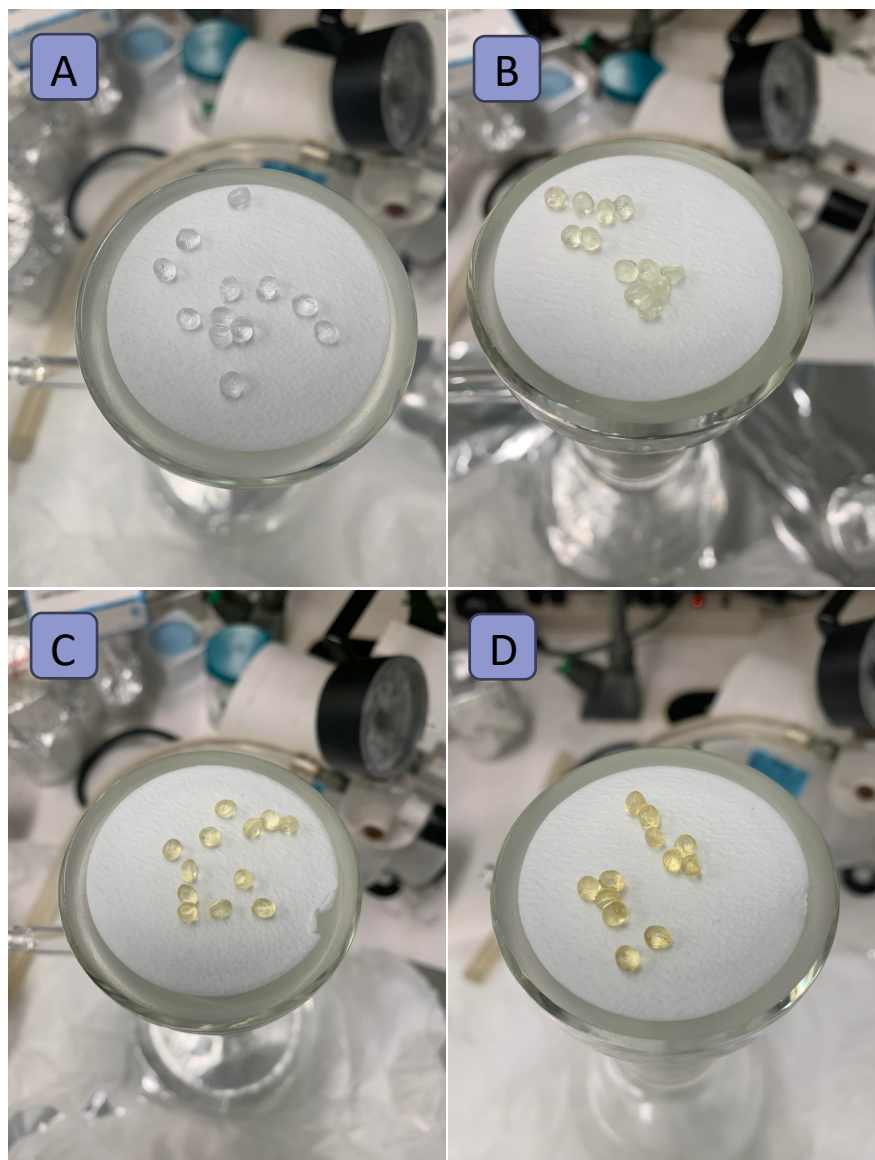


**Figure 13:** Images de microscopie électronique à balayage des MPs de PS après 77 jours. (A) DC AIR : contrôle sans lumière dans l'air, agrandissement de 400x ; (B) DC SW : contrôle sans lumière dans l'eau de mer, agrandissement de 1500x ; (C) S AIR : microplastique de PS sous irradiation solaire simulée pendant 77 jours dans l'air, agrandissement de 1500x ; (D) S SW : microplastique de PS sous irradiation solaire simulée pendant 77 jours dans l'eau de mer, agrandissement de 400x .



### 3.8. Changement de coloration

Lors de l'irradiation solaire simulée, un changement progressif de la couleur des MPs de PS a été observé. Ce jaunissement est illustré dans la Figure 14. Après 21 jours d'exposition à une irradiation solaire simulée dans l'eau de mer, un léger jaunissement des MPs est observé. Ce jaunissement s'intensifie après 7 semaines et continue de progresser jusqu'à 10 semaines d'exposition.



**Figure 14:** Évolution du changement de la coloration des microplastiques de polystyrène sous irradiation solaire simulée. (A) : DC SW, microplastiques (MPs) de polystyrène (PS) contrôles sans lumière dans l'eau de mer. (B) : S SW D21, MPs de PS après 21 jours d'irradiation dans l'eau de mer. (C) : S SW D49, MPs de PS après 49 jours d'irradiation dans l'eau de mer. (D) : S SW D70, MPs de PS après 70 jours d'irradiation dans l'eau de mer.

## 4. Discussion

### 4.1. Masse molaire

Les analyses mettent en évidence une dégradation photochimique des MPs de PS sous irradiation solaire simulée avec les lampes UVA-340+ pendant 77 jours. Cette dégradation se produit dans l'air et dans l'eau de mer. En effet, la masse molaire moyenne en nombre, indiquant la longueur moyenne des chaînes de PS, diminue de 25 % pour les microplastiques dans l'air et diminue de 33% dans l'eau de mer (Figure 9A). L'indice de scission (SI) des MPs de PS exposés à une irradiation solaire simulée pendant une période d'onze semaines atteint 0,33 dans l'air et 0,51 dans l'eau de mer. Ces résultats indiquent une dégradation plus importante des chaînes polymériques dans le milieu marin par rapport à l'environnement aérien. Lors de la dégradation, la scission des chaînes polymériques fait augmenter le nombre de chaînes. Et la masse molaire moyenne en nombre diminue à cause de cette scission. La dispersité augmente de  $0,36 \pm 0,04$  lors de l'irradiation dans l'air et de  $0,5 \pm 0,2$  dans l'eau de mer (Figure 9B). La dispersité informe sur la distribution de la masse molaire dans un échantillon et son augmentation signifie que le microplastique irradié contient plus de chaînes de longueurs différentes. La dégradation photochimique implique deux processus : la scission de chaînes et la réticulation (Éq. 5). Une augmentation de la dispersité implique que les deux processus ont lieu simultanément et que la probabilité d'une scission de chaîne est inférieure à celle d'une réticulation (David *et al.*, 1992).

