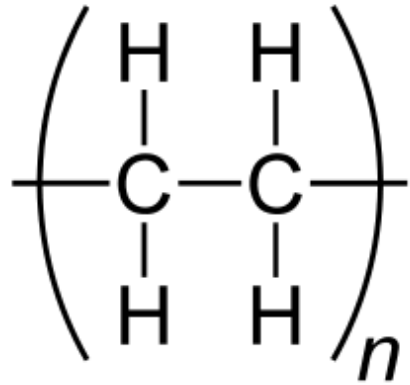


Production et suivi du vieillissement de microparticules de plastiques en milieux aqueux



Christophe Chassenieux
Institut des Molécules et Matériaux du Mans
christophe.chassenieux@univ-lemans.fr

Plastiques vs Polymères



POLYMÈRE

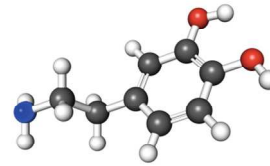
+

CHARGES



+

ADDITIFS



Anti-oxydants



Colorants



Retardateurs de
flamme



Plastifiants

= **PLASTIQUE**

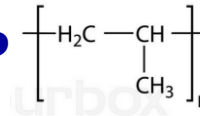


Un nombre infini de possibilités !

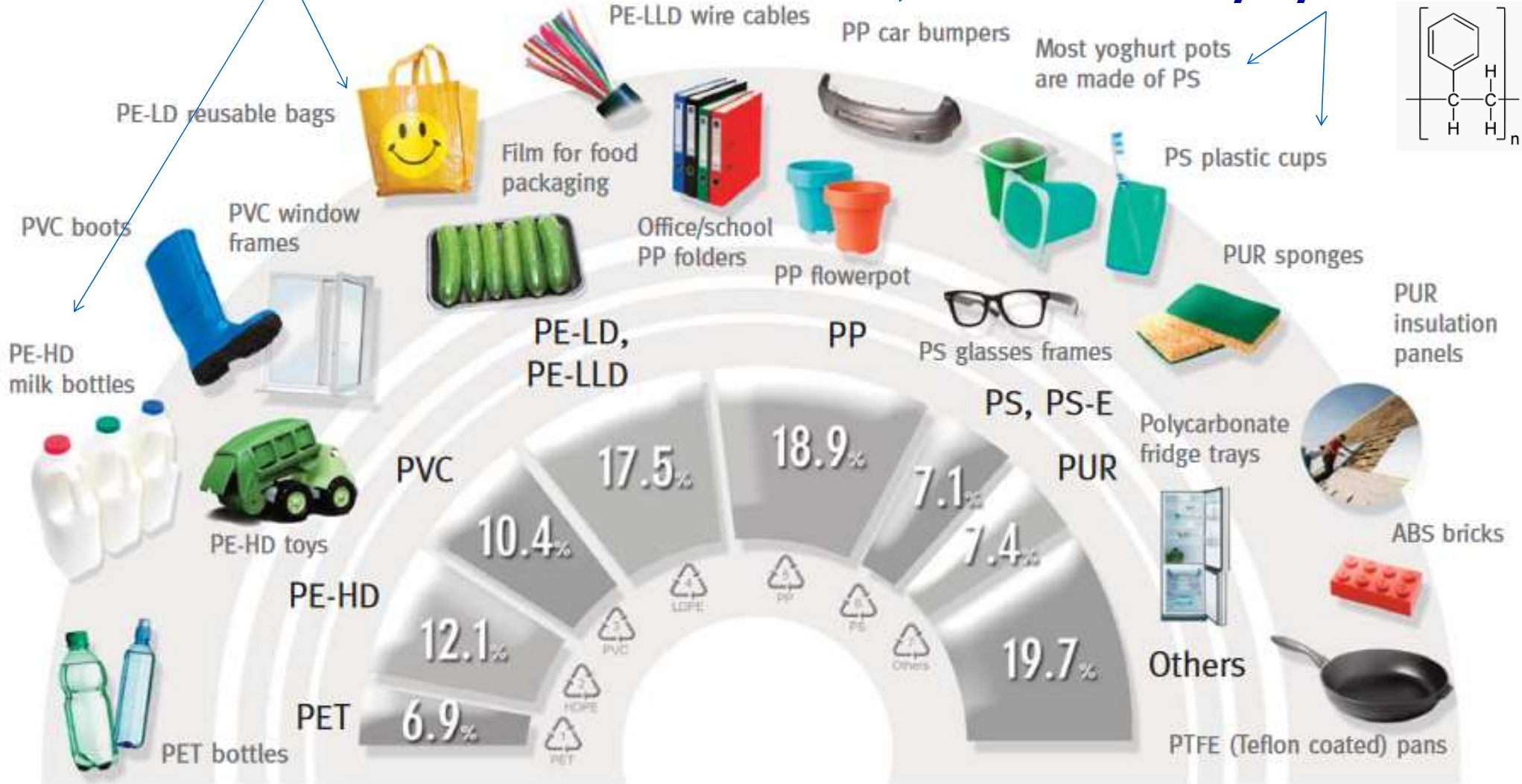
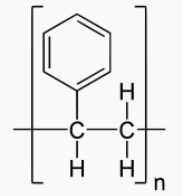
Quels plastiques dans l'environnement ?

Polyéthylène PE
30 %

Polypropylène PP
20 %



Polystyrène PS



European plastics demand* by polymer type 2013

Source: PlasticsEurope (PEMRG) / Consultic / ECEBD

* EU-27+NO/CH

Pour quoi faire?

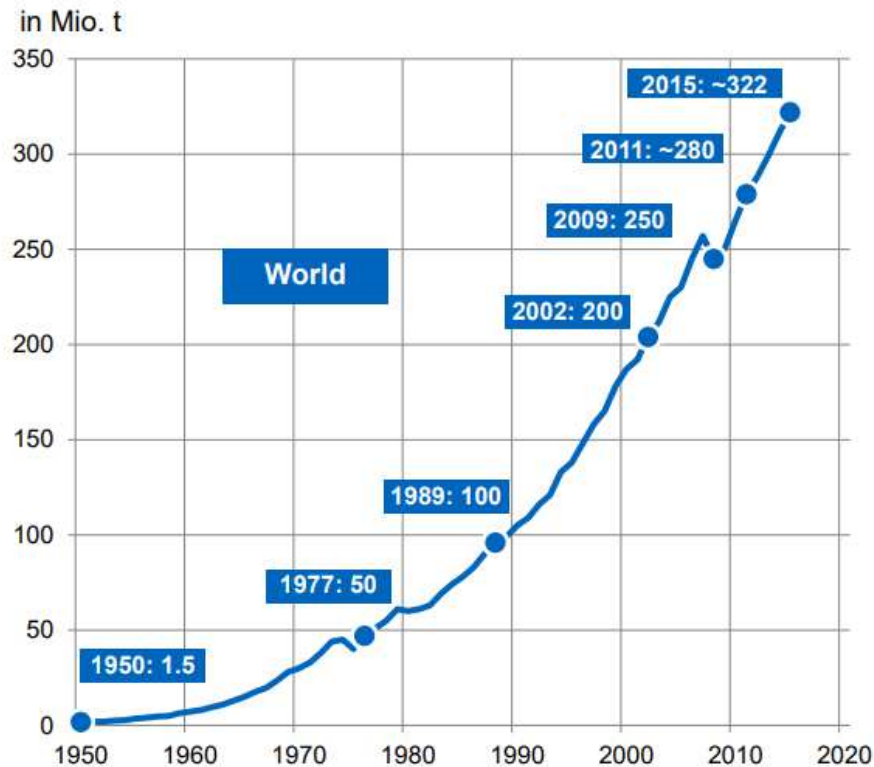


❑ Utilisés dans tous les domaines de notre vie

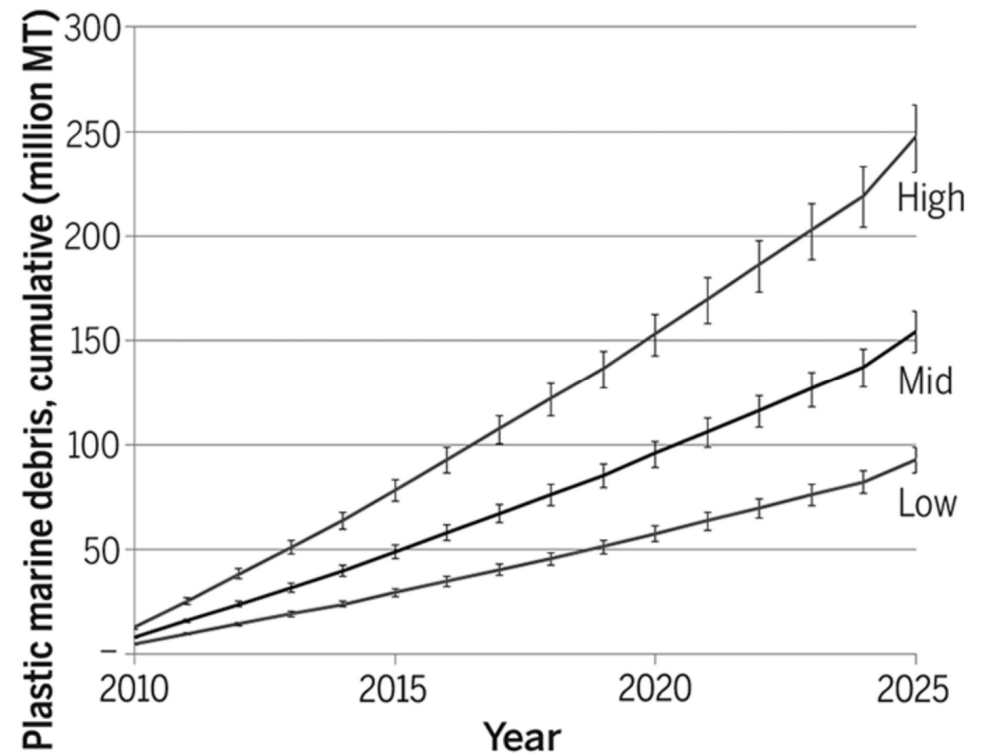
❑ Premier secteur d'utilisation: les emballages

Des qualités indéniables mais....

Production vs mauvaise gestion de fin de vie



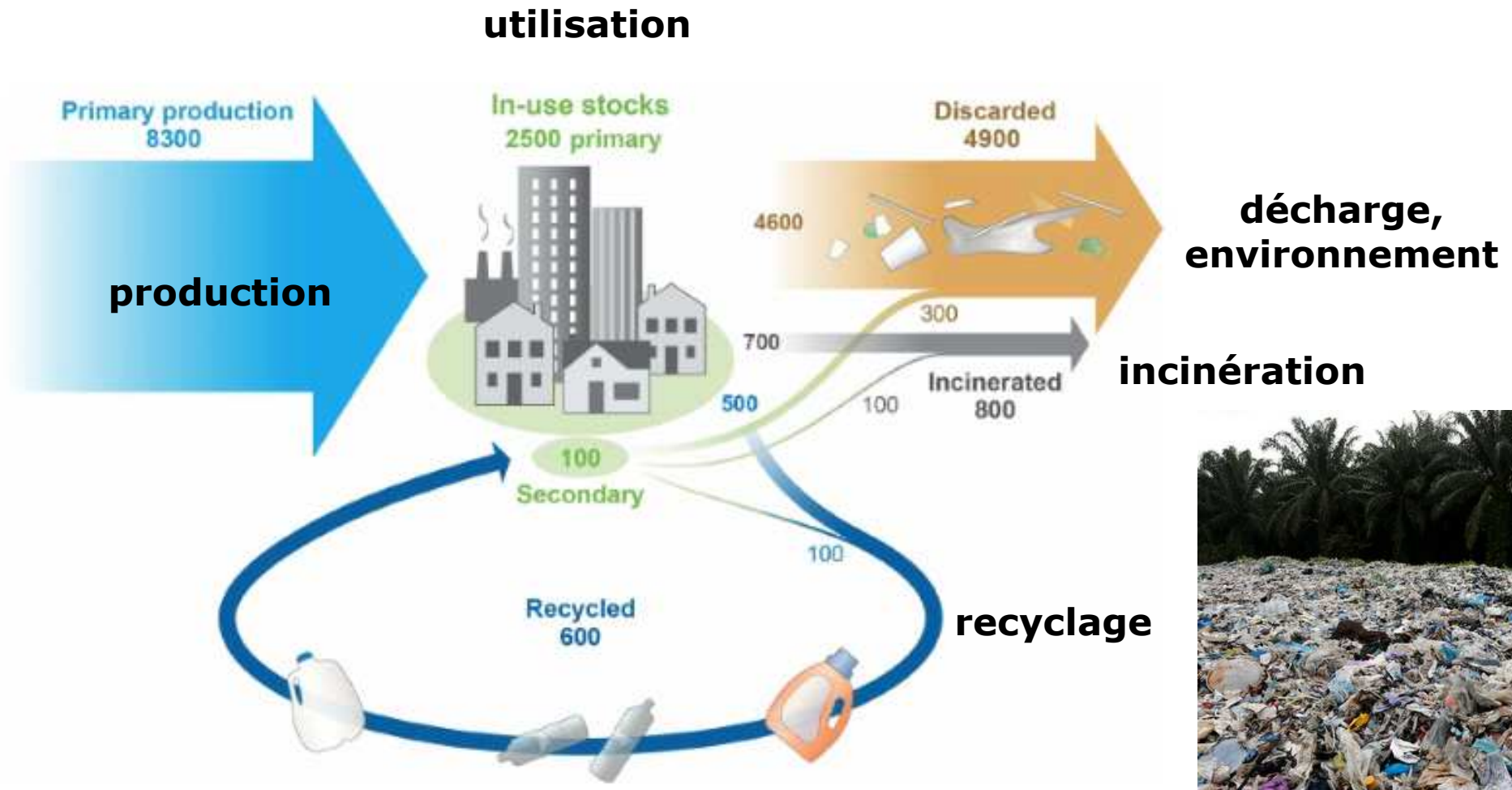
Production mondiale de plastiques 1950 – 2015
(PlasticsEurope)



Quantités de déchets entrant dans
l'environnement
(*Jambeck et al., Science, 2015*)

32 % des plastiques produits finissent chaque année dans l'environnement

Le cycle du plastique depuis sa production



De 1950 à 2015; en millions de tonnes
(Geyer et al., *Science Advances*, 2017)

Le chemin du plastique vers... l'océan

Décharges



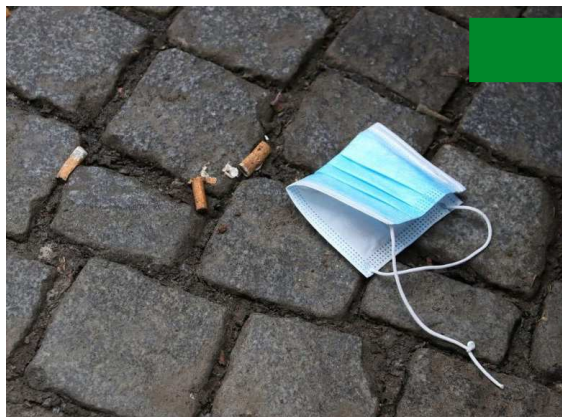
Fleuves
(2,4 -4 Mt/an)



