

T3.1.2 Etude du vieillissement des prototypes en milieu marin

Version publiable



UNIVERSITY OF PLYMOUTH



UNIVERSITYOF

PORTSMOUTH

Table des matières

I.	Int	roduction	3
II.	Ma	atériels et Méthodes	4
1.	F	Présentations des matériaux	4
2.	F	Protocoles de vieillissements	4
	a)	Plateforme de vieillissement en eau de mer naturelle	4
	b)	Plateforme de vieillissement naturel au UV	7
	c)	Vieillissement accéléré en enceinte climatique	8
	d)	Vieillissement en alternance air/eau	9
3.	. 7	Techniques de caractérisation	10
	a)	Propriétés thermiques	10
	b)	Propriétés morphologiques et physico-chimiques	10
	c)	Propriétés mécaniques	12
III.	Etu	ude de la dégradation des filaments	13
1.	۱. ۱	Vieillissement naturel	13
	a)	Étude du vieillissement en milieu marin	13
	b)	Influence du milieu d'immersion	19
2.	۱.	Vieillissement artificiel	24
3.	۱. ۱	Vieillissement en alternance eau / air	26
IV.	Etu	ude de la formation des microplastiques	32
1.		Synthèse bibliographique	32
	a)	Importance relative des engins de pêche comme sources de microplastiques	32
	b)	Détection de microplastiques dans des échantillons environnementaux	34
2.	. 1	Matériels et méthodes	
	a) Red	Traitement des échantillons et marquage par fluorescence des polymères à l' d (NR)	aide du Nile 34
	b)	Caractérisation des microparticules par micro-FTIR	
3.		Résultats et discussion	35
	•	Fragmentation et caractérisation des microparticules	35
V.	Соі	nclusion	
VI.	Réf	férences	
VII.	An	nexes	
A	nne	exe I. Déploiement des matériaux biodégradables en mer	41

I. <u>Introduction</u>

Les engins de pêche abandonnés ou perdus en mer (ALDFG) sont un problème de plus en plus préoccupant en raison des impacts négatifs pour l'environnement marin. Le projet INdIGO (INnovative fIshing Gear for Ocean) vise à développer le premier engin de pêche à durée de vie maîtrisée et biodégradable en milieu marin. Elle entend également définir une stratégie pour améliorer le recyclage des engins de pêche en fin de vie et favoriser l'économie circulaire. Les solutions alternatives proposées par INdIGO devraient permettre d'atteindre un bon état écologique de la zone France-Manche-Angleterre (FCE) en réduisant la pollution plastique générée par les industries de la pêche et de l'aquaculture.

Le projet INdIGO est un projet de 45 mois financé par le programme Interreg VA France (Manche) Angleterre, un programme de l'Union européenne qui encourage le développement économique entre le sud du Royaume-Uni et le nord de la France. Dans le cadre de l'activité 1 du WP3, plusieurs études de vieillissement des matériaux développés (monofilaments et multifilaments) ont été réalisées pour étudier leur comportement lorsqu'ils seront exposés à des conditions extrêmes (UV, eau de mer...) sur des périodes relativement longues.

Dans un premier temps, les échantillons sont immergés dans le milieu marin à deux endroits différents : à Lorient (Bretagne sud - France) à 1 m de profondeur et à West Gabbard (Royaume-Uni) en mer du Nord à 15 m de profondeur. L'objectif principal était de comparer les cinétiques de dégradation des prototypes en fonction de l'environnement marin présentant des paramètres de qualité de l'eau contrastés tels que la température, la salinité, la conductivité, la turbidité et les rayonnements UV.

Des prélèvements sont prévus à intervalle régulier pendant 12 mois afin d'identifier les mécanismes et les cinétiques de dégradation du matériau. Les protocoles des tests de mise à l'eau seront décrits précisément dans ce rapport ainsi que les intervalles de prélèvement des échantillons ou encore le suivi de la température de l'eau. Les échantillons seront caractérisés de façon à déterminer les propriétés initiales à t=0, pour établir la référence avant vieillissement en eau de mer. Après chaque prélèvement, les mêmes tests seront réalisés afin de suivre l'évolution des propriétés des échantillons. Tous les résultats obtenus seront présentés dans ce rapport

En parallèle, les prototypes sont aussi exposés aux UVs de façon naturelle et artificielle. Le vieillissement naturel a été réalisé par IRMA sur le site de Lorient alors que les essais de vieillissement accéléré ont été réalisés par le CEFAS dans une enceinte spécialisée. L'évolution des propriétés des échantillons seront ainsi caractérisés et les résultats obtenus comparés.

Une étude sur une immersion en alternance entre l'eau et l'air sera exposé et les résultats seront également compilés dans ce rapport. Les tests consistent à exposer en alternance les échantillons à des fréquences différentes (4 et 8 jours), pour simuler les conditions réelles liés à l'utilisation sur un bateau de pêche.

Enfin, pendant l'utilisation ou lors de la dégradation des filaments, ils seront susceptibles de libérer des microplastiques dans le milieu. Le partenariat INdIGO a donc souhaité étudier ce phénomène par l'intermédiaire du Cefas qui a analysé la formation potentielle de microplastiques des échantillons biodégradables exposés à un environnement marin.

Les partenaires impliqués dans le livrable sont : UBS, IRMA and Cefas.

II. Matériels et Méthodes

1. Présentations des matériaux

En accord avec le partenariat du projet, trois échantillons ont été sélectionnés (Figure 1) : deux formulations sont étudiées pour le monofilament, référencées mono 1 AC et mono 2 AH et une formulation pour le multifilament, référencée multi Y.



Figure 1 : Présentation des échantillons sélectionnés pour les études de vieillissement

Comme indiqué dans le livrable T2.1.1 « sélection des formulations », les monofilaments sont majoritairement composés de PBS. Le multifilament Y est également constitué de PBS, avec une viscosité spécifique plus adapté au process de filage.

2. Protocoles de vieillissements

a) Plateforme de vieillissement en eau de mer naturelle

Il est important de rappeler que les prototypes seront en contact direct avec les embruns, le sable, l'eau de mer... autant de facteurs agressifs qui influencent la vitesse de dégradation des polymères. C'est pourquoi, le vieillissement en milieu marin a été étudié.

→ Vieillissement dans la rade de Lorient

IRMA dispose d'une plateforme en mer pour réaliser des tests de vieillissement en eau de mer naturelle (en mode statique ou dynamique) et ainsi étudier la dégradation des plastiques au cours du temps. Les échantillons ont donc été immergés dans le port de Kernevel situé dans la rade de Lorient dans des lanternes japonaises (Figure 2) et l'ensemble est placé à la verticale sous les pontons du port de plaisance depuis 17 mars 2022 (mode statique).

Le prélèvement des échantillons a été réalisé tous les 3 mois et la durée totale du vieillissement est de 12 mois. Différentes caractérisations ont été effectuées sur les échantillons dans le but de comparer les propriétés avant et après vieillissement en milieu marin avec notamment des tests de tractions pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques, des observations microscopiques réalisés au MEB pour suivre l'évolution de l'état de surface...



Figure 2 : localisation des filets pour l'étude de vieillissement naturel en milieu marin

→ Vieillissement en mer du Nord

Le Cefas dispose d'un réseau de bouées, entièrement équipés, qu'il utilise pour le déploiement du matériel en mer, via son système de SmartBuoy. Les SmartBuoys sont des systèmes autonomes, ancrés, enregistrant les paramètres de la qualité de l'eau et sont déployés sur des sites côtiers dans le cadre du programme britannique de surveillance de l'eutrophisation marine. Les bouées Warp et West Gabbard se trouvent dans les zones couvertes par les sites de la mer du Nord et de la Manche.

Des échantillons d'eau sont collectés et conservés à bord pour une analyse ultérieure des nutriments et des espèces de phytoplancton. Les SmartBuoys sont entretenues 4 fois par an et les données enregistrés à 1 m de profondeur comprennent : mesures à haute fréquence en temps réel de paramètres tels que la salinité de surface, la température, la turbidité, la saturation en O2, la fluorescence de la chlorophylle et les concentrations de nutriments. Une description des instruments et des capteurs pour la collecte des données à haute fréquence sur les paramètres de qualité de l'eau est présentée à l'annexe II.

La bouée connectée West Gabbard 2 (51°57'.25N 002°06'.65E) a été sélectionnée en raison de la faible turbidité de la zone (Figure 3).



Figure 3. Localisation de la West Gabbard SmartBuoy et mise en place du dispositif de déploiement du matériel en mer.

La configuration du déploiement des matériaux en mer est illustrée par la Figure 4. Il est composé d'un cadre métallique déployé à 15 m de profondeur pour simuler le comportement de vieillissement des engins de pêche perdus lorsqu'ils sont présents dans la colonne d'eau. Cette configuration était également complémentaire de la configuration appliquée par le partenaires français (UBS) avec le déploiement en mer des échantillons à la surface de la mer.



Figure 4. Configuration de déploiement en mer pour le vieillissement des échantillons INdIGO.

Des capteurs intelligents ont également été installés sur le cadre de l'attache médiane pour collecter les paramètres de l'eau de mer à 15 m de profondeur et pour pouvoir comparer avec les données collectées à la surface à 1 m de profondeur (Tableau 1). La stratégie de déploiement initiale prévoyait le déploiement des matériels en mer pour une durée de 12 mois. Des échantillons ont été prélevés tous les 3 mois pendant une période de 9 mois. Le déploiement des matériaux en mer est toujours en cours et les échantillons seront récupérés pendant t=12 mois.

Capteur	Paramètre	Résolution	Fréquence d'échantillonnage (Sec)	Fréquence d'acquisition de données (min)
Seapoint Turbidity	Turbidité	0.03 FTU	1	30
Aandreaa CT	Conductivité	0.0002 S/m (0.002 mS/cm)	10	30
	Température	0.01°C	10	30
Druck Pressure	dBar	0.006105m	1	30
Licor Underwater Quantum sensor	PAR*	20 mmol m-2 s-1	1	30

* Rayonnement photo-synthétiquement actif (PAR)

Tableau 1 : Paramètres de l'eau de mer enregistrés à 15 m de profondeur

Les échantillons ont été immergés à l'aide de cages d'échantillonnage passives modifiées avec porteéchantillons représentées sur la Figure 5. Les ouvertures de la cage sont assez grandes pour laisser libre accès à l'eau de mer et aux microorganismes présents.