Une étude antérieure portant sur la dégradation photochimique des films de PS dans l'air d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ , réalisée sous irradiation de lampes au xénon dans un appareil Xenotest Alpha d'Atlas, a montré que le SI atteignait une valeur proche de 1,4 après 160 heures d'exposition (Bottino *et al.*, 2004). Cela correspond à environ 6 jours et 16 heures d'irradiation.

Les différences observées entre ces résultats et ceux obtenus dans le présent mémoire pourraient s'expliquer par trois facteurs principaux. L'épaisseur des échantillons de PS, qui était de 100  $\mu\text{m}$  dans l'étude de Bottino *et al.* (2004) contre une taille de quelques millimètres (3-4 mm) dans ce mémoire. Ainsi que la différence de forme, avec du PS sous la forme de film et de bille. Et les conditions d'irradiation utilisées, avec un dispositif d'exposition accélérée avec des lampes au xénon dans l'étude précédente et des lampes UVA-340+ simulant le spectre solaire dans ce mémoire.

#### 4.2. Production de DOC et de CDOM

Les analyses du DOC (carbone organique dissous) et de CDOM (matière organique dissoute chromophorique) dans l'eau de mer contenant les MPs de PS indiquent des signes de dégradation (Figure 10). La formation de ces composés dissous résultent de la dégradation photochimique des MPs de PS. La production de DOC s'accélère lors des 77 jours d'irradiation en accord avec les résultats obtenus lors de l'irradiation de MPs de polystyrène expansé de taille supérieure à 3 mm de diamètre (Zhu *et al.*, 2020b ; Wu *et al.*, 2022a). La taille des MPs utilisés par Zhu *et al.* (2020b) est similaire aux MPs de PS utilisés dans ce mémoire. La croissance exponentielle de la production de DOC est principalement attribuée à la fragmentation photochimique des MPs, qui entraîne une augmentation des surfaces disponibles pour l'absorption de la lumière (Lambert & Wagner, 2016 ; Zhu *et al.*, 2020b). Elle est également liée à l'accumulations des groupes fonctionnels oxygénés photoréactifs, en particulier des carbonyles et des hydroperoxydes, au sein des MPs soumis à l'irradiation (Lacoste *et al.*, 1993 ; Tidjani, 1997 ; Gewert *et al.*, 2015 ; Zhu *et al.*, 2020b).

La production de DOC et de CDOM dépendrait de la nature et de la teneur en additifs incorporés dans les plastiques, ce qui complique les tentatives de mise à l'échelle des résultats obtenus en laboratoire (Wu, 2021). Cette production de DOC et de CDOM pourrait expliquer que la dégradation photochimique des MPs de PS dans le milieu marin est supérieure à celle dans l'air. En effet, des processus complémentaires ayant lieu dans l'eau, fragmentant les MPs par la formation de DOC et de CDOM, pourraient augmenter la surface pour l'adsorption du rayonnement solaire.

La production de DOC et de CDOM observées dans les cellules en quartz irradiées, contenant des MPs de PS, indique la présence d'un système hétérotrophe. Ce phénomène suggère une dégradation partielle du plastique, qui se traduit par une libération des composés organiques dans le milieu marin.

Cependant, les analyses de perte de masse des MPs avant et après irradiation n'ont révélé qu'une augmentation inférieure à 1 %. Ce résultat apparemment contradictoire avec la production de DOC et de CDOM pourrait s'expliquer par les limites de la méthode de mesure de masse. Ces observations soulignent l'importance d'utiliser une combinaison de techniques complémentaires pour évaluer la dégradation photochimique des MPs.

#### 4.3. Production de gaz

Le CH<sub>4</sub> produit lors de l'expérimentation est également un indicateur de la photo-dégradation des MPs de PS dans l'air et dans l'eau de mer (Figure 11). La formation de ce composé gazeux suggère que la réaction photochimique impliquant l'irradiation solaire du PS est en mesure de rompre les liaisons C-C. Au cours de l'expérimentation, la stratégie d'analyse a été adaptée, passant de l'utilisation de la GC Agilent vers l'utilisation de deux appareils distincts (GC Agilent 8890 et GC Peak Performer PP1, le graphique obtenue avec les données recueillies avec le PP1 est dans l'annexe, Figure 18). Les résultats obtenus à partir des deux appareils indiquent une production de méthane qui suit un profil linéaire au fil du temps. De plus, la production de méthane par les MPs de PS dans le milieu marin semble supérieure à celle dans l'air, selon les données recueillies avec les deux appareils.

En comparaison avec une recherche précédente (Royer *et al.*, 2018), la production de méthane lors de l'irradiation de divers MPs peut se poursuivre durant l'entièreté de la durée de vie du plastique. Cependant, leurs résultats indiquent une production de CH<sub>4</sub> deux fois plus importante pour le LDPE (polyéthylène basse densité) dans l'air que dans le milieu marin. L'eau de mer utilisée dans leur étude était prélevée à une profondeur de 25 mètres dans le gyre subtropical du Pacifique Nord, contrairement à l'expérimentation de ce mémoire qui a été réalisée avec de l'eau de mer artificielle. La température de leur expérimentation était de 25°C et elle était de 26°C pour ce mémoire.