Eaux usées



Ordures

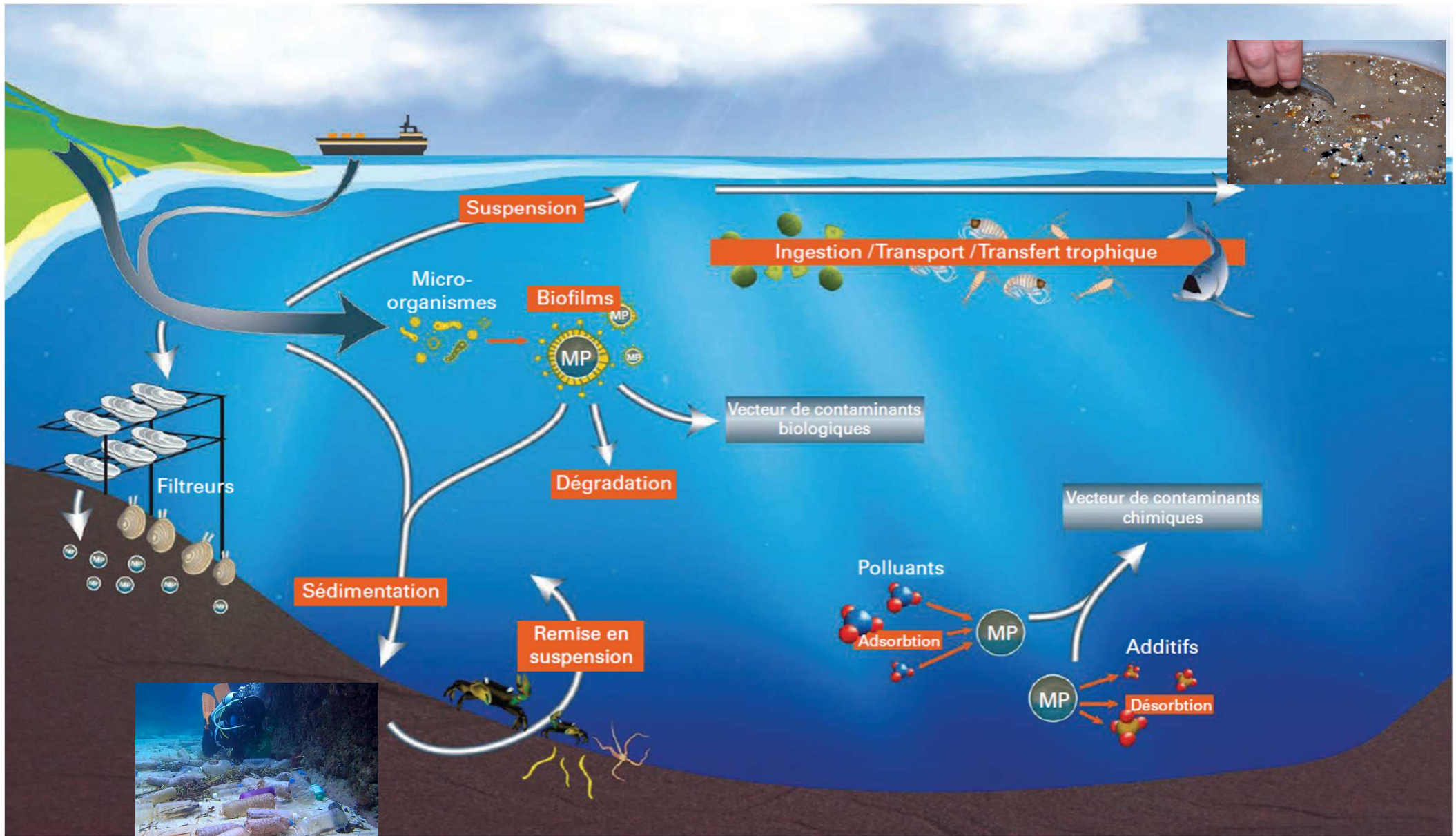


Pêche, bateaux: 10%



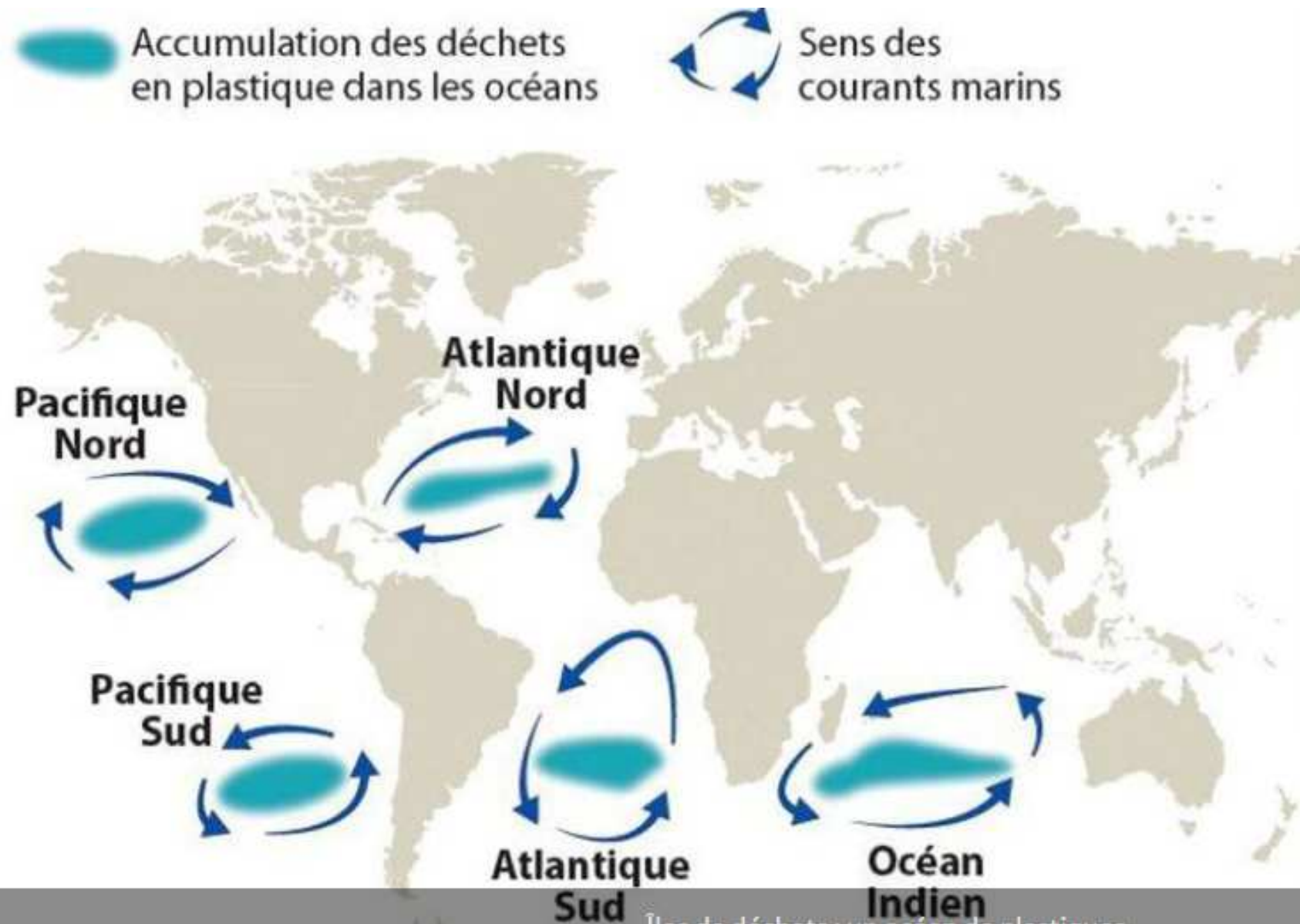
L'océan est le réceptacle final des déchets plastiques (et on ne parle pas de ceux 'invisibles')

Quels devenir pour les plastiques ?



Devenir des microplastiques dans l'environnement aquatique
(Paul-Pont et al., *Frontiers*, 2018)

Accumulation des MP en surface des océans



Les grandes questions de recherche...

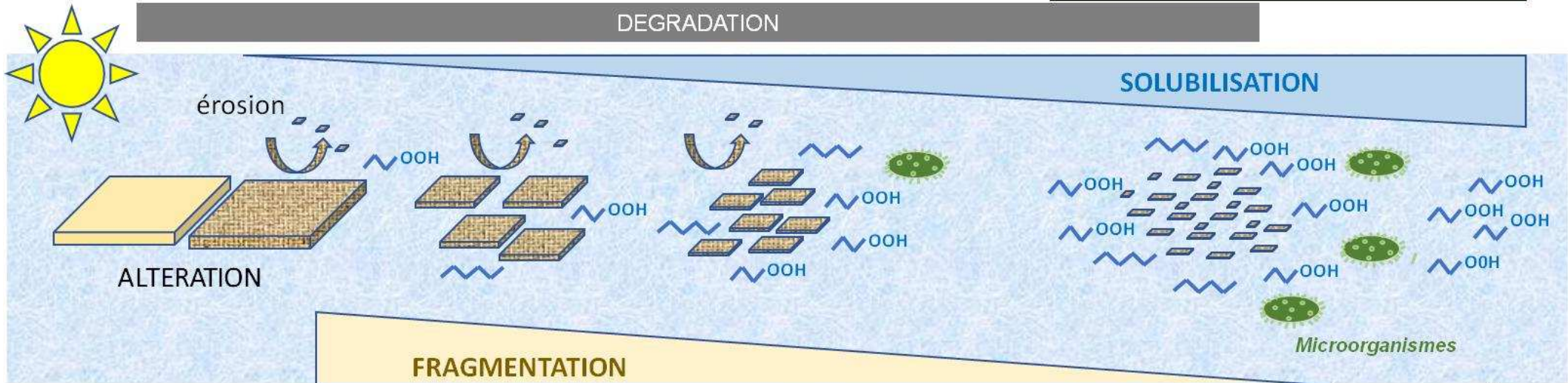
Que deviennent les plastiques?



BIODEGRADATION

BIO-ASSIMILATION

DEGRADATION



MACROSCOPIQUE

MICROSCOPIQUE

NANOSCOPIQUE / MOLECULAIRE

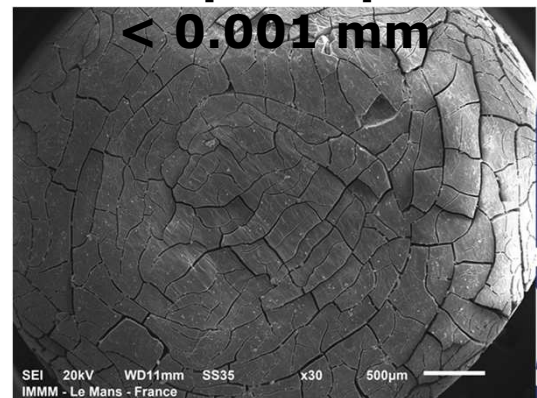
Microplastiques

< 5 mm



Nanoplastiques

< 0.001 mm



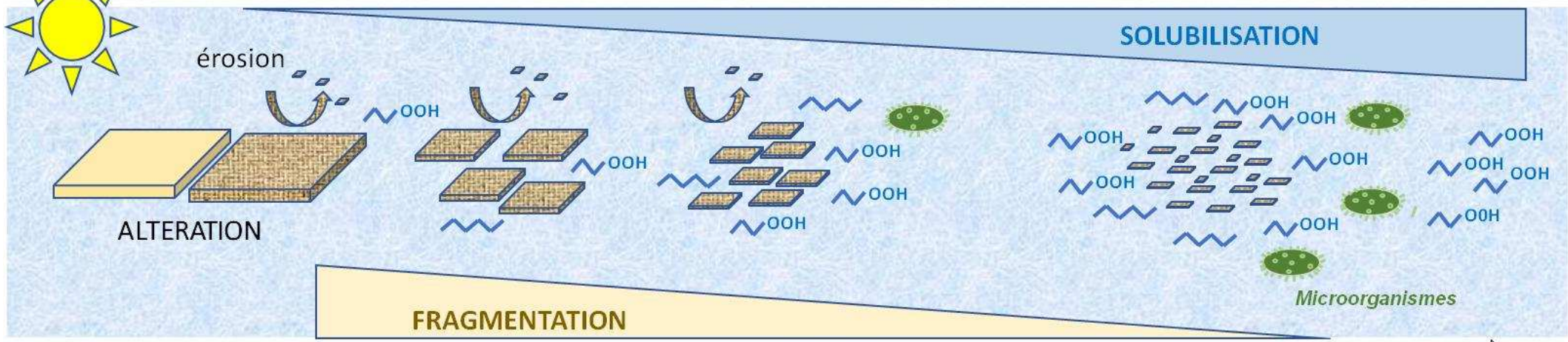
Que deviennent les plastiques?



BIODEGRADATION

BIO-ASSIMILATION

DEGRADATION



MACROSCOPIQUE

MICROSCOPIQUE

NANOSCOPIQUE / MOLECULAIRE

Microplastiques

< 5 mm



Incertitude sur les quantités futures...

[nature](#) > [nature communications](#) > [articles](#) > [article](#)

Article | [Open Access](#) | [Published: 16 April 2019](#)

The rise in ocean plastics evidenced from a 60-year time series

[Clare Ostle](#) , [Richard C. Thompson](#), [Derek Broughton](#), [Lance Gregory](#), [Marianne Wootton](#) & [David G. Johns](#)

[Nature Communications](#) **10**, Article number: 1622 (2019) | [Cite this article](#)

32k Accesses | **127** Citations | **675** Altmetric | [Metrics](#)

Discussion | [Open Access](#) | [Published: 19 January 2021](#)

Are litter, plastic and microplastic quantities increasing in the ocean?