→ Cas particulier du suivi de la formation de microplastiques

Pour étudier la fragmentation des matériaux en microplastiques, des cages plus petites ont également été conçues et construites par le Cefas. Elles sont composées d'un maillage de 300 µm maintenu par un cadre métallique avec couvercle (Figure 6). Les porte-échantillons et la cage contenant les

échantillons ont été fixés à l'aide d'une tige métallique interne dans la cage de l'échantillonneur passif modifié.



Figure 5. Cage d'échantillonnage passive modifiée pour le déploiement des matériaux biodégradables en mer.



Figure 6. Cage porte-échantillons pour l'étude de la fragmentation des matériaux en microplastiques.

A chaque prélèvement, c'est-à-dire tous les 3 mois, le profil de dégradation chimique et physique des différents échantillons vieillis est analysé. La caractérisation chimique est réalisée à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) tandis que la dégradation physique a été réalisée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). Les méthodes appliquées sont détaillées ci-après. Des échantillons témoins (non vieillis) ont également conservés dans une armoire, à l'abri de la lumière et de l'humidité pour éviter toute dégradation pendant la durée de l'expérience. En raison des contraintes de temps pour ce projet, seule l'analyse infra-rouge (ATR-FTIR) a été réalisée pour les matériaux vieillis en mer.

b) Plateforme de vieillissement naturel au UV

Les produits développés dans le cadre du projet INdIGO seront également soumis à l'exposition des rayons ultraviolets UV, que ce soit les monofilaments pour les filets fins et les multifilaments pour les filets de catinage.

Il est cohérent d'étudier leur comportement lorsqu'ils seront exposés à la lumière naturelle, toujours dans l'optique d'anticiper une éventuelle dégradation précoce des échantillons. IRMA a donc installé un dispositif à l'arrière du bâtiment pour permettre de suivre le vieillissement naturel des échantillons

au contact des UV (Figure 7). Ce dispositif sera également utilisé pour le vieillissement en alternance eau/air.



Figure 7 : Montage pour exposition des fils aux rayons UV du soleil avec vieillissement naturel

c) Vieillissement accéléré en enceinte climatique

→ Préparation des échantillons

Des échantillons de monofilaments et multifilaments ont été placés dans des tubes en verre borosilicaté de 200 mm préalablement nettoyés (Figure 8). Afin de faciliter l'étude ultérieure des tests de biodégradation et d'écotoxicité, certains échantillons ont été transformés sous forme de poudre (broyage sous azote liquide. Les échantillons sous forme de poudre ont également été placés dans des tubes individuels en verre borosilicaté pour être exposés dans l'enceinte de vieillissement accéléré au xénon, dans l'air et dans l'eau de mer pendant 3 mois.

Afin d'étudier la lixiviation de produits chimiques potentiellement dangereux dans l'environnement, les mono et multifilaments et les matériaux en poudre ont été éliminés par filtration via un filtre Whatman[®] en cellulose régénérée de 47 mm (taille des pores de 0,2 mm). L'eau de mer filtrée et les témoins (eau de mer seule et eau d'osmose inverse seule) ont été expédiés à l'IRMA pour les tests de biodégradation et d'écotoxicité. Les échantillons récupérés sont ensuite caractérisés via une observation microscopique de la surface (MEB), une analyse infra-rouge (ATR-FTIR).



Figure 8 : Exposition des matériaux dans des tubes en verre installés dans l'enceinte de vieillissement.

→ Protocole de vieillissement accéléré en enceinte climatique

Le vieillissement artificiel des matériaux a été réalisé à l'aide d'une enceinte de vieillissement Q-SUN Xenon (Modèle Xe-1, Q-lab), présentée sur la Figure 9 ci-dessous. L'arc au xénon, équipé de filtres, a été utilisé pour simuler l'irradiance spectrale relative de la lumière du jour dans les régions ultraviolettes (UV) et visibles du spectre. Le modèle Xe-1 n'est pas équipé d'un système de pulvérisation et l'exposition des matériaux a été réalisée soit dans l'air soit dans l'eau de mer. Les tubes ont été tournés quotidiennement pour assurer une exposition homogène des échantillons à la source lumineuse. La chambre d'essai au xénon a été programmée pour suivre la norme de la méthode ISO 4892-2, qui spécifie les conditions d'essai reproduisant les effets des intempéries sur les matériaux plastiques grâce à l'utilisation de l'humidité et de la lumière à arc au xénon. L'irradiance a été fixée à 0,51 W/m² avec une température fixée à 63°C.



Figure 9 : Enceinte de vieillissement Q-SUN pour le vieillissement accéléré des matériaux biodégradables

d) Vieillissement en alternance air/eau

L'un des objectifs de cette étude est de réaliser un vieillissement en alternant le contact de l'eau et des rayons UV pour simuler au mieux les conditions réelles des engins de pêche. En effet, un filet lors de son utilisation va être immergé dans l'eau, puis stocker sur le pont du bateau, et ainsi de suite... Cette étude de vieillissement en alternance a été réalisé via un stage de 3 mois au cours de l'année 2022, le stagiaire Jeremy Baribeault-St-Germain a été encadré par l'UBS (tous les résultats sont précisément décris dans son rapport de stage déjà importé dans eMS lors de la période 5). Il convient ici de présenter les résultats obtenus les plus intéressants, en lien avec ce livrable.

Quatre séries d'études ont donc été lancées en parallèle sur les échantillons sélectionnés précédemment, soit deux types de monofilaments et un multifilament, dont voici la description :

- Vieillissement hydrothermique en eau distillée à 30 °C
- Vieillissement aux UV via une exposition à la lumière naturelle
- Vieillissement en alternance de 8 jours dans l'eau et dans l'air
- Vieillissement en alternance de 4 jours dans l'eau et dans l'air

Le vieillissement hydrothermique s'est déroulé dans un bain-marie rempli d'eau distillée, où la température a été maintenue à 30°C pendant toute la durée de l'étude fixée à 2 mois.

3. Techniques de caractérisation

Les méthodes expérimentales utilisés dans le projet sont multiples incluant les techniques de caractérisation thermiques, mécaniques et physico-chimiques.

a) Propriétés thermiques

• <u>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</u>

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique qui mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Elle permet de déterminer les transitions de phase telles que la température de transition vitreuse (T_g) des matériaux amorphes, les températures de fusion (T_m), de cristallisation (T_c) et les enthalpies de réaction. Les échantillons ont une masse moyenne d'environ 10 mg et sont placés dans des creusets en aluminium. La zone de prélèvement est un fragment représentant la globalité de l'échantillon. Les courbes obtenues sont traitées avec le logiciel *STARe software*.

- Machine : METTLER de type DSC 822e
- Méthode utilisée :

Premier chauffage : de 0 à 200 °C à 20°C/min, palier à 200°C pendant 3 minutes,

Refroidissement : de 200 à 0°C à 20°C/min, palier à 0°C pendant 3 minutes, Deuxième

chauffage : de 0 à 200°C à 20°C/min.

Cette technique permet également de déterminer la cristallinité des échantillons :

$\chi=\Delta H_m/\Delta H_{100\%}$

avec ΔH_m l'enthalpie de fusion (J/g) calculée à partir du pic de fusion et $\Delta H_{100\%}$ l'enthalpie de fusion pour un polymère totalement cristallin.

• Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique complémentaire qui permet de suivre la température de dégradation du polymère. Le principe consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps.

- Machine : METTLER ATG-DSC 1
- **Méthode utilisée** : flux d'air et simple chauffe de 20 à 800°C à 10°C/min.

b) Propriétés morphologiques et physico-chimiques

• Analyse de la masse molaire

Le suivi de la masse molaire est primordial pour définir le mécanisme de dégradation du matériau. En effet, la présence d'eau et/ou d'UV peut fragiliser le matériau par des mécanismes de coupures de chaînes (voir Figure 10), entraînant la dégradation du matériau. En fonction du temps d'immersion, la masse molaire peut donc évoluer.



Figure 10 : Agents majeurs de dégradation des polymères entrainant une évolution de la masse molaire

Les échantillons sont préparés via une dissolution du polymère dans le chloroforme pendant 24h à température ambiante puis les échantillons sont filtrés et analysés en chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Ces analyses sont sous-traitées avec un laboratoire partenaire.

• Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Des observations microscopiques peuvent également réalisées à la surface de l'échantillon grâce à un microscope électronique à balayage (MEB). Ces observations sont nécessaires car elles permettent de regarder au plus près de l'échantillon, pour vérifier si une attaque par des microorganismes a eu lieu au cours du vieillissement marin via un mécanisme d'érosion de surface par exemple. Les échantillons sont préalablement métallisés par une couche mince d'or.

Machine utilisée : Jeol JSM IT500-HR/LA

Pour les échantillons vieillis au Cefas, les analyses MEB ont été réalisées à l'Université d'East Anglia, au Royaume-Uni. Les échantillons ont également été recouverts d'or avec une coucheuse à pulvérisation haute résolution *Polaron SC7640* fabriquée par Quorum Technologies. Les échantillons ont ensuite été imagés sous vide avec un microscope électronique à balayage ZEISS Gemini 300 en utilisant le détecteur d'électrons secondaires.