Selon les hypothèses formulées par Royer *et al.* (2018), deux facteurs permettraient d'expliquer la différence observée dans la production de méthane par les MPs entre l'air et l'eau de mer. Premièrement, la température des MPs augmente plus rapidement dans l'air que dans l'eau de mer. Deuxièmement, la formation de biofilms sur la surface des MPs est plus importante dans l'eau de mer que dans l'air, induisant une surface plus réduite exposée à l'irradiation solaire. La différence des résultats obtenus pourrait venir des types de plastiques utilisés (LDPE contre PS). Le méthane peut être produit à partir des MPs et de la matière organique dissoute dérivée des plastiques. Il se pourrait que la matière organique dissoute dérivée du PS serait plus efficace pour la production de méthane.

#### 4.4. Analyses de la surface

La dégradation photochimique des MPs de PS est confirmée par les analyses FTIR (Figure 12), suggérant la formation de groupements oxygénés à la surface des MPs. Les analyses mettent en évidence la formation d'un pic dans la région des  $1700\text{ cm}^{-1}$  et d'un autre vers  $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ . La présence d'un pic à  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation des liaisons C=O et un pic à  $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation des liaisons O-H. Ces groupements correspondent à une dégradation photochimique (Éq. 4, Éq. 7 et Éq. 9) en surface des plastiques. Le pic dans la région des  $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  semble moins marqué dans l'air que dans l'eau de mer. Concernant le pic à  $1700\text{ cm}^{-1}$ , la taille du pic semble similaire que ce soit dans l'air ou dans l'eau de mer. La génération de ces groupements oxygénés sur les chaînes de PS suggère une oxydation à la surface des MPs dans l'air et dans l'eau de mer. La formation des fonctions alcools, groupements hydroxyles (-OH), semble plus marquée pour l'irradiation des MPs de PS dans l'eau de mer que dans l'air. La formation de groupements carbonyles (C=O) semble équivalente pour le PS en milieu marin que dans l'air.

La microscopie électronique fournit des images de haute résolution de la surface des MPs de PS et permet d'évaluer l'état de leur dégradation en surface. La dégradation photochimique par irradiation solaire simulée provoque des fissures et des déchirements en surface des MPs de PS (Figure 13). Ces cassures sont de l'ordre du micromètre, pouvant atteindre une longueur de  $100\text{ }\mu\text{m}$ . Par la suite, ces cassures peuvent entraîner une réduction de la taille des particules de plastique (Cai *et al.*, 2018).

Il est également intéressant de noter un changement dans la coloration des MPs de PS au cours de l'irradiation solaire (Figure 14). En effet, un jaunissement s'accroît au cours de la période étudiée de 77 jours. Ceci est en accord avec la photolyse du polystyrène par la formation de liaisons doubles conjuguées comme illustré par l'Éq. 10. Les multiples réactions successives se finissent par la formation de structures de quinométhane, illustré à la Figure 4 (Wypych, 2020). L'obtention de cette structure lors de la photo-dégradation des MPs de PS est en accord avec les spectres FTIR (Figure 12). En effet, un pic dans la région des  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation des liaisons C=O est visible sur les spectres pour les MPs irradiés dans l'air et dans l'eau de mer.

#### 4.5. Évaluation de la dégradation photochimique et implications environnementales

L'ensemble des analyses effectuées, à l'exception de la mesure de la perte de masse, révèlent des signes de dégradation photochimique des MPs de PS, ce qui suggère que la mesure de la perte de masse n'a pas permis d'identifier une dégradation. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cela. Une erreur systématique liée à la manipulation des échantillons lors des pesées ne peut être écartée. L'incorporation d'oxygène dans les molécules des MPs de PS, due à l'oxydation photochimique, pourrait entraîner une augmentation de leur masse. Un séchage incomplet des échantillons pourraient également conduire à une surestimation de la masse des MPs de PS. Une analyse complémentaire de la composition élémentaire en carbone et en oxygène pourrait offrir des éclaircissements supplémentaires sur les modifications subies par les MPs.

L'irradiation solaire est capable de provoquer la dégradation de la surface des MPs de PS et constitue un facteur clé dans les processus de dégradation de ces matériaux. Les MPs de PS ne sont pas inertes lorsqu'ils sont exposés au soleil. La dégradation photochimique peut induire une oxydation de leur surface, favorisant ainsi l'adsorption de polluants hydrophiles. Cela leur confère un rôle de vecteurs pour ces polluants (Ho *et al.*, 2020). Un problème majeur associé aux MPs est leur petite taille, qui accroît les risques d'accumulation dans le système digestif, le foie et les reins des organismes ayant ingérés ces particules (Deng *et al.*, 2017). De plus, ces MPs peuvent se dégrader en fragments de tailles encore plus réduites.

Dans un environnement marin, les MPs flottant à la surface de l'eau peuvent couler si des biofilms se forment à leur surface. Ce changement de densité entraîne leur immersion dans la colonne d'eau, réduisant ainsi leur exposition à la lumière et limitant les effets de la photo-dégradation.

Cette étude montre que les plastiques immergés sont plus sensibles à la photodégradation que dans l'air sur une durée de 77 jours sans développement de biofilm. Néanmoins, dans un milieu naturel à l'air libre, comme sur les plages ou sur le sol, les MPs sont constamment exposés à l'irradiation solaire pendant la journée. En revanche, dans le milieu marin, seuls les MPs dans la zone photique sont exposés à l'irradiation solaire. De plus, la température des MPs augmente plus rapidement dans l'air que dans l'eau de mer, pouvant accélérer la dégradation photochimique des MPs dans l'air.

Les turbulences générées par l'action des vagues et les courants marins provoquent le déplacement des MPs dans la colonne d'eau. Il en résulte des changements de profondeur pour ces particules, ce qui se traduit par une exposition variable à la lumière au fil du temps.

Au vu des résultats obtenus dans ce mémoire, de futures pistes d'études des MPs de PS seraient l'étude de la dégradation photochimique à différentes profondeurs de la colonne d'eau et d'étudier la variation de leur flottabilité lors de l'irradiation. Une autre piste d'étude future serait d'étudier à long terme la photo-dégradation des MPs de PS en intégrant l'effet des vagues et du vent par la production de méthane et de matière organique dissoute.