[Francois Galgani](#) , [Aleke Stoenen-o Brien](#), [Judith Weis](#), [Christos Ioakeimidis](#), [Qamar Schuyler](#), [Iryna Makarenko](#), [Huw Griffiths](#), [Joan Bondareff](#), [Dick Vethaak](#), [Alan Deidun](#), [Paula Sobral](#), [Konstantinos Topouzelis](#), [Penny Vlahos](#), [Fernanda Lana](#), [Martin Hasselov](#), [Olivia Gerigny](#), [Bera Arsonina](#), [Archis Ambulkar](#), [Maurizio Azzaro](#) & [Maria João Bebianno](#)

[Microplastics and Nanoplastics](#) **1**, Article number: 2 (2021) | [Cite this article](#)

6166 Accesses | **9** Citations | **156** Altmetric | [Metrics](#)

***Increasing amounts of plastic are found in some regions, especially in remote areas
But no consistent real temporal trend
Much needed further research on the fate, persistence and transport***

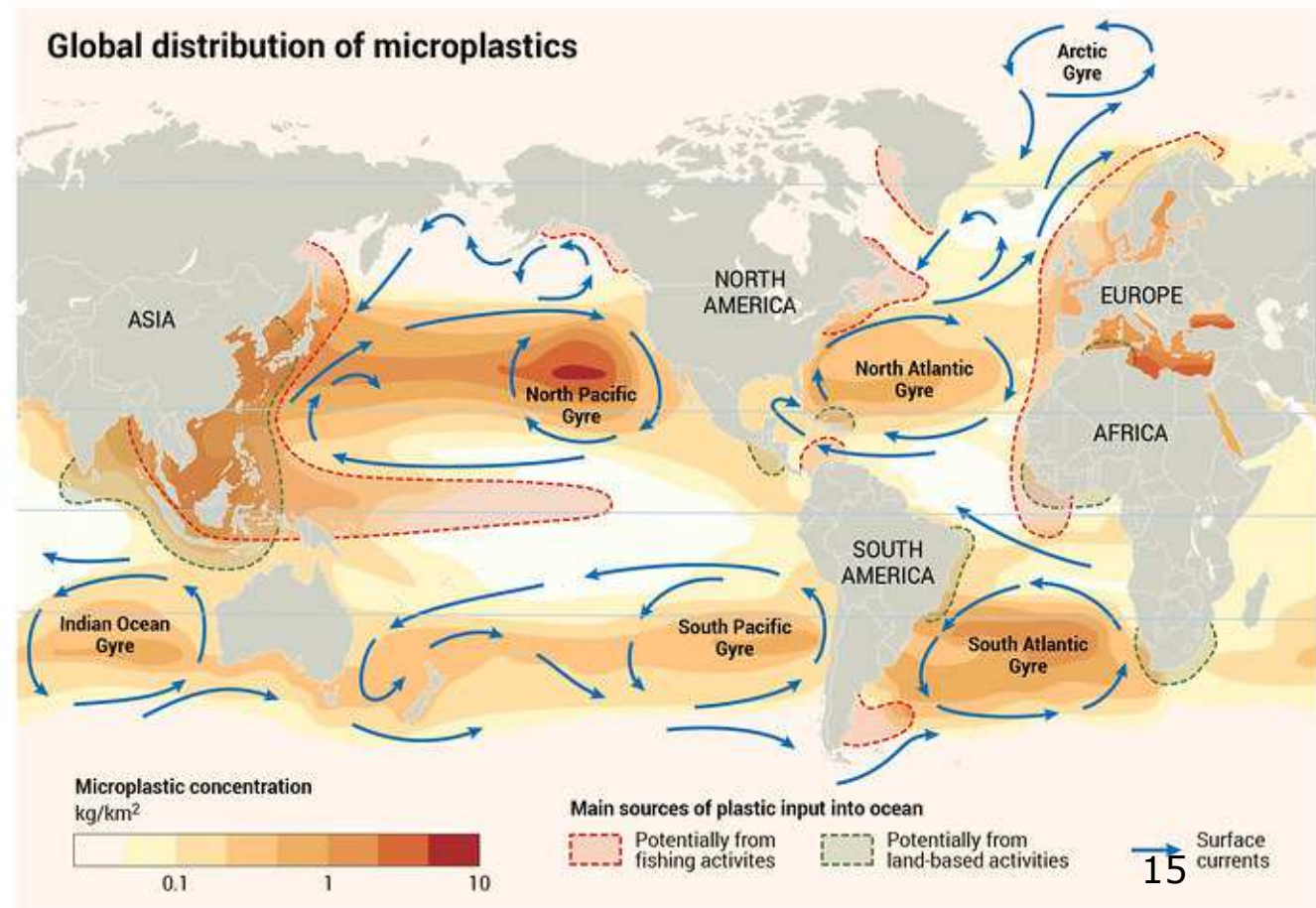
COMBIEN II Y EN A-T-IL ?



Estimations en surface (> 330 µm)



Microplastiques secondaires à la surface
(Paul-Pont et al., Frontiers, 2018)



Incertitudes sur les quantités

93 000 tons

Lost at Sea: Where Is All the Plastic?

Richard C. Thompson^{1,*}, Ylva Olsen¹, Richard P. Mitchell¹, Anthony Davis¹, Steven J. Rowland¹, Anthony W. G. John², Daniel...

Science 07 May 2004:
Vol. 304, Issue 5672, pp. 838
DOI: 10.1126/science.1094559

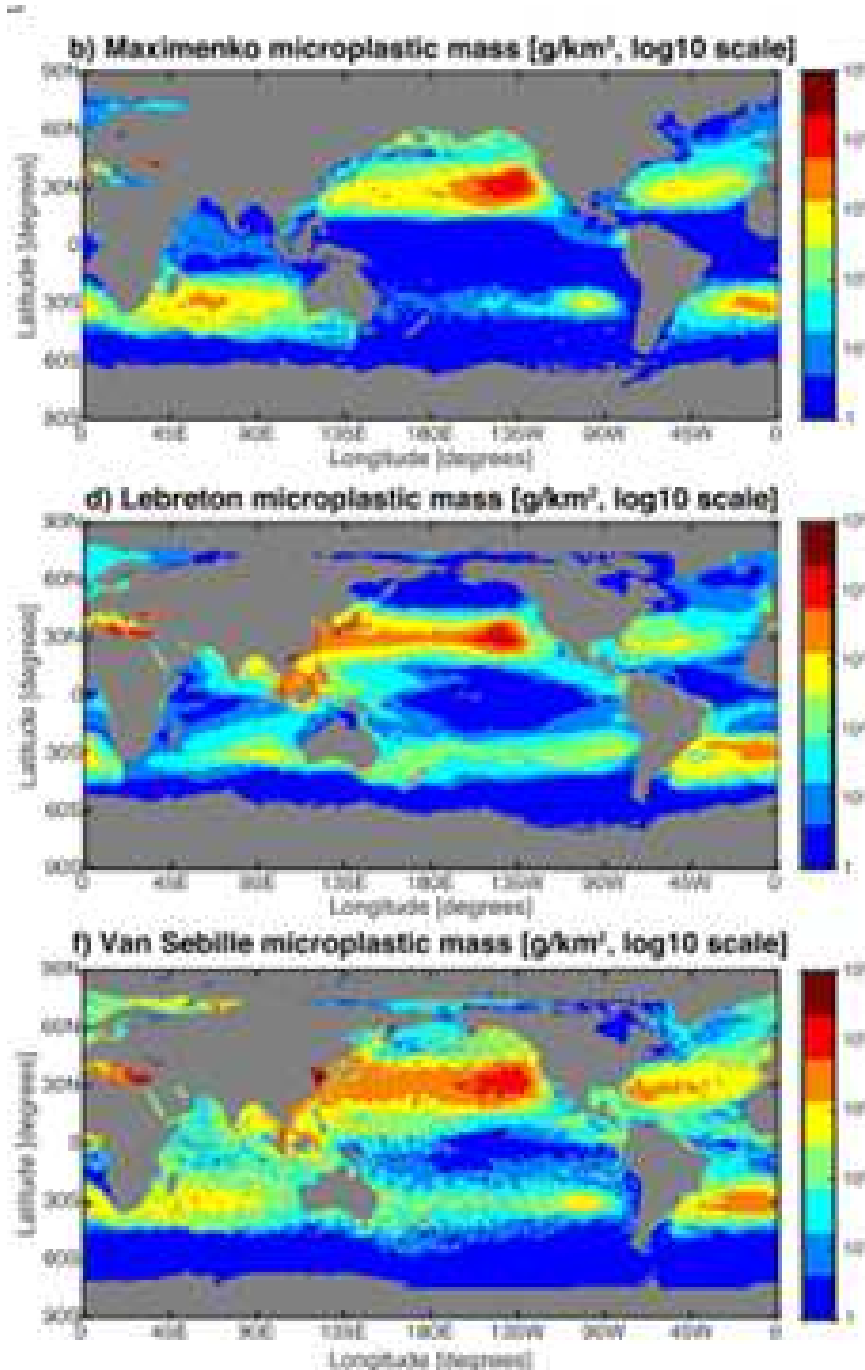


150 000 tons

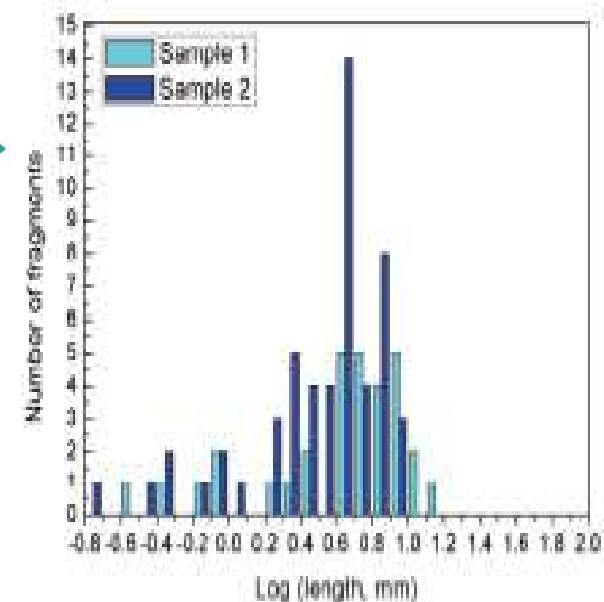
Etude récente (*Weiss et al., Science, 2021*)
quantités venant des rivières sur-estimées car:
- Facteur Conversion nombre de MP en masse
- Manque de protocoles normalisés

236 000 tons

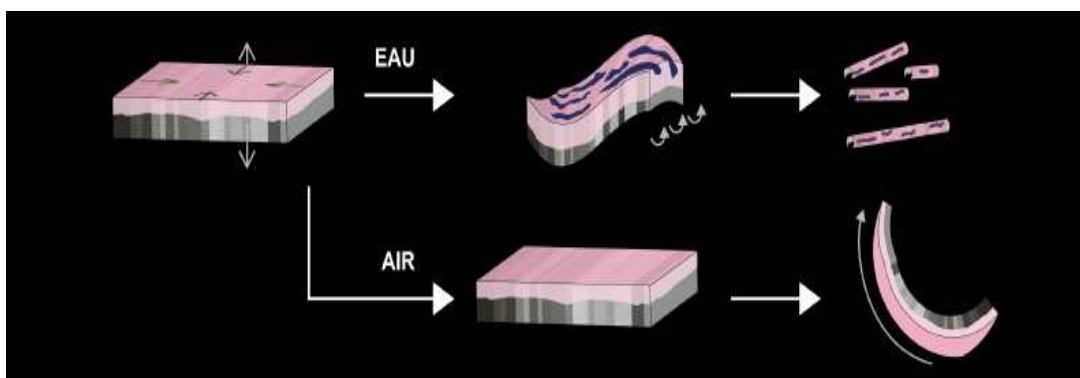
QUEL MECANISME
DE DEGRADATION ?



Modelisation of plastics mass at the ocean surface



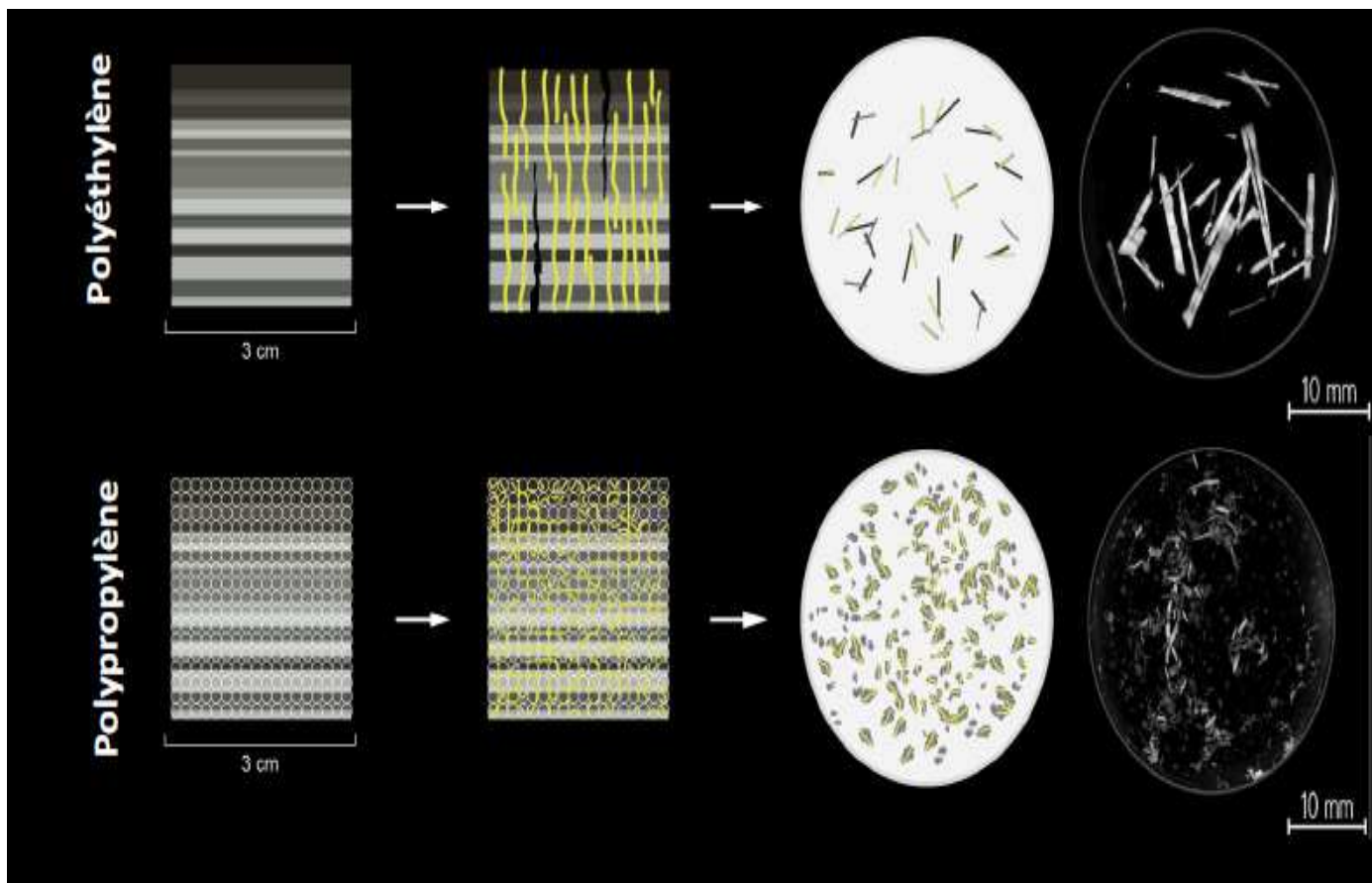
Fragmentation du polyéthylène sous photodégradation



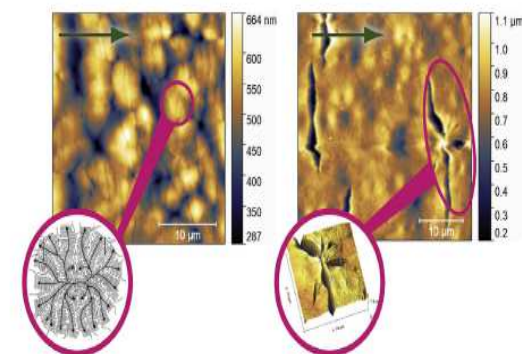
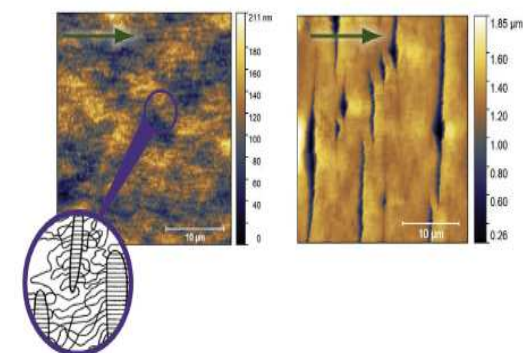
Julienne, F., Delorme, N., Lagarde, F., 2019. From macroplastics to microplastics: Role of water in the fragmentation of polyethylene. *Chemosphere* 236, 124409.