• <u>Spectrométrie infra-rouge</u>

La caractérisation chimique des échantillons fournis par UBS a été réalisée à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion totale atténuée (ATR-FT-IR)

- Machine : Thermo Fisher Scientific Nicolet iS5 ATR-FTIR
- Logiciel : OMNIC (version 9.9.473).
- Méthode utilisée : mode absorbance dans la gamme 4000-400 cm⁻¹, une résolution de 4 cm⁻¹

Les spectres ATR-FTIR ont été superposés pour le même matériau vierge et vieillis afin d'étudier toutes les évolutions chimiques liées au vieillissement accéléré dans l'enceinte de vieillissement à lampe au xénon. Les spectres ont été traités avec Bruker OPUS version 8.5.

c) **Propriétés mécaniques**

• <u>Tests de traction</u>

Les tests de traction sont réalisés sur une machine Instron 5566A, équipée d'un capteur 1kN. Les monofilaments sont testés selon le même protocole que celui indiqué dans la norme NF EN ISO 2062, sous atmosphère contrôlée (23°C, RH50%). Les principaux paramètres de l'essai sont les suivants :

- Mors spécifiques pour monofilament 1kN
- Longueur initiale entre les mors : 250 mm
- Vitesse de traction : 250 mm/min, Diamètre : moyenne de 5 mesures pour chaque essai
- Résultats moyennant 5 essais au minimum

Les principales caractéristiques mécaniques calculées via ces tests de traction sont le module élastique ou module d'Young, la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture ou encore la force à la rupture. Les tests de traction réalisés avant et après chaque prélèvement permettront de mettre en avant une évolution des propriétés mécaniques au cours du temps : si le matériau devient plus rigide et cassant au cours du temps (ex : hydrolyse), ou au contraire, s'il se déforme plus (ex : plastification).

• Mesure de résistance à l'abrasion

La machine utilisée pour réaliser ces tests est une adaptation de la machine décrite dans la norme ASTM D6611 destinée à la mesure de la résistance à l'abrasion de multifilaments. En effet, selon cette norme, l'abrasion a lieu par frottement du filament contre lui-même, soumis à un poids défini et entraîné par un moteur à 1tr/s (Figure 11a).

Dans notre cas, le monofilament ne glisse pas contre lui-même, empêchant la mesure de résistance à l'abrasion. Après échange avec l'entreprise *Le Drezen* (1^{er} fabricant de filets en France basé au Guilvinec - Finistère), nous avons pu adapter la norme en remplaçant la poulie inférieure par une surface abrasive de type meule (Figure 11b), permettant ainsi la mesure de résistance à l'abrasion du monofilament à ce niveau. Cette machine a été conçue sur mesure à l'UBS par Mr Hervé Bellegou.

Dans ce projet, nous avons réalisé une étude qualitative qui a pour but de comparer les résistances à l'abrasion entre les 2 monofilaments sélectionnés. Les principaux paramètres utilisés sont les suivants :

- 4 poids différents : 26 g, 42 g, 71 g, 91 g
- 10 répétitions pas poids, même série réalisée en immersion dans l'eau



Figure 11 : Schéma correspondant à la norme ASTM ou l'abrasion a lieu filament contre filament (gauche) Machine utilisée avec à la place de la poulie, une surface abrasive (droite)

III. Etude de la dégradation des filaments

1. Vieillissement naturel

Ce paragraphe concerne l'étude du vieillissement des monofilaments étudiés. Dans un premier temps, les différents monofilament ont été placés en condition de vieillissement naturel en milieu marin afin d'appréhender les différents phénomènes intervenant pendant leur dégradation. Les résultats concerneront deux monofilaments de diamètre différent conçus pour une dégradation lente ainsi qu'un multifilament conçus pour une dégradation plus rapide dans le milieu marin. Les différents prélèvements des échantillons dépendent de la formulation étudiée :

- Dégradation monofilament : 3 mois, 6 mois, 9 mois et 12 mois
- Dégradation multifilament : 1 mois, 3 mois

a) <u>Étude du vieillissement en milieu marin</u>

• Observations microscopiques

Les observations microscopiques obtenues via un Microscope Électronique à Balayage (MEB) sont réalisées dans le but d'étudier et de comprendre le comportement des monofilaments après une immersion longue durée en milieu marin de 12 mois. Les Figure 12 et Figure 13 ci-dessous représentent les clichés réalisés à la surface des monofilaments AC et AH, non vieillis puis après chaque prélèvement, 3, 6, 9 et 12 mois, respectivement.

Avant vieillissement et ce pour les deux échantillons, les monofilaments non vieillis ont une surface homogène et uniforme. Après seulement 3 mois de vieillissement en eau de mer naturelle, les monofilaments AC et AH présentent déjà quelques des irrégularités de surface pour un même temps d'immersion. Au fur et à mesure du vieillissement, l'état de surface des monofilaments évolue avec une augmentation non négligeable de la rugosité de la surface des monofilaments. À partir de 9 mois d'immersion, la surface est de plus en plus hétérogène avec une augmentation du nombre et de la taille des pores et après 12 mois d'immersion, les monofilaments AC et AH semble fragilisés...

La Figure 14 représente les clichés MEB obtenus à la surface des multifilaments avant et après un vieillissement de 3 mois en milieu marin. Un prélèvement intermédiaire après 1 mois a été rajouté à la vue de la vitesse de dégradation rapide des multifilaments. Avant immersion, la surface des multifilaments est lisse et uniforme. Après seulement 1 mois de vieillissement, des irrégularités à la surface apparaissent et après 3 mois, l'état de surface des multifilaments est fortement dégradé. Les tests mécaniques sont même impossibles car les échantillons sont devenus très cassants. Le diamètre d'un brin de multifilament est compris en 25 et 35 µm ce qui pourrait expliquer cette dégradation très rapide. Il est cependant important de rappeler que le vieillissement appliqué est une immersion complète, ces filaments destinés à la fabrication des filets de catinage ne subiront pas une immersion complète mais bien une alternance entre l'immersion et l'air, ce qui devrait ralentir la vitesse de dégradation.

Ces clichés nous permettent de mettre en avant l'un des mécanismes de dégradation des plastiques biodégradables tel qu'une dégradation enzymatique se produisant à la surface de façon hétérogène. Ce phénomène est déjà décrit dans la littérature lors de la dégradation des PHA par exemple. La cinétique de dégradation de ces monofilaments semble plutôt rapide en milieu marin, ce qui peut également être une valeur ajoutée pour l'application visée.



Figure 12 : Observations microscopiques de l'état de surface des monofilaments AC avant et après vieillissement naturel en milieu marin à deux grossissements (x100 et x250)



Figure 13 : Observations microscopiques de l'état de surface des monofilaments AH avant et après vieillissement naturel en milieu marin à deux grossissements (x100 et x250)



Figure 14 : Observations microscopiques des multifilaments avant et après vieillissement en milieu marin

• Evolution du diamètre des monofilaments

A la vue des clichés MEB, l'état de surface évolue fortement au cours de la dégradation mais également le diamètre. L'évolution de la taille des monofilaments AC et AH, et plus précisément du diamètre a donc été calculés via un logiciel de traitement d'image (ImageJ) sur les différents clichés obtenus. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2 ci-dessous pour les deux monofilaments étudiés :

Durán (mais)	Mono AC	Mono AH
Duree (mois)	ø (μm)	ø (µm)
0	606,0 ± 0,76	528,9 ± 1,61
3	566,6 ± 1,464	522,6 ± 0,87
6	452,4 ± 10,11	487,5 ± 13,24
9	517,2 ± 1,24	535,9 ± 11,98
12	496,6 ± 12,91	525,4 ± 10,65

Tableau 2 : Evolution du diamètre des monofilaments calculés vie le logiciel IMAGE J.

Au cours du temps d'immersion, le diamètre du monofilament AC semble diminuer progressivement avec un diamètre d'environ 500µm après 12 mois, contre 600µm pour le non vieilli. Le diamètre du monofilament AH semble quant à lui plus stable dans le temps. Il est important de noter que lors du process de transformation, c'est-à-dire lors de l'extrusion-filage des monofilaments, un contrôle du diamètre en sortie est effectué et des variations de diamètre sont parfois observées. Les mesures de diamètre sont donc données à titre indicatif.

Une analyse complémentaire telle qu'un suivi gravimétrique des échantillons permettrait de suivre plus précisément la perte de masse des échantillons.

• Evolution des propriétés mécaniques

	Durée (mois)	diamètre (µm)	Module E (Mpa)	σ _b (Mpa)	ε _b (%)	F (N)
	0	475,0 7,1	1393,1 28,7	242,4 5,3	43,7 6,1	43,3 0,9
	3	488,0 29,0	1230,9 136,8	195,0 29,1	18,0 0,2	36,2 0,9
AC	6	466,0 26,8	1137,5 105,5	149,5 17,6	16,8 0,6	25,3 0,4
	9	447,0 5,0	1353,5 65,8	158,5 11,6	17,0 0,5	24,9 1,5
	12	443,8 7,5	1190,0 76,0	116,7 10,0	14,4 0,8	18,0 1,6
	0	498,0 31,1	1254,6 130,9	214,9 20,7	50,2 8,4	41,6 1,7
	3	490,6 21,0	1072,5 57,7	176,6 17,2	21,4 0,5	33,3 0,8
АН	6	511,3 15,5	949,5 53,8	129,6 10,6	20,5 0,8	26,5 0,5
	9	498,8 15,5	1032,9 84,0	107,9 7,3	18,0 0,4	21,0 0,3
	12	452,0 24,0	1049,3 113,8	111,6 15,7	17,5 1,2	17,7 1,1

L'évolution des propriétés mécaniques des monofilaments AC et AH en fonction du temps de vieillissement en milieu marin est représentée dans le Tableau 3 ci-dessous.

Dans un premier temps, on remarque que les valeurs de diamètre mesurés au micromètre sont légèrement différentes de celle obtenues via le logiciel de traitement d'image (tableau 2). Cependant, les tendances semblent proches avec une diminution progressive du diamètre du monofilament AC, et une stabilisation du diamètre du monofilament AH jusqu'à 9 mois de vieillissement et une diminution observée après 12 mois.