## 5. Conclusion

Cette étude sur la dégradation photochimique des microplastiques de polystyrène, en comparant les processus de dégradation en milieu marin et dans l'air, a mis en évidence plusieurs éléments résultant d'une photo-dégradation. Les résultats obtenus montrent une diminution de la longueur moyenne des chaînes de polymère lors de l'analyse de la masse molaire, ainsi qu'une augmentation de la variabilité de la longueur des chaînes par étude de la dispersité. En milieu marin, la dégradation photochimique contribue à une production de DOC et de CDOM s'amplifiant au cours du temps. L'analyse des gaz produits tels que le méthane, indique une production linéaire au cours de la période d'étude. Cette production de CH<sub>4</sub> dans l'eau de mer est supérieure à celle dans l'air. La surface des microplastiques a également été oxygénée par la formation de groupements hydroxyles et aldéhydes sur les chaînes polymériques. Et la dégradation en surface produit des fissures et des déchirements visibles par microscopie électronique.

L'irradiation solaire est un facteur clé de la dégradation des microplastiques de polystyrène. La problématique des microplastiques réside en grande partie dans la génération de fragments de taille de plus en plus réduite. Cette étude sur la dégradation photochimique en milieu marin ne prend pas en compte la profondeur, la turbidité et les forces mécaniques (par les vents et les vagues) de l'eau de mer. Le seul facteur de dégradation étudié est l'irradiation solaire. D'autres facteurs, tels que la dégradation bactérienne, la température et la rugosité du plastique, sont nécessaire à prendre en compte dans le cadre de la dégradation des microplastiques en milieu naturel.

La conclusion de ce mémoire ouvre la voie à de futures pistes d'étude. Entre autres, étudier la variation de la flottabilité des microplastiques de polystyrène dans la colonne d'eau lors de la dégradation photochimique. Les microplastiques représentent une problématique sanitaire majeure, suscitant un intérêt croissant auprès du grand public, ce qui incite à intensifier les efforts de recherches. La photo-dégradation n'est qu'un des nombreux processus impliqués dans la dégradation des microplastiques et souligne la nécessité d'adopter une approche holistique de ce phénomène.

## 6. Bibliographie

Alimi, O. S., Farner Budarz, J., Hernandez, L. M., Tufenkji, N., 2018. Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport. *Environmental Science & Technology*, 52, 4 : 1704-1724.

Allen, S., Allen, D., Phoenix, V. R., Le Roux, G., Durántez Jiménez, P., Simonneau, A., Binet, S., Galop, D., 2019. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. *Nature Geoscience*, 12, 5 : 339-344.

Andrady, A. L., Hamid, S. H., Hu, X., Torikai, A., 1998. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 46, 1 : 96-103.

Arfin, T., Faruq, M., Nor Aza, Y., 2014. Applications of polystyrene and its role as a base in industrial chemistry. *Polystyrene : synthesis, characteristics, and applications*. Chemistry Research and Applications. Nova Science Publishers.

Babin, M., Stramski, D., Ferrari, G. M., Claustre, H., Bricaud, A., Obolensky, G., Hoepffner, N., 2003. Variations in the light absorption coefficients of phytoplankton, nonalgal particles, and dissolved organic matter in coastal waters around Europe. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 108, C7.

Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364, 1526 : 1985-1998.

Bottino, F. A., Cinquegrani, A. R., Di Pasquale, G., Leonardi, L., Pollicino, A., 2004. Chemical modifications, mechanical properties and surface photo-oxidation of films of polystyrene (PS). *Polymer Testing*, 23, 4 : 405-411.

Boucher, J., Billard, G., 2020. *The Mediterranean : Mare Plasticum*. IUCN, Gland, Switzerland.

Brennan, P. J., 1987. Improved UV light source enhances correlation in accelerated weathering. *Plast. Compd.*, 10 : 25-28.

Cai, L., Wang, J., Peng, J., Tan, Z., Zhan, Z., Tan, X., Chen, Q., 2017. Characteristic of

microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: preliminary research and first evidence. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 32 : 24928-24935.

Cai, L., Wang, J., Peng, J., Wu, Z., Tan, X., 2018. Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments. *Science of The Total Environment*, 628-629 : 740-747.

Chen, G., Feng, Q., Wang, J., 2020. Mini-review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans. *Science of The Total Environment*, 703 : 135504.

Chen, L., Yamane, S., Sago, T., Hagihara, H., Kutsuna, S., Uchimaru, T., Suda, H., Sato, H., Mizukado, J., 2016. Experimental and modeling approaches for the formation of hydroperoxide during the auto-oxidation of polymers: Thermal-oxidative degradation of polyethylene oxide. *Chemical Physics Letters*, 657 : 83-89.

COM, 2018. COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS A European Strategy for Plastics in a Circular Economy.

David, C., Trojan, M., Daro, A., Demarteau, W., 1992. Photodegradation of polyethylene: comparison of various photoinitiators in natural weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 37, 3 : 233-245.

Deng, Y., Zhang, Y., Lemos, B., Ren, H., 2017. Tissue accumulation of microplastics in mice and biomarker responses suggest widespread health risks of exposure. *Scientific Reports*, 7, 1 : 46687.

Derraik, J. G. B., 2002. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 9 : 842-852.

D. Gervasoni, B., N. Khairallah, G., J. O'Hair, R. A., Wille, U., 2015. The role of peroxy radicals in polyester degradation – a mass spectrometric product and kinetic study using the distonic radical ion approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 14 : 9212-9221.

Dris, R., Gasperi, J., Mirande, C., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Tassin, B., 2017. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments.

*Environmental Pollution*, 221 : 453-458.

Du, H., Xie, Y., Wang, J., 2021. Microplastic degradation methods and corresponding degradation mechanism: Research status and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 418 : 126377.