- Effet de l'eau sur la cinétique de fragmentation et sur la taille des fragments
- Formes et tailles des fragments liées au procédé de fabrication

Polyéthylène (PE) vs Polypropylène (PP)



- Effet du type et de la morphologie du polymère sur la cinétique de fragmentation et sur la taille des fragments
- **Quantité de NP très faibles**



Julienne F, Lagarde F, Delorme N. Influence of the crystalline structure on the fragmentation of weathered polyolefines. Polym Degrad Stab. 2019 Dec;170:109012.

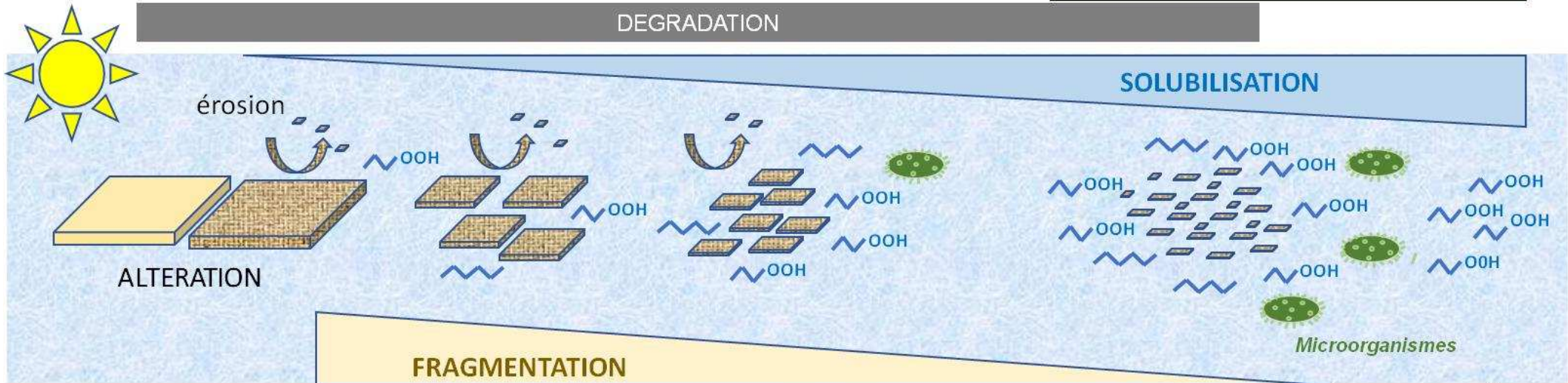
Que deviennent les plastiques?



BIODEGRADATION

BIO-ASSIMILATION

DEGRADATION



MACROSCOPIQUE

MICROSCOPIQUE

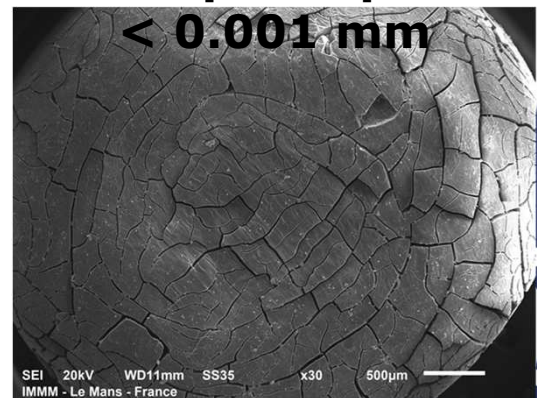
NANOSCOPIQUE / MOLECULAIRE

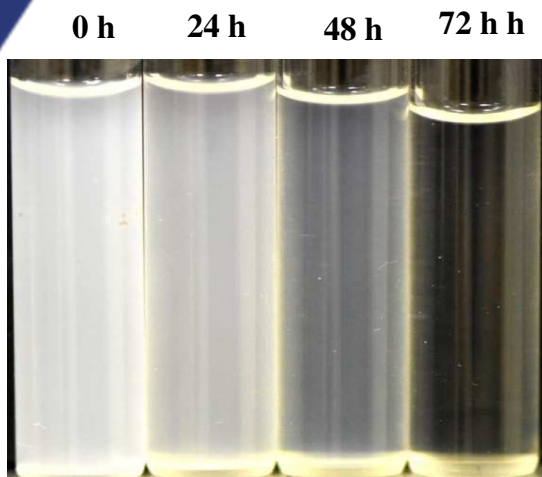
Microplastiques

< 5 mm

Nanoplastiques

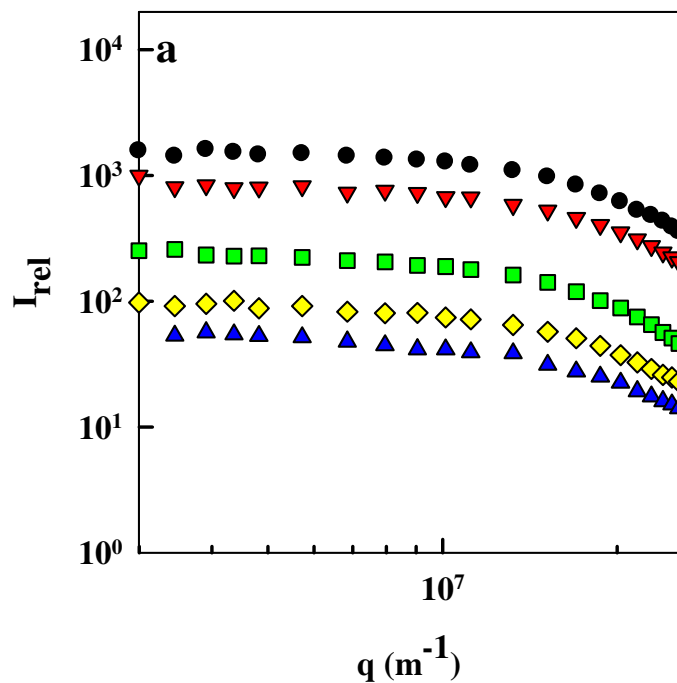
< 0.001 mm



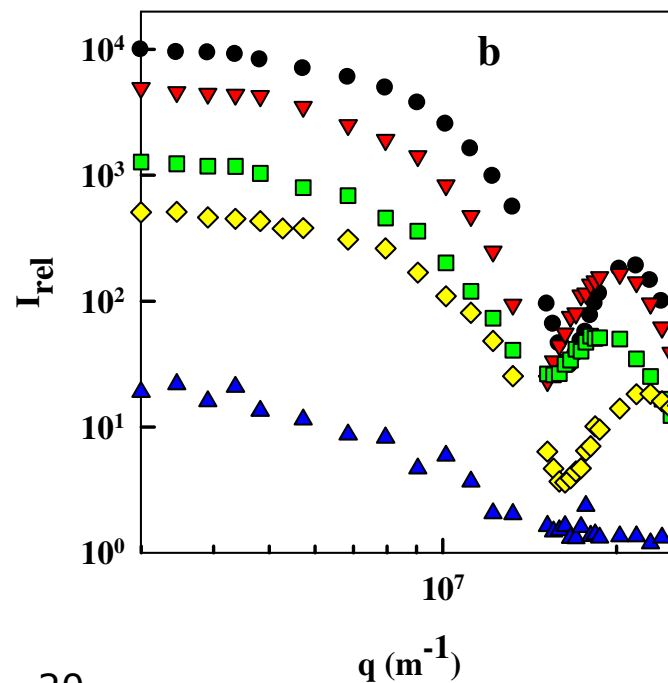


PS : $R_h = 0.25 \mu\text{m}$ à $C = 100 \text{ mg/L}$

PS : $R_h = 0.10 \mu\text{m}$



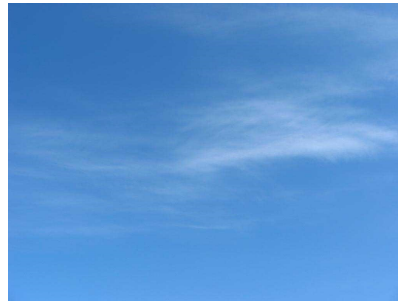
$0.25 \mu\text{m}$



- 0
- ▼ 30
- 38
- ◆ 48
- ▲ 72

La diffusion de la lumière pour les novices !

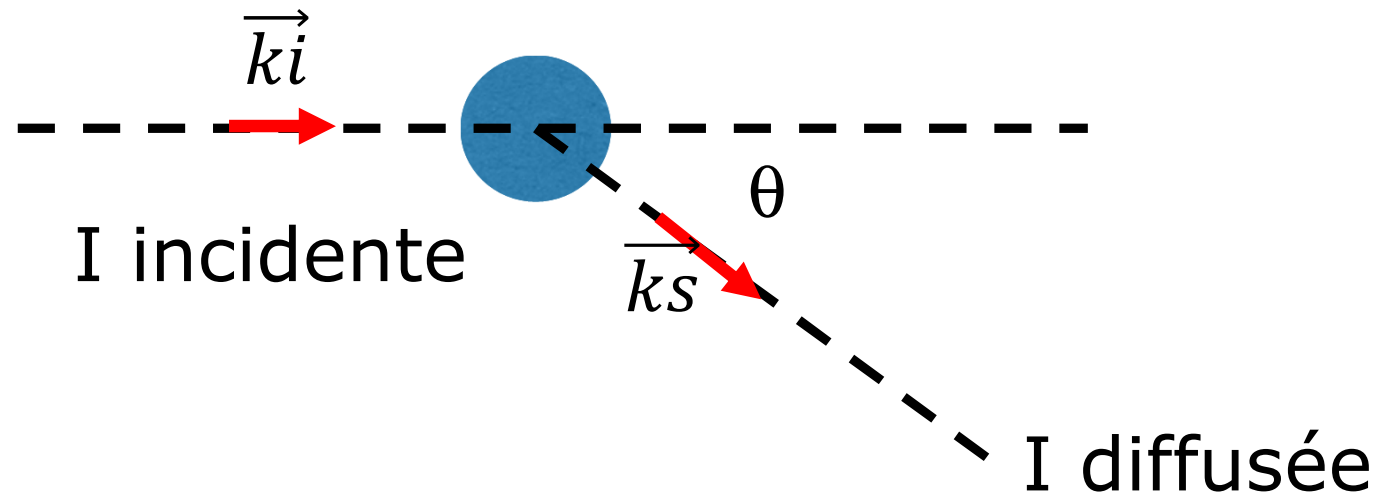
Interaction lumière-matière



On mesure l'intensité diffusée par un échantillon éclairé par un faisceau lumineux

La diffusion de la lumière pour les novices !

La géométrie de l'expérience :

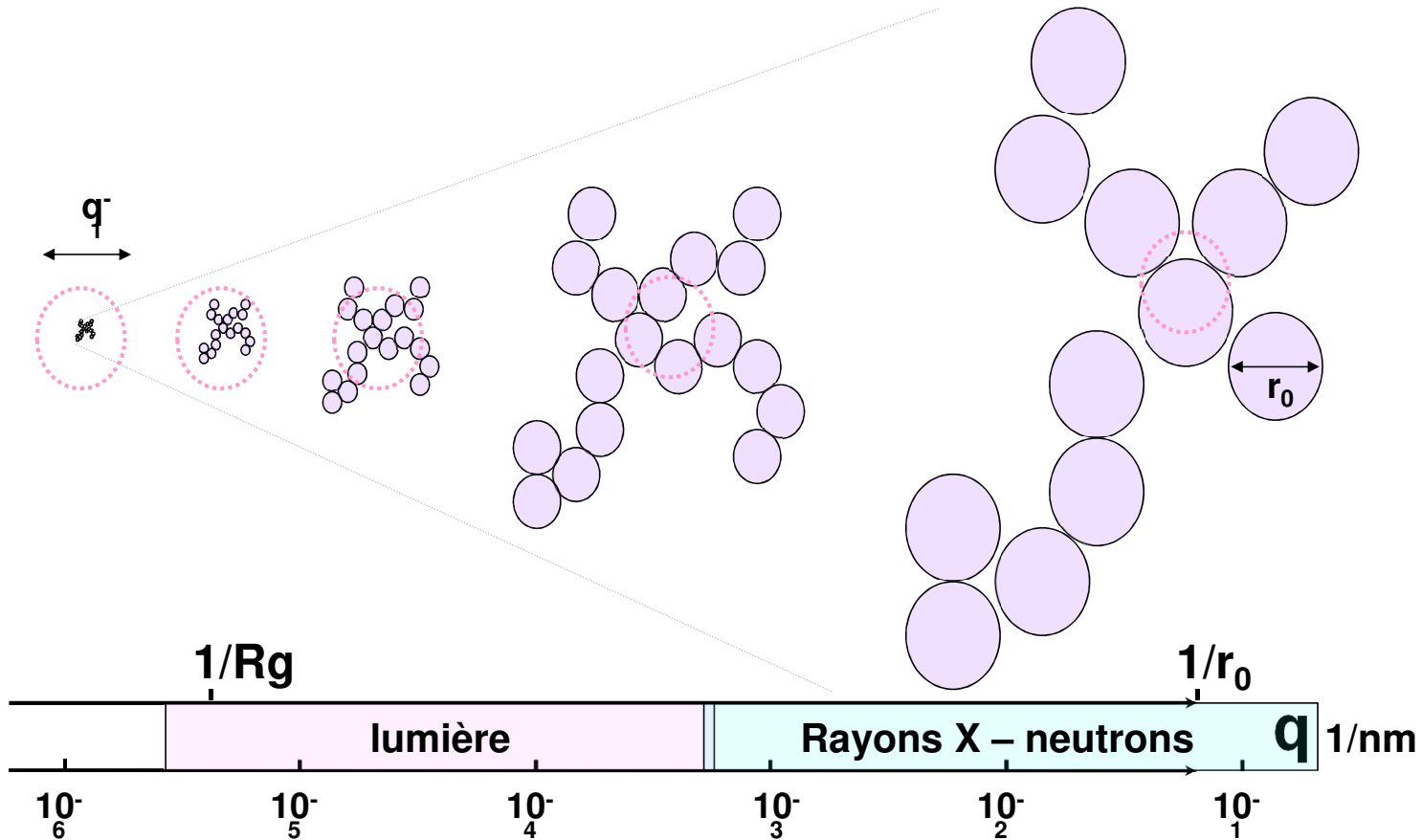


On définit un nouveau vecteur : le vecteur de diffusion \vec{q} sa norme est essentielle, c'est l'abscisse des courbes

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_{\theta_2}} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

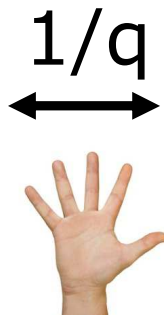
La diffusion de la lumière pour les novices !