La propriété mécanique la plus intéressante pour nos échanges avec les utilisateurs finaux concernent la force à la rupture, exprimée en Newton qui peut être ramené en kilogramme (valeur plus parlante), selon le ratio 10N = 1kg. L'évolution de la force à la rupture est représentée plus spécifiquement sur la Figure 15 ci-dessous :



Figure 15 : Evolution progressive sur la force à la rupture des 2 monofilaments étudiés

Tableau 3 : Evolution des propriétés mécaniques des monofilaments AC et AH en fonction du temps d'immersion

Au cours du temps d'immersion en eau de mer naturelle, la force à la rupture diminue progressivement avec une perte de 50% des propriétés après 12 mois de vieillissement, par rapport aux propriétés des monofilaments non vieillis. Il est important de noter qu'il n'y a pas de différences significatives de cinétique de dégradation entre les 2 monofilaments. La Figure 16 présente l'évolution de la contrainte à la rupture et de la déformation à la rupture au cours du temps pour les monofilaments AC et AH. De la même façon que pour la force la rupture, la diminution de la contrainte à la rupture semble progressive au cours du temps. Concernant la déformation à la rupture, elle chute rapidement après seulement 3 mois d'immersion avec plus de 50% de perte par rapport aux propriétés des monofilaments non vieillis, tandis que les valeurs n'évoluent plus ou peu entre 3 et 12 mois de vieillissement.



Figure 16 : Evolution de la contrainte à la rupture (a) et de la déformation à la rupture (b) en fonction du temps d'immersion en eau de mer naturelle pour les monofilaments AC et AH.

Concernant les tests de traction réalisés sur les multifilaments, ils sont plus difficiles à mettre en place du fait de la mesure de diamètre, de la détection de la rupture... Pour ce type d'échantillons, les méthodes traditionnelles du secteur du textile technique sur des fibres ont donc été appliquées.

Pour chaque multifilament étudié, la masse linéique, qui correspond à la longueur de fil en kilomètres contenue dans un kilogramme, a donc été calculée, ainsi que le tex, qui indique le poids en gramme de 1000 m de fil. Ces paramètres permettent de calculer la résistance et la ténacité des multifilaments. La résistance correspond à la force mesurée lors de la rupture du fil sous traction, elle s'exprime en newtons (N). La ténacité correspond à la résistance ramenée à 1 tex, elle s'exprime donc en newton (ou centinewton) par tex. Cela permet de comparer la résistance des fils indépendamment de leur grosseur.

Les autres propriétés étudiées sont semblables au test de traction classique : allongement à la rupture exprimé en pourcentage (%) et rigidité ou module d'élasticité, caractérisé par le module d'Young (E).

Les tests de traction après vieillissement n'ont pas été possible, les échantillons étaient beaucoup trop friables après 3 mois de vieillissement en eau de mer naturelle, en accord avec les observations microscopiques obtenus à la surface des multifilaments.

• Evolution des propriétés thermiques

Le suivi de l'évolution des propriétés thermiques des monofilament AC et AH en fonction du temps de vieillissement en milieu marin est réalisée par DSC.

Pour les deux monofilaments étudiés, les températures de fusion au premier chauffage et les températures de cristallisation au refroidissement semblent stables au cours du temps d'immersion. Deux pics associés aux températures de fusion apparaissent au 1^{er} et au 2^{ème} chauffage, déjà observé dans la littérature pour des formulations à partir de polyester tel que les PBS [1].

Cependant, la précision de l'analyse à calorimétrique des propriétés thermiques ne permet pas de mettre en évidence une dégradation chimique après 12 mois de vieillissement en milieu marin.

Résultats confidentiels

• Evolution de la masse molaire

Les analyses de masses molaires sont réalisées en sous-traitance et un choix a été établie par le partenariat pour sélectionner les échantillons les plus pertinents. Quelle que soit la formulation étudiée, les masses molaires semblent plutôt stables après 12 mois d'immersion en eau de mer naturelle. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus après analyses thermiques qui ne permettent pas de mettre en avant une dégradation chimique liés à des ruptures de chaînes macromoléculaires, engendrée par l'hydrolyse [2].

Résultats confidentiels

• Bilan : mécanisme de dégradation identifié

Au cours du vieillissement naturel, les observations microscopiques révèlent une augmentation non négligeable de la rugosité de la surface des monofilaments. Les propriétés mécaniques évoluent également progressivement au cours du temps. Les analyses thermiques et le suivi de la masse molaire des échantillons vieillis en milieu marin ne révèlent pas de dégradation chimique par coupure de chaîne, liée à l'hydrolyse. La synthèse ces résultats permets d'identifier le mécanisme de dégradation des monofilaments lorsqu'ils ont exposés à un environnement marin : il s'agit d'une dégradation biotique (liée à l'action des microorganismes marins), par un mécanisme d'hydrolyse enzymatique [3].

Les champignons, les bactéries ou les algues de notre environnement disposent d'un important arsenal exo-enzymatique capable de permettre la dégradation de macromolécules organiques qu'ils sont

incapables de bio-assimiler de manière directe du fait de leur masse molaire élevée. Réduire ce polymère en éléments beaucoup plus petits (faibles masses molaires) avant d'envisager de le consommer est nécessaire (Figure 17).



Figure 17 : mode d'action d'une enzyme.

De plus, un certain nombre de ces actions exo-enzymatiques catalyse en fait des hydrolyses : c'est le cas, par exemple de l'action des amylases, des protéases, des nucléases, des cellulases, estérases, et autres hydrolases.

L'hydrolyse enzymatique peut se dérouler de plusieurs manières. Dans le premier cas, des endoenzymes provoquent les ruptures aléatoires des liaisons esters de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible. Le deuxième cas correspond à l'action des exo-enzymes qui hydrolysent spécifiquement les liaisons esters situées en bout de chaîne, libérant des monomères. Dans ce cas, la masse molaire moyenne du polymère n'en est que très peu affectée alors que l'on peut observer une perte de masse globale. Dans la littérature scientifique, Tsuji et Suzuyoshi ont observé ce cas sur un PHB vieilli en mer pendant 10 semaines avec une perte de masse de plus de 10% sans aucune évolution de la masse molaire [4].

Des analyses complémentaires telles que le suivi gravimétrique des monofilaments permettrait de suivre l'évolution de perte de masse et confirmer le mécanisme de dégradation.

b) Influence du milieu d'immersion

Le milieu d'incubation est l'un des paramètres qui peut influencer la vitesse de dégradation d'un matériau biodégradable. En effet, en fonction des microorganismes présents, de la température de l'eau, des paramètres physico-chimiques tels que la salinité, la composition, le pH... la vitesse de dégradation des échantillons peut différer d'un endroit à un autre. Les résultats suivants présentent donc l'évolution des propriétés mécaniques des monofilaments immergés à Lowestoft dans la mer du Nord. Une comparaison est ensuite établie avec les monofilaments immergés à Lorient en Bretagne.

Tous les échantillons déployés en mer à 15 m de profondeur étaient intacts et présentaient des signes d'encrassement biologique (Figure 18).

• Facteurs physico-chimiques

Certains paramètres de qualité de l'eau ont été superposés pour comprendre l'impact potentiel de la variation des paramètres physico-chimiques marins. Des graphiques individuels pour la conductivité, la salinité, l'irradiance et le rayonnement photo-synthétiquement actif sont présentés à l'annexe III. Aucune différence de conductivité, de température et de salinité n'a été observée pour la date d'enregistrement à 1 m et 15 m de profondeur. Aucune valeur de rayonnement photo-

synthétiquement actif (PAR) n'a été mesurée à 15 m de profondeur par opposition à 1 m de profondeur indiquant un impact limité du rayonnement solaire sur les matériaux déployés à 15 m de profondeur.



Figure 18. Fixation des échantillons avant déploiement (a/b) et après déploiement en mer (b/d) pour les échantillons sous forme de plaques (a/b) et les mono et multifilaments (c/d).

• Evolution des propriétés mécaniques

L'évolution des propriétés mécaniques des monofilaments AC et AH vieillis en mer du nord, en fonction du temps d'immersion est représentée dans le Tableau 4 ci-dessous.

	Durée (mois)	diamètre (µm)	Module E (Mpa)	σ _b (Mpa)	ε _b (%)	F (N)
	0	475,0 7,1	1393,1 28,7	242,4 5,3	43,7 6,1	43,3 0,9
AC	3	487,5 17,1	1014,9 159,2	214,9 16,7	23,7 1,0	40,0 0,9
	6	485,0 7,1	997,2 25,7	214,2 10,5	23,8 1,6	39,6 0,8
АН	0	498,0 31,1	1254,6 130,9	214,9 20,7	50,2 8,4	41,6 1,7
	3	488,8 18,4	1155,0 91,7	209,6 16,5	22,1 1,3	39,2 2,0
	6	496,0 5,7	1058,6 25,8	195,0 11,6	22,1 0,9	37,6 1,4

Tableau 4 : : Evolution des propriétés mécaniques des monofilaments AC et AH immergés en mer du Nord

Après 6 mois d'immersion en mer du nord, le diamètre des monofilaments AC et AH semble stable. Une diminution progressive de la contrainte à la rupture est observée au cours du vieillissement ainsi qu'une chute de la déformation dès les premiers mois d'immersion, de la même façon que pour les monofilaments vieillis en Bretagne Sud. La Figure 19 ci-dessous met en évidence l'évolution de la force à la rupture des monofilaments AC et AH entre les deux milieux étudiés : vieillissement naturel à Lorient (VN Lorient) et vieillissement naturel au Cefas (VN Cefas).



Figure 19: comparaison de l'évolution de la force à la rupture des monofilaments AC (a) et AH (b) en fonction du milieu d'immersion : vieillissement naturel à Lorient et vieillissement naturel au Cefas

L'influence du milieu d'immersion dans cette étude est mise en avant par une différence de cinétique de dégradation. La force à la rupture diminue pour les 2 monofilaments et pour les deux milieux étudiés, cependant la perte est plus importante pour le vieillissement naturel de Lorient.

• Analyses infrarouges (IRTF – ATR)

Les spectres IRTF des mono et multifilaments vieillis en mer du Nord pendant 9 mois sont présentés sur la Figure 20. Dans tous les cas, aucun changement évident n'a été observé entre les échantillons de référence, non vieillis et les échantillons vieillis. Il n'est donc pas possible de mettre en évidence

une dégradation chimique vis ces analyses après une immersion de 9 mois à 15 m de profondeur. De plus, la manipulation des mono et multifilaments vieillis n'a provoqué aucune rupture due à la perte d'intégrité du matériau. Tous les échantillons ont gardé leur souplesse.