Duan, P., Qi, Y., Feng, S., Peng, X., Wang, W., Yue, Y., Shang, Y., Li, Y., Gao, B., Xu, X., 2020. Enhanced degradation of clothianidin in peroxymonosulfate/catalyst system via core-shell FeMn @ N-C and phosphate surrounding. *Applied Catalysis B: Environmental*, 267 : 118717.

Eriksen, M., Lebreton, L. C. M., Carson, H. S., Thiel, M., Moore, C. J., Borerro, J. C., Galgani, F., Ryan, P. G., Reisser, J., 2014. Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. *PLOS ONE*, 9, 12 : e111913.

Gardette, J.-L., Mailhot, B., Lemaire, J., 1995. Photooxidation mechanisms of styrenic polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 48, 3 : 457-470.

Gasperi, J., Wright, S. L., Dris, R., Collard, F., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Kelly, F. J., Tassin, B., 2018. Microplastics in air: Are we breathing it in? *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 1 : 1-5.

Gewert, B., M. Plassmann, M., MacLeod, M., 2015. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17, 9 : 1513-1521.

Gryn'ova, G., L. Hodgson, J., L. Coote, M., 2011. Revising the mechanism of polymer autooxidation. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 9, 2 : 480-490.

Ho, W.-K., Law, J. C.-F., Zhang, T., Leung, K. S.-Y., 2020. Effects of weathering on the sorption behavior and toxicity of polystyrene microplastics in multi-solute systems. *Water Research*, 187 : 116419.

Kukulka, T., Proskurowski, G., Morét-Ferguson, S., Meyer, D. W., Law, K. L., 2012. The effect of wind mixing on the vertical distribution of buoyant plastic debris. *Geophysical Research Letters*, 39, 7.

Lacoste, J., Vaillant, D., Carlsson, D. J., 1993. Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31, 3 : 715-722.

Laist, D. W., 1997. Impacts of Marine Debris: Entanglement of Marine Life in Marine Debris Including a Comprehensive List of Species with Entanglement and Ingestion Records. In Coe, J. M., Rogers, D. B. (dir.). *Marine Debris: Sources, Impacts, and Solutions*. Springer, New York, NY.

Lambert, S., Wagner, M., 2016. Characterisation of nanoplastics during the degradation of polystyrene. *Chemosphere*, 145 : 265-268.

Law, K. L., Morét-Ferguson, S., Maximenko, N. A., Proskurowski, G., Peacock, E. E., Hafner, J., Reddy, C. M., 2010. Plastic accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Science*, 329, 5996 : 1185-1188.

Lee, R., L. Coote, M., 2016. Mechanistic insights into ozone-initiated oxidative degradation of saturated hydrocarbons and polymers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 35 : 24663-24671.

Leslie, H. A., van Velzen, M. J. M., Brandsma, S. H., Vethaak, A. D., Garcia-Vallejo, J. J., Lamoree, M. H., 2022. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment International*, 163 : 107199.

Liu, F., Xu, Y., Zhang, B., Liu, Y., Zhang, H., 2020. Heterogeneous degradation of organic contaminant by peroxydisulfate catalyzed by activated carbon cloth. *Chemosphere*, 238 : 124611.

Malanga, M., 2000. Syndiotactic polystyrene materials. *Advanced Materials*, 12, 23 : 1869-1872.

Malanga, M., Isogai, O., Yamada, T., Iwasaki, S., Kuramoto, M., 2010. Historical overview and commercialization of syndiotactic polystyrene. In Schellenberg, J. (dir.). *Syndiotactic polystyrene: synthesis, characterization, processing, and applications*. Wiley, Hoboken, N.J.

Miao, F., Liu, Y., Gao, M., Yu, X., Xiao, P., Wang, M., Wang, S., Wang, X., 2020. Degradation of

polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO<sub>2</sub>/graphite cathode. *Journal of Hazardous Materials*, 399 : 123023.

Ou, H., Zeng, E. Y., 2018. Chapter 10 - Occurrence and Fate of Microplastics in Wastewater Treatment Plants. In Zeng, E. Y. (dir.). *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*. Elsevier.

Prata, J. C., 2018. Airborne microplastics: Consequences to human health? *Environmental Pollution*, 234 : 115-126.

Rani, M., Shim, W. J., Jang, M., Han, G. M., Hong, S. H., 2017. Releasing of hexabromocyclododecanes from expanded polystyrenes in seawater -field and laboratory experiments. *Chemosphere*, 185 : 798-805.

Rochman, C. M., Kross, S. M., Armstrong, J. B., Bogan, M. T., Darling, E. S., Green, S. J., Smyth, A. R., Veríssimo, D., 2015. Scientific evidence supports a ban on microbeads. *Environmental Science & Technology*, 49, 18 : 10759-10761.

Royer, S.-J., Ferrón, S., Wilson, S. T., Karl, D. M., 2018. Production of methane and ethylene from plastic in the environment. *PLOS ONE*, 13, 8 : e0200574.

Shi, X., Chen, Z., Liu, X., Wei, W., Ni, B.-J., 2022. The photochemical behaviors of microplastics through the lens of reactive oxygen species: Photolysis mechanisms and enhancing photo-transformation of pollutants. *Science of The Total Environment*, 846 : 157498.

Shi, Y., Liu, P., Wu, X., Shi, H., Huang, H., Wang, H., Gao, S., 2021. Insight into chain scission and release profiles from photodegradation of polycarbonate microplastics. *Water Research*, 195 : 116980.

Smith, L. M., Aitken, H. M., Coote, M. L., 2018. The fate of the peroxy radical in autoxidation: How does polymer degradation really occur? *Accounts of Chemical Research*, 51, 9 : 2006-2013.

Suhrhoff, T. J., Scholz-Böttcher, B. M., 2016. Qualitative impact of salinity, UV radiation and turbulence on leaching of organic plastic additives from four common plastics — A lab experiment. *Marine Pollution Bulletin*, 102, 1 : 84-94.

