

Thèse

Dégradation bio-physico-chimique des élastomères silicones

Influence du catalyseur de polycondensation et impacts environnementaux

Présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

Ecole doctorale de Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)

Spécialité Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain

Par

Baptiste LAUBIE

(Maître ès-Sciences)

Soutenance prévue le 24 octobre 2012 devant la Commission d'examen

Jury

BACEIREDO Antoine	Directeur de recherches LHFA - Université Paul Sabatier Toulouse	Rapporteur
DESJARDIN Valérie	Maître de conférences LGCIE - INSA de Lyon	Co-Directrice de thèse
FANLO Jean-louis	Professeur LGEI - Ecole des Mines d'Alès	Rapporteur
GANACHAUD François	Directeur de recherches IMP - INSA de Lyon	Examineur
GERMAIN Patrick	Professeur LGCIE - INSA de Lyon	Directeur de thèse
RICHAUME-JOLION Agnès	Professeure LEM - Université Claude Bernard Lyon	Examinatrice
SAINT-JALMES Laurent	Responsable du service Chimie R&D Bluestar Silicones	Examineur

Cette thèse a été préparée au Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale de l'INSA de Lyon

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales - Quinquennal 2011-2015

Sigle	Ecole doctorale	Nom et coordonnées du responsable
CHIMIE	Chimie De Lyon http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon - Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	Electronique, Electrotechnique, Automatique http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	Evolution, Ecosysteme, Microbiologie, Modelisation http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gundrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	Interdisciplinaire Sciences-Sante http://ww2.ibcp.fr/ediss Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bât Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax : 04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	Informatique Et Mathematiques http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bât Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43.19.05 Fax 04 72 43 13 10 infomaths@bat710.univ-lyon1.fr
Matériaux	Materiaux De Lyon Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 - Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bât Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	Mecanique, Energetique, Genie Civil, Acoustique Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 - Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bât Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.18.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

> Remerciements

> Publications et communications

Publications

- LAUBIE B., OHANNESSIAN A., DESJARDIN V., GERMAIN P. Methodology to assess silicone (bio)degradation and its effect on microbial diversity. *Journal of Polymers and the Environment*.

Communications orales

Congrès

- LAUBIE B., DESJARDIN V., GERMAIN P. End-of-life of silicone elastomers and their catalysts: assessment of chemical and biological degradation. *19th BioEnvironmental Polymer Society Meeting* (Vienne, Autriche - septembre 2011).

Ateliers de valorisation et colloques

- LAUBIE B., OHANNESSIAN A., DESJARDIN V., GERMAIN P. Evaluation de l'éco-compatibilité de nouveaux matériaux silicones. Impact du changement de catalyseurs sur la dégradation des matériaux et sur la diversité microbienne. *Atelier de valorisation du Pôle de Compétitivité Techtera* (INSA de Lyon, France - juillet 2011).
- BUFFIERE P., DOREL C., DESJARDIN V., IZARD L., LAUBIE B., OHANNESSIAN A., GERMAIN P., GOURDON R. Nouvelles approches méthodologiques pour la bioremédiation. *Colloque des Biofilms au service des Biotechnologies* (INRA de Narbonne, France - janvier 2012).

Posters

- LAUBIE B., OHANNESSIAN A., DESJARDIN V., GERMAIN P. Biodégradation des huiles silicones et de leurs principaux produits de dégradation - Approche macroscopique et métagénomique. *Colloque de Génomique Environnementale* (Ecole Centrale de Lyon, France - novembre 2011).
- OHANNESSIAN A., LAUBIE B., DESJARDIN V., GERMAIN P. Influence des silicones sur la production de biogaz et sur les équilibres des populations microbiennes en anaérobiose. Cas des décharges et des digesteurs de boues de STEP. *Colloque des Biofilms au service des Biotechnologies* (INRA de Narbonne, France - janvier 2012).

> Résumé

Le classement de la famille des dibutylétains par l'Union Européenne comme reprotoxique et mutagène conduit les fabricants d'élastomères silicones à développer des solutions de remplacement de ces composés, largement employés comme catalyseur de réticulation. L'augmentation grandissante de la consommation de ce type d'élastomères amène à s'interroger sur leurs impacts dans les filières de traitement des déchets et sur l'influence du changement de catalyseur sur leur comportement environnemental.

Ce domaine de recherche, très peu exploré, demande la mise en place d'une méthodologie spécifique, alliant des expériences de dégradations physico-chimiques et biologiques. Deux types d'élastomères simplifiés, réticulés par trois catalyseurs de polycondensation (un dibutylétain servant de référence et deux nouveaux) sont ciblés comme objet d'étude.

Le premier axe, consacré à la matrice silicone, a permis de mettre en évidence une dégradation se déroulant en deux étapes successives, comme lors de la fin de vie de silicones fluides du type PolyDiMéthylSiloxane (PDMS). La première repose sur une hydrolyse chimique des chaînes siloxanes, formant majoritairement des oligosiloxanols (et principalement le monomère diméthylsilanediol) et des méthylsiloxanes cycliques (comme l'octaméthylcyclotétrasiloxane D₄). La seconde est une biodégradation des sous-produits d'hydrolyse, aussi bien en aérobiose qu'en anaérobiose.

Le second axe, consacré aux catalyseurs de polycondensation, prouve que ces composés prennent une place importante dans les mécanismes de dégradation. Ils impactent principalement les vitesses d'hydrolyse mais peuvent aussi influencer la nature des siloxanes relargués. De plus, ils ont des comportements totalement différents face à la dégradation biologique : ainsi, les catalyseurs organométalliques testés sont assimilables par les micro-organismes comme source primaire de carbone, alors que le catalyseur organique (un dérivé de guanidine) perturbe les métabolismes. Les composés biodégradables, même très peu mobiles en phase aqueuse, sont biodisponibles dans les élastomères et ont un impact sur la diversité des communautés bactériennes. Un champignon du genre *Fusarium* est d'ailleurs identifié comme capable de métaboliser une des nouvelles molécules développées.

Le remplacement des dibutylétains permet de diminuer indiscutablement la toxicité des catalyseurs utilisés dans les élastomères silicones. La méthodologie mise en œuvre apporte de nombreuses informations quant aux impacts environnementaux et pourrait être transposée sans difficulté à l'étude d'autres matériaux.

Mots-clés : élastomère silicone, catalyseur de polycondensation, dibutylétain, hydrolyse, biodégradation, polydiméthylsiloxane : PDMS, diméthylsilanediol, octaméthylcyclotétrasiloxane : D₄

> Abstract

Dibutyltin compounds are widely used as crosslinking catalysts in silicone elastomer industry. The classification of dibutyltins by the European Union as mutagenic and reprotoxic molecules lead manufacturers of silicone materials to develop alternatives. The increase of silicone elastomers demand requires to study their impacts during waste treatment and to assess the influence of the catalyst change on their environmental behavior.

This unexplored area of research requires the establishment of a specific methodology, combining physico-chemical and biological degradation experiments. Two types of simplified elastomers are targeted in this study. They are crosslinked with three polycondensation catalysts: a dibutyltin derivative using as a reference and two new molecules.

The first part, devoted to the silicone matrix, demonstrates a two stages degradation pathway in the environment. Silicone elastomers end-of-life is very similar to some silicone fluids, also known as PolyDiMethylSiloxanes (PDMS). The first stage is a chemical hydrolysis of siloxane chains, giving oligosiloxanols (mainly the monomer dimethylsilanediol) and cyclic methylsiloxanes (e.g. octamethylcyclotetrasiloxane D₄). The second one is a biodegradation of hydrolysis by-products, in aerobic and anaerobic conditions.

The second part, devoted to the polycondensation catalysts, demonstrates that these compounds play an important role in the degradation mechanisms. They mainly impact hydrolysis rates but also affect the nature of released products. In addition, they have a very distinct biological behavior: organometallic catalysts tested are assimilated as a single carbon source by microorganisms, while the organic catalyst (a derivative of guanidine) disrupts bacteria metabolism. Even if they have a limited mobility in the aqueous phase, biodegradable catalysts trapped in the silicone matrix are bioavailable and have an impact on bacterial communities. Moreover, a *Fusarium* fungus capable of metabolizing one of the new molecules developed is identified.

The replacement of dibutyltin compounds undoubtedly reduces the toxicity of catalysts used to synthesized silicone elastomers. The methodology developed provides a lot of information about the environmental impacts of silicone elastomers and could be easily transposed to the study of other materials.

Keywords: silicone elastomer, polycondensation catalyst, dibutyltin, hydrolysis, biodegradation, polydimethylsiloxane: PDMS, dimethylsilanediol, octamethylcyclotetrasiloxane: D₄

> Sommaire général

> REMERCIEMENTS	7
> PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	9
> RESUME	11
> ABSTRACT	12
> SOMMAIRE GENERAL	13
> LISTE DES ABREVIATIONS	23
> LEXIQUE	27
> LISTE DES TABLEAUX	29
> LISTE DES FIGURES	33
> INTRODUCTION GENERALE	41
> ETAT DE L'ART	45
1 - Les élastomères silicones : du silicium au matériau	46
1.1 - Les silicones	46
1.1.1 - <i>Nomenclature</i>	46
1.1.1.1 - Nomenclature simplifiée	46
1.1.1.2 - Nomenclature officielle des silicones.....	47
1.1.2 - <i>Classification des silicones</i>	48
1.1.2.1 - Les fluides	49
1.1.2.2 - Les élastomères	50
1.1.2.3 - Les résines	50
1.2 - Du silicium à l'élastomère.....	50
1.2.1 - <i>Synthèse des pré-polymères</i>	50
1.2.1.1 - Le silicium en quelques mots	50
1.2.1.2 - Synthèse des chlorosilanes	51
1.2.1.3 - Hydrolyse des chlorosilanes.....	51
1.2.1.4 - Polymérisation et polycondensation.....	52
1.2.2 - <i>Synthèse des élastomères</i>	52
1.3 - De l'élastomère au matériau silicone.....	56
1.3.1 - <i>Lien entre structure et caractéristiques physico-chimiques</i>	56
1.3.1.1 - Niveau atomique	56

1.3.1.2 - Niveau moléculaire	57
1.3.1.3 - Niveau macromoléculaire	57
1.3.2 - <i>Modification des propriétés par voie chimique</i>	58
1.3.2.1 - Modulation de la stabilité thermique.....	58
1.3.2.2 - Modulation du caractère amphipathique	58
1.3.3 - <i>Modification des propriétés par ajout de charges ou adjuvants</i>	58
1.3.3.1 - Définition et généralités	58
1.3.3.2 - Propriétés conférées par les charges et adjuvants aux élastomères silicones	59
1.3.3.3 - Cas particulier de la silice	60
1.3.4 - <i>Lien entre caractéristiques physico-chimiques et propriétés d'usages</i>	61
1.4 - Applications et marché des élastomères.....	62
1.4.1 - <i>Les chiffres clés</i>	62
1.4.2 - <i>Le cas spécifique des RTV</i>	62
2 - Les catalyseurs de polycondensation	64
2.1 - Les organostanniques et les silicones	64
2.1.1 - <i>Les organostanniques dans l'industrie européenne</i>	64
2.1.1.1 - Les organostanniques	64
2.1.1.2 - Utilisation des organostanniques.....	64
2.1.2 - <i>Les catalyseurs de silicones</i>	65
2.1.3 - <i>Mode d'action des organostanniques dans les RTV</i>	66
2.2 - Les organostanniques et l'environnement	67
2.2.1 - <i>Etude de risques sur l'homme et l'environnement</i>	67
2.2.1.1 - Les sources	67
2.2.1.2 - Teneurs en organostanniques dans l'environnement.....	68
2.2.1.3 - Ecotoxicité.....	69
2.2.1.4 - Exposition de l'homme aux organostanniques.....	70
2.2.2 - <i>Réglementation européenne</i>	70
2.2.2.1 - Classification des dialkylétains	70
2.2.2.2 - Vente et utilisation des dialkylétains.....	71
2.2.3 - <i>Comportement dans l'environnement et dégradabilité</i>	71
2.2.3.1 - Transport et adsorption.....	72
2.2.3.2 - Dégradation	73
2.2.3.3 - Le cas particulier des stations d'épuration et des décharges	75
2.3 - Les nouveaux catalyseurs de polycondensation	77
2.3.1 - <i>Conséquences de la réglementation européenne</i>	77
2.3.1.1 - Alternative aux catalyseurs organostanniques	77
2.3.1.2 - Effets des nouveaux catalyseurs sur l'environnement et la santé.....	78
2.3.2 - <i>Caractéristiques d'un bon catalyseur de polycondensation</i>	78
2.3.3 - <i>Les catalyseurs développés par la société Bluestar Silicones</i>	79
2.3.3.1 - Les dérivés de guanidine	79
2.3.3.2 - Les catalyseurs organométalliques.....	81
3 - La fin de vie des silicones	84
3.1 - Entrée des silicones dans l'environnement.....	84
3.1.1 - <i>Les différentes filières de traitement des déchets contenant des silicones</i>	84