$1/q$ définit l'échelle spatiale sondée



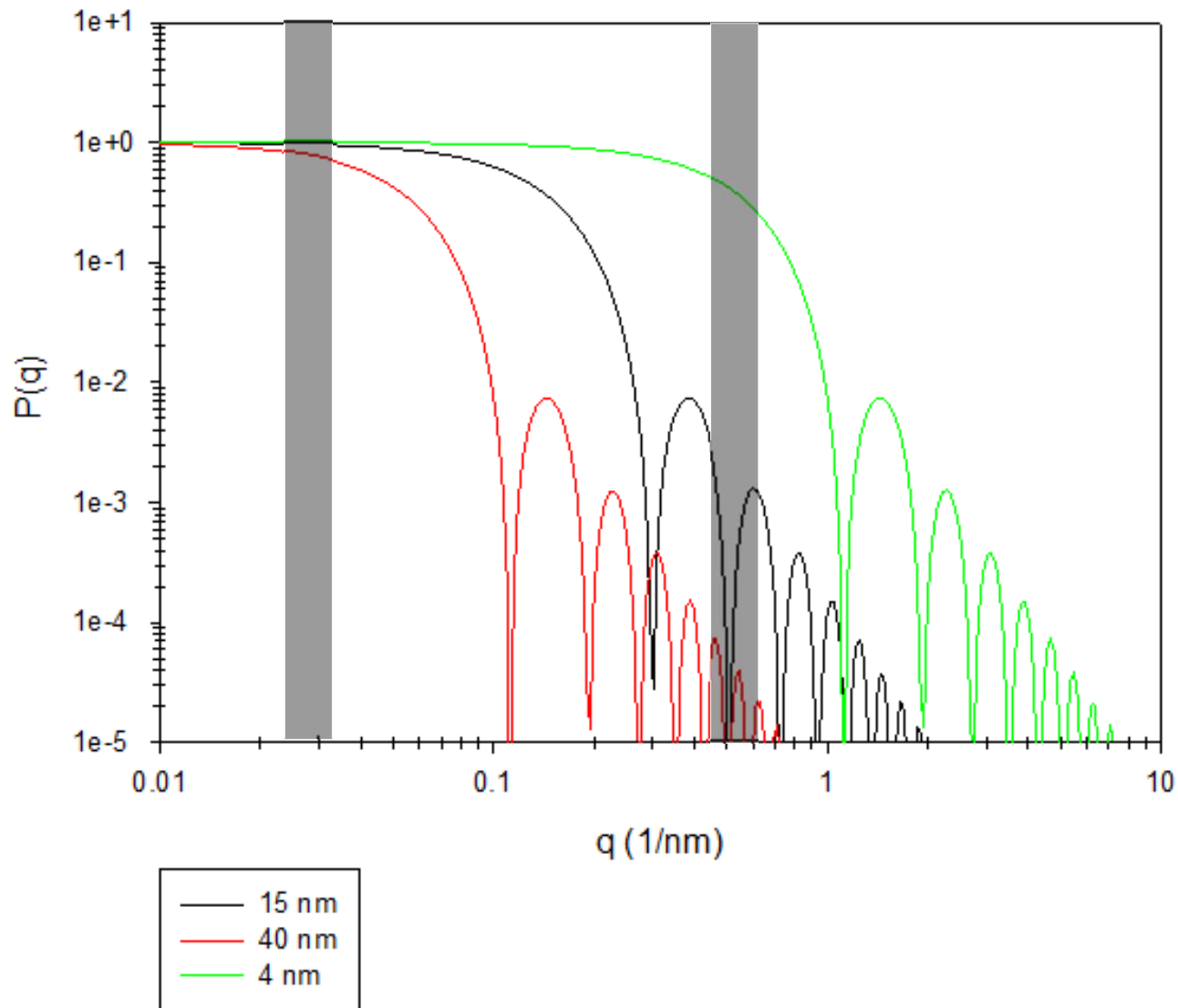
La diffusion de la lumière pour les novices !

Il faut donc adapter q ($1/q$) à ce qu'on mesure



La diffusion de la lumière pour les novices !

Il faut donc adapter q ($1/q$) à ce qu'on mesure



La diffusion de la lumière pour les novices

Et en abscisse, on regarde l'intensité diffusée
 $I_{\text{diffusée}}/I_{\text{incidente}}$ souvent par rapport au solvant.

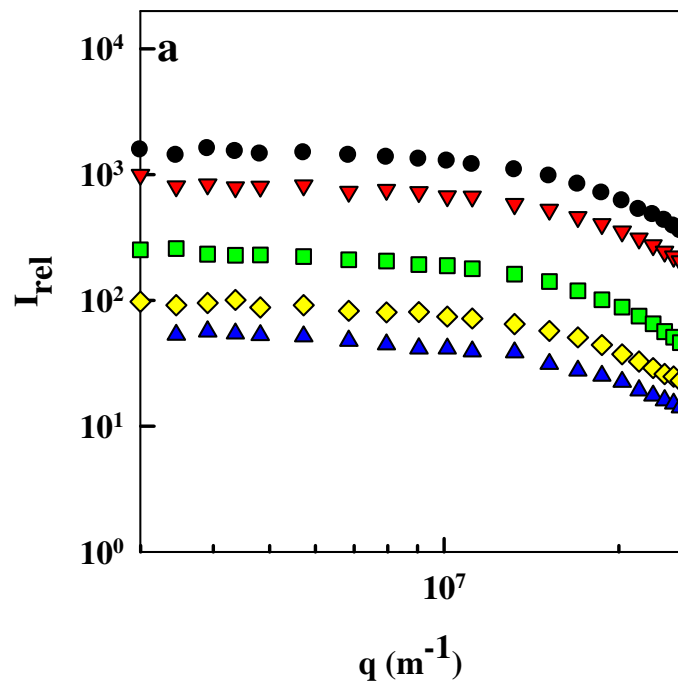
En solution diluée, on a accès à la masse molaire
(si on connaît le dn/dC)



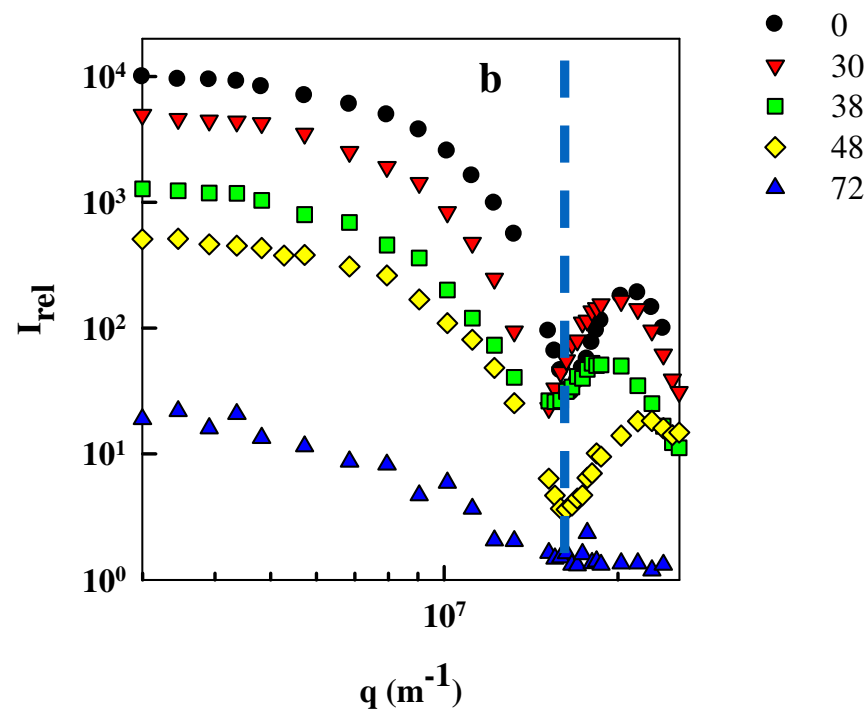
La masse molaire
des objets diminue



PS : $R_h = 0.10 \mu\text{m}$

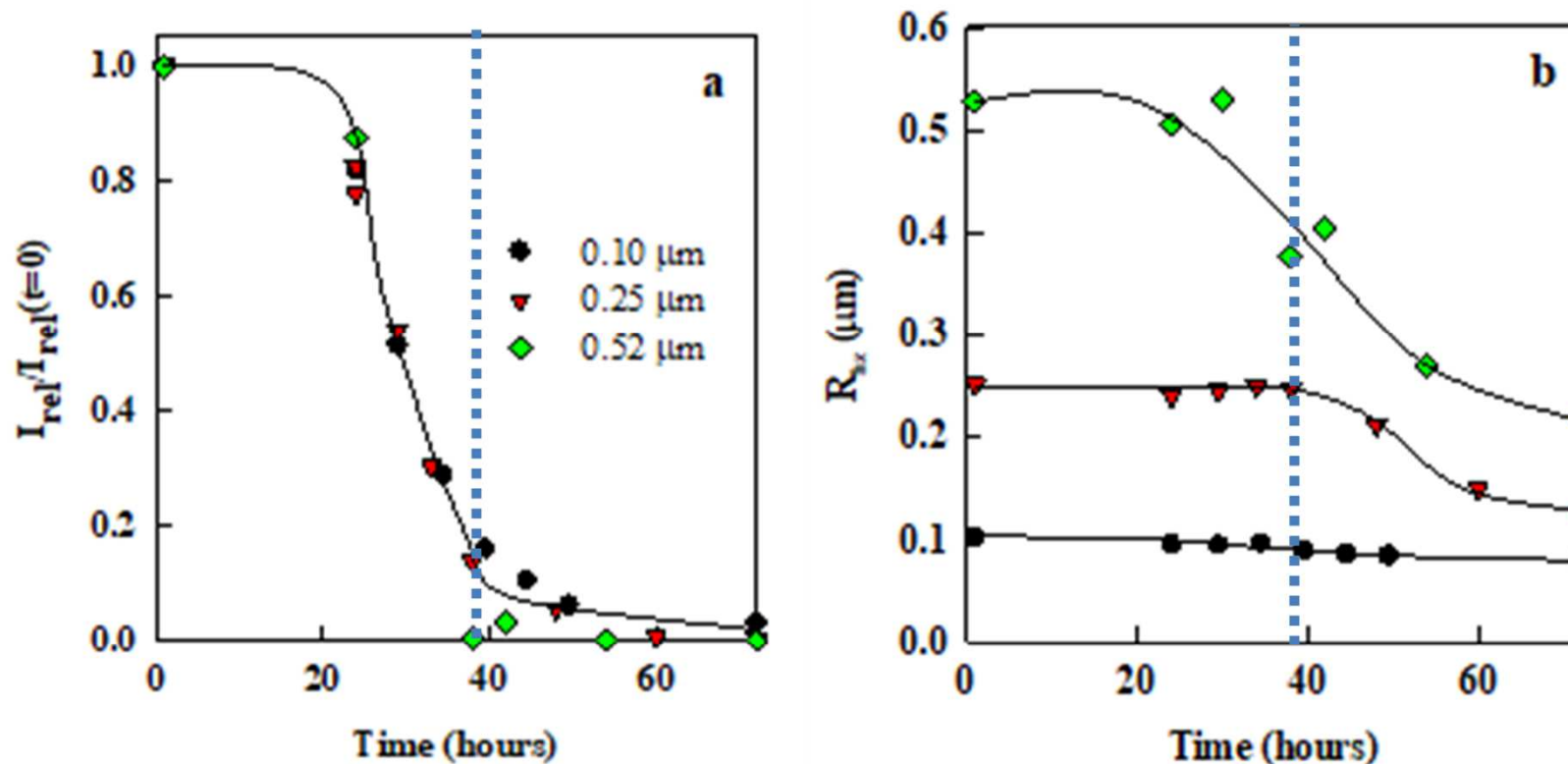


$0.25 \mu\text{m}$

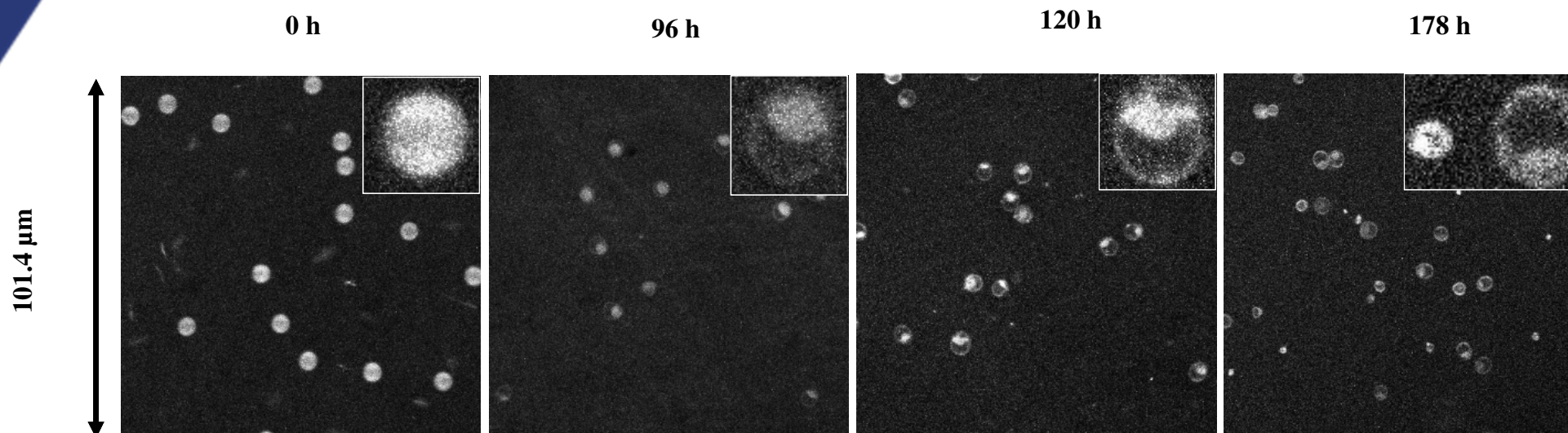


- 0
- ▼ 30
- 38
- ◆ 48
- ▲ 72

Mais leur taille ne
varie pas !