Tidjani, A., 1997. Photooxidation of polypropylene under natural and accelerated weathering conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 13 : 2497-2503.

Tofa, T. S., Ye, F., Kunjali, K. L., Dutta, J., 2019. Enhanced visible light photodegradation of microplastic fragments with plasmonic platinum/zinc oxide nanorod photocatalysts. *Catalysts*, 9, 10 : 819.

Wagner, T. P., 2020. Policy instruments to reduce consumption of expanded polystyrene food service ware in the USA. *Detritus*, 9 : 11-26.

Wu, M., 2021. Photochemical dissolution of microplastics in seawater = Dissolution photochimique des microplastiques dans l'eau de mer. masters, Université du Québec à Rimouski, Rimouski.

Wu, M., Ma, Y., Xie, H., Ji, R., 2022a. Photodissolution of submillimeter-sized microplastics and its dependences on temperature and light composition. *Science of The Total Environment*, 848 : 157714.

Wu, X., Chen, X., Jiang, R., You, J., Ouyang, G., 2022b. New insights into the photo-degraded polystyrene microplastic: Effect on the release of volatile organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 431 : 128523.

Wünsch, J. R., 2000. *Polystyrene: Synthesis, Production and Applications*. iSmithers Rapra Publishing.

Wypych, G., 2020. *Handbook of UV Degradation and Stabilization*. Elsevier.

Yang, Z., Lü, F., Zhang, H., Wang, W., Shao, L., Ye, J., He, P., 2021. Is incineration the terminator of plastics and microplastics? *Journal of Hazardous Materials*, 401 : 123429.

Yousif, E., Haddad, R., 2013. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus*, 2, 1 : 398.

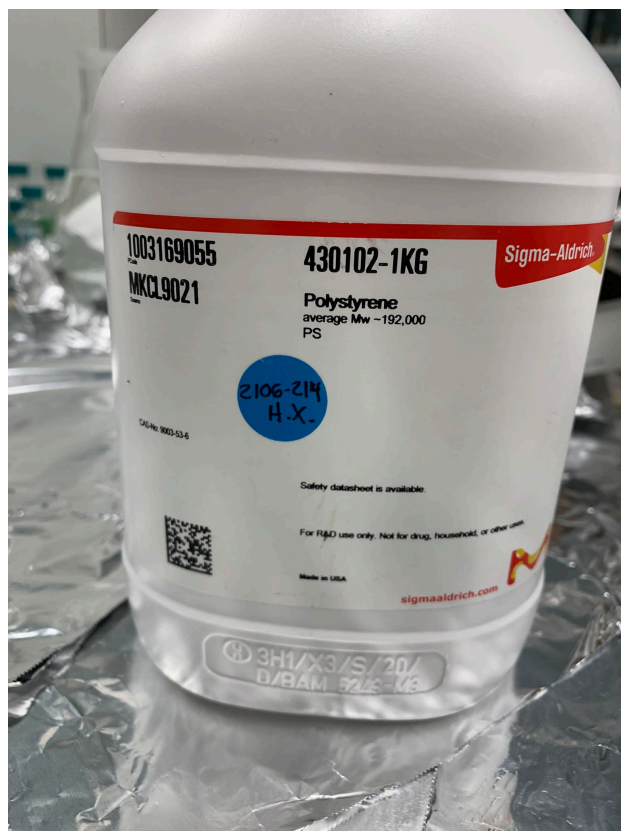
Zhu, K., Jia, H., Sun, Y., Dai, Y., Zhang, C., Guo, X., Wang, T., Zhu, L., 2020a. Long-term phototransformation of microplastics under simulated sunlight irradiation in aquatic environments: Roles of reactive oxygen species. *Water Research*, 173 : 115564.

Zhu, L., Zhao, S., Bittar, T. B., Stubbins, A., Li, D., 2020b. Photochemical dissolution of buoyant microplastics to dissolved organic carbon: Rates and microbial impacts. *Journal of Hazardous Materials*, 383 : 121065.

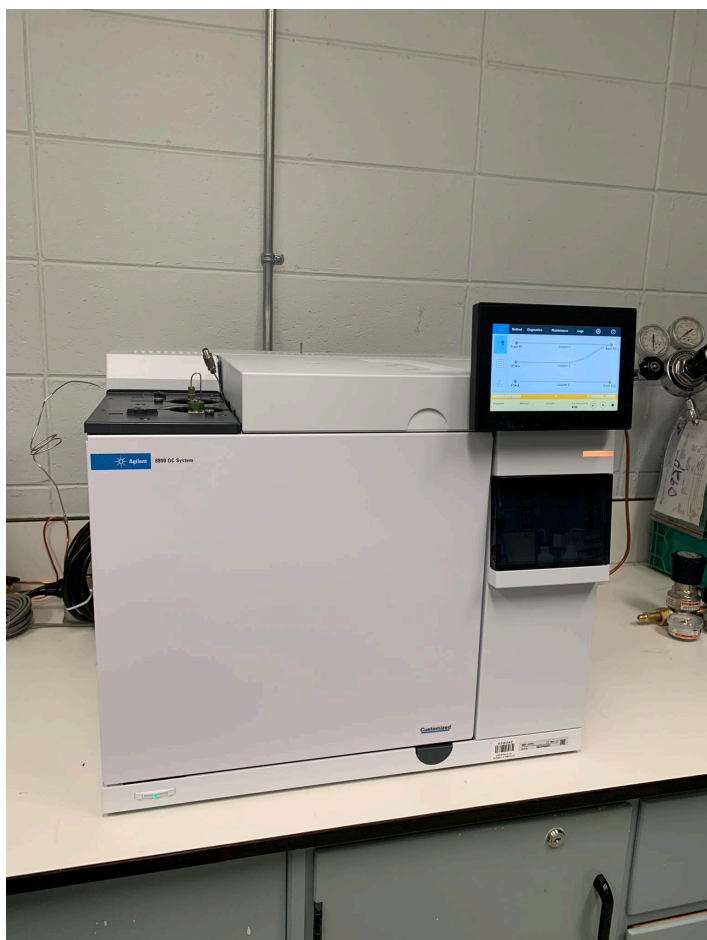
Zimmermann, L., Bartosova, Z., Braun, K., Oehlmann, J., Völker, C., Wagner, M., 2021. Plastic products leach chemicals that induce in vitro toxicity under realistic use conditions. *Environmental Science & Technology*, 55, 17 : 11814-11823.