3.1.1.1 - Les filières de traitements des déchets	84
3.1.1.2 - Impacts et devenir du déchet silicone.....	85
3.2 - La dégradation des silicones.....	88
3.2.1 - <i>Dégradation physico-chimique</i>	88
3.2.1.1 - Hydrolyse et réarrangement moléculaire	89
3.2.1.2 - Photodégradation.....	91
3.2.1.3 - Dégradation thermique	91
3.2.2 - <i>Dégradation biologique</i>	92
3.2.2.1 - Biodégradation des PDMS	93
3.2.2.2 - Biodégradation des VMS	94
3.2.2.3 - Biodégradation du DMSD.....	94
3.2.3 - <i>Dégradation des élastomères silicones et influence des catalyseurs</i>	95
3.2.3.1 - Dégradation dans les décharges	95
3.2.3.2 - Vieillesse chimique des élastomères.....	95
3.2.3.3 - Influence du catalyseur sur la dégradation.....	96
3.3 - Le devenir des silicones dans l'environnement.....	96
3.3.1 - <i>Propriétés physico-chimiques éco-pertinentes des siloxanes</i>	97
3.3.1.1 - PDMS et VMS	97
3.3.1.2 - Siloxanols et silanols.....	97
3.3.2 - <i>Comportement des siloxanes dans les compartiments environnementaux</i>	98
3.3.2.1 - Les PDMS	98
3.3.2.2 - Les VMS	99
3.3.2.3 - Les silanols.....	101
3.3.2.4 - Les élastomères	101
3.3.3 - <i>Ecotoxicité et réglementation</i>	101
3.3.3.1 - Ecotoxicité des PDMS	101
3.3.3.2 - Toxicité et réglementation du D ₄ , D ₅	102
3.4 - Méthodes d'analyses des échantillons environnementaux	103
3.4.1 - <i>Méthodes couramment employées</i>	103
3.4.1.1 - Prélèvement et échantillonnage.....	103
3.4.1.2 - Extraction et préconcentration	104
3.4.1.3 - Analyse et détection	104
3.4.2 - <i>Limites de l'analyses des PDMS</i>	105
3.4.2.1 - Problèmes liés au matériel.....	105
3.4.2.2 - Problèmes liés aux techniques employées.....	106
4 - Bilan et orientation des travaux de recherche	108
4.1 - Les élastomères silicones	108
4.2 - Le changement de catalyseur.....	108
<hr/>	
> METHODOLOGIE - CHOIX EXPERIMENTAUX ET MISE EN ŒUVRE.....	111
1 - Démarche scientifique.....	112
1.1 - Filières de traitement des déchets concernée par l'étude.....	112
1.2 - Processus de dégradation.....	113

1.2.1 - <i>Processus de dégradation envisagés</i>	113
1.2.1.1 - Facteurs externes de dégradation	113
1.2.1.2 - Formation et devenir des sous-produits.....	114
1.2.1.3 - Elastomères silicones et micro-organismes.....	114
1.2.2 - <i>Les différentes étapes de l'étude</i>	115
1.3 - Principe des différentes étapes de l'étude et choix méthodologiques	115
1.3.1 - <i>Etape 1 : évaluation de la dégradation chimique</i>	115
1.3.1.1 - Milieux et contextes chimiques testés	115
1.3.1.2 - Suivi de la dégradation et choix des indicateurs	116
1.3.1.3 - Identification des produits de dégradation	117
1.3.1.4 - Environnement chimique du silicium.....	118
1.3.2 - <i>Etapes 2, 4 et 5 : biodégradation aérobie et anaérobie des élastomères et de leurs sous-produits</i>	118
1.3.2.1 - Choix méthodologiques.....	118
1.3.2.2 - Définitions de notions importantes.....	119
1.3.2.3 - Respiration aérobie.....	120
1.3.2.4 - Dégradation anaérobie.....	120
1.3.3 - <i>Etape 3 : évaluation de l'impact des matériaux sur les populations microbiennes</i>	122
1.3.3.1 - Limites de la microbiologie.....	122
1.3.3.2 - Approche moléculaire	123
1.3.3.3 - Choix de la technique de biologie moléculaire	124
1.3.4 - <i>Etape 6 : tests de sorption des catalyseurs sur des boues de station d'épuration</i>	124
1.4 - Bilan	125
2 - Nature des matériaux étudiés	126
2.1 - Les élastomères silicones	126
2.1.1 - <i>Les catalyseurs</i>	126
2.1.2 - <i>Synthèse et composition des élastomères</i>	127
2.1.2.1 - Vue d'ensemble des élastomères étudiés	127
2.1.2.2 - Composition des élastomères	127
2.1.2.3 - Réactions mises en jeu	129
2.1.2.4 - Caractéristiques des élastomères	130
2.2 - Les autres silicones utilisés	131
2.2.1 - <i>Propriétés physico-chimiques</i>	131
2.2.2 - <i>Diméthylsilanediol</i>	131
2.2.2.1 - Synthèse	131
2.2.2.2 - Identification	132
3 - Matériels et méthodes.....	133
3.1 - Evaluation de la dégradation chimique	133
3.1.1 - <i>Essais de mise en contact</i>	133
3.1.2 - <i>Milieux et contextes chimiques testés</i>	133
3.1.2.1 - Screening de paramètres chimiques	133
3.1.2.2 - Influence du calcium	134

3.1.2.3 - Lixiviat d'ISDND.....	135
3.1.3 - <i>Suivi de la dégradation</i>	135
3.1.3.1 - Analyse de Si, Sn et Zn par ICP-OES	135
3.1.3.2 - Analyse de Cy ₂ G	137
3.1.3.3 - Intervalles de confiance.....	140
3.1.4 - <i>Identification des produits de dégradation</i>	140
3.1.4.1 - Identification par RMN ²⁹ Si	140
3.1.4.2 - Identification par HPLC-MS	141
3.1.4.3 - Identification par GC-MS.....	141
3.1.4.4 - Détermination du carbone organique	141
3.2 - Evaluation de la biodégradation des silicones	142
3.2.1 - <i>Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)</i>	142
3.2.1.1 - Pour un substrat de composition connue.....	142
3.2.1.2 - Pour un substrat solide	143
3.2.2 - <i>Tests de dégradation aérobie</i>	143
3.2.2.1 - Essais aérobies : tests de Demande Biochimique en Oxygène (DBO).....	143
3.2.2.2 - Caractéristiques du consortium microbien aérobie	144
3.2.3 - <i>Tests de dégradation anaérobie</i>	144
3.2.3.1 - Essais anaérobies : tests de potentiel biométhanogène (BMP)	144
3.2.3.2 - Caractéristiques des consortiums microbiens anaérobies.....	146
3.2.4 - <i>Mise en œuvre expérimentale</i>	146
3.3 - Evaluation de l'influence des matériaux sur les populations microbiennes	147
3.3.1 - <i>Microbiologie</i>	147
3.3.2 - <i>Biologie moléculaire</i>	148
3.3.2.1 - Principe de l'analyse	148
3.3.2.2 - Protocoles expérimentaux	151

> DEGRADATION DES ELASTOMERES ET INFLUENCE DES CATALYSEURS	157
1 - Hydrolyse des élastomères silicones	158
1.1 - Suivi cinétique du silicium en solution.....	158
1.1.1 - <i>Résultats</i>	158
1.1.2 - <i>Modélisation</i>	159
1.1.3 - <i>Comparaison</i>	160
1.1.3.1 - Equilibre ou réelle dégradation	161
1.2 - Identification des produits d'hydrolyse	162
1.2.1 - <i>Analyses GC-MS</i>	162
1.2.1.1 - Méthode.....	162
1.2.1.2 - Les siloxanes détectés	162
1.2.1.3 - Interprétation	165
1.2.2 - <i>Analyse du Carbone Organique Dissous (COD)</i>	166
1.2.2.1 - Cas des élastomères RTV-1 et 2 DLDBE et de RTV1-Cy ₂ G	166
1.2.2.2 - Cas des élastomères RTV-2 Cy ₂ G et RTV-2 Zn(UDD) ₂	167
1.3 - Bilan	167

2 - Influence des paramètres physico-chimiques sur l'hydrolyse	169
2.1 - Screening de paramètres physico-chimiques.....	169
2.1.1.1 - Résultats	169
2.1.1.2 - Interprétation	171
2.2 - Influence du contre-ion et repolymérisation.....	172
2.2.1 - <i>Influence du calcium</i>	172
2.2.2 - <i>Repolymérisation</i>	173
2.3 - Dégradation dans un lixiviat d'ISDND	174
2.4 - Bilan	174
3 - Dégradation biologique des élastomères.....	176
3.1 - Biodégradation aérobie et anaérobie	176
3.1.1 - <i>Biodégradation aérobie</i>	176
3.1.1.1 - Mise en œuvre	176
3.1.1.2 - Résultats	176
3.1.1.3 - Discussion	178
3.1.1.4 - Corrélation entre consommation d'oxygène et biodégradation des catalyseurs	178
3.1.2 - <i>Biodégradation anaérobie</i>	179
3.1.2.1 - Mise en œuvre	179
3.1.2.2 - Résultats	180
3.1.2.3 - Conclusion.....	181
3.2 - Influence des élastomères sur les populations microbiennes	181
3.2.1 - <i>Aérobiose</i>	181
3.2.1.1 - Etude de la diversité	181
3.2.1.2 - Identification d'espèces.....	183
3.2.2 - <i>Anaérobiose</i>	183
3.2.2.1 - Etude de la diversité	183
3.2.2.2 - Identification d'espèces.....	185
3.3 - Bilan	186
4 - Dégradation biologique des siloxanes	187
4.1 - Biodégradation des PDMS, D ₄ et DMSD	187
4.1.1 - <i>Biodégradation sans co-substrat</i>	187
4.1.1.1 - Objectif et mise en œuvre.....	187
4.1.1.2 - Résultats	188
4.1.1.3 - Discussion	189
4.1.2 - <i>Biodégradation en aérobiose avec co-substrat</i>	190
4.1.2.1 - Mise en œuvre et résultats	190
4.1.2.2 - Discussion	190
4.2 - Influence des siloxanes sur le consortium aérobie	191
4.2.1 - <i>Profil microbien</i>	191
4.2.2 - <i>Identification de micro-organismes</i>	193
4.2.3 - <i>Conclusions</i>	194
4.3 - Biodégradation des siloxanes par souches pures	194
4.3.1 - <i>Micro-organismes étudiés</i>	194

4.3.2 - <i>Potentiel de biodégradation</i>	195
4.3.2.1 - <i>Mise en œuvre</i>	195
4.3.2.2 - <i>Résultats</i>	196
4.3.3 - <i>Interprétation et conclusions</i>	196
4.4 - <i>Produits d'hydrolyse des élastomères et micro-organismes</i>	197
4.4.1 - <i>Objectifs et mise en œuvre</i>	197
4.4.2 - <i>Biodégradation des solutions de mises en contact</i>	198
4.5 - <i>Bilan</i>	199
5 - Conclusions et perspectives	201

> DEVENIR DES CATALYSEURS DANS L'ENVIRONNEMENT	205
1 - Mobilité des catalyseurs dans l'élastomère silicone	206
1.1 - <i>Cinétiques d'extraction et coefficients de diffusion</i>	206
1.1.1 - <i>Cinétiques d'extraction des catalyseurs</i>	206
1.1.2 - <i>Coefficients de diffusion des catalyseurs</i>	207
1.1.2.1 - <i>Principe</i>	207
1.1.2.2 - <i>Résultats</i>	208
1.1.3 - <i>Equilibre ou réelle mobilité</i>	209
1.2 - <i>Identification des produits d'hydrolyse</i>	210
1.2.1 - <i>Elastomères réticulés avec DLDDBE</i>	210
1.2.2 - <i>Elastomères réticulés avec Cy₂G</i>	211
1.2.2.1 - <i>Identification des produits d'hydrolyse</i>	211
1.2.2.2 - <i>Produits de dégradation de Cy₂G</i>	212
1.2.2.3 - <i>Recul sur les analyses des sous-produits de Cy₂G</i>	213
1.2.3 - <i>Elastomère réticulé avec Zn(UDD)₂</i>	214
1.3 - <i>Bilan</i>	215
2 - Influence des paramètres physico-chimiques sur la mobilité des catalyseurs	217
2.1 - <i>Screening de paramètres</i>	217
2.1.1 - <i>Résultats</i>	217
2.1.2 - <i>Interprétation</i>	219
2.2 - <i>Influence des catalyseurs sur le pH des solutions</i>	220
2.3 - <i>Dégradation dans un lixiviat</i>	220
2.4 - <i>Influence des caractéristiques de l'élastomère</i>	221
2.4.1 - <i>Influence de la charge</i>	221
2.4.2 - <i>Homogénéité du catalyseur dans l'élastomère</i>	222
2.5 - <i>Bilan</i>	223
3 - Catalyseurs et micro-organismes	225
3.1 - <i>Dégradation biologique des catalyseurs</i>	225
3.1.1 - <i>Objectifs et mise en œuvre</i>	225
3.1.2 - <i>Aérobiose</i>	226
3.1.2.1 - <i>Biodégradation des catalyseurs</i>	226
3.1.2.2 - <i>Cy₂G avec co-substrat</i>	227
3.1.2.3 - <i>Influence des catalyseurs sur la flore bactérienne</i>	228

3.1.3 - Anaérobiose.....	231
3.1.3.1 - Biodégradation des catalyseurs	231
3.1.3.2 - Cy ₂ G avec co-substrat	233
3.1.3.3 - Influence des catalyseurs sur la flore bactérienne	233
3.2 - Isolement de micro-organismes.....	235
3.2.1 - Sélection de souche	235
3.2.2 - Biodégradation de Zn(UDD) ₂ par <i>Fusarium sp.</i>	235
3.3 - Bilan	236
4 - Sorption de Cy₂G sur les matières en suspension	238
4.1 - Mise en œuvre	238
4.2 - Résultats et interprétation	238
4.2.1 - Test préliminaire	238
4.2.2 - Biosorption	239
4.3 - Bilan	240
5 - Conclusions et perspectives.....	241