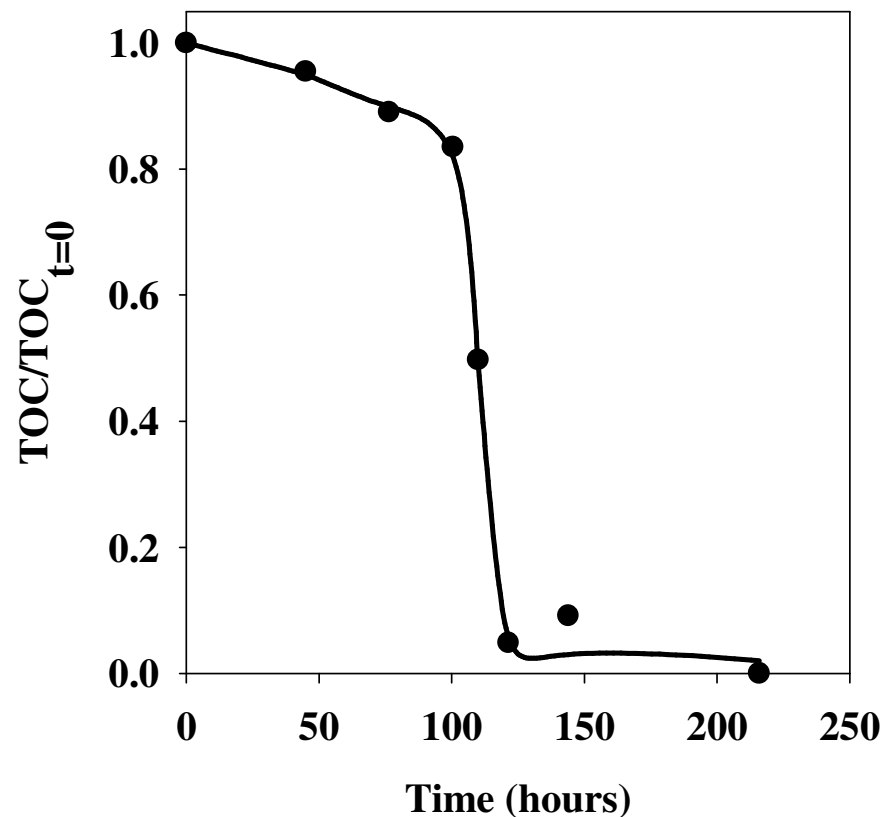


C'est vrai, jusqu'à 40 heures mais après masse molaire et taille diminuent fortement



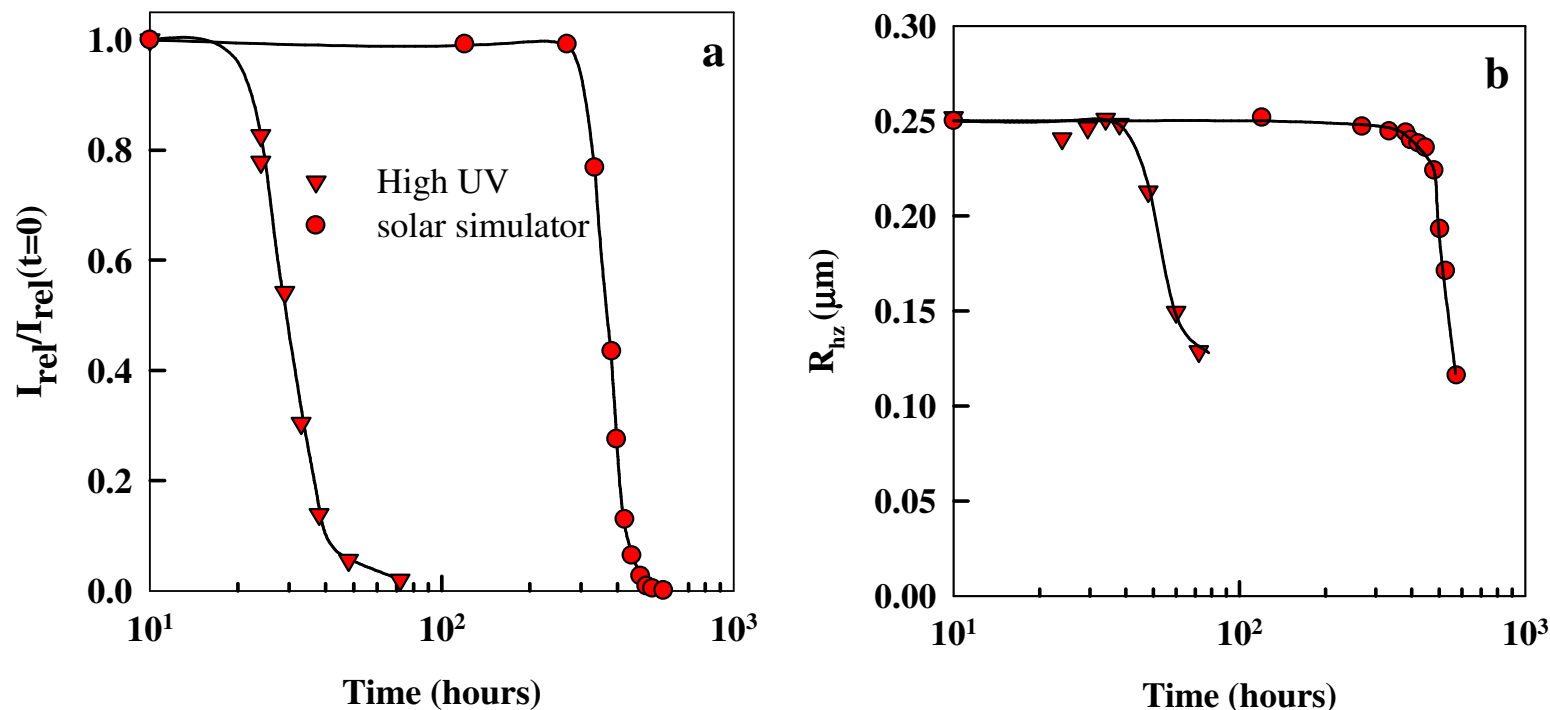
Les particules se vident comme
des ballons de baudruche !

- Relargage de NPs, polymères/oligomères ?
 - D'autres choses ?



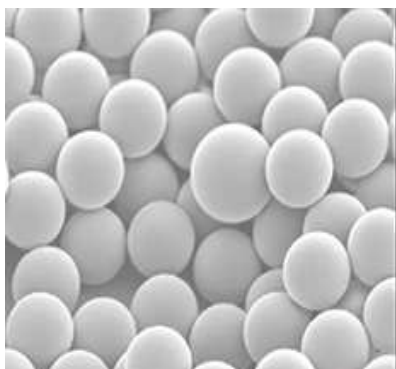
La matière organique quitte la solution : CO₂

Commentaire de l'esprit chagrin :
l'irradiation in vitro n'a rien à voir avec celle
naturelle du soleil

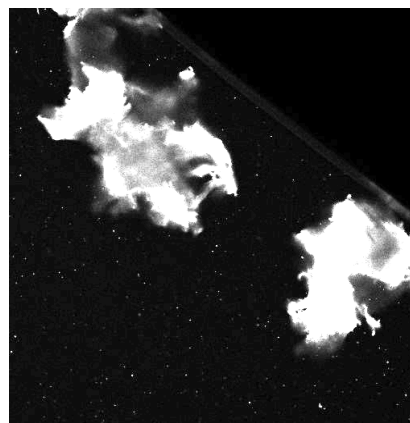


C'est plus lent avec le soleil mais c'est identique

Commentaire de l'esprit chagrin : C'est du PS et des particules modèles donc rien à voir avec un microplastique par la forme et la chimie de surface



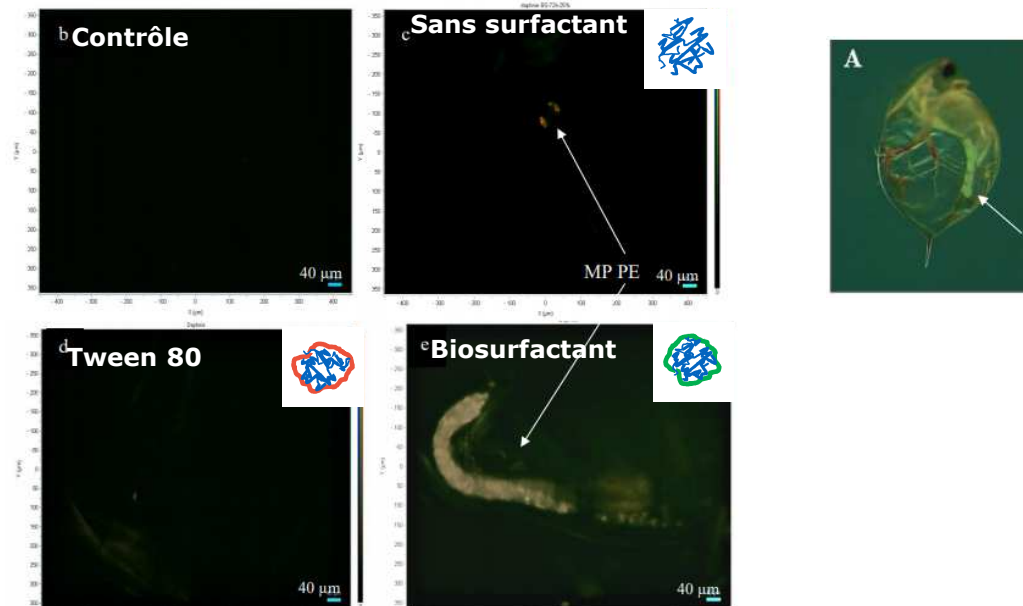
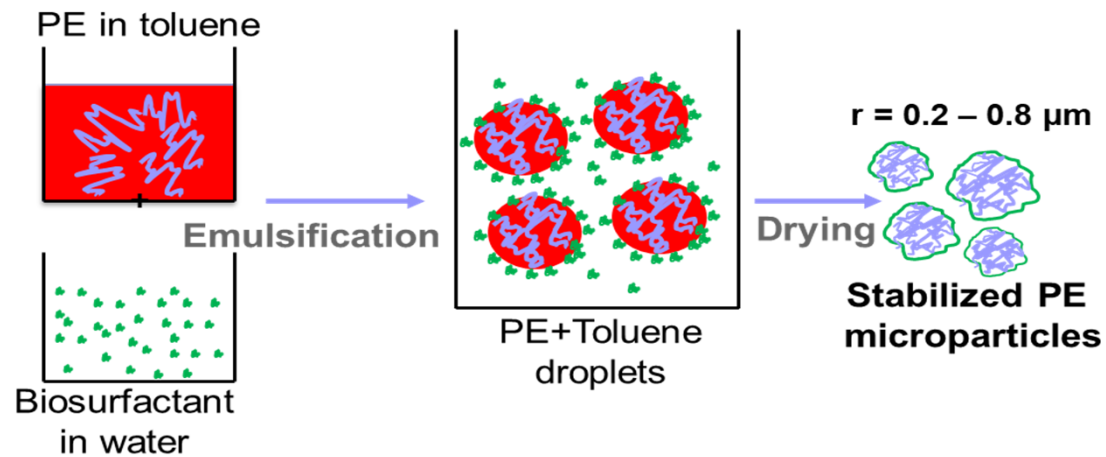
100 μm



100 μm

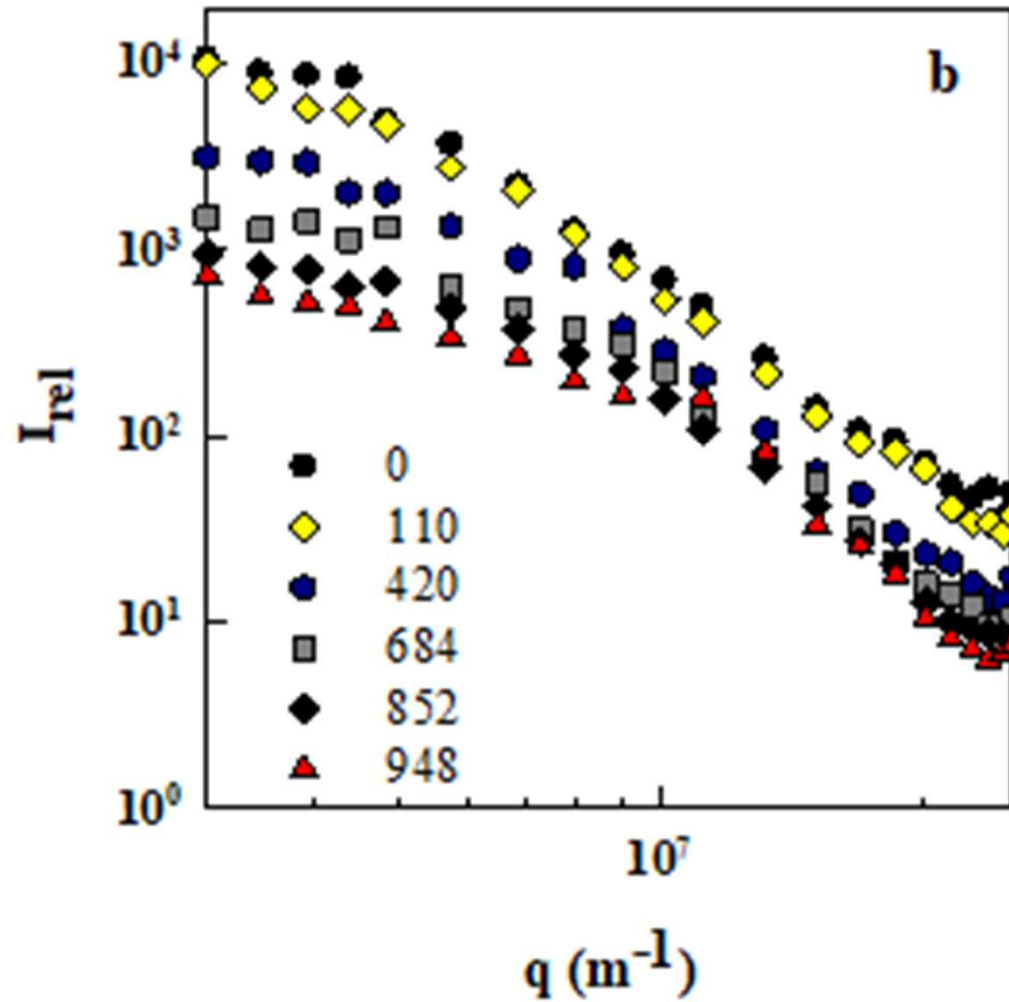


Préparation et stabilisation de microPE modèles

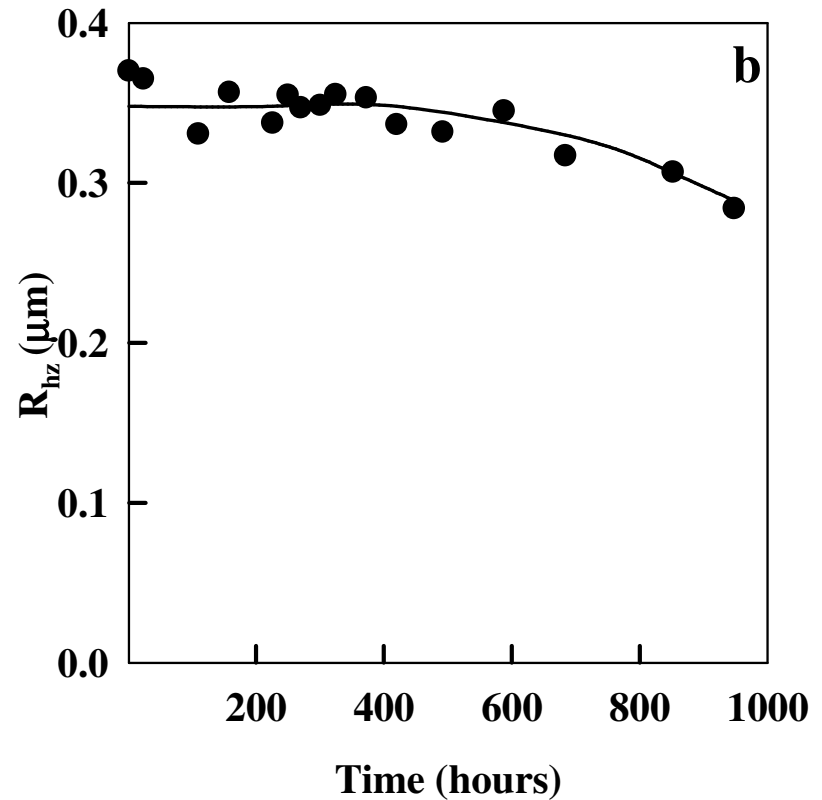
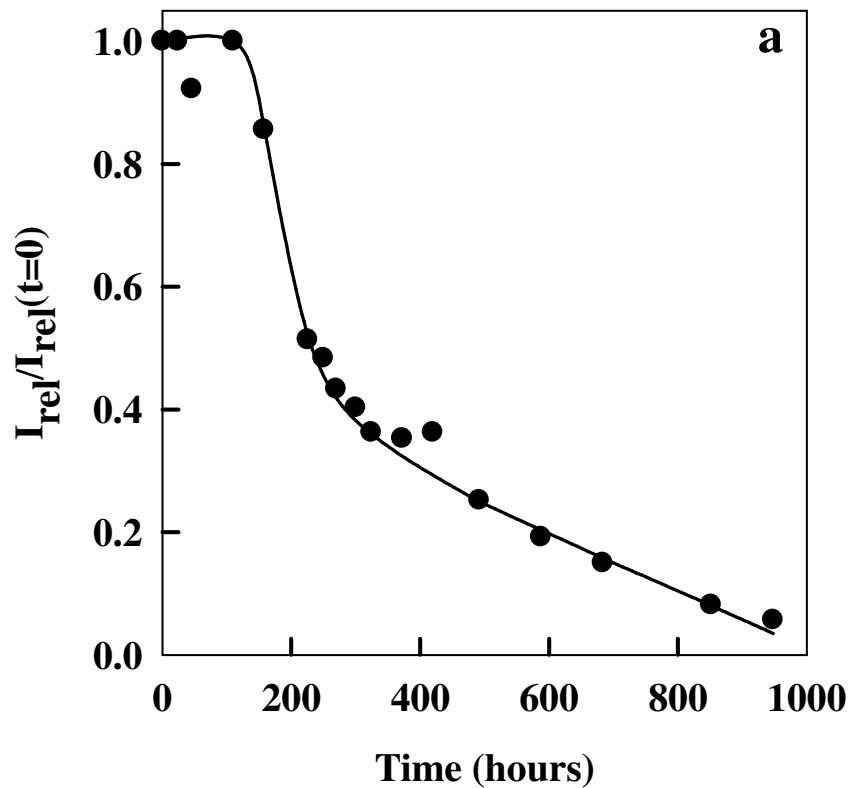