Figure 20. Spectres infrarouges des monofilaments AC, AH et des multifilaments biodégradables obtenus avant et après vieillissement en fonction du temps d'immersion.

Le comportement de dégradation sera donc comparé aux matériaux déployés à la surface de la mer par le partenaire UBS (*expérience en cours*). Cependant, ces résultats semblent indiquer que l'activité solaire, non présente à 15 m de profondeur, n'accélère pas la dégradation des matériaux biodégradables.

• Fragmentation en microplastiques

Concernant l'étude de la formation possible de microplastiques dans les cages immergées, aucune évidence de fragmentation des microplastiques au-dessus de 300 μ m (c'est-à-dire la taille des mailles) n'a été enregistrée pour les matériaux immergés en mer pendant 9 mois. Il est cependant possible que des particules plus petites que 300 μ m ont été produites et qui n'auraient donc pas été retenues par le tamis à mailles de 300 μ m.

• <u>Bilan</u>

Ces essais montrent que la dégradation des monofilaments est dépendante du milieu dans lequel il est placé. Des différences sont observées telles que l'absence de rugosité de surface et une évolution des propriétés mécaniques plutôt stables après 6 mois d'immersion, pour les échantillons vieillis en mer du Nord.

Plusieurs éléments pourraient expliqués cette différence comme la saisonnalité qui pourrait être un facteur accélérant ou ralentissant la vitesse de dégradation des monofilaments. Pour l'étude réalisée à Lorient, les échantillons ont été immergé à la fin du mois de mars, juste avant la période estivale qui favorise la prolifération des microorganismes et qui pourrait expliquer l'état de surface des mono AC et AH dégradés (Figure 12). Pour les tests réalisés en mer du Nord, les échantillons ont été immergés en juillet 2022. D'autres explications possibles concernent l'activité des microorganismes qui est peut-être ralentie à 15 mètres de profondeur ou encore la température...

Un autre facteur à prendre en compte est la différence de profondeur du vieillissement. Aucune valeur de rayonnement photo-synthétiquement actif (PAR) n'a été mesurée à 15 m de profondeur par opposition à 1 m de profondeur indiquant un impact limité du rayonnement solaire sur les matériaux déployés à 15 m de profondeur.

Une étude plus longue permettrait dans un premier temps d'avoir plus d'informations concernant le comportement des monofilaments en mer du Nord et aussi d'approfondir la compréhension des différents mécanismes de dégradation d'un milieu à un autre.

2. Vieillissement artificiel

• Analyses infrarouges

Les spectromètres obtenus avant et après vieillissement des échantillons exposés à l'air et à l'eau de mer dans l'enceinte de vieillissement au xénon pendant 3 mois sont présentés sur la Figure 21. Dans un premier temps, aucune différence dans les spectres FTIR n'a été observée pour les filaments intacts et pour les mêmes matériaux sous forme de poudre, suggérant aucun impact du processus de broyage sur la dégradation chimique.

Concernant les monofilaments et les multifilaments, aucun changement évident n'a été observé en comparaison avec les échantillons non vieillis, suggérant une absence de dégradation chimique des échantillons. La durée de l'exposition de 3 mois correspondraient à plus d'un an de vieillissement en conditions naturelles.





Figure 21. Spectres infrarouges des mono et multifilaments obtenus avant et après vieillissement à l'air pendant 3 mois dans l'enceinte de vieillissement au xénon.

La manipulation des échantillons pour l'analyse ATR-FTIR a cependant indiqué une perte importante d'intégrité des matériaux avec une fragmentation des monofilaments observée, et la production de microplastiques. Les matériaux multifilaments ont, quant à eux, conservé une certaine flexibilité et ne se sont pas fragmentés lors de la manipulation.

Observations microscopiques •

Les observations microscopiques de l'état de surface des monofilaments et des multifilaments Y avant et après vieillissement accéléré dans l'air et dans l'eau sont représentés sur la Figure 22.

Monofilament AH-VF



Monofikane Mt-AC-PE

Aged in air (T=3 months)

Aged in seawater (T=3 months)



Control (T=0)

Aged in air (T=3 months)

Aged in seawater (T=3 months)

Multifilament



Control (T=0)

Aged in air (T=3 months)

Aged in seawater (T=3 months)

Figure 22 : Observations microscopiques de l'état de surface des monofilaments et multifilaments avant et après vieillissement accéléré exposés à l'air et à l'eau de mer dans l'enceinte de vieillissement (grossissement x100).

L'analyse MEB a révélé d'important changements morphologiques à la surface des monofilaments AH pour les deux traitements (air et eau de mer) après 3 mois de vieillissement par rapport aux échantillons non vieillis. En effet, les échantillons AH vieillis à l'air ont montré des fissures majeures perpendiculaires à l'axe de la fibre. Les fissures sont profondes, allant bien au-delà d'une simple fissuration en surface, ce qui conduiraient potentiellement à une fragmentation rapide des monofilaments. Les échantillons vieillis dans l'eau de mer ont montré des signes d'érosion de surface, associée généralement à l'apparition de nombreuses microfissures (voir annexe 3). Le mécanisme de dégradation semble donc différé d'un milieu à un autre, d'un milieu liquide à l'air. Aux vues de l'état de surface des échantillons vieillis en eau de mer, ce milieu semble être très agressif pour les monofilaments AH.

En revanche, une inspection visuelle des monofilaments AC a montré des signes limités de dégradation par rapport au monofilament AF (Figure 22 et observations MEB en annexe 3). À fort grossissement (x100), il y a néanmoins des signes de fissures superficielles à petite échelle, perpendiculaires à l'axe de la fibre, commençant à se former dans l'échantillon vieilli à l'air, non observé pour l'échantillon vieilli en eau de mer.

Enfin, l'analyse de l'état de surface des multifilaments ont indiqué une modification de la surface avec une augmentation de la rugosité pour les échantillons vieillis dans l'eau de mer, suggérant une dégradation due à l'activité microbienne.

3. Vieillissement en alternance eau / air

Dans le cadre de cette étude spécifique qui a fait l'objet d'un stage, l'un des objectifs était d'étudier le comportement des monofilaments lorsqu'ils sont exposés aux conditions réelles sur un bateau de pêche. Le vieillissement en alternance eau/air permet donc de simuler les conditions d'utilisation d'un filet. Tous les résultats obtenus sont précisément décris dans le rapport de stage, et seuls les résultats en lien avec ce livrable seront rappelés dans cette section.

Plusieurs conditions de vieillissement ont été étudiées. Deux vieillissements en continus sont d'abord effectués : une immersion dans un bain thermostaté (eau déminéralisée à 30 °C) et une exposition continue des filaments aux rayons UV dans le but d'avoir le comportement référence dans l'un ou l'autre milieu. Deux vieillissements en alternance sont ensuite étudiés : exposition aux rayons UV et immersion en eau distillée en alternance à des fréquences différentes de 4 et 8 jours.

La durée de l'étude est de 2 mois, excepté celle pour les vieillissements en continus qui est de 11 mois.

• Observations microscopiques

Les observations microscopiques de l'état de surface des monofilaments AC et AH (grossissement x250) et des multifilaments Y (grossissement x1000) avant et après vieillissements en continu (ED = eau distillée et UV) et en alternance (Alt 4 et 8 jours) sont présentés sur la Figure 23 ci-dessous.

Concernant l'évolution de l'état de surface des monofilaments, il n'y a pas de modification après 2 mois de vieillissement, quelques soit la série étudiée.

Les multifilaments ayant subi les vieillissements en alternance montrent quelques modifications avec notamment quelques irrégularités en surface.



Figure 23 : Observations microscopiques de l'état de surface des monofilaments AC et AH (grossissement x250) et des multifilaments Y (grossissement x1000) avant et après vieillissements en continu (ED = eau distillée et UV) et en alternance (Alt 4 et 8 jours)

• Evolution des propriétés mécaniques

L'évolution des propriétés mécaniques des monofilaments étudiés selon les 4 séries sont représentés dans le Tableau 5 ci-dessous :

	Durée (mois)	diamètre (µm)	Module E (Mpa)	σ _b (Mpa)	ε _b (%)	F (N)
	0	475,0 7,1	1393,1 28,7	242,4 5,3	43,7 6,1	43,3 0,9
	1	467,3 15,5	1360,6 56,2	248,1 11,4	38,9 6,9	42,5 1,5
AC	2	493,0 23,2	1259,4 95,0	228,1 19,8	40,5 12,4	43,4 1,6
	11	478,8 13,1	1364,0 44,4	236,7 16,2	32,9 5,3	42,5 0,8
	0	498,0 31,1	1254,6 130,9	214,9 20,7	50,2 8,4	41,6 1,7
	1	498,3 17,6	1117,7 62,5	198,1 15,2	42,4 4,9	38,5 0,4
АП	2	482,5 11,9	1155,6 84,2	216,7 17,2	30,9 7,6	39,5 1,4
	11	496,8 8,3	1176,7 43,1	204,6 4,5	27,5 1,9	39,6 0,5

UV Continu

	Durée (mois)	diamètre (µm)	Module E (Mpa)	σ _b (Mpa)	ε _b (%)	F (N)
	0	475,0 7,1	1393,1 28,7	242,4 5,3	43,7 6,1	43,3 0,9
	1	485,0 18,7	1297,1 117,1	239,8 29,0	42,4 15,1	44,0 3,0
AC	2	506,6 20,2	1232,7 87,9	228,8 8,2	49,8 7,1	46,1 2,0
	11	470,0 13,7	1451,8 93,7	237,5 12,9	27,4 1,9	41,1 0,4
	0	498,0 31,1	1254,6 130,9	214,9 20,7	50,2 8,4	41,6 1,7
AU	1	496,3 13,4	1152,6 57,3	211,8 17,1	37,5 11,0	40,9 1,9
АП	2	506,6 11,5	1166,4 63,0	204,5 7,8	31,1 4,6	41,2 0,3
	11	469,3 22,1	1262,3 51,8	200,9 19,5	25,8 0,4	38,7 0,3