>BILAN SUR LA DEGRADATION DES ELASTOMERES SILICONES - REFLEXION SUR LEUR COMPORTEMENT DANS LES FILIERES DE TRAITEMENT DES DECHETS..... 245

1 - Dégradation de l'élastomère : lien avec le catalyseur.....	246
1.1 - Dégradation physico-chimique.....	246
1.2 - Dégradation biologique	247
1.2.1 - Biodégradation des élastomères silicones en aérobiose	247
1.2.2 - Diminution de l'activité anaérobie en présence de Cy ₂ G	248
1.3 - Signature de l'élastomère sur les populations bactériennes	248
2 - Comportement potentiel des élastomères dans les filières de traitement	251
2.1 - Processus de dégradation des élastomères.....	251
2.1.1 - L'élastomère, un silicone comme les autres.....	251
2.1.1.1 - Première étape du processus de dégradation : la dépolymérisation	251
2.1.1.2 - Deuxième étape du processus de dégradation	252
2.1.2 - Le catalyseur : un élément clé dans le devenir de l'élastomère silicone.....	252
2.2 - Comportement et impact des catalyseurs dans les filières de traitement.....	253
2.2.1 - Paramètres influençant le devenir des catalyseurs	253
2.2.2 - Classification des catalyseurs étudiés	253
2.2.2.1 - Les catalyseurs organométalliques : DLDBE et Zn(UDD) ₂	253
2.2.2.2 - Le catalyseur organique : Cy ₂ G.....	254
2.2.3 - Potentiel de biodégradation des catalyseurs et structure chimique.....	254
2.3 - Comportement et impact potentiel des siloxanes dans les filières de traitement.....	255
2.3.1.1 - Propriétés physico-chimiques des silicones et biodisponibilité	255
2.3.1.2 - Structure chimique des silicones et biodisponibilité	256
2.4 - Bilan	257
3 - Analyse environnementale du changement de catalyseur.....	259
3.1 - Les outils d'analyse environnementale.....	259
3.2 - Intérêt d'un changement de catalyseur d'un point de vue toxicologique	260

3.2.1 - Comparaison de la toxicité de DLDBE et Cy ₂ G.....	260
3.2.2 - Comparaison de la toxicité du DLDBE et des sous-produits de Cy ₂ G.....	261
3.3 - Intérêt d'un changement de catalyseur d'un point de vue environnemental	261
3.3.1 - Comparaison des propriétés éco-pertinentes.....	261
3.3.2 - Informations apportées par cette étude.....	262
3.3.2.1 - Mobilité des catalyseurs.....	262
3.3.2.2 - Impact sur les consortiums microbiens	263
3.4 - Conclusion.....	263
<hr/>	
> CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	267
> REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	269
> ANNEXES	291
1 - Classification, emballage et étiquetage des substances dangereuses.....	292
1.1 - Objectifs et fonctionnement de la directive 67/548/CEE	292
1.2 - Classification CMR	292
2 - Propriétés éco-pertinentes	294
2.1 - Propriétés physico-chimiques.....	294
2.2 - Coefficients de partage.....	294
3 - Analyse du silicium en solution	296
3.1 - Objectif et mise en œuvre.....	296
3.2 - Comparaison de l'efficacité deux types de minéralisation	296
3.3 - Effet de la concentration sur l'efficacité de la minéralisation	297
3.4 - Minéralisation de solution de mise en contact d'élastomères silicones.....	298
3.5 - Conclusion.....	298
4 - Exemples de chromatogrammes obtenus en HPLC-UV	299
4.1 - Cy ₂ G dans une boue activée	299
4.2 - Cy ₂ G dans un lixiviat.....	299
5 - Validation de la PCR-DGGE.....	300
5.1 - Répétabilité de la PCR-DGGE	300
5.2 - Séquençage et identification d'espèces	301
6 - Gels PCR-DGGE des essais BMP des solutions de lixiviation.....	302

> Liste des abréviations

A	Adénine
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
ACHS	Advisory Committee of Hazardous Substances
ACS	American Chemical Society
ACV	Analyse de Cycle de Vie
ADN	Acide DésoxyriboNucléique
ADNr	Acide DésoxyriboNucléique ribosomique
AFM	Analyse de Flux de Matière
AFS	Analyse de Flux de Substance
AGV	Acide Gras Volatil
APT	Adaptation au Progrès Technique
AR	Analyse de Risques
ARN	Acide RiboNucléique
ARNr	Acide RiboNucléique ribosomique
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BC	Bilan Carbone
BCF	BioConcentration Factor
BMP	BioMethanogene Potential
C	Cytosine
CAF	Caoutchouc Autovulcanisant à Froid
CES	Centre Européen des Silicones
CFTA	Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association
CIT	Carbone Inorganique Total
CLP	Classification, Labelling and Packaging
CMR	Cancérogène Mutagène Reprotoxique
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
COD	Carbone Organique Dissous
COT	Carbone Organique Total
COVSi	Composé Organique Volatil du Silicium
CRBIP	Centre de Ressources Biologiques de l'Institut Pasteur
CT	Carbone Total
Cy ₂ G	DiCYclohexylméthylbutylGuanidine
D ₃	Hexaméthylcyclotrisiloxane
D ₄	Octaméthylcyclotétrasiloxane
D ₅	Décaméthylcyclopentasiloxane
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
DBT	DiButylTin
DBTC	DiButylTin Chloride
DCC	N,N'-DiCyclohexylCarbodiimide
DCO	Demande Chimique en Oxygène

DCU	N,N'-DiCyclohexylUrée
DDBJ	DNA Data Bank of Japan
DGGE	Denaturing Gradient Gel Electrophoresis
DIB	Déchet Industriel Banal
DMSD	DiMéthylSilaneDiol
DLDBE	DiLaurate de DiButylEtain
dNTP	DésoxyriboNucléotide TriPhosphate
DOT	DiOctylTin
DThO	Demande Théorique en Oxygène
EDTA	Acide Ethylène Diamine TétraAcétique
EFSA	European Food Safety Authority
EIE	Etude d'Impact Environnemental
EMBL	The European Molecular Biology Laboratory
ES	ElectroSpray
ETICA	European TIn Catalysts Association
ETINSA	European TIN Stabilisers Association
EtOH	Ethanol
EVC	Elastomère Vulcanisable à Chaud
EVF	Elastomère Vulcanisable à Froid
FID	Flame Ionisation Detector
G	Guanine
GC	Gas Chromatography
GHS	Globally Harmonised System
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HTV	High Temperature Vulcanization
ICP	Inductively Coupled Plasma
IE	Impact Electronique
INCI	International Nomenclature of Cosmetic Ingredients
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IPCS	International Program on Chemical Safety
IR	InfraRouge
IRTF	InfraRouge à Transformée de Fourier
ISDND	Installation de Stockage de Déchets Non-Dangereux
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KHP	HydrogénéPhtalate de potassium
L ₂	Hexaméthylidisiloxane
LC	Lethal Concentration
LB	Lysogeny Broth
LSR	Liquid Silicone Rubber
MBA	MéthylButylAmine
MBT	MonoButylTin
MES	Matière En Suspension
MIBK	MethylIsoButylKeton
MM	Hexaméthylidisiloxane
MS	Mass Spectrometry
MV	Matière Volatile

NCBI	National Center of Biotechnology Information
NGS	Nouvelle Génération de Séquençage
NIST	National Institute of Standards and Technology
Nm ³	Normaux m ³
NOEC	No Observed Effect Concentration
OES	Optical Emission Spectroscopy
Pb	Paire de Bases
PBM	Production de Biogaz ou de Méthane
PCR	Polymerase Chain Reaction
PDMS	PolyDiMéthylSiloxane
PEHD	PolyEthylène Haute-Densité
PEMS	PolyEtherMéthylSiloxane
PMT	PhotoMulTiplicateur
PNEC	Predicted No-Effect Concentration
PVC	PolyVinyl Chloride
REACH	Registration, Evaluation, Autorisation and restriction of CHemical substances
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPA	Risk & Policy Analysts limited
RTV	Room Temperature Vulcanizing
SCA	Service Central d'Analyse
SCHER	Scientific Committee on Health and Environmental Risks
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
SPME	Solid Phase MicroExtraction
SRM	Standard Reference Material
STEP	STation d'EPuration
T	Thymine
TBT	TriButylTin
TBTC	TriButylTin Chloride
TEMED	TEtraMéthylEthylèneDiamine
TDI	Tolerable Daily Intake
TFP	Temps de Formation de Peau
THF	TétraHydroFurane
Tm	Température de fusion
TMSOL	TriMéthylSilanOL
Tr	Temps de rétention
UE	Union Européenne
UV	UltraViolet
VMS	Volatile MethylSiloxane
VTMO	VinylTriMéthOxysilane
Zn(UDD) ₂	Bis(2,4-UnDecaneDionate) de zinc
UDD	2,4-UnDecaneDione
WHO	World Health Organization
WPGMA	Weighted Pair Group Method with Arithmetic averages

> Lexique

Aérobic	En présence d'oxygène
Agent thixotrope	Agent permettant de passer d'un état visqueux à un état liquide par agitation
Amphipathique (amphiphile)	Entité moléculaire qui présente une double affinité, à la fois hydrophile et hydrophobe
Amplicon	Séquence nucléotidique spécifique, encadrée d'amorces à ses deux extrémités, qui est le produit résultant d'un processus d'amplification génique
Analyte	Substance à mesurer, dans une procédure d'analyse
Anaérobic	Sans oxygène
Anthropique	Fabriqué par l'homme et absent à l'état naturel
ARNr	Acide ribonucléique ribosomique servant de structure aux ribosomes qui synthétisent les protéines à partir d'ARN messager
Biocide	Substance destinée à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles par une action chimique ou biologique
Biotique	Qui résulte de la présence d'organismes vivants
Cancérogène	Provoque le cancer ou en augmente la fréquence
Copiotrophique	Avec des concentrations assez élevées de substrat, sans limitation de minéraux, hautement aéré et à des températures de 20 à 30 °C
Dendrogramme	Diagramme en arbre utilisé pour illustrer la hiérarchisation entre des groupes d'échantillons
Empâtage	Mélange de base servant à la préparation des élastomères
Enduction	Application d'un produit à la surface d'un papier ou d'un textile pour en modifier certaines caractéristiques
Eucaryote	Organisme dont la ou les cellules sont composées d'un noyau vrai, délimité par une membrane nucléaire
Facultatif hétérotrophe	Qui utilise des molécules organiques comme source principale de carbone
LC ₅₀	Concentrations causant la mort de la moitié de la population

Leurre	Dispositif expérimental de DGGE sans gel, ni échantillon
Lixiviation	Extraction de produits solubles d'un solide par un solvant
Matrice silicone	Partie du réseau élastomérique constituée exclusivement de chaînes siloxanes
Métabolite	Composé organique intermédiaire ou issu du métabolisme
Mutagène	Provoque des défauts génétiques héréditaires ou en augmente la fréquence
Opéron	Séquence d'ADN qui contient un ou plusieurs gènes de structure, ainsi que l'opérateur qui contrôle leur expression
Organostannique	Composé organique comportant une liaison carbone-étain
Peinture antisalissure	Peinture pour protéger les structures sous-marines contre le développement d'organismes marins à leur surface
Phylogénie	Etude des relations de parentés entre différents êtres vivants en vue de comprendre leur évolution
PNEC	Concentration en-dessous de laquelle l'exposition à une substance ne créera pas d'effets nocifs
Procaryote	Organisme unicellulaire caractérisé par l'absence d'un vrai noyau
Protistes	Organismes eucaryotes autres que les animaux, champignons et plantes
Reprotoxique	Provoque ou augmente la fréquence d'effets nocifs non héréditaires dans la progéniture ou porte atteinte aux fonctions ou capacités reproductives mâles ou femelles
Réticulation (vulcanisation)	Formation d'un réseau par création de liaisons covalentes ou ioniques
Siccité	Taux de matière sèche d'un élément
Svedberg	Unité utilisée pour exprimer le coefficient de sédimentation
Taxinomie (taxonomie)	Science de la classification biologique
Transméthylation	Echange d'un groupe méthyle d'un élément métallique à un autre
Xénobiotique	Substance étrangère à l'organisme vivant

> Liste des tableaux

> CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

Tableau 1 - Classification des différentes catégories de silicones	48
Tableau 2 - Charges et adjuvants principaux d'un élastomère silicone [De Buyl <i>et al.</i> '04]	59
Tableau 3 - Comparaison des principales caractéristiques physiques des silices précipitée et pyrogénée [Paquien '03]	60
Tableau 4 - Propriétés et utilisations des élastomères en fonction des caractéristiques physico-chimiques des silicones [Ohannessian '08].....	61
Tableau 5 - Evolution entre 2002 et 2007 des quantités d'organostanniques utilisées dans l'Union Européenne (en tonnes) [RPA '07]	65
Tableau 6 - Concentrations de butylétains retrouvées dans le compartiment aquatique [RPA '05] ...	68
Tableau 7 - Comparaison des caractéristiques des élastomères RTV-1 réticulés grâce aux dérivés de guanidine avec ceux catalysés par le DLDBE	80
Tableau 8 - Exemples de catalyseurs à base de zinc brevetés par Bluestar Silicones	82
Tableau 9 - Comparaison des caractéristiques des élastomères RTV-2 réticulés grâce aux sels de zinc avec ceux catalysés par le dérivé d'étain.....	83
Tableau 10 - Résumé des expériences de biodégradation réalisées sur des huiles silicones.....	93
Tableau 11 - Principales conclusions toxicologiques (chez le rat) faites par l'INRS sur le D ₄ et le D ₅	103

> CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE - CHOIX EXPERIMENTAUX ET MISE EN ŒUVRE

Tableau 12 - Description des trois catalyseurs de polycondensation étudiés.....	126
Tableau 13 - Quantités de catalyseurs introduites dans les différents élastomères préparés, exprimées en équivalent molaire, pourcentage massique et teneur molaire	128
Tableau 14 - Caractéristiques de la composition des élastomères étudiés	130
Tableau 15 - Caractéristiques physico-chimiques des silicones liquides étudiés [Rhodia '05a, b, c].....	131
Tableau 16 - Caractéristiques des milieux étudiés lors du screening chimique	134
Tableau 17 - Conditions expérimentales des mises en contact pour évaluer l'influence du calcium sur la dégradation de l'élastomère RTV-1 DLDBE	134
Tableau 18 - Caractéristiques du lixiviat utilisé pour les mises en contact.....	135
Tableau 19 - Caractéristiques de l'ICP-OES Ultima 2 lors des analyses d'éléments en solution....	136
Tableau 20 - Equations et coefficients de détermination R ² des droites d'étalonnage par spectrophotométrie UV (215 nm) de Cy ₂ G dans 4 milieux : eau déminéralisée, pH = 2 (HCl), pH = 12 (NaOH) et dans l'éthanol ([EtOH] = 0,01 mol.L ⁻¹).....	138
Tableau 21 - Caractéristiques de la colonne Luna 5u Phenyl-Hexyl (Phenomenex) utilisée pour l'analyse de Cy ₂ G.....	139
Tableau 22- Conditions de séparation de Cy ₂ G avec le milieu (lixiviat ou boue) lors de l'analyse par HPLC-UV.....	140
Tableau 23 - DthO des molécules étudiées calculées à partir de l'équation (16).....	142
Tableau 24 - Milieu nutritif minimal utilisé pour les essais DBO	143
Tableau 25 - Milieu nutritif minimal utilisé pour les essais BMP	145
Tableau 26 - Caractéristiques des consortiums anaérobies utilisés.....	146

Tableau 27 - Souches pures (isolées ou commandées) utilisées dans cette étude	147
Tableau 28 - Séquences des différentes amorces utilisées pour l'amplification de l'ADN	151
Tableau 29 - Composition du mix JumpStart™ Taq ReadyMix™ (Sigma-Aldrich).....	152
Tableau 30 - Cycle PCR utilisée dans cette étude.....	152
Tableau 31 - Composition des solutions dénaturantes utilisées en DGGE	153

> CHAPITRE 3 : DEGRADATION DES ELASTOMERES SILICONES ET INFLUENCE DES CATALYSEURS

Tableau 32 - Paramètres et coefficients de détermination des modèles cinétiques d'hydrolyse d'ordre 1 pour les 5 élastomères dans l'eau déminéralisée et vitesses de dégradation maximales .	159
Tableau 33 - Siloxanes identifiés par GC-MS dans les solutions de mises en contact des 5 élastomères dans l'eau déminéralisée après 575 jours et caractéristiques physico-chimiques de ces molécules	164
Tableau 34 - COD et rapports Si/C déterminés en phase aqueuse (eau déminéralisée) pour les 5 élastomères étudiés après 25 et 575 jours de mise en contact	166
Tableau 35 - Pourcentage de biodégradation des catalyseurs calculés à partir de la consommation d'oxygène obtenue lors des tests DBO avec les élastomères RTV-1 DLDBE et RTV-2 DLDBE et Zn(UDD) ₂	179
Tableau 36 - DCO (g.L ⁻¹) introduites dans les tests de biodégradation des siloxanes	188
Tableau 37 - Biodégradation de PDMS, du D ₄ et du DMSD en aérobiose (60 j à 20 °C) et anaérobiose (23 j à 35 °C)	189
Tableau 38 - DCO (g.L ⁻¹) introduites dans les tests de biodégradation aérobie des siloxanes avec co-substrat et pourcentage de biodégradation associé à ce co-substrat.....	190
Tableau 39 - Micro-organismes inoculés en souche pure lors des tests de biodégradation aérobie de siloxanes	195
Tableau 40 - DCO (g.L ⁻¹) introduites dans les tests de biodégradation aérobie par souches pures des siloxanes	196
Tableau 41 - Caractéristiques des solutions de mise en contact des 5 élastomères étudiés dans l'eau déminéralisée (après 110 jours) pour les expériences de biodégradation : concentration en silicium, COD et rapport Si/C	197

> CHAPITRE 4 : DEVENIR DES CATALYSEURS DANS L'ENVIRONNEMENT

Tableau 42 - Estimation des coefficients de diffusion des catalyseurs dans les élastomères étudiés	208
Tableau 43 - Identification des produits d'hydrolyse de Cy ₂ G dans les solutions de mise en contact des élastomères après 575 jours dans l'eau déminéralisée ; temps de rétention (tr), nom et structure.....	212
Tableau 44 - Tests de biodégradation aérobie des catalyseurs de polycondensation : DCO (g.L ⁻¹) introduites, et consommation d'oxygène (mg) et biodégradation (%) obtenues après 36 jours	226
Tableau 45 - Tests de biodégradation anaérobie des catalyseurs de polycondensation : DCO (g.g _{MV} ⁻¹) introduites et productions de biogaz et de méthane (NmL) et biodégradation (%) obtenus après 45 jours	232

> CHAPITRE 5 : BILAN SUR LA DEGRADATION DES ELASTOMERES SILICONES

Tableau 46 - Parallèle entre résistance de la matrice silicone à l'hydrolyse et mobilité du catalyseur pour l'ensemble des élastomères étudiés.....	246
---	-----

Tableau 47 - Longueur des liaisons chimiques et angle entre les différents atomes des PDMS fluides, D ₄ et DMSD	257
Tableau 48 - Comparaison des propriétés éco-pertinentes de l'ancien catalyseur, le DLDBE, avec le nouveau, la Cy ₂ G.....	262

> ANNEXES

Tableau 49 - Equations et coefficients de détermination des droites d'étalonnage des motifs D, T et Q avant et après minéralisation par H ₂ SO ₄ /Persulfate d'ammonium	298
---	-----

> Liste des figures

> CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

Fig. 1 - Structure chimique des différents motifs siloxanes [Biron '07].....	47
Fig. 2 - Structure schématique d'une résine silicone [Carette et Pouchol '95]	50
Fig. 3 - Réaction de condensation pour les élastomères de type RTV-2 [CES '10]	54
Fig. 4 - Réaction d'addition pour les élastomères silicones [CES '10].....	55
Fig. 5 - Vue d'ensemble des élastomères silicones avec leur réactions de formation associées ; adaptée de [Jerschow '01].....	55
Fig. 6 - Relation entre caractéristiques, structure et propriétés d'un élastomère.....	56
Fig. 7 - Comportement schématique d'une chaîne PDMS en contact avec une surface polaire [Carette et Pouchol '95].....	58
Fig. 8 - Schéma d'interaction entre la silice et la chaîne siloxanique [Carette et Pouchol '95].....	61
Fig. 9 - Evolution et répartition du marché des élastomères [Acmite '09] : a) Evolution du marché des silicones entre 2008 et 2015 (en milliers de tonnes) ; b) Répartition en euros des différentes catégories d'élastomères en 2008.....	62
Fig. 10 - Applications et évolution du marché géographique des RTV [Acmite '09] : a) Répartition des RTV par application en 2008 ; b) Evolution du marché géographique des RTV entre 2008 et 2015 (en millions d'euros).....	63
Fig. 11 - Mécanisme de réticulation d'une huile silicone par le dilaurate de dibutylétain [Van Der Weij '80].....	67
Fig. 12 - Mécanismes potentiels de transformation des organostanniques dans une décharge ; adaptée de [Pinel-Raffaitin <i>et al.</i> '08]	76
Fig. 13 - Représentation schématique de la viscosité de la matrice en fonction du temps lors de la réticulation d'un élastomère silicone.....	78
Fig. 14 - Répartition des déchets silicones dans les différents compartiments environnementaux : a) En France en 2008 [Ohannessian '08] ; b) Aux Etats-Unis en 1993 [Allen <i>et al.</i> '97].....	86
Fig. 15 - Répartition du déchet silicone dans les différents compartiments en fonction de sa nature : a) Physique [Ohannessian '08] ; b) Chimique [Allen <i>et al.</i> '97]	87
Fig. 16 - Principe général de la dégradation des PDMS dans les sols [DowCorning '98a].....	88
Fig. 17 - Mécanisme d'hydrolyse d'un siloxane par une base [Hamilton '02].....	89
Fig. 18 - Mécanisme d'hydrolyse d'un siloxane par un acide [Hamilton '02].....	89
Fig. 19 - Réaction d'hydrolyse des siloxanes dimère et trimère-diol.....	90
Fig. 20 - Processus d'hydrolyse des polymères silicones dans l'environnement.....	90
Fig. 21 - Evolution au cours du temps de la concentration individuelle de siloxanes oligomère- α,ω -diols à partir d'un mélange de diols (de 1 à 13 atomes de silicium) et de D ₄ dans un milieu aqueux en présence d'acide sulfurique [Spivack et Dorn '94].....	91
Fig. 22 - Mécanismes de dégradation thermique des chaînes siloxanes par condensations intra- et intermoléculaires [Schiavon <i>et al.</i> '02]	92
Fig. 23 - Proposition de mécanisme de biodégradation du DMSD [Sabourin <i>et al.</i> '96]	94
Fig. 24 - Techniques les plus couramment employées pour l'analyse des composés organosiliciés dans des matrices environnementales [Carpenter et Gerhards '97]	104
Fig. 25 - Voie possible d'élimination de D ₄ par les phases stationnaires PDMS en présence d'eau [Varaparth <i>et al.</i> '06].....	106

Fig. 26 - Condensation interfaciale des siloxanes lors des étapes d'extraction [Bischoff et Cray '99]	106
---	-----

> CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE - CHOIX EXPERIMENTAUX ET MISE EN ŒUVRE

Fig. 27 - Filières de traitement des déchets impactées par les élastomères silicones	112
Fig. 28 - Comportement envisagé des élastomères silicones dans les filières de traitement des déchets	113
Fig. 29 - Spectre RMN ^{29}Si d'une solution de mise en contact d'un élastomère dans l'eau déminéralisée, concentrée en silicium	117
Fig. 30 - Principaux processus de dégradation anaérobie de la matière organique ; adaptée de [Moletta '08]	121
Fig. 31 - Structure de l'ARNr 16S et représentation des zones variables [Gibello <i>et al.</i> '01]	123
Fig. 32 - Vue d'ensemble des élastomères silicones étudiés et de leurs catalyseurs associés	127
Fig. 33 - Composition et exemple des élastomères RTV préparés à partir de trois empâtages différents : RTV-1, RTV-2 avec charge et RTV-2 sans charge	128
Fig. 34 - Spectre RMN ^{29}Si du DMSD synthétisé (126 mg.mL^{-1} dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (50/50 v/v)) ; DMSD : $\delta = -0,36 \text{ ppm}$ (intégration = 1), tétraméthylsiloxanediol : $\delta = -8,30 \text{ ppm}$ (intégration = 0,15)	132
Fig. 35 - Schéma de principe d'un appareil ICP-OES ; adaptée de [Balticuniv '05]	136
Fig. 36 - Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [Di Benedetto et Breuil '07]	137
Fig. 37 - Droites d'étalonnage par spectrophotométrie UV (215 nm) de Cy_2G dans 4 milieux : eau déminéralisée, pH = 2 (HCl), pH = 12 (NaOH) et dans l'éthanol ($[\text{EtOH}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$)	138
Fig. 38 - Dispositif expérimental des essais DBO OxiTop [®] (bioréacteur et boîtier de commande du manomètre)	144
Fig. 39 - Dispositif expérimental des essais BMP	145
Fig. 40 - Les différentes étapes nécessaires pour étudier la diversité microbienne par PCR-DGGE	148
Fig. 41 - Principe de l'amplification de l'ADN par PCR ; adaptée de [Parfait et Vidaud '02]	149
Fig. 42 - Principe de la DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis)	150

> CHAPITRE 3 : DEGRADATION DES ELASTOMERES SILICONES ET INFLUENCE DES CATALYSEURS

Fig. 43 - Suivi cinétique du silicium en solution par ICP-OES lors des mises en contact dans de l'eau déminéralisée (pH = 6,0) des 5 élastomères étudiés	159
Fig. 44 - Courbes cinétiques de premier ordre et points expérimentaux de l'hydrolyse des 5 élastomères étudiés dans l'eau déminéralisée	160
Fig. 45 - Concentrations en silicium retrouvées dans l'eau déminéralisée (pH = 6,0) après 25, 575 et 575 + 25 jours de mises en contact des 5 élastomères étudiés	161
Fig. 46 - Chromatogrammes GC-MS des solutions de mises en contact des 5 élastomères dans l'eau déminéralisée après 575 jours de dégradation	163
Fig. 47 - Concentrations en silicium mesurées par ICP-OES dans les différents milieux testés après 25 jours de mise en contact avec les élastomères RTV-1	170
Fig. 48 - Concentrations en silicium mesurées par ICP-OES dans les différents milieux testés après 25 jours de mise en contact avec les élastomères RTV-2	170
Fig. 49 - Structure chimique de silicates en présence de métaux alcalins et alcalino-terreux ; adaptée de [Tanaka et Takahashi '00]	171