## Annexes



**Figure 15:** Polystyrène fourni par Sigma-Aldrich.



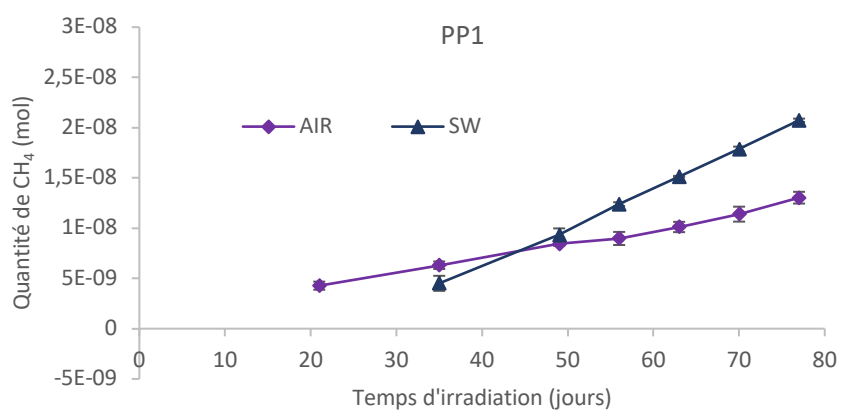
**Figure 16:** GC Agilent 8890.

**Tableau 4:** Gamme de calibration du CH<sub>4</sub> pour la GC Agilent 8890.

Standards	CH <sub>4</sub> (ppm)	Aire moyenne du pic	Déviatión standard
Std 1	0,7272	1,03	0,09
Std 2	1,212	1,648	0,005
Std 3	2,424	2,0	0,2
Std 4	3,636	2,8	0,4
Std 5	4,848	3,5	0,2
Std 6	7,575	5,2	0,2



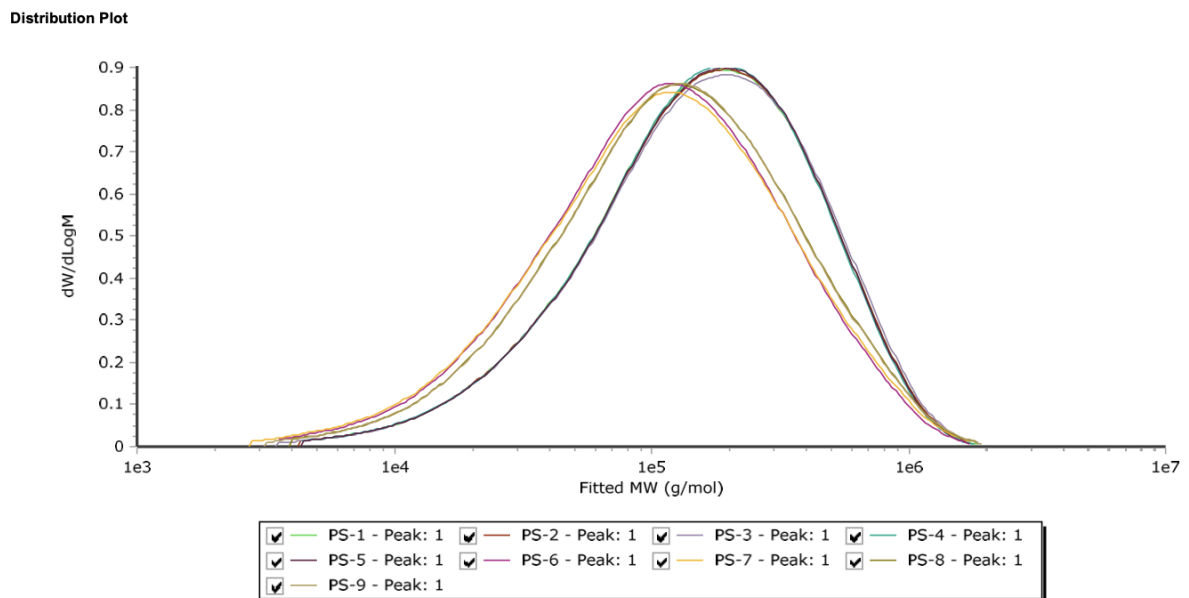
**Figure 17:** GC Peak Performer 1.