Alternance 4 jours

	Durée (mois)	diamètre (µm)	Module E (Mpa)	σ _b (Mpa)	ε _b (%)	F (N)
	0	475,0 7,1	1393,1 28,7	242,4 5,3	43,7 6,1	43,3 0,9
AC	1	469,0 7,8	1399,5 53,9	271,4 7,1	50,5 4,5	46,9 0,6
	2	490,8 32,0	1465,2 480,7	233,6 25,5	39,0 13,7	43,9 1,9
	0	498,0 31,1	1254,6 130,9	214,9 20,7	50,2 8,4	41,6 1,7
АН	1	485,3 28,0	1229,9 93,6	212,3 22,0	27,1 3,6	39,0 0,6
	2	462,7 4,6	1281,4 32,0	244,3 7,8	24,3 1,4	41,1 0,6

Alternance 8 jours

	Durée (mois)	diamètre (µm)	Module E (Mpa)	σ _b (Mpa)	ε _b (%)	F (N)
	0	475,0 7,1	1393,1 28,7	242,4 5,3	43,7 6,1	43,3 0,9
AC	1	489,2 7,6	1361,4 58,9	241,1 15,6	51,4 16,3	45,3 2,8,
	2	506,7 20,0	1240,3 82,7	222,2 17,0	49,8 3,2	44,3 0,8
	0	498,0 31,1	1254,6 130,9	214,9 20,7	50,2 8,4	41,6 1,7
АН	1	489,0 20,0	1231,2 96,5	221,7 16,7	39,7 13,3	41,5 0,5
	2	511,8 37,0	1185,8 132,7	203,5 28,5	33,3 5,7	41,4 1,2

Tableau 5 : Evolution des propriétés mécaniques des monofilaments AC et AH selon les 4 séries de vieillissement appliqués.

Concernant le vieillissement continu des monofilaments AC et AH en eau distillée et à la lumière naturelle, les propriétés mécaniques, autrement dit le module d'Young, la contrainte et la force à la rupture, semblent stables après 11 mois d'immersion. Cependant, une légère baisse de la déformation à la rupture est observable après 11 mois en immersion pour le monofilament AC et une baisse plus progressive est remarquée pour le monofilament AH.

Concernant le vieillissement continu des monofilaments aux UV, les observations sont globalement très proches de celles obtenus pour le vieillissement en eau distillée.

Concernant les vieillissements en alternance eau/air, la durée de l'étude de 2 mois ne révèle pas différences significatives entre une fréquence de changement de milieu de 4 et 8 jours. La déformation du monofilament AH au cours du temps diminue cependant plus rapidement pour le vieillissement en alternance de 4 jours.

Ces observations révèlent les prémices du mécanisme de dégradation chimique par coupures de chaînes macromoléculaires, n'impactant pour le moment que la ductilité du monofilament, la force et la contrainte à la rupture étant encore stables. Une étude de quelques mois supplémentaires aurait certainement montré une dégradation précoce liée à l'alternance des environnements.

La Figure 24 compare l'évolution de la force à la rupture entre les 4 séries de vieillissement étudiés dans cette section ainsi que celle du vieillissement naturel étudié à Lorient. Bien que la durée du vieillissement soit de 3 mois (et non de 2 mois comme pour les 4 séries), le vieillissement naturel en milieu marin semble influencer d'avantage la force à la rupture des monofilaments avec une diminution plus importante.



Conditions de vieillissement

Figure 24 : Comparaison de l'évolution de la force à la rupture des monofilaments AC et AH en fonction des conditions de vieillissement étudiées sur des temps courts.

• Comparaison avec le vieillissement naturel sur le long terme

La Figure 25 compare l'évolution de la force à la rupture des monofilaments AC et AH entre les deux séries de vieillissement continus et le vieillissement naturel en milieu sur une durée plus longue.

Une légère baisse est observée après 11 mois d'exposition à la lumière naturelle alors qu'une perte de plus 50% de la force à la rupture est obtenue pour les monofilaments AC et AH, immergée en eau de mer naturelle.



Conditions de vieillissement

Figure 25 : Comparaison de l'évolution de la force à la rupture des monofilaments AC et AH en fonction des conditions de vieillissement étudiées sur des temps longs

• <u>Bilan</u>

L'étude de vieillissement en alternance a permis de mettre en avant une usure prématurée des monofilaments avec légère baisse des propriétés mécaniques, telle qu'une diminution de la déformation à la rupture. Ces observations révèlent les prémices du mécanisme de dégradation chimique par coupures de chaînes macromoléculaires, n'impactant pour le moment que la ductilité du monofilament, la force et la contrainte à la rupture étant encore stables. Une étude de quelques mois supplémentaires aurait certainement montré une dégradation précoce liée à l'alternance des environnements

Sur le long terme, le vieillissement naturel en immersion en eau de mer naturelle entraîne une dégradation plus importante des monofilaments. Des facteurs de différentes origines, concomitants, tels l'activité microbienne, l'action de l'eau avec hydrolyse et l'exposition aux UV semblent accélérer les cinétiques de dégradation des monofilaments dans le milieu naturel.

IV. Etude de la formation des microplastiques

1. Synthèse bibliographique

a) Importance relative des engins de pêche comme sources de microplastiques

La pollution par les microplastiques a été reportée pour tous les compartiments environnementaux à l'échelle mondiale et a beaucoup sensibilisé le grand public au cours des dernières années en raison de sa large distribution et de ses effets écologiques et économiques néfastes.

Le plastique peut être présent à différentes échelles de taille, des gros déchets (par exemple méga > 1 m) et macroplastiques (25 - 50 mm) aux particules plus petites de méso (5 mm à 2,5 cm), micro (moins de 5 mm de taille) et nanoplastiques (1 - 1000 nm) [5,6]. Leur omniprésence a suscité des inquiétudes accrues quant à leurs impacts environnementaux négatifs potentiels. Les microplastiques peuvent être ingérés par des organismes terrestres, d'eau douce et marins avec des preuves de bioaccumulation dans les tissus [7]. Il a également été démontré que les microplastiques pénètrent dans la chaîne alimentaire [8] à partir de vecteurs atmosphériques [9] ainsi que des voies combinées à travers les aliments, l'eau et l'air [10]. Des résultats d'études corrélatives chez des sujets exposés à de fortes concentrations de microplastiques, tels que des animaux modèles et des cultures cellulaires, suggèrent que les effets des microplastiques pourraient notamment provoquer des réponses immunitaires et de stress et induire une toxicité pour la reproduction et le développement [11].

Les sources de microplastiques sont difficiles à identifier et à contrôler en raison de leur petite taille, de leurs sources diffuses et de leur grande mobilité dans le milieu marin (Figure 26). Les activités de pêche ont été identifiées comme une source importante de microplastiques marins provenant de la dégradation de l'ALFDG ou de l'abrasion du matériel de pêche, y compris les cordes et les bouées [12].

Wright et al. [13] ont enquêté le rejet potentiel de microplastiques par les engins de pêche échoués sur la péninsule sud-ouest de l'Angleterre, considérée comme un site d'accumulation des ALDFG. Les auteurs ont suggéré le rejet potentiel de 1277 \pm 431 articles/m⁻¹ avec la corde et le filet de pêche comme les plus grands émetteurs avec respectivement 44% et 49% [13]. Napper et al. [14] ont également étudié la libération potentielle de microplastiques due à l'effet d'abrasion des cordes lors des activités de pêche. Les auteurs ont comparé une variété de cordes (différentes par leur âge, leur surface d'usure et leur matériau) pour quantifier et caractériser la production de microplastique lors de leur utilisation. Ceci a été réalisé en simulant, dans des expériences en laboratoire et sur le terrain, l'activité de halage de corde qui est généralement effectuée à bord de navires maritimes, tels que des bateaux de pêche. Les résultats ont indiqué que les cordes PP neuves et âgées d'un an libéraient significativement moins de fragments de microplastique (14 ± 3 et 22 ± 5 particules) et moins de masse de microplastique (11 ± 2 et 12 ± 3 µg) par mètre tiré par rapport aux cordes de deux ans (720 ± 51, 247 ± 18 µg) ou dix ans (767 ± 55, 1052 ± 75 µg) ans [14].



Figure 26 : Différentes sources de microplastiques dans l'environnement marin. (Source: [15].

Le développement d'engins de pêche à durée de vie contrôlée a été suggéré comme une étape prometteuse pour la réduction des déchets marins liés à la pêche. L'utilisation de matériaux biodégradables permettrait, en théorie, d'éviter la production de microplastiques persistants dans l'environnement marin, comme c'est le cas pour les matériaux conventionnels [16,17]. Des preuves scientifiques supplémentaires sont donc nécessaires pour étudier les impacts environnementaux des engins de pêche biodégradables, y compris la formation de microplastiques [18]. La production de microplastiques à partir des matériaux biodégradables développés dans le cadre du projet INdIGO a donc été étudiée et les résultats sont également présentés dans ce rapport.

b) Détection de microplastiques dans des échantillons environnementaux

La détection de microplastiques dans l'environnement peut être difficile en fonction de la complexité de la matrice étudiée [19]. L'analyse *Nile Red (NR)* a été développé comme une approche rapide et peu coûteuse pour la détection et la quantification des microplastiques dans des échantillons environnementaux par l'Université d'East Anglia et le Cefas [20]. Depuis son développement, l'application de NR en relation avec la recherche sur les microplastiques a considérablement augmenté. Shruti et al. [21] ont récemment publié une revue sur l'application de NR pour l'analyse des microplastiques dans des échantillons environnementaux, y compris des produits alimentaires. Bien que la nécessité de protocoles normalisés pour l'utilisation des NR ait été soulignée dans cette étude, les auteurs ont conclu que le marquage NR des microplastiques était une approche prometteuse pour un dépistage rapide et peu coûteux des microplastiques, en particulier pour les laboratoires dépourvus de méthodes d'analyses plus avancées (par exemple, pyrolyse GC-MS ou m-FTIR, installations m-Raman). La méthode NR a également été utilisée auparavant pour la cartographie à grande échelle des microplastiques des sédiments, indiquant sa pertinence dans un contexte de surveillance [22–25]. La RN a également été appliquée à la détection et à la quantification des microplastiques dans le biote [22,26–29] et l'eau [22,24].