Fig. 50 - Influence du calcium sur le silicium en solution (mg.L^{-1}) après 25 jours pour l'élastomère RTV-1 DLDBE	172
Fig. 51 - Photographie de l'élastomère RTV-1 DLDBE après 75 jours de dégradation en milieu basique.....	173
Fig. 52 - Concentrations en silicium mesurées par ICP-OES dans un lixiviat d'ISDND après 25 jours de mise en contact avec les 5 élastomères étudiés ; comparaison avec les valeurs obtenues dans l'eau déminéralisée.....	174
Fig. 53 - Consommation d'oxygène lors des tests de biodégradation aérobie ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, inoculum : boue de bassin d'aération de station d'épuration) pour les 5 élastomères étudiés : a) Elastomères seuls ; b) Elastomères en co-substrat.....	177
Fig. 54 - Production de biogaz lors des tests de biodégradation anaérobie ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$, inoculum : boue de digesteur de station d'épuration) pour les 5 élastomères étudiés.....	180
Fig. 55 - Analyses PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des essais de biodégradation aérobie des 5 élastomères étudiés sans ^a et avec ^b un co-substrat (glucose), après 31 jours d'incubation : a) Photographie du gel DGGE ; b) Dendrogramme	182
Fig. 56 - Analyses PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des eubactéries et des archaeobactéries des essais de biodégradation anaérobie des 5 élastomères étudiés avec co-substrat (glucose), après 24 jours d'incubation : a) Photographie du gel DGGE ; b) Dendrogramme.....	184
Fig. 57 - Analyses PCR-DGGE (gradient de dénaturant 40-60 %) des essais de biodégradation aérobie des siloxanes avec et sans co-substrat, après 60 jours d'incubation : a) Photographie du gel DGGE ; b) Dendrogramme.....	192
Fig. 58 - Identification des espèces bactériennes majoritaires des essais de biodégradation aérobie des siloxanes avec et sans co-substrat	193
Fig. 59 - Photographie et comparaison des gels DGGE des essais de biodégradation aérobie avec co-substrat : a) Des solutions de mise en contact des 5 élastomères étudiés ; b) Du DMSD et du D_4	198

> CHAPITRE 4 : DEVENIR DES CATALYSEURS DANS L'ENVIRONNEMENT

Fig. 60 - Cinétique d'extraction des catalyseurs des élastomères dans l'eau déminéralisée	206
Fig. 61 - Quantités de catalyseurs extraites des 5 élastomères étudiés ($\text{pH} = 6$) après 25, 575 et 575 + 25 jours de mise en contact dans l'eau déminéralisée	209
Fig. 62 - Chromatogrammes GC-MS des solutions de mises en contact des 5 élastomères dans de l'eau déminéralisée après 575 jours de dégradation	211
Fig. 63 - Spectre de masse de la molécule 16, identifié comme étant celui de Cy_2G	212
Fig. 64 - Chromatogrammes HPLC-UV (volume injecté : $20\text{ }\mu\text{L}$, éluants A/B : 35/65, débit : $0,3\text{ mL.min}^{-1}$) d'eau ultra-pure (1), de Cy_2G en solution (2) et d'une solution de mise en contact de l'élastomère RTV-1 Cy_2G après 575 jours dans l'eau déminéralisée (3).....	214
Fig. 65 - Spectres de masse : a) de référence, c'est-à-dire de la 2,4-undécanedione ; b) du composé 13 de la solution de mise en contact de l'élastomère RTV-2 Zn(UDD)_2 après 575 jours dans l'eau déminéralisée ; c) du composé 17 de la solution de mise en contact de l'élastomère RTV-2 Zn(UDD)_2 après 575 jours dans l'eau déminéralisée	215
Fig. 66 - Pourcentages d'extraction des 3 catalyseurs étudiés dans les différents milieux testés après 25 jours de mise en contact : a) Des élastomères RTV-1 ; b) Des élastomères RTV-2.....	218
Fig. 67 - Concentrations d'étain dans les différentes solutions de mise en contact après 25 jours en fonction du potentiel redox de ces dernières	219

Fig. 68 - Pourcentages des catalyseurs extraits des 5 élastomères étudiés dans un lixiviat après 25 jours de mise en contact et comparaison avec les résultats obtenus dans l'eau déminéralisée	220
Fig. 69 - Comparaison du comportement face à la dégradation des élastomères RTV-2 avec et sans charge, à pH = 2 pour le matériau réticulé avec DLDBE et dans l'eau déminéralisée pour celui avec Cy ₂ G : a) Concentration de silicium en solution ; b) Pourcentage de catalyseurs extrait de l'élastomère	222
Fig. 70 - Pourcentage de catalyseurs relargué des élastomères RTV-1 en fonction de l'épaisseur, à pH = 2 pour DLDBE et dans l'eau déminéralisée pour Cy ₂ G	223
Fig. 71 - Diagramme de Pourbaix de plus de 6 200 échantillons environnementaux [Bleam '12]...	224
Fig. 72 - Consommation d'oxygène lors des tests de biodégradation aérobie des catalyseurs à 3 concentrations différentes (20 °C, inoculum : boue de bassin d'aération de station d'épuration) : a) DLDBE ; b) Zn(UDD) ₂ ; c) Cy ₂ G ; d) Cy ₂ G + glucose.....	227
Fig. 73 - Analyses PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des essais de biodégradation aérobie des catalyseurs (DLDBE et Zn(UDD) ₂ seuls, et Cy ₂ G avec co-substrat) à 3 concentrations différentes : a) Photographie du gel DGGE ; b) Dendrogramme	229
Fig. 74 - Identification des espèces bactériennes majoritaires des essais de biodégradation aérobie des catalyseurs de polycondensation DLDBE, Zn(UDD) ₂ (seuls) et Cy ₂ G (en présence de glucose)	230
Fig. 75 - Production de méthane lors des tests de biodégradation anaérobie du DLDBE à 3 concentrations différentes (35 °C, inoculum : digestat de boues de station d'épuration)...	232
Fig. 76 - Analyses PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des eubactéries des essais de biodégradation anaérobie des catalyseurs (DLDBE et Zn(UDD) ₂ seuls, et Cy ₂ G avec co-substrat) à 3 concentrations différentes	234
Fig. 77 - Profils PCR-DGGE types (gradient de dénaturant 30-60 %) des archaebactéries des essais de biodégradation anaérobie des catalyseurs	235
Fig. 78 - Courbes de consommation d'oxygène lors des tests de biodégradation aérobie (20 °C, inoculum : <i>Fusarium sp.</i>) de Zn(UDD) ₂ à 0,91 mg _{DCO} .L ⁻¹	236
Fig. 79 - Photographie de la boue activée STEP1 après ajout de 200 mg.L ⁻¹ de Cy ₂ G (agitation par bullage d'air pendant 2 heures)	239
Fig. 80 - Evolution au cours du temps de la concentration en phase aqueuse de Cy ₂ G à 5, 2 et 0,75 mg.L ⁻¹ : a) Dans l'eau déminéralisée ; b) Dans la boue biologique	240

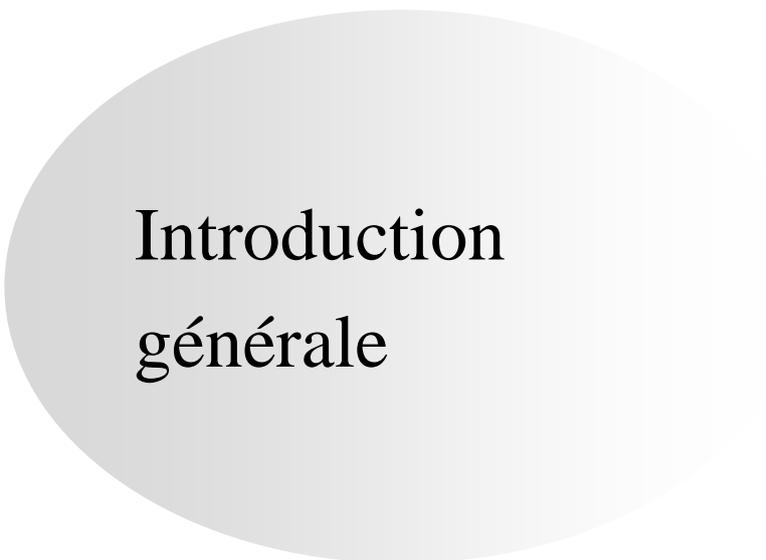
> CHAPITRE 5 : BILAN SUR LA DEGRADATION DES ELASTOMERES SILICONES

Fig. 81 - Gel PCR-DGGE des essais de biodégradation aérobie : a) Des 5 élastomères étudiés en présence de glucose (gradient de dénaturant 30-60 %) ; b) Des 3 catalyseurs à 1,12 g _{DCO} .L ⁻¹ (seuls pour DLDBE et Zn(UDD) ₂ et avec glucose pour Cy ₂ G) (gradient de dénaturant 30-60 %) ; c) Des siloxanes DMSD et D ₄ en présence de glucose (gradient de dénaturant 40-60 %)	249
Fig. 82 - Modèles de conformation de la chaîne PDMS à l'interface air/eau en fonction de la concentration (de A la moins concentrée à C la plus concentrée) : a) Rotation aléatoire des chaînes ; b) Monocouche avec un méthyle normal à la surface et l'autre proche de la surface ; c) Monocouche avec superposition de couches horizontales ; adaptée de [Kim <i>et al.</i> '08].....	256
Fig. 83 - Structure chimique des silicones (d : longueur de la liaison Si-C ; θ : angle C-Si-C)	256
Fig. 84 - Synthétique du comportement environnemental probable des élastomères silicones en ISDND.....	258

Fig. 85 - Comparaison de la toxicité de DLDBE et Cy ₂ G en fonction de leur teneur en mélange [Bluestar '12]	260
---	-----

> ANNEXES

Fig. 86 - Les différents coefficients de partage selon les compartiments environnementaux impliqués ; adaptée de [Mazzoni <i>et al.</i> '97]	294
Fig. 87- Echelle des log K _{ow} et exemples de composés	295
Fig. 88 - Analyse du silicium en solution après minéralisation des 4 motifs siloxaniques M, D, T et Q à une concentration de 10 mg.L ⁻¹ par deux méthodes différentes (et comparaison avec les échantillons non minéralisés)	297
Fig. 89 - Etalonnage des motifs D, T et Q entre 0 et 200 mg.L ⁻¹ de silicium avant et après minéralisation par H ₂ SO ₄ /persulfate d'ammonium	297
Fig. 90 - Chromatogrammes HPLC-UV (volume injecté : 20 µL, éluants A/B : 35/65, débit 0,3 mL.min ⁻¹) d'eau ultra-pure (1), de Cy ₂ G dans l'eau ultra-pure (2), de la boue STEP1 (3) et de Cy ₂ G dans la boue STEP1 (4).....	299
Fig. 91 - Chromatogrammes HPLC-UV (volume injecté : 20 µL, éluants A/B : 40/60, débit 0,15 mL.min ⁻¹) d'eau ultra-pure (1), du lixiviat d'ISDND (2) et de Cy ₂ G dans le lixiviat d'ISDND (3).....	299
Fig. 92 - Triplicats des gels PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des essais de biodégradation aérobie des catalyseurs	300
Fig. 93 - Analyses PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des eubactéries des essais de biodégradation anaérobie des catalyseurs (DLDBE et Zn(UDD) ₂ seuls, et Cy ₂ G avec co-substrat) à 3 concentrations différentes	301
Fig. 94 - Photographie des gels PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des eubactéries et des archaeobactéries des essais de biodégradation anaérobie des solutions de mise en contact des 5 élastomères étudiés : a) Seules ; b) Avec co-substrat (glucose)	302



Introduction générale

pages 41 à 42



> Introduction générale

Depuis les années 1950, le développement des silicones s'intensifie d'année en année, pour atteindre de nos jours une consommation de près de 1 kg par an et par habitant d'Europe de l'Ouest. Ces polymères, développés sous de multiples formes, possèdent des propriétés physico-chimiques assez exceptionnelles du fait de leur enchaînement chimique Si-O. Leur stabilité sur de grandes plages de températures, leur résistance aux rayonnements lumineux, leur biocompatibilité, leur durabilité en ont fait des matériaux de choix pour de nombreuses applications dans des domaines très variés (cosmétique, automobile, bâtiment, électronique...).

Les élastomères silicones, produits solides servant principalement dans des applications de jointure, de moulage et d'enduction, sont majoritairement synthétisés à partir de catalyseurs organiques à base d'étain. Ces derniers font depuis longtemps l'objet d'une surveillance de l'Union Européenne pour leur toxicité. En raison de leur classement dans la catégorie des composés cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques, leur utilisation est réglementée depuis le 1^{er} janvier 2012. Cependant, en l'absence de solutions crédibles de remplacement, un délai de trois ans a été accordé aux fabricants de silicones pour faire évoluer leurs processus industriels. Le développement de nouvelles familles de catalyseurs demande une véritable rupture technologique, puisque les propriétés catalytiques doivent être conservées tout en garantissant une innocuité pour l'utilisateur.