Images des daphnies exposées en microscopie à lumière polarisée

Balakrishnan, G. et al., *Environmental Science: Nano* 6, 315 (2019)

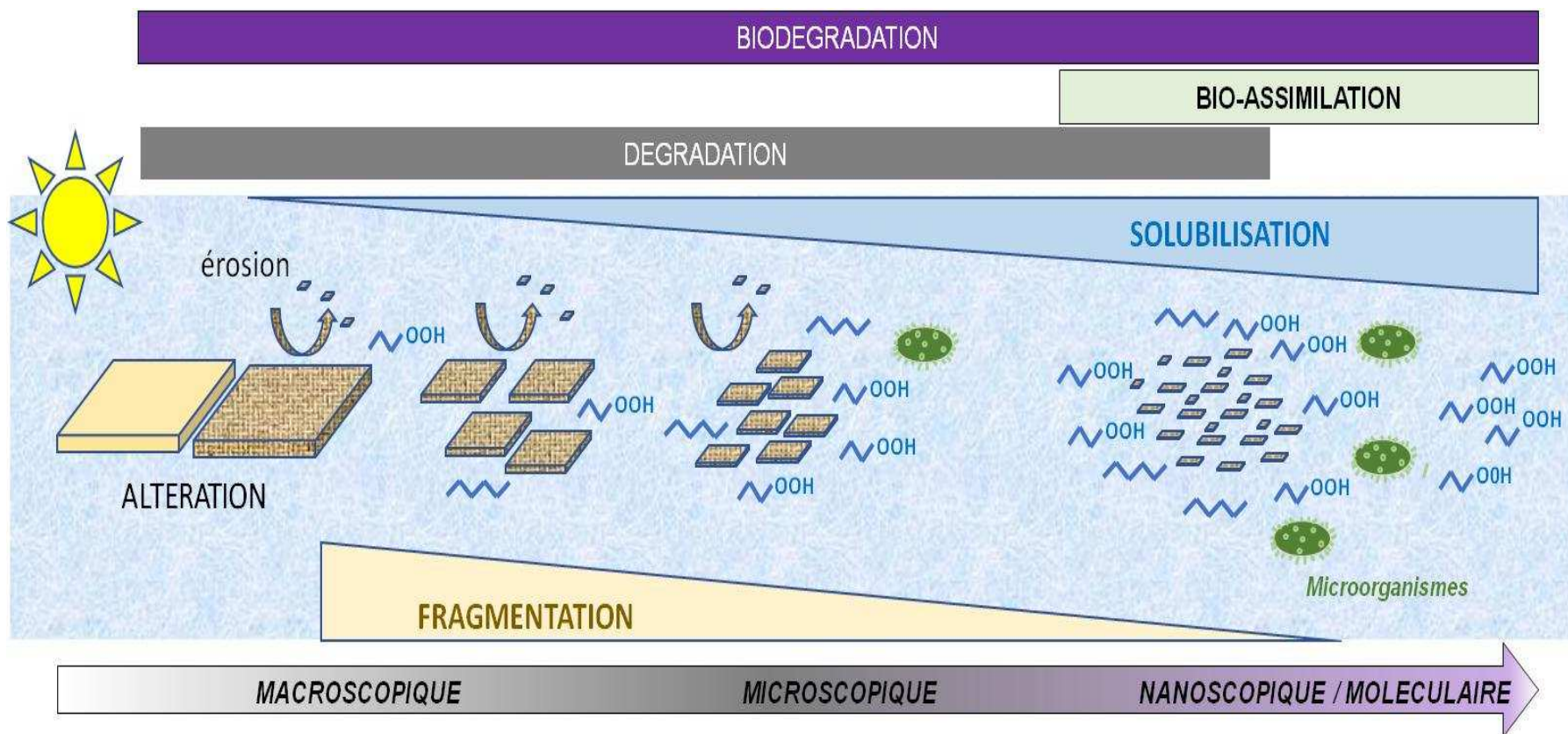


C'est moins évident car c'est plus lent
(et plus polydisperse)



Le PE se dégrade comme le PS !

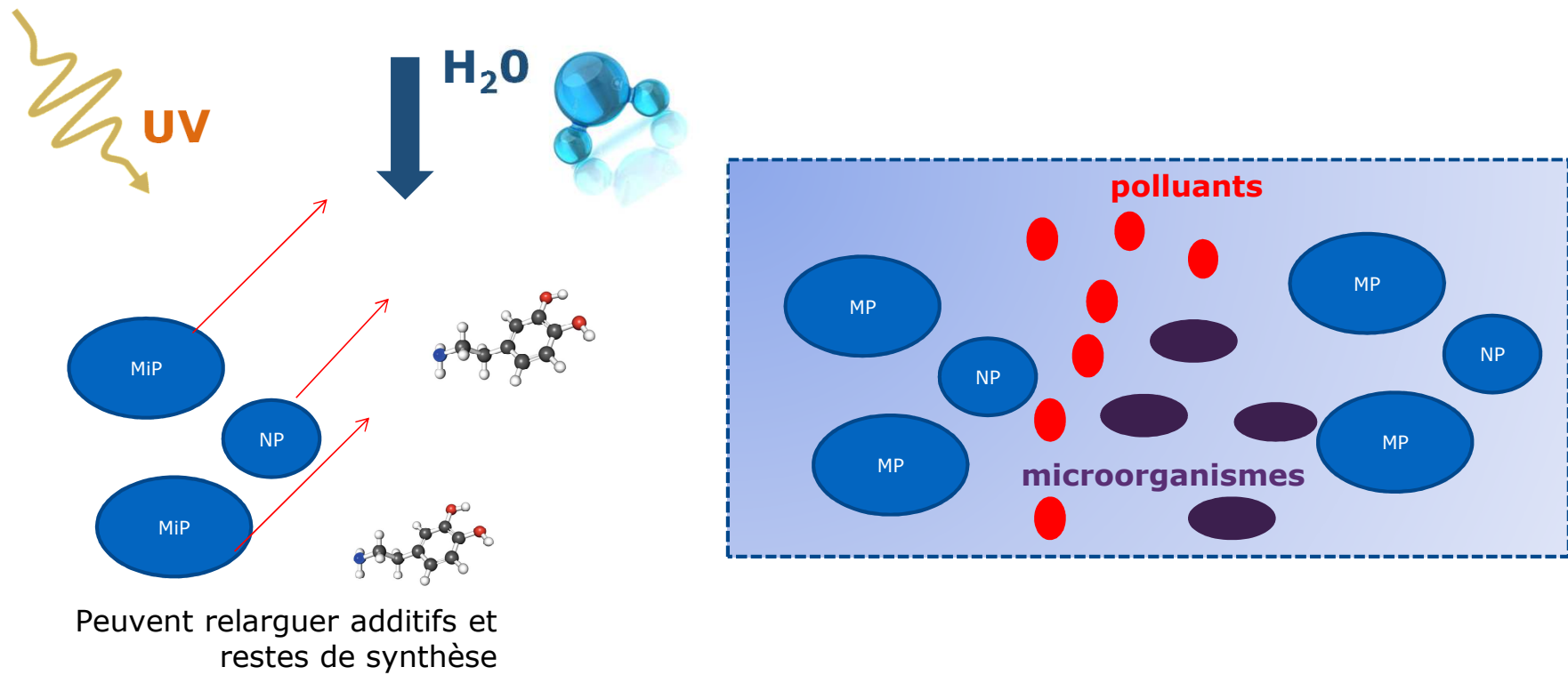
Conclusion : dégradation et formation des MP/NP



- Difficultés analytiques et méthodologiques de l'analyse multi-échelles
 - Dégradation = somme de mécanismes lents et complexes dans l'environnement
- Fragmentation, érosion, solubilisation: nécessité d'un bilan C global pour prédire **persistance**, futures concentrations et quantifier NP

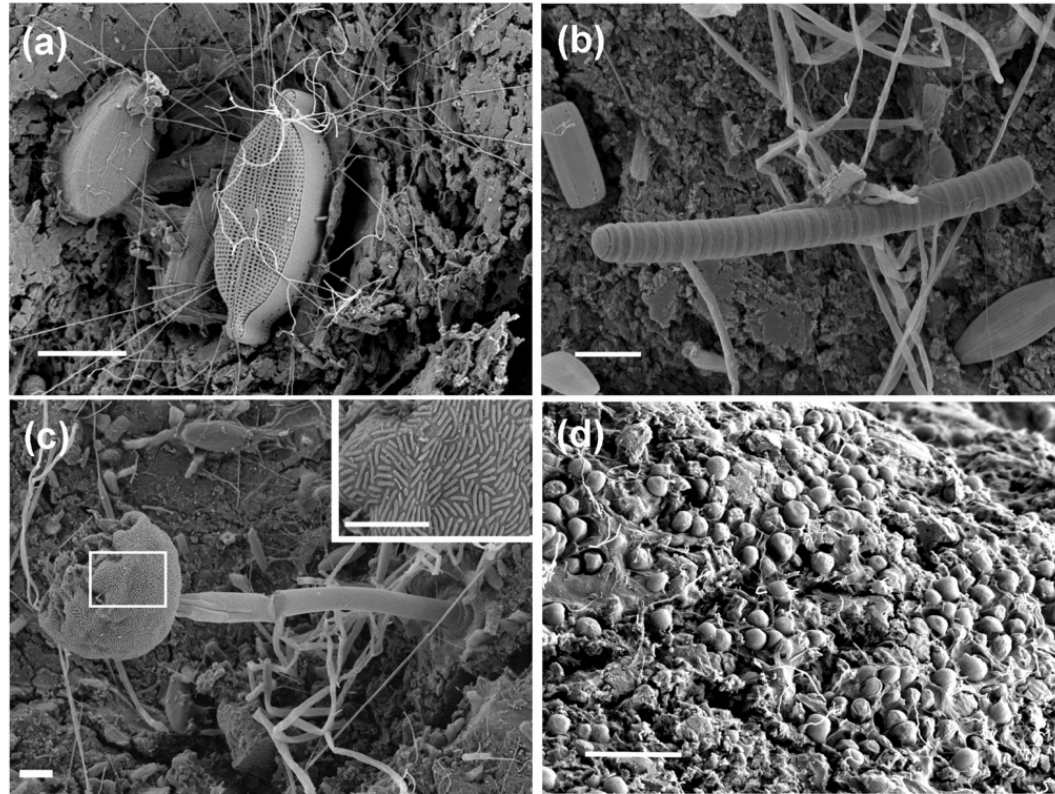
Est-ce rassurant ?

Non !



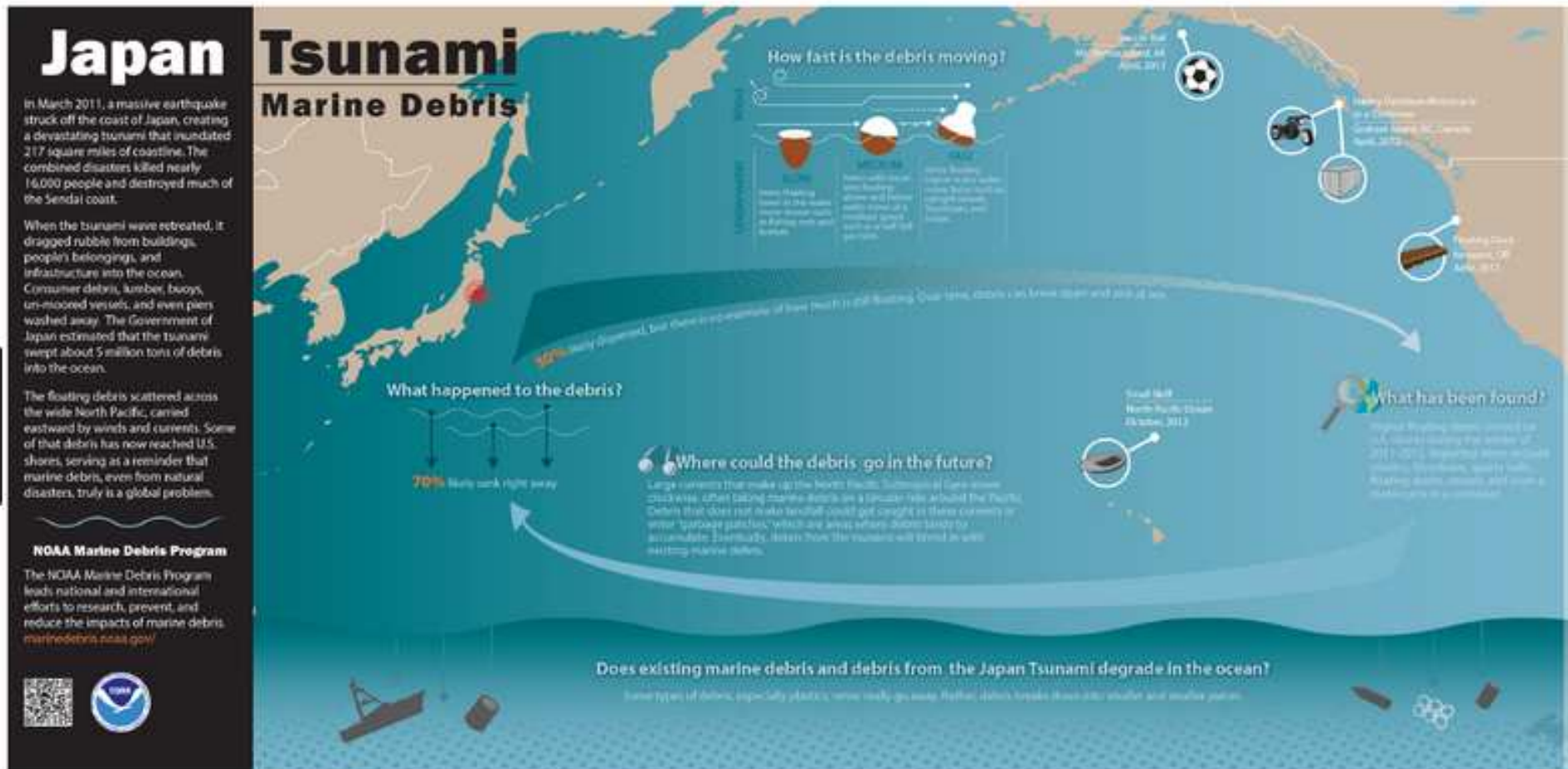
Est-ce rassurant ?