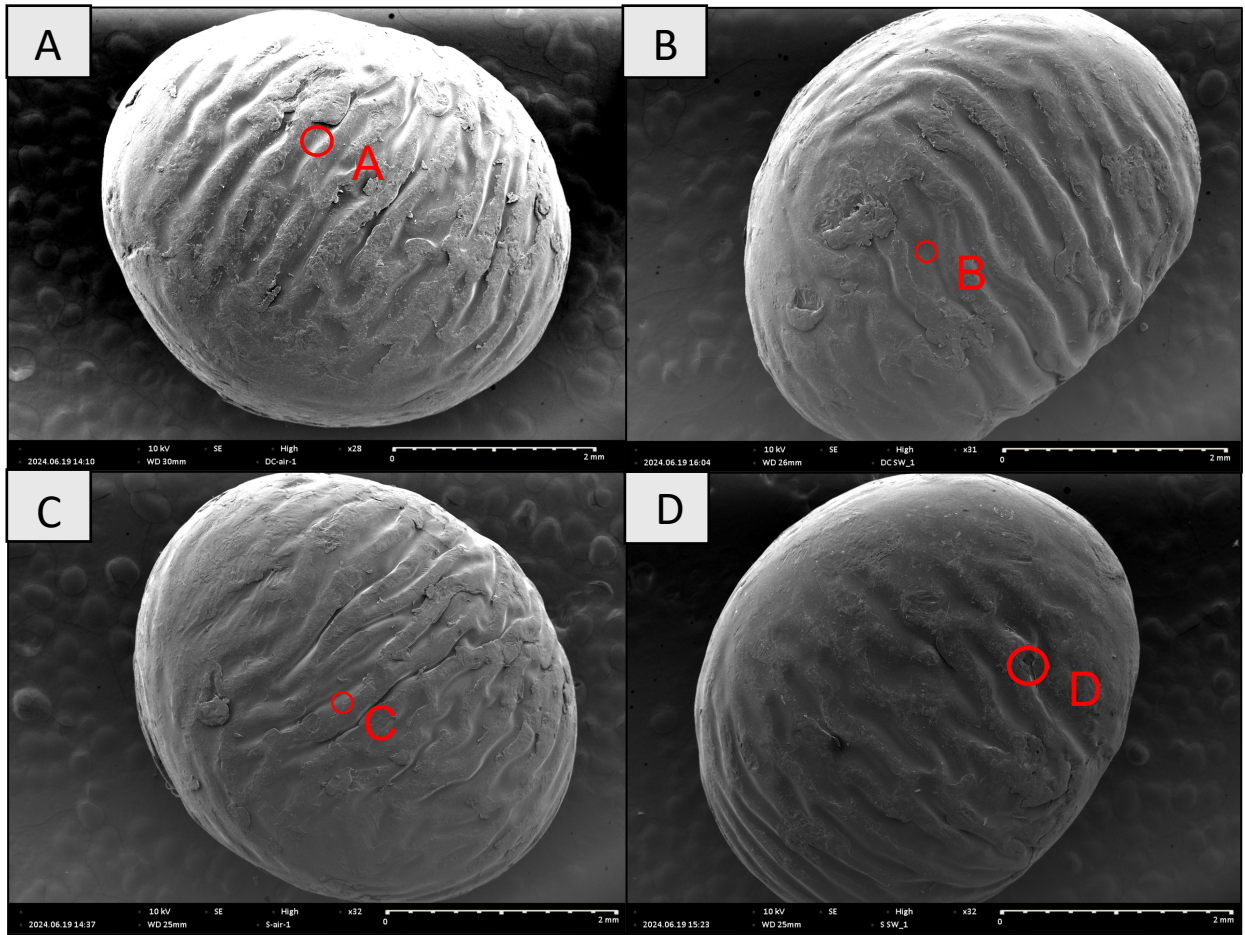
**Figure 18:** Quantité (en moles) de CH<sub>4</sub> produit par les MPs de PS sous irradiation solaire simulée, les mesures ont été obtenues avec le GC Peak Performer 1.



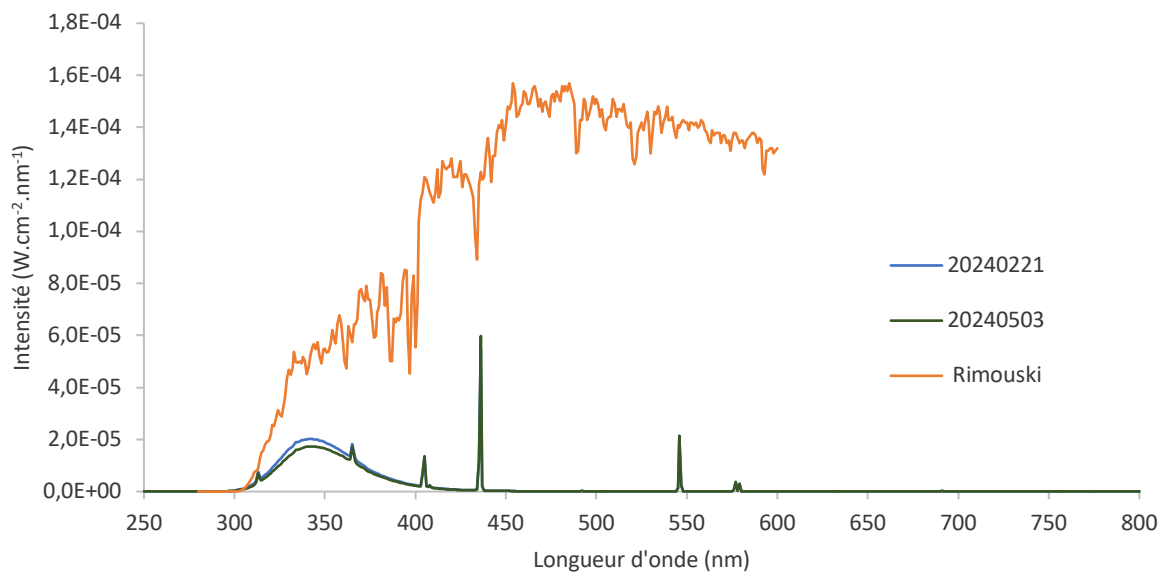
**Figure 19:** Flacons pour l'analyse de CDOM, matière organique dissoute chromophorique (à gauche). Tubes pour l'analyse du DOC, carbone organique dissous (à droite).



**Figure 20:** Distribution des masses molaires. PS-1: PS vierge, PS-2: DC SW1, PS-3: DC SW2, PS-4: DC AIR1, PS-5: DC AIR2, PS-6: S SW1, PS-7: S SW2, PS-8: S AIR1, PS-9: S AIR2.



**Figure 21:** Images du microscopes électroniques à balayage indiquant les zones d'intérêt de la Figure 13.



**Figure 22:** Intensité lumineuse des lampes UVA-340+ le 21-02-2024 (en bleu), avant l'expérimentation et le 03-05-2024 (en vert), après sept semaines d'irradiation solaire simulée. L'intensité lumineuse du rayonnement solaire naturel a été mesurée à Rimouski (en orange).