Dans ce contexte, le projet Ecomat «Eco - matériau» (labélisé Pôles de Compétitivité Techtera et Axelera et coordonné par Bluestar Silicones International) a pour but de répondre à cet objectif dans une démarche d'éco - conception. Il s'agit en effet de prendre en compte les impacts sur l'environnement des nouveaux catalyseurs développés, en complément des problématiques de toxicité. Etant donné la faiblesse de l'état de l'art sur le devenir des élastomères silicones dans les différentes filières de traitement des déchets, il est décidé de mettre en œuvre une démarche expérimentale très ouverte et innovante, incluant des aspects physico-chimiques et biologiques à des échelles aussi bien macroscopiques que microscopiques.

Quatre objectifs majeurs sont par conséquent poursuivis dans cette étude. Il s'agit d'étudier :

- La dégradation des élastomères vis-à-vis de paramètres physico-chimiques mais aussi biologiques.
- L'influence de catalyseurs sur la dégradation de ces matériaux silicones.
- Le devenir des nouveaux catalyseurs par rapport à l'ancien à base d'étain, face aux dégradations chimique et biologique.
- L'impact de ces matériaux et de leurs constituants sur les flores microbiennes impliquées dans les processus de traitement des déchets.

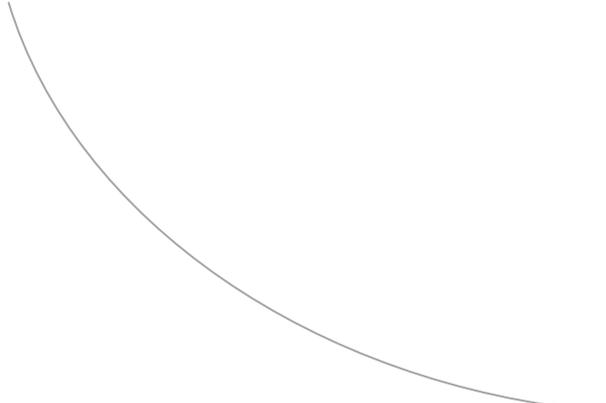
Afin de répondre à ces objectifs, ce mémoire de thèse s'articule autour de 5 chapitres :

- Le premier, composé de trois parties distinctes, est un état de l'art permettant de faire le bilan des travaux antérieurs et de comprendre les expériences mises en place. Le but de la première partie est de décrire les élastomères silicones, de leur fabrication à leur consommation, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques. La seconde fait le point sur les catalyseurs utilisés dans ce secteur, c'est-à-dire sur les dérivés d'étain, leur comportement dans l'environnement et la réglementation européenne associée, mais aussi sur les nouvelles molécules développées. Enfin, la dernière partie expose les mécanismes de dégradation des silicones dans l'environnement et le devenir des élastomères dans les filières de traitement des déchets.
- Le second chapitre décrit la méthodologie mise en place pour répondre à l'ensemble des objectifs fixés. Il s'agit bien plus que d'un « matériels et méthodes » classique car les choix effectués tout au long de l'étude sont explicités et justifiés. Il permet de faire le lien entre l'ensemble des expériences physico-chimiques et biologiques réalisées. Les matériaux étudiés, les techniques analytiques et les protocoles expérimentaux mis en œuvre y sont détaillés.
- Le troisième chapitre expose les résultats obtenus sur la dégradation de 5 élastomères silicones cibles, aussi bien dans un contexte chimique que biologique et l'influence du catalyseur sur cette dernière. Il s'articule autour de 4 points : une étude cinétique de l'hydrolyse des élastomères et une identification des sous-produits solubles dans l'eau, une évaluation de l'influence de paramètres physico-chimiques sur cette dégradation, un examen de la biodégradation des matériaux et de leur impact sur la population microbienne et enfin une analyse de la dégradation biologique des principaux sous-produits silicones identifiés.
- Le quatrième chapitre décrit le comportement des catalyseurs lors de l'hydrolyse des élastomères en fonction des paramètres physico-chimiques du milieu environnant. D'autre part, les résultats de tests de biodégradation, d'impact sur la diversité bactérienne et de biosorption de ces composés y sont détaillés.
- Enfin, le cinquième chapitre fait le lien entre la dégradation de l'élastomère et le devenir du catalyseur. Il permet de rassembler les résultats obtenus et de les replacer dans le contexte du traitement des déchets. De plus, il donne des éléments pour interpréter les phénomènes observés et compare le comportement des catalyseurs dans l'environnement.

CHAPITRE 1



Etat de l'art



pages 45 à 108



> Etat de l'art

1 - Les élastomères silicones : du silicium au matériau	46
1.1 - Les silicones	46
1.2 - Du silicium à l'élastomère.....	50
1.3 - De l'élastomère au matériau silicone.....	56
1.4 - Applications et marché des élastomères.....	62
2 - Les catalyseurs de polycondensation	64
2.1 - Les organostanniques et les silicones	64
2.2 - Les organostanniques et l'environnement	67
2.3 - Les nouveaux catalyseurs de polycondensation	77
3 - La fin de vie des silicones	84
3.1 - Entrée des silicones dans l'environnement.....	84
3.2 - La dégradation des silicones.....	88
3.3 - Le devenir des silicones dans l'environnement.....	96
3.4 - Méthodes d'analyses des échantillons environnementaux	103
4 - Bilan et orientation des travaux de recherche	108

L'impact environnemental des catalyseurs de polycondensation des élastomères silicones est au cœur du travail présenté ici. Avant d'étudier ces composés, il semble nécessaire de décrire la synthèse des élastomères ainsi que leurs applications, afin de se rendre compte de l'étendue du marché impliqué. Les principaux catalyseurs utilisés actuellement, tout comme leur comportement dans l'environnement sont détaillés dans une seconde partie. Les nouvelles molécules développées sont également explicitées. Enfin, une large place est donnée à la description des phénomènes de dégradation des silicones dans l'environnement en général et à celle des élastomères en particulier.

1 - Les élastomères silicones : du silicium au matériau

1.1 - Les silicones

Les silicones (ou polysiloxanes), molécules d'origine anthropique^a, constituent la branche la plus importante des dérivés organosiliciques. Ils ont une structure qui ressemble à celle du quartz (SiO₂) ayant fait l'objet d'une modification organique. Elle est basée sur l'alternance d'atomes de silicium et d'oxygène. Le caractère semi-organique est dû à la présence simultanée d'atomes de carbone et d'atomes de silicium, tous tétravalents, et à la nature pseudo-métallique du silicium.

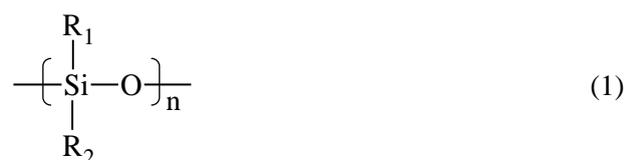
Cette structure peut être modifiée de différentes façons par des groupements organiques contenant du carbone. L'équilibre minéral-organique est ainsi modulé par greffage de fonctions variées : alcoyle, alcool, amine, époxy, acide carboxylique... en passant ainsi progressivement de la structure de la silice à celle de polymères dont la nature varie d'un fluide à une résine [Carette et Pouchol '95].

La présence simultanée de groupements organiques attachés à un squelette inorganique donne aux silicones des propriétés uniques [De Buyl '01].

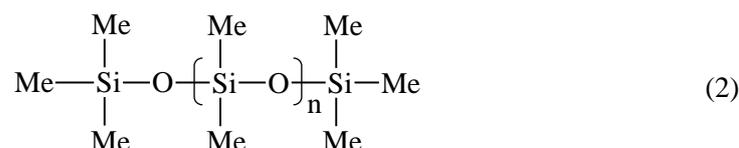
1.1.1 - Nomenclature

1.1.1.1 - Nomenclature simplifiée

Par analogie avec les cétones, le nom « silicones » a été donné en 1901 par Kipping pour décrire des nouveaux composés de formule R₂SiO. Ils ont été rapidement identifiés comme des polymères, les polydialkylsiloxanes, de formule générale (1).



Le nom silicone a été adopté par l'industrie et réfère la plupart du temps aux polymères contenant des groupements méthyles (Me) appelés PolyDiMéthylSiloxanes (abrégiés en PDMS) de structure générale (2).



^a Anthropique : fabriqué par l'homme et absent à l'état naturel.

La chimie des silicones distingue quatre types de motifs siloxanes [De Buyl '01 ; Biron '07] (Figure 1) :

- Les motifs monofonctionnels, représentés par le symbole M, agissent comme limiteurs dans les chaînes linéaires ou comme groupements fonctionnels dans les résines.
- Les motifs difonctionnels, de symbole D, constituent le squelette des chaînes linéaires.
- Les motifs trifonctionnels, de symbole T, permettent d'obtenir des réseaux tridimensionnels.
- Les motifs tétrafonctionnels, de symbole Q, conduisent à des produits tridimensionnels dont la structure est analogue à celle des silicates.

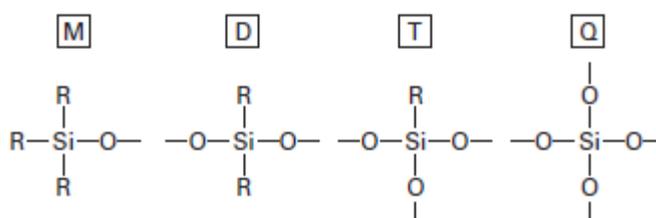


Fig. 1 - Structure chimique des différents motifs siloxanes [Biron '07]

Cette nomenclature permet de décrire facilement et rapidement les polysiloxanes. Par exemple, la structure du polydiméthylsiloxane terminé par une fonction triméthylsilyloxy peut être écrite MD_nM, l'hexaméthyl-disiloxane, MM, et l'octaméthylcyclotétrasiloxane, D₄. Cette écriture est très souvent utilisée car elle est beaucoup plus simple que la nomenclature conventionnelle.

Les PDMS linéaires sont parfois désignés par la lettre L (L pour « linéaire ») suivie de l'indice correspondant au nombre d'atomes de silicium. Par exemple, l'hexaméthyl-disiloxane MM peut aussi être noté L₂.

1.1.1.2 - Nomenclature officielle des silicones

La nomenclature conventionnelle est basée sur les recommandations de Sauer (1944). Elle a été adoptée entre autres par l'association American Chemical Society (ACS) et l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Les principales recommandations formulées sont les suivantes :

- Les composés à la base de la chimie des silicones sont les silanes, Si_nH_{2n+2}. Ils sont nommés de la façon suivante : H₂SiCl₂ dichlorosilane, SiBr₄ tétrabromosilane, EtMePhSiH éthylméthylphénylsilane. Les polysilanes, quant à eux, sont désignés de la façon suivante : disilane H₃SiSiH₃, trisilane H₃SiSiH₂SiH₃ et ainsi de suite.
- Pour les siloxanes, le préfixe désignant le nombre d'atomes de silicium dans la molécule est positionné en premier : disiloxane, trisiloxane, cyclotrisiloxane. Les silicones sont des siloxanes oligomériques ou polymériques [IUPAC '97b]. Les polymères alternant Si et NH, et Si et S, sont respectivement des silazanes et des silathianes.
- Au sens strict, les silanols sont des dérivés hydroxylés des silanes, de formule Si_nH_{2n+1}OH. Cependant ce nom désigne généralement les dérivés Si-hydrocarbylés R₃SiOH [IUPAC '97a]. Par extension, les organosilanols sont des composés organosiliciés

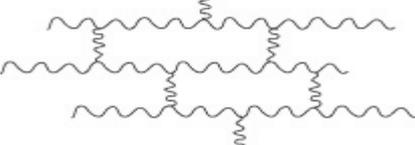
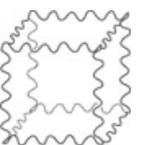
monomériques, contenant au moins un groupe Si-OH. Le triméthylsilanol Me_3SiOH et le diméthylsilanediol $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ sont les plus souvent rencontrés. Les organosiloxanols, $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n > 1$), sont des oligomères et polymères analogues aux silanols. Lorsque n est compris entre 2 et 10, il s'agit d'oligodiméthylsiloxane- α,ω -diol (α et ω désignent le premier et le dernier atome de silicium) et pour n supérieur à 10 de polydiméthylsiloxane- α,ω -diol [Spivack *et al.* '97]. Les sels de ces composés sont respectivement des silanoates et de siloxanoates.

Les silicones étant largement utilisés dans l'industrie des cosmétiques, une nomenclature parallèle, nommée INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients), a été développée par l'association CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association). Les polydiméthylsiloxanes sont appelés diméthicones, les PDMS cycliques, les cyclométhicones, les siloxanols méthylés, les diméthiconols [Floyd '99].

1.1.2 - Classification des silicones

Après avoir décrit rapidement la nomenclature des silicones, il semble nécessaire d'établir une classification. Les siloxanes sont souvent présentés en cinq catégories chimiques : les polymères linéaires, cycliques, greffés, réticulés et les résines (tableau 1). Il existe d'autres classifications se basant sur les propriétés physico-chimiques des silicones : ils sont ainsi souvent classés en fluides, élastomères et résines. Certains différencient aussi les gels et les émulsions. A l'intérieur de chacune de ces familles, les produits sont différents suivant leur composition, leur degré de réticulation, de ramification, ce qui rend difficile une description précise de leurs propriétés.