2. Matériels et méthodes

a) <u>Traitement des échantillons et marquage par fluorescence des polymères à l'aide</u> <u>du Nile Red (NR)</u>

L'étude de la fragmentation des monofilaments et multifilaments en microplastiques a été réalisée suite à l'exposition à l'eau de mer des matériaux dans l'enceinte de vieillissement au xénon. Les tubes contenant les filaments ont été filtrés à l'aide de filtres en cellulose régénérée Whatman[®] de 47 mm (taille des pores de 0,2 μ m). Les filtres ont été colorés à l'aide de NR (0,01 g L⁻¹ dans de l'éthanol) et les filtres imagés comme détaillé dans l'article de Bakir et al. [30]. La liste des produits chimiques utilisés ainsi que les fournisseurs est fournie au tableau 8.

Chemicals	Molecular formula	Manufacturer/Supplier	Purity (%)
Ethanol	C2H6O	Acros organics ThermoFisher scientific	95% purity
Nile Red	C20H18N2O2	Acros organics ThermoFisher scientific	99% purity

Tableau 6 : Liste des produits chimiques, fabricants et fournisseurs

b) Caractérisation des microparticules par micro-FTIR

Les microplastiques ont été identifiés pour la confirmation de la composition. Les particules d'intérêt ont été transférées sur des filtres Anodiscs de 25 mm (porosité de 0,2 μ m, Whatman®, VWR, Royaume-Uni). Un spectromètre LUMOS II (Bruker, Royaume-Uni) utilisant le micro-ATR et la transmission FTIR avec un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide a été utilisé. Pour le micro-ATR FTIR, les spectres (32 scans) ont été collectés en mode réflectance dans la plage 4000 – 500 cm⁻¹ à une résolution de 4 cm⁻¹. Les spectres (32 scans) ont été collectés en mode transmission dans la plage 4000 – 1250 cm⁻¹ à une résolution de 4 cm⁻¹. L'identification des polymères a été effectuée par rapport à une base de données

interne en utilisant des échantillons non vieillis de monofilaments et multifilaments comme matériaux de référence.

3. Résultats et discussion

Fragmentation et caractérisation des microparticules

L'étude de la fragmentation et la formation de microplastiques a donc été réalisés sur les échantillons de monofilaments AC et AH ayant subi un vieillissement accéléré en enceinte Xénon. D'une manière générale, tous les matériaux produisent une fluorescence lorsqu'ils ont été colorés avec du NR (Figure 27).



Figure 27. Exemple de marquage par fluorescence des matériaux nouvellement formulés à l'aide de NR.

L'évaluation de la fragmentation a été réalisée uniquement sur les monofilaments (Figure 28). Une inspection visuelle des tubes a confirmé la présence de microplastiques secondaires résultant de la dégradation des éléments d'origine.

Des travaux supplémentaires seront donc nécessaires pour comprendre la formation des microplastiques à partir des multifilaments et pour identifier les mécanismes et les cinétiques de fragmentation dans le temps.

Les microplastiques produits correspondent bien aux composés d'origine. Une quantification complète n'a pas été effectuée dans cette étude et était principalement qualitative.



Figure 28. Présence de microplastiques des monofilaments, confirmée par micro-FTIR.

• Bilan

La formation potentielle de microplastiques lors de la dégradation des monofilaments biodégradables a été étudié dans ce projet. Les analyses réalisées en mer n'ont pas permis de mettre en évidence une formation de microplastiques, mais il se peut que des morceaux inférieurs à 300 µm est échappé à la surveillance. Une étude plus longue permettrait sans doute d'observer des changements. Le vieillissement accéléré en chambre de vieillissement au xénon a révélé la présence de microplastique après 3 mois.

Le remplacement des engins de pêche conventionnels par des engins de pêche fabriqués à partir de plastiques biodégradables ne permettra pas d'éviter la formation des microplastiques, mécanisme de dégradation commun aux matières plastique engendré principalement par une exposition au UV. Cependant, la durabilité des microplastiques issus des engins de pêche biodégradable dans l'environnement marin sera moindre. Le livrable T3.2.1 présentant les résultats de biodégradation et de toxicité dans le milieu marin, confirme que les échantillons ramenés sous forme de poudre sont biodégradés après 1 an d'incubation dans le milieu marin.

V. Conclusion

Dans ce rapport, le vieillissement des prototypes a été étudié dans plusieurs conditions. L'objectif est d'étudier et de comprendre leurs comportements lorsqu'ils seront exposés à des conditions extrêmes sur des périodes relativement longues. Les échantillons sélectionnés pour cette étude concernent 2 monofilaments AC et AH et 1 multifilament Y. Si tous les analyses ont été réalisables sur les monofilaments, les tests sur les multifilaments ont été beaucoup plus complexe à réaliser du fait de la finesse des brins, de l'enchevêtrement des brins et de la rapidité de dégradation.

Dans un premier temps, les échantillons ont été immergés en eau de mer naturelle dans le port de Lorient (France). Au cours du vieillissement naturel, les observations microscopiques révèlent une augmentation non négligeable de la rugosité de la surface des monofilaments. Les propriétés mécaniques évoluent également progressivement au cours du temps avec une baisse de 50% de la force à la rupture après 12 mois. Cependant, les analyses thermiques et le suivi de la masse molaire des échantillons vieillis en milieu marin ne révèlent pas de dégradation chimique par coupure de chaîne, liée à l'hydrolyse. La synthèse ces résultats permets d'identifier le mécanisme de dégradation des monofilaments lorsqu'ils ont exposés à un environnement marin : il s'agit d'une dégradation biotique (liée à l'action des microorganismes marins), par un mécanisme d'hydrolyse enzymatique.

L'influence du milieu d'immersion a également été suivie entre l'étude réalisée à Lorient (Bretagne sud - France) à 1 m de profondeur et celle réalisés à West Gabbard (Royaume-Uni) en mer du Nord à 15 m de profondeur. Le choix de la zone d'étude du vieillissement est important car la cinétique de dégradation des monofilaments est dépendante du milieu dans lequel il est placé. En effet, les résultats montrent que plusieurs paramètres tels que la température, la profondeur, la présence de rayonnement des UV microorganismes sont des facteurs clés pour engendrer un processus de dégradation des monofilaments développés à partir de plastique biodégradable. La cinétique de dégradation des échantillons vieillis en mer du Nord à 15 m de profondeur est beaucoup plus par rapport à celle réalisé à Lorient.

Dans un second temps, les échantillons INdIGO ont été placés dans une enceinte de vieillissement climatique, certains conditionnés dans des tubes au contact de l'air, d'autres dans des tubes au contact de l'eau de mer. La durée de l'exposition fixé à 3 mois correspondraient à plus d'un an de vieillissement en conditions naturelles. Les observations microscopiques ont révélé quelques changements à la surface des monofilaments, avec l'apparition de fissures majeures perpendiculaires à l'axe du monofilament AH et seulement quelques microfissures pour le monofilament AC.

Une étude sur une immersion en alternance entre l'eau et l'air a ensuite été exposé. Les tests consistent à exposer en alternance les échantillons INdIGO à l'air et à l'eau, à des fréquences différentes (4 et 8 jours), pour simuler les conditions plus proches que celles liés à l'utilisation sur un bateau de pêche. Les résultats ont permis de mettre en avant une usure prématurée des monofilaments qui ont subi un vieillissement en alternance, avec légère baisse des propriétés mécaniques, telle qu'une diminution de la déformation à la rupture. Ces observations révèlent les prémices du mécanisme de dégradation chimique par coupures de chaînes macromoléculaires, n'impactant pour le moment que la ductilité du monofilament, la force et la contrainte à la rupture étant encore stables. Une étude de quelques mois supplémentaires aurait certainement montré une dégradation précoce liée à l'alternance des environnements

Enfin, le partenariat a souhaité étudier la formation possible de microplastique lors de la dégradation des monofilaments dans l'environnement marin pour éviter un transfert de pollution en continuer d'impacts le milieu marin. Rappelons que cette pollution est un véritable fléau pour la faune et la flore

marine. Les analyses réalisées en milieu naturel n'ont pas permis de mettre en évidence une formation de microplastiques après 9 mois, mais il se peut que des morceaux inférieurs à 300 µm est échappé à la surveillance. Une étude plus longue permettrait sans doute d'observer des changements. De plus, les conditions de l'étude à 15 m de profondeur échantillons semblent moins agressives pour les échantillons, que celles rencontrées à Lorient à 1m de profondeur. Concernant les échantillons vieillis en enceinte climatique, des particules sont observées après 3 mois de vieillissement artificiel et les analyses IR confirment qu'il s'agit bien du polymère utilisé dans les monofilaments. Le remplacement des engins de pêche conventionnels par des engins de pêche fabriqués à partir de plastiques biodégradables ne permettra pas d'éviter la formation des microplastiques. Cependant, la durabilité des microplastiques issus des engins de pêche biodégradable dans l'environnement marin sera nettement moindre. Le livrable T3.2.1 présentant les résultats de biodégradation et de toxicité dans le milieu marin, confirme que les échantillons ramenés sous forme de poudre sont biodégradés après 1 an d'incubation dans le milieu marin.

Les monofilaments et multifilaments développées dans le cadre du projet INdIGO pour la réalisation des prototypes de filet fin pour le secteur de la pêche et de filet de catinage pour l'aquaculture n'ont donc pas ou peu d'impacts sur le long terme.