Non !



Life in the Plastisphere
(Zettler et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2013)

Les conséquences ? Sur les écosystèmes ?



5 ans après le tsunami de 2011 en Asie
⇒ 300 espèces transportées vers l'Amérique

Modification de l'écosystème

Les conséquences ? Sur les écosystèmes ?

Microplastics in bivalves and sediments (Pays de la Loire):



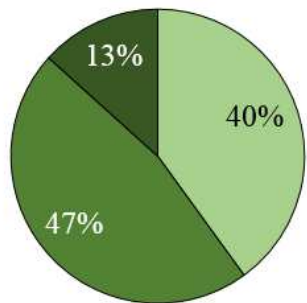
0,6 ± 0,4 MP per mussel

2,1 ± 1,7 MP per oyster

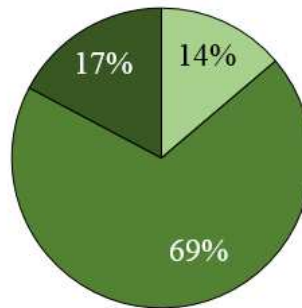
0,24 ± 0,19 MP per g

0,18 ± 0,16 MP per g

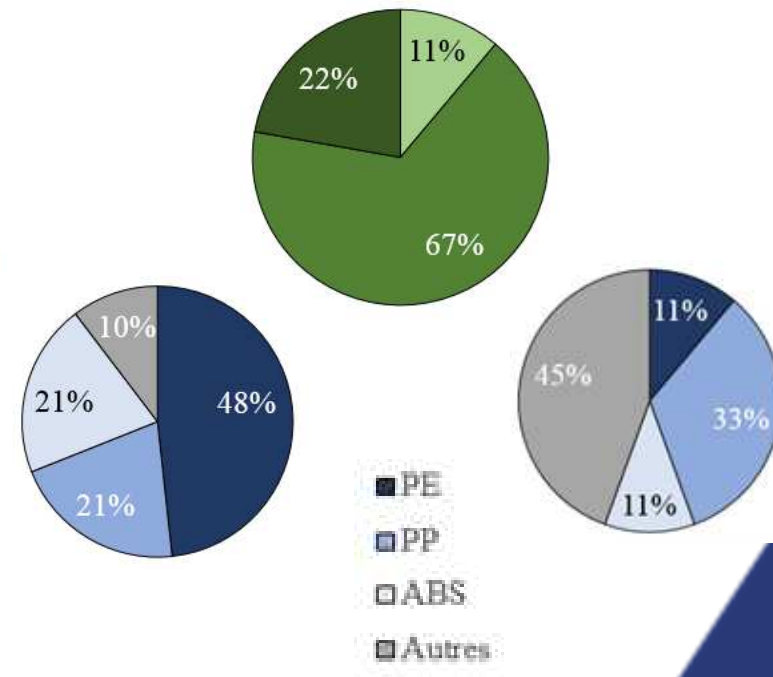
15 MP in 250 g de sédiment (10 x 25g)



Size



Polymer type



- [20 - 50 µm]
- [50 - 100 µm]
- [> 100 µm]

- PE
- PP
- ABS
- Autres



Impacts sur les organismes ? Effet de la taille



- ❑ **Particules petites: ingestion par les micro-organismes**
- ❑ **Impacts sur nutrition, reproduction, digestion....**



Translocation of NP ?



Environmental Pollution

Volume 242, Part B, November 2018, Pages 1226-1235



Nanoplastics impaired oyster free living stages, gametes and embryos ☆

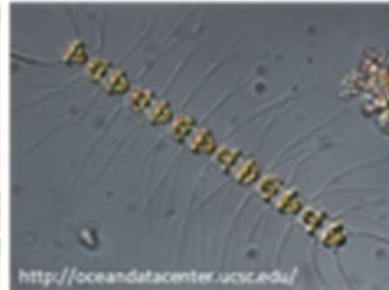
Kevin Tallec ^a, Arnaud Huvet ^a, Carole Di Poi ^a, Carmen González-Fernández ^b, Christophe Lambert ^b, Bruno Petton ^a, Nelly Le Goïc ^b, Mathieu Berchel ^c, Philippe Soudant ^b, Ika Paul-Pont ^b

Qui mange du plastique ?

Phytoplancton



Senedesmus
(Bhattacharya et al., 2010)



Chaetoceros
(Long et al., submitted)

Zooplancton



A. Tonsia
(Wilson, 1973; Cole et al., 2013)



Marine ciliates
(Christaki et al., 1998)

Annélides



Arenicola marina
(Besseling et al., 2012)

Echinodermes



Larves
(Hart, 1991)



Holothuries
(Graham & Thompson, 2009)

Crustacés



Carcinus maenas
(Farell & Nelson, 2013)



Orchestia gammarellus
(Thompson et al., 2004)



Nephrops norvegicus
(Murray & Cowie, 2001)

Mollusques



P. magellanicus
(Brilland & Macdonald, 2000)



M. edulis
(Browne et al., 2008)

Poissons



Mammifères marins



Sea lion
(Eriksson & Burton)



Whales
(Fossi et al., 2012)

On a trouvé du plastique dans **toutes les espèces** où on a cherché

Impacts sur les organismes ?



**enchevêtrement,
étranglement....**



Les impacts de cette pollution....

Impacts visuels, conséquences sur le tourisme et couts de collecte

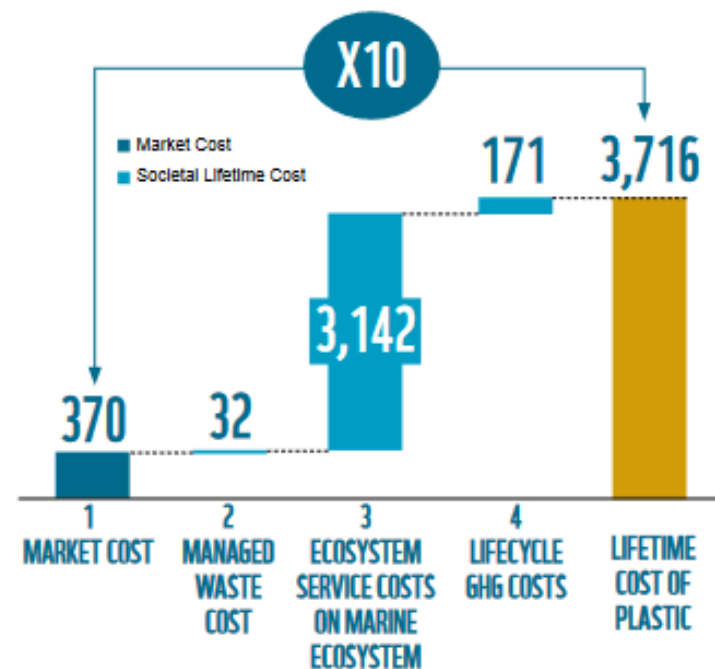


La face cachée du tourisme de masse en Tunisie



Plage française avant nettoyage

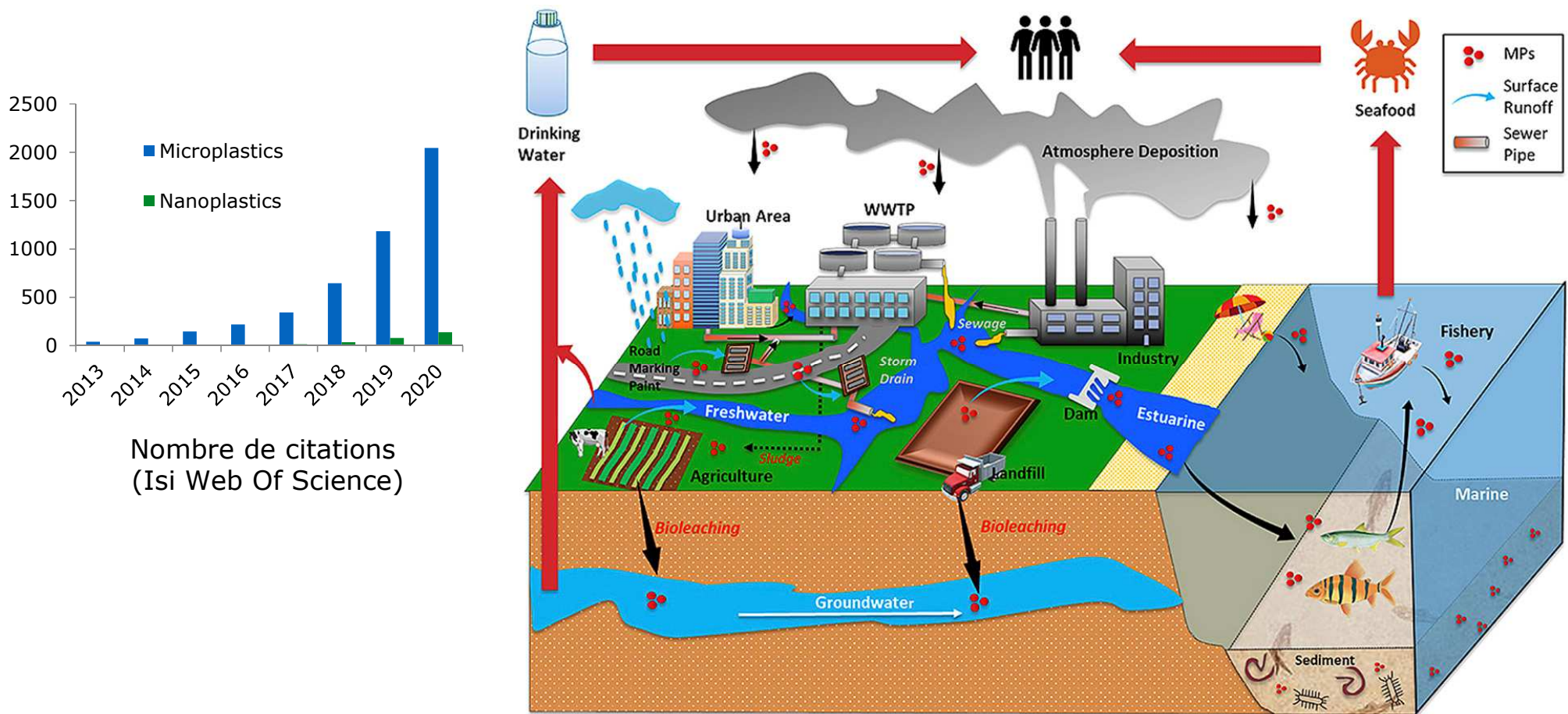
Figure 4: The lifetime cost of plastic produced in 2019 is ten times greater than the market cost



Coût réel du plastique 10 fois supérieur à celui du marché selon WWF (Plastics: the costs to society, the environment and the economy; 2021)

Conclusions

- Pollution plastique: problème avéré mais reste un sujet de recherche émergent
- Cycle du plastique dans les différents compartiments environnementaux avec ses effets restent à déterminer



Wu et al., *Ecotoxicology and Environmental Safety*
Volume 184, 2019

La recherche en France



Cycle de vie ?
Dégradation ?
Impacts ?
Solutions ?

Carte interactive des laboratoires

Utilisez les filtres pour afficher les laboratoires correspondants sur la carte et leurs fiches ci-dessous. Sélectionnez un point sur la carte pour faire apparaître sa fiche en tête et la consulter.

Domaines de recherche

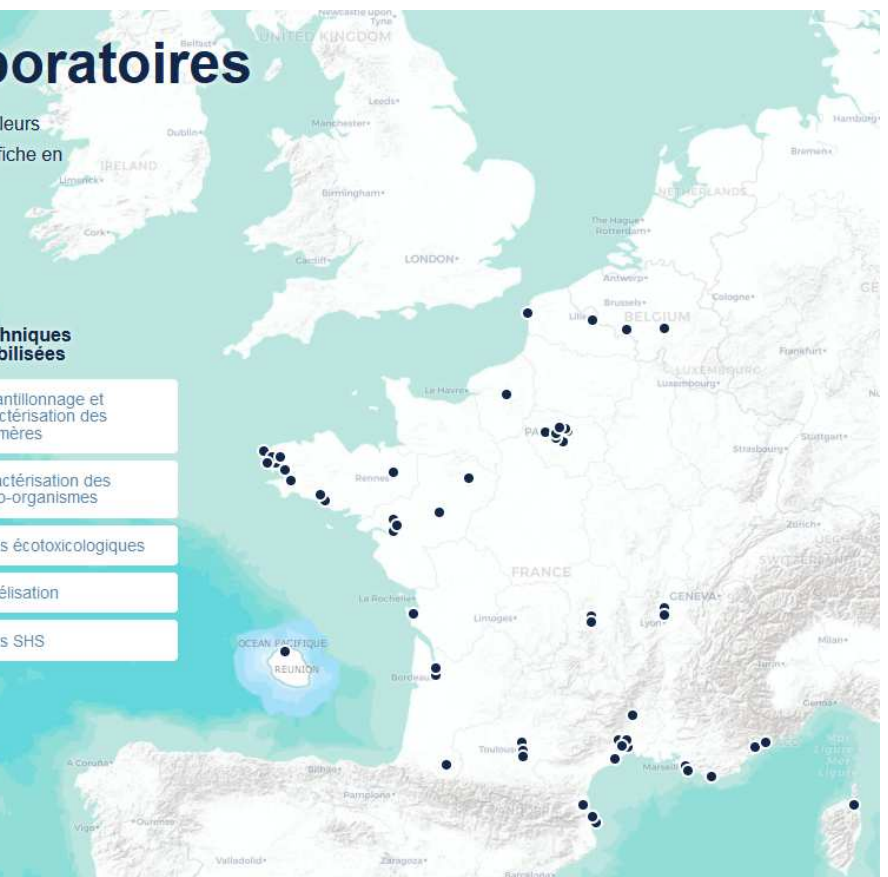
- Physique
- Chimie
- Biologie
- Écologie & environnement
- Sciences de l'ingénierie & des systèmes
- Sciences de l'univers
- Sciences humaines & sociales

Axes de recherche

1. Niveaux de contamination et devenir ultime
2. Impacts sur le vivant et les écosystèmes
3. Nouveaux polymères & modèles économiques

Techniques mobilisées

- Échantillonnage et caractérisation des polymères
- Caractérisation des micro-organismes
- Outils écotoxicologiques
- Modélisation
- Outils SHS



Les solutions ?



~~Nettoyage des océans~~

Les solutions ?



~~Nettoyage des océans~~

Réduire

Recycler



Réutiliser



Redesigner

Merci de votre attention....



Collègues IMMM : F. Lagarde, F. Amiard, G. Brotons, P. Daniel, N. Delorme, E. Deniau, M. Edely, N. Errien, M. Lamy de la Chapelle, T. Nicolai