Tableau 1 - Classification des différentes catégories de silicones

Catégorie	Structure	
Polymère linéaire		} Fluide
Polymère cyclique		
Polymère greffé		
Polymère réticulé		Elastomère
Résine		Résine

1.1.2.1 - Les fluides

Les fluides sont des polymères (polycondensats) linéaires ou faiblement ramifiés dont la viscosité augmente avec le degré de polycondensation. Il en existe trois grandes catégories :

- Les huiles, de viscosité cinématique comprise entre $1 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ et $2,5 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (entre 2 et plus de 1 000 atomes de silicium). Elles peuvent être non-réactives (comme le PDMS), réactives bloquées (c'est-à-dire avec des hydrogènes réactifs sur les atomes de silicium sauf en fin de chaînes) et réactives non-bloquées (avec, en fin de chaînes des groupements réactifs).
- Les gommés, huiles de viscosité plus élevée (pouvant atteindre $20 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), qui sont des polycondensats entrant dans la fabrication d'élastomères.
- Les gels, fluides silicones légèrement réticulés de façon à former un réseau tridimensionnel cohésif, d'une grande souplesse, mais sans forme ni élasticité définies, car trop lâche pour que le matériau reprenne sa forme initiale après déformation, même sous faible contrainte.

i - Les siloxanes linéaires et cycliques

Les polymères et oligomères linéaires sont définis principalement d'après le nombre de motifs siloxanes et la nature des groupements chimiques qui les composent.

Nombre de motifs siloxanes

Le nombre de motifs conditionne en particulier la viscosité des polymères. Plus il est faible, plus les polymères sont volatils. Les polysiloxanes linéaires avec n compris entre 2 et 5 sont les plus volatils. Les volatilités se rapprochent de celles des composés cycliques ayant le même nombre de motifs. Le plus court, l'hexaméthylidisiloxane (L_2), a un point d'ébullition de 101 °C et celui du plus petit composé cyclique, l'hexaméthylcyclo-trisiloxane (D_3) est de 134 °C .

Nature des groupements chimiques

Les siloxanes décrits précédemment sont dotés de groupements terminaux variés. Ces terminaisons déterminent leurs propriétés et donc leurs utilisations. Les principaux sont les suivants : vinyle ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), hydroxyle ($-\text{OH}$), méthyle ($-\text{CH}_3$) et hydrogène ($-\text{H}$).

Les groupes fonctionnels sur la chaîne peuvent être vinyle, aminopropyle, phényle... Il existe ainsi des centaines de composés différents. Ces groupements jouent un rôle important : par exemple, les oxyméthyles ($-\text{OMe}$) augmentent la solubilité des siloxanes, à l'inverse de la présence de groupes alkyles [Carette et Pouchol '95]. La présence d'halogènes donne des polymères très stables alors que les groupements trifluoropropyles permettent une grande résistance au solvant.

ii - Les siloxanes greffés

Par addition de polymères sur, ou en fin de chaîne siloxane, de nombreux copolymères peuvent être synthétisés (polymères greffés ou à blocs). Ce sont des matériaux très utilisés car ils permettent de garder les propriétés exceptionnelles des silicones, tout en apportant de nouvelles caractéristiques physico-chimiques et thermomécaniques [Belorgey et Sauver '00].

1.1.2.2 - Les élastomères

La réticulation (ou vulcanisation) correspond à la formation d'un réseau par création de liaisons covalentes ou ioniques. Les structures réticulées sont généralement préparées à partir de prépolymères linéaires ou ramifiés de faible masse molaire (issus d'une polymérisation partielle), en présence d'un catalyseur et parfois sous l'action de la chaleur. Ils sont souvent classés en fonction de leur température de réticulation : les élastomères vulcanisables à froid et ceux vulcanisables à chaud (cf. partie 1.2.2).

1.1.2.3 - Les résines

Les résines sont des polycondensats présentant, à un degré plus ou moins avancé, une structure tridimensionnelle. Le haut degré de réticulation se fait à hautes températures pendant une durée assez longue. Un exemple de structure possible d'une résine silicone est donné sur la figure 2.

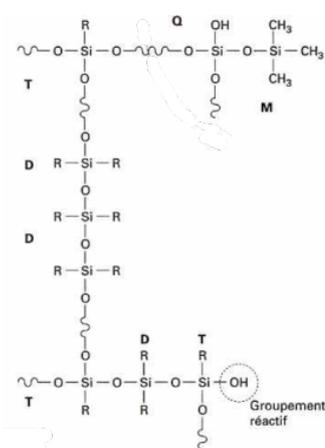


Fig. 2 - Structure schématique d'une résine silicone [Carette et Pouchol '95]

1.2 - Du silicium à l'élastomère

La préparation des élastomères s'effectue en trois étapes : la synthèse puis l'hydrolyse des chlorosilanes et la polymérisation. Au préalable un petit rappel sur l'élément silicium est proposé.

1.2.1 - Synthèse des pré-polymères

1.2.1.1 - Le silicium en quelques mots

Le silicium est beaucoup plus abondant sur terre que n'importe quel autre élément, hormis l'oxygène. Il constitue 25,7 % de la croûte terrestre solide, alors que l'oxygène constitue 46,6 % et l'aluminium 8,1 %. Il intervient en permanence dans de nombreux domaines de notre vie, depuis les outils en silex de l'homme préhistorique jusqu'aux composants électroniques les plus sophistiqués, en passant par la fabrication du verre.

Le silicium peut former des composés avec 64 des 96 éléments stables. Il n'existe pas à l'état libre, mais sous forme de dioxyde de silicium (SiO_2), la silice (dans le sable, le quartz, la cristobalite...), ou d'autres silicates (dans les feldspaths, la kaolinite...). Un peu moins de la moitié du silicium extrait est utilisé pour la synthèse des silicones.

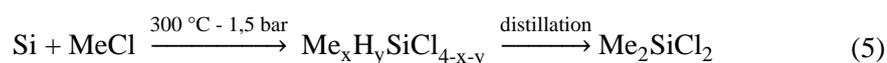
Avant de décrire les différentes étapes de la synthèse des siloxanes et pour éviter une fréquente erreur de traduction depuis l'anglais, il faut signaler que l'anglais *silicon* signifie silicium, tandis que *silicone* correspond bien au silicone. De son côté, *silica* désigne la silice.

1.2.1.2 - Synthèse des chlorosilanes

De nos jours, les silicones commerciaux sont obtenus à partir de chlorosilanes préparés selon le processus direct de Rochow, en utilisant du silicium élémentaire obtenu par réduction de quartz à haute température, selon l'équation (3) et du chlorure de méthyle synthétisé par condensation de méthanol avec de l'acide chlorhydrique (4).

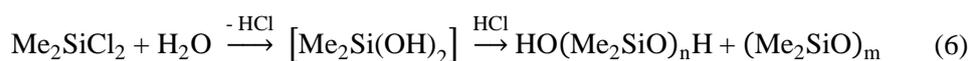


La réaction donnant les chlorosilanes se passe dans un lit fluidisé de poudre de silicium dans lequel circule un jet de chlorure de méthyle, entre 250 et 350 °C et 1 et 5 bars. Un mélange de différents silanes est obtenu, contenant majoritairement le diméthylchlorosilane, Me_2SiCl_2 (pourcentage massique supérieur à 50 %) [DowCorning '97]. La réaction exothermique s'effectue en présence d'un catalyseur à base de cuivre et a un rendement compris entre 85 et 90 %. Les différents silanes sont ensuite séparés par distillation. Le diméthylchlorosilane devient alors le monomère pour la préparation des PDMS par hydrolyse (5).



1.2.1.3 - Hydrolyse des chlorosilanes

Les PDMS sont obtenus par hydrolyse du diméthylchlorosilane en présence d'un excès d'eau selon la réaction (6).



La réaction, hétérogène et exothermique, donne formellement le diméthylsilanediol qui se condense rapidement en présence d'acide chlorhydrique, formant un mélange d'oligomères linéaires et cycliques. Le ratio entre les deux types d'oligomères dépend des conditions d'hydrolyse (concentrations, pH, solvants). Ils sont ensuite lavés, neutralisés et

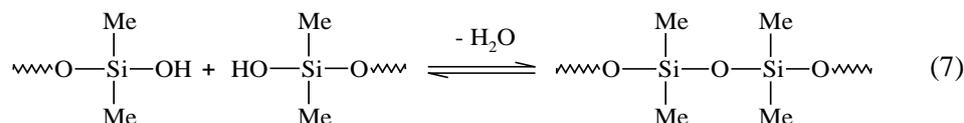
séchés. L'acide chlorhydrique est recyclé et réagit avec du méthanol pour donner le chlorure de méthyle utilisé dans le procédé décrit précédemment (4).

1.2.1.4 - Polymérisation et polycondensation

Les oligomères linéaires et cycliques obtenus ont une chaîne trop courte pour la plupart des applications. Ils doivent être condensés (pour les linéaires) et polymérisés (pour les cycliques) pour donner des macromolécules de longueurs suffisantes [De Buyl '01].

L'ouverture et la polymérisation des composés cycliques $(R_2SiO)_m$, pour former un siloxane linéaire se fait par catalyse avec différents acides et bases, donnant un équilibre entre une distribution de polymères linéaires et d'oligomères cycliques. La proportion de cycliques est influencée par les substituants le long de la chaîne, la température et la présence de solvant. La taille dépend de la présence de composés capables de bloquer les chaînes.

La polycondensation des composés linéaires est un équilibre catalysé par différents acides et bases pour donner de longues chaînes par condensation intermoléculaire des SiOH terminaux (7). Une distribution de polymères est obtenue et les plus longs sont synthétisés sous vide et/ou à des températures élevées, réduisant la concentration de l'eau résiduelle. La masse moléculaire définitive est réglée grâce au bloqueur de chaîne triméthylsilanol (motif M) issu de l'hydrolyse du triméthylsilane.



1.2.2 - Synthèse des élastomères

Les élastomères, tout comme les résines, doivent être réticulés (ou vulcanisés) afin d'obtenir leurs propriétés finales. Ceci demande généralement la présence d'un réticulant, c'est-à-dire d'un siloxane avec plusieurs sites fonctionnalisables (de type T ou Q) qui peut réagir avec un autre polymère de silicone. Dans de bonnes conditions (température, humidité, ou lumière ultraviolette) et en présence d'un catalyseur, les chaînes individuelles vont se lier chimiquement pour former un matériau plus complexe.

Il existe trois classes de réactions qui permettent la formation d'élastomères :

- Par formation de radicaux libres induits par des peroxydes activés à chaud.
- Par réaction de condensation, en présence de sels d'étain ou d'alkoxydes de titanium.
- Par hydrosilylation (réaction d'addition), généralement catalysée par des complexes de platine.

i - Réticulation par radicaux libres

La réticulation par des radicaux libres se fait principalement lorsque des groupes vinyloxy sont présents sur les chaînes polymériques. Les précurseurs sont des peroxydes organiques ROOR qui, à chaud, donnent des composés RO \cdot (les mécanismes possibles sont

discutés par Polmanteer (2001)). L'optimisation des caractéristiques spécifiques des silicones parallèlement à celles des charges, a conduit à la mise au point des Elastomères Vulcanisables à Chaud (EVC ou HTV en anglais, High Temperature Vulcanization).

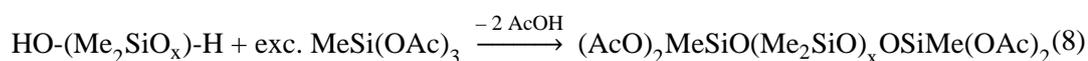
ii - Réticulation par condensation

Les élastomères réticulés par condensation sont les mastics RTV (Room Temperature Vulcanizing, ou EVF en français, Elastomères Vulcanisables à Froid). A la différence des EVC, la réticulation s'effectue à température ambiante grâce à un catalyseur et à un réticulant fonctionnel réactif. Ces produits sont présentés sous formes d'élastomères mono-composants (RTV-1), ou bi-composants (RTV-2).

RTV-1 (mono-composant)

On dit qu'un produit est mono-composant lorsqu'il est directement prêt à l'emploi (ou *do-it-yourself* en anglais). Le mélange, qui contient le système réticulant, est conditionné en cartouches étanches afin d'éviter son évolution. Il peut être mis en place facilement par extrusion hors de la cartouche. L'humidité atmosphérique ou l'humidité présente sur la surface d'application déclenche alors la réticulation en transformant progressivement la masse pâteuse en matière élastique tenace et homogène, présentant toutes les caractéristiques des élastomères silicones classiques.

La plupart des mastics silicones sont formulés à partir d'un polymère réactif préparé à partir d'un polydiméthylsiloxane bloqué par un groupe hydroxyle et un large excès de méthyltriacétoxysilane, le réticulant (8).



Comme un large excès de réticulant est utilisé, la probabilité que deux chaînes différentes réagissent avec la même molécule de silane est faible. Le produit obtenu est encore liquide et peut donc être stocké dans des cartouches.

Au cours de la réticulation (lors du contact avec l'humidité ambiante), des composés volatils issus de l'hydrolyse de l'agent réticulant se dégagent. Dans le cas présent, il s'agit d'acide acétique. On parle alors de mastics acétiques. Il existe d'autres types comme les amines, alcools...