VI. <u>Références</u>

- R. Muthuraj, M. Misra, A.K. Mohanty, Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation, J. Polym. Environ. 22 (2014) 336–349. https://doi.org/10.1007/s10924-013-0636-5.
- [2] E. Richaud, J. Verdu, Vieillissement chimique des polymères Mécanismes de dégradation | Techniques de l'Ingénieur, AM3151 (2011). http://www.techniques-ingenieur.fr/basedocumentaire/materiaux-th11/materiaux-resistance-a-la-corrosion-et-au-vieillissement-42373210/vieillissement-chimique-des-polymeres-am3151/ (accessed April 24, 2014).
- [3] M. Deroiné, Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin, phdthesis, Université de Bretagne Sud, 2014. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01193329 (accessed March 30, 2021).
- [4] H. Tsuji, K. Suzuyoshi, Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly(εcaprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater, Polym. Degrad. Stab. 75 (2002) 347–355. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00240-3.
- [5] GESAMP, Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter and microplastics in the ocean., GESAMP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, 2019. https://doi.org/10.25607/OBP-435.
- [6] J. Gigault, A. ter Halle, M. Baudrimont, P.-Y. Pascal, F. Gauffre, T.-L. Phi, H. El Hadri, B. Grassl, S. Reynaud, Current opinion: What is a nanoplastic?, Environ. Pollut. 235 (2018) 1030–1034. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.024.
- [7] M.E. Miller, M. Hamann, F.J. Kroon, Bioaccumulation and biomagnification of microplastics in marine organisms: A review and meta-analysis of current data, PLOS ONE. 15 (2020) e0240792. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0240792.
- [8] D. Walker, C. Baker-Austin, A. Smith, K. Thorpe, A. Bakir, T. Galloway, S. Ganther, W. Gaze, C. Lewis, J. Russell, N. Van Hoytema, A critical review of microbiological colonisation of nano- and microplastics (NMP) and their significance to the food chain, Food Standards Agency, 2022. https://doi.org/10.46756/sci.fsa.xdx112.
- [9] A. Vianello, R.L. Jensen, L. Liu, J. Vollertsen, Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a Breathing Thermal Manikin, Sci. Rep. 9 (2019) 1–11.
- [10] K.D. Cox, G.A. Covernton, H.L. Davies, J.F. Dower, F. Juanes, S.E. Dudas, Human Consumption of Microplastics, Environ. Sci. Technol. (2019). https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01517.
- [11] K. Blackburn, D. Green, The potential effects of microplastics on human health: What is known and what is unknown, Ambio. 51 (2022) 518–530. https://doi.org/10.1007/s13280-021-01589-9.
- [12] UNEP, Drowning in Plastics Marine Litter and Plastic Waste Vital Graphics, 2021. http://www.unep.org/resources/report/drowning-plastics-marine-litter-and-plastic-waste-vitalgraphics (accessed June 9, 2023).
- [13] L.S. Wright, I.E. Napper, R.C. Thompson, Potential microplastic release from beached fishing gear in Great Britain's region of highest fishing litter density, Mar. Pollut. Bull. 173 (2021) 113115. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113115.
- [14] I.E. Napper, L.S. Wright, A.C. Barrett, F.N.F. Parker-Jurd, R.C. Thompson, Potential microplastic release from the maritime industry: Abrasion of rope, Sci. Total Environ. 804 (2022) 150155. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150155.
- [15] UNEP, drowning in Plastics Marine Litter and Plastic Waste Vital Graphics, 2021.
- [16] I.E. Napper, L.S. Wright, A.C. Barrett, F.N.F. Parker-Jurd, R.C. Thompson, Potential microplastic release from the maritime industry: Abrasion of rope, Sci. Total Environ. 804 (2022) 150155.
- [17] L.S. Wright, I.E. Napper, R.C. Thompson, Potential microplastic release from beached fishing gear in Great Britain's region of highest fishing litter density, Mar. Pollut. Bull. 173 (2021) 113115.
- [18] GGGI, Best Practice Framework for the Management of Fishing Gear: June 2021 Update, 2021.
- [19] L.M. Thornton Hampton, H. De Frond, K. Gesulga, S. Kotar, W. Lao, C. Matuch, S.B. Weisberg, C.S. Wong, S. Brander, S. Christansen, C.R. Cook, F. Du, S. Ghosal, A.B. Gray, J. Hankett, P.A. Helm, K.T. Ho, T. Kefela, G. Lattin, A. Lusher, L. Mai, R.E. McNeish, O. Mina, E.C. Minor, S. Primpke, K.

Rickabaugh, V.C. Renick, S. Singh, B. van Bavel, F. Vollnhals, C.M. Rochman, The influence of complex matrices on method performance in extracting and monitoring for microplastics, Chemosphere. 334 (2023) 138875. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138875.

- [20] T. Maes, R. Jessop, N. Wellner, K. Haupt, A.G. Mayes, A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red, Sci. Rep. 7 (2017) 44501. https://doi.org/10.1038/srep44501.
- [21] V.C. Shruti, F. Pérez-Guevara, P.D. Roy, G. Kutralam-Muniasamy, Analyzing microplastics with Nile Red: Emerging trends, challenges, and prospects, J. Hazard. Mater. 423 (2022) 127171. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127171.
- [22] A. Bakir, M. Desender, T. Wilkinson, N. Van Hoytema, R. Amos, S. Airahui, J. Graham, T. Maes, Occurrence and abundance of meso and microplastics in sediment, surface waters, and marine biota from the South Pacific region, Mar. Pollut. Bull. 160 (2020) 111572. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111572.
- [23] A.T. Kukkola, G. Senior, T. Maes, B. Silburn, A. Bakir, S. Kröger, A.G. Mayes, A large-scale study of microplastic abundance in sediment cores from the UK continental shelf and slope, Mar. Pollut. Bull. 178 (2022) 113554. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113554.
- [24] F. Preston-Whyte, B. Silburn, B. Meakins, A. Bakir, K. Pillay, M. Worship, S. Paruk, Y. Mdazuka, G. Mooi, R. Harmer, D. Doran, F. Tooley, T. Maes, Meso- and microplastics monitoring in harbour environments: A case study for the Port of Durban, South Africa, Mar. Pollut. Bull. 163 (2021) 111948. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111948.
- [25] Z. Wang, B. Su, X. Xu, D. Di, H. Huang, K. Mei, R.A. Dahlgren, M. Zhang, X. Shang, Preferential accumulation of small (<300 μm) microplastics in the sediments of a coastal plain river network in eastern China, Water Res. 144 (2018) 393–401. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.050.
- [26] A.I. Catarino, V. Macchia, W.G. Sanderson, R.C. Thompson, T.B. Henry, Low levels of microplastics (MP) in wild mussels indicate that MP ingestion by humans is minimal compared to exposure via household fibres fallout during a meal, Environ. Pollut. 237 (2018) 675–684. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.069.
- [27] C. Coc, A. Rogers, E. Barrientos, H. Sanchez, Micro and Macroplastics Analysis in the Digestive Tract of a Sea Cucumber (Holothuriidae, Holothuria floridana) of the Placencia Lagoon, Belize, Caribb. J. Sci. 51 (2021) 166–174. https://doi.org/10.18475/cjos.v51i2.a2.
- [28] L. Nalbone, A. Panebianco, F. Giarratana, M. Russell, Nile Red staining for detecting microplastics in biota: Preliminary evidence, Mar. Pollut. Bull. 172 (2021) 112888. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112888.
- [29] A. Bakir, C.D. van der Lingen, F. Preston-Whyte, A. Bali, Y. Geja, J. Barry, Y. Mdazuka, G. Mooi, D. Doran, F. Tooley, R. Harmer, T. Maes, Microplastics in Commercially Important Small Pelagic Fish Species From South Africa, Front. Mar. Sci. 7 (2020). https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2020.574663 (accessed June 9, 2023).
- [30] A. Bakir, D. Doran, B. Silburn, J. Russell, S. Archer-Rand, J. Barry, T. Maes, C. Limpenny, C. Mason, J. Barber, A spatial and temporal assessment of microplastics in seafloor sediments: A case study for the UK, Front. Mar. Sci. 9 (2023) 2722.

VII. <u>Annexes</u>

Annexe I. Déploiement des matériaux biodégradables en mer



Figure A2. Déploiement du cadre d'attache médiane aux côtés des SmartBuoys.

Tableau A1. Description des instruments et des capteurs sur SmartBuoys pour la collecte de séries chronologiques à haute fréquence de paramètres de qualité de l'eau.

Instrument	Measured Parameter(s)	Elevation / Depth	Sampling	Frequency of data recovery

Cefas SmartBuoy

Instrument	Parameters	Depth (m)	Sampling frequency	Data availability
Aanderaa CT	Conductivity, temperature, salinity	-1	Burst average of 1Hz for 10 minutes, every 30 minutes	Data telemetry every 2 hours (basic QC) Full QC data available after recovery every 3 months
Druck PDCR4000	pressure	-1	Burst average of 1Hz for 10 minutes, every 30 minutes	Data telemetry every 2 hours (basic QC) Full QC data available after recovery every 3 months

Analogue Roll, pitch Devices ADXL202		-1	Burst average of 1Hz for 10 minutes, every 30 minutes	Data telemetry every 2 hours (basic QC) Full QC data available after recovery every 3 months	
Seapoint SCF		Chlorophyll fluorescence, calibrated to chlorophyll in mg after recovery	-1 1 ⁻¹	Burst average of 1Hz for 10 minutes, every 30 minutes	Data telemetry every 2 hours (basic QC) Full QC data available after recovery every 3 months
Seapoint OBS		Turbidity (FTU), calibrated to suspended particulate matter mg l ⁻¹ after recove	-1 in ery	Burst average of 1Hz for 10 minutes, every 30 minutes	Data telemetry every 2 hours (basic QC) Full QC data available after recovery every 3 months
	Aanderaa optode	Oxygen concentration Oxygen percen saturation temperature	-1	Burst average of 0.2Hz for 10 minutes, every 30 minutes	Data telemetry every 2 hours (basic QC) Full QC data available after recovery every 3 months
	Licor PAR	Photosynthetic: active radiation	ally 0, -1, -2	Burst average of 1Hz for 10 minutes, every 30 minutes	Data telemetry every 2 hours (basic QC) Full QC data available after recovery every 3 months
	Discrete water sampler	Nitrate, silicate phytoplankton species compos and abundance	, -1 sition	Every 4-8 days	Data available after recovery every 3 months

Previous ad hoc sensor trials include pCO_2 , uv nitrate, settling plates for invasive species, passive samplers





Figure A3. Paramètres sélectionnés de la qualité de l'eau à 1 et 14 m de profondeur