Les groupes silanols formés réagissent ensuite avec les groupes -OAc (9) ou avec d'autres silanols (10) pour produire le réseau élastomérique [Thomas '93]. Cette réaction peut être accélérée et contrôlée par un catalyseur, typiquement un organostannique. La réticulation commence par la formation d'une peau à la surface de l'élastomère et continue progressivement en profondeur.



RTV-2 (bi-composants)

Les silicones bi-composants se transforment, à température ambiante ou peu élevée, en masses élastiques et souples, après mélange des deux composants dont l'un contient l'agent de réticulation. Le produit peut être conditionné de deux façons [Carette et Pouchol '95] :

- L'huile et l'agent de réticulation sont dans le premier emballage alors que le catalyseur est seul dans le second.
- L'agent de réticulation et le catalyseur sont ensemble dans le deuxième emballage, et l'huile seule dans le premier.

Le temps nécessaire à une complète réticulation est d'environ une journée à température ambiante et de 1 h à 150 °C.

Les catalyseurs pour la réticulation par condensation des RTV-2 sont des carboxylates d'étain (typiquement le dilaurate de dibutylétain et l'octoate de dibutylétain). Ils catalysent la réaction entre les α,ω -dihydroxypolydiméthylsiloxanes et les acides d'ester silicique $\text{Si}(\text{OR}')_4$, selon la figure 3.

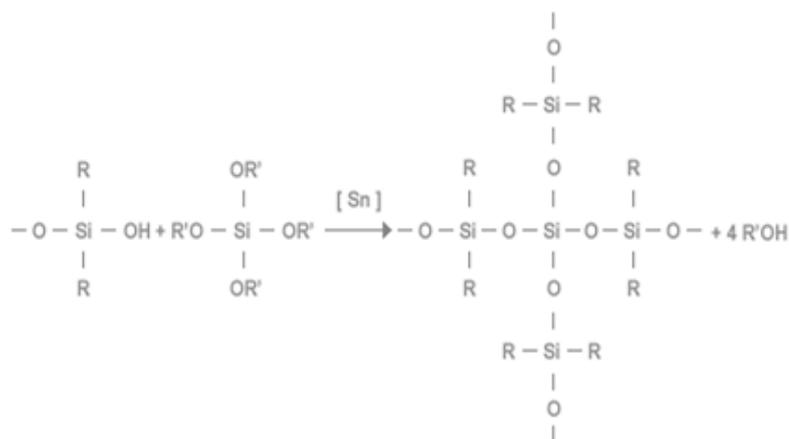


Fig. 3 - Réaction de condensation pour les élastomères de type RTV-2 [CES '10]

Dans ce cas, l'humidité de l'air n'est pas utile. Cependant, l'eau a un pouvoir accélérateur de la réaction et celle présente dans les charges aide la réticulation. Le relargage d'alcool comme co-produit induit un léger retrait de l'élastomère : ceci peut empêcher la fabrication d'objets demandant des contours précis.

iii - Réticulation par addition

La formation d'élastomères par addition s'effectue en utilisant des chaînes bloquées par des groupements vinyloxy réagissant avec des groupes Si-H (Figure 4). Cette addition se fait principalement sur le carbone terminal (β -addition) [De Buyl '01]. Thomas donne plus de détails sur ce type de réactions appliquées au PDMS [Thomas '93].

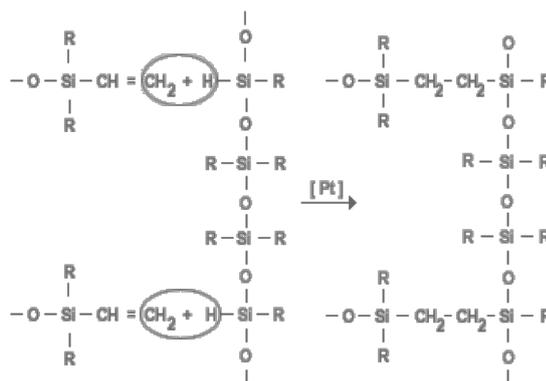


Fig. 4 - Réaction d'addition pour les élastomères silicones [CES '10]

iv - Vue d'ensemble des élastomères

La figure 5 résume l'ensemble des catégories d'élastomères, le type de réactions qui régit leur formation et les catalyseurs généralement associés.

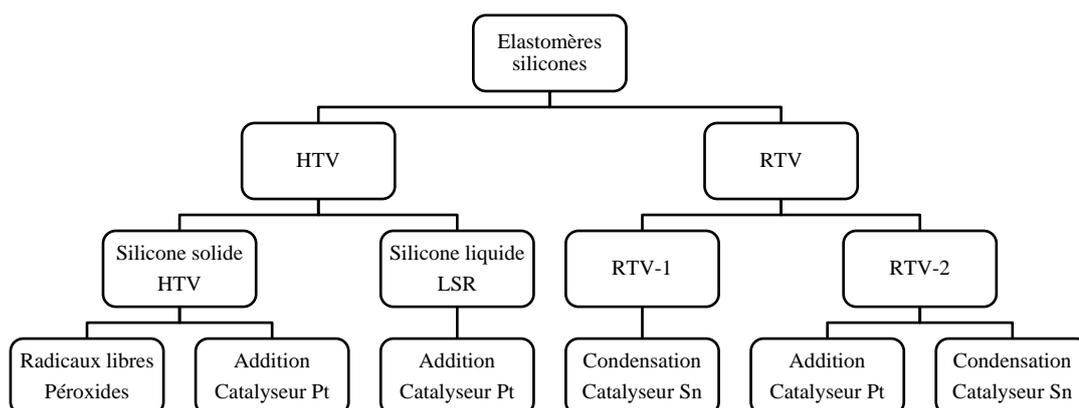


Fig. 5 - Vue d'ensemble des élastomères silicones avec leur réactions de formation associées ; adaptée de [Jerschow '01]

Les élastomères silicones peuvent être classés en deux grandes catégories en fonction des températures de réticulation : les HTV (réticulation à chaud) et les RTV (réticulation à température ambiante). En ce qui concerne cette dernière catégorie, les RTV-1 sont catalysés par polycondensation avec un organostannique (moins fréquemment par un organotitanate). Il en est de même pour les RTV-2, mais ces derniers peuvent cependant être polymérisés par polyaddition avec un catalyseur de platine. Il est à noter qu'il existe une autre catégorie de RTV-1, appelée CAF (Caoutchoucs Autovulcanisant à Froid) qui réticule sans adjonction de catalyseur ni apport de chaleur.

Les HTV sont formés à partir de peroxyde ou par polyaddition au platine. Une autre catégorie se développe actuellement de façon importante : les LSR (Liquid Silicone Rubber). A la différence des élastomères silicones solides, les liquides ont une viscosité

remarquablement basse. Ils se trouvent souvent sous forme bi-composant et réticulent par poly-addition. Ils présentent d'énormes avantages dans les procédés industriels du fait de leur faible viscosité (cela permet de diminuer considérablement la pression d'injection dans les machines et les temps de réticulation : 5 à 6 s par millimètre d'épaisseur entre 180 et 200 °C [Carette et Pouchol '95]).

1.3 - De l'élastomère au matériau silicone

Les propriétés sont évidemment bien différentes pour une huile non réactive ou un élastomère, mais il existe des traits généraux dus au squelette riche en silicium et aux enchainements silicium-oxygène. Dans la partie suivante, les liens entre la structure, les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés d'usage des matériaux silicones sont décrits (Figure 6).

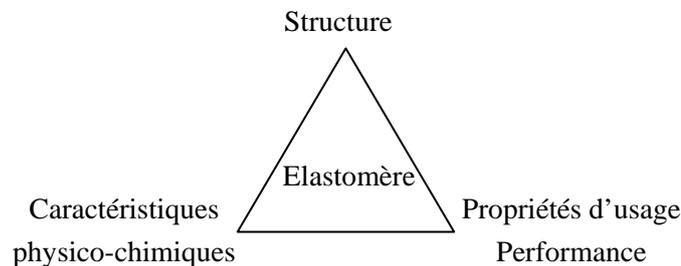


Fig. 6 - Relation entre caractéristiques, structure et propriétés d'un élastomère

1.3.1 - Lien entre structure et caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques structurales des chaînes siloxanes se situent à trois niveaux : atomique (nature des liaisons chimiques), moléculaire (composition du monomère) et macro-moléculaire (comportement de la chaîne de polymère).

1.3.1.1 - Niveau atomique

Le groupement Si-O possède une énergie de liaison légèrement plus forte que celles habituellement rencontrées dans les molécules organiques traditionnelles. Elle est de 439 kJ.mol^{-1} , soit :

- 24 % plus élevée que celle de la liaison C-C (353 kJ.mol^{-1}).
- 31 % plus élevée que celle de la liaison C-O (336 kJ.mol^{-1}) [Biron '07].

L'électronégativité plus faible de l'atome de silicium (1,8) par rapport à l'atome de carbone (2,5) engendre une liaison Si-O très polarisée, et assez fortement ionique [de Buyl '01].

Ces deux propriétés expliquent le comportement des silicones à savoir :

- Une bonne stabilité thermique, bien supérieure à celle des molécules organiques classique (jusqu'à 250-300 °C), de même qu'une bonne résistance au vieillissement naturel, à certains produits chimiques, à la lumière et l'ozone.

- Une sensibilité aux acides, électro-attracteurs, et aux bases, électro-donneuses. Le PDMS n'est donc stable qu'aux pH neutres, mais cette réactivité aux acides et aux bases permet de polymériser facilement les oligomères [Schorsch '04].

1.3.1.2 - Niveau moléculaire

Au niveau moléculaire, les silicones se révèlent être une combinaison inhabituelle d'une chaîne inorganique similaire aux silicates (avec une énergie de surface souvent élevée), associée à des groupements méthyles apolaires et hydrophobes. Cela confère au PDMS des caractéristiques spécifiques :

- La faiblesse des interactions moléculaires entre les chaînes polymères, et donc l'absence de cohésion intermoléculaire.
- L'incompatibilité des chaînes PDMS avec des surfaces ou des produits hydrophyles [Carette et Pouchol '95].

Ces deux caractéristiques conduisent le monomère à migrer et à se localiser aux interfaces des milieux dans lesquels il se trouve.

1.3.1.3 - Niveau macromoléculaire

Au niveau macromoléculaire, la chaîne PDMS est très flexible et mobile, pour trois raisons principales :

- Des distances interatomiques Si-O supérieures à C-C.
- Un angle de valence Si-O-Si (140 °C) plus ouvert que l'angle C-C-C (110 °C).
- Un faible encombrement stérique sur la chaîne, par suite de l'absence de substituants sur l'oxygène et de la faible taille des substituants méthyles sur l'atome de Si [Schorsch '04].

En outre, la chaîne se trouve protégée de toute association avec des molécules voisines par les groupes méthyles qui tournent autour du squelette. Cette mobilité est confirmée par la température de transition vitreuse particulièrement faible des silicones ($T_g = -123$ °C) [Carette et Pouchol '95].

La flexibilité et la mobilité de la chaîne PDMS entraînent :

- Un comportement de type élastique.
- Une faible évolution des propriétés physiques (viscosité...) avec la température.
- Une perméabilité aux gaz relativement élevée (en particulier à la vapeur d'eau).
- Une bonne tenue au froid.
- Un certain caractère amphiphile ou amphipathique (c'est-à-dire hydrophile et hydrophobe). En présence d'une surface polaire, la chaîne développe des interactions de type dipôle-dipôle avec elle. Ceci entraîne une orientation préférentielle des groupes organiques à l'opposé de la surface de contact et un rapprochement des dipôles Si-O de cette dernière. Ceci, à terme, permet de fixer « à plat » toute la chaîne (Figure 7).

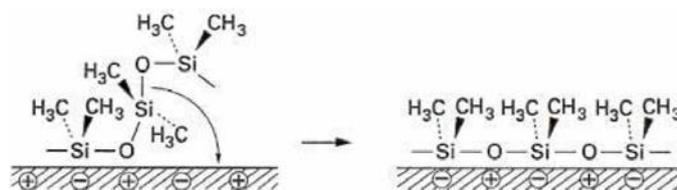


Fig. 7 - Comportement schématique d'une chaîne PDMS en contact avec une surface polaire [Carette et Pouchol '95]

1.3.2 - Modification des propriétés par voie chimique

Afin d'obtenir des propriétés spécifiques tout en gardant les caractéristiques exceptionnelles des silicones, il est parfois nécessaire de moduler le matériau. Ceci peut se faire par voie chimique ou en incorporant des charges et adjuvants (cf. partie 1.3.3).

1.3.2.1 - Modulation de la stabilité thermique

La stabilité thermo-oxydative du squelette polysiloxane dépend de la nature du groupement R hydrocarboné fixé sur l'atome de silicium. Le remplacement partiel ou total des groupes méthyles par des groupes phényles sur la chaîne polysiloxane a pour effet d'augmenter la stabilité thermique (et également la solubilité dans les milieux organiques et la compatibilité avec les composés organiques).

1.3.2.2 - Modulation du caractère amphipathique

Pour modifier le caractère amphipathique, il suffit de changer la proportion des groupements organiques par rapport aux motifs siloxanes. Le remplacement des groupes méthyles par des groupements hydrocarbonés saturés (alkyles) plus ou moins longs permet de diminuer l'incompatibilité avec les composés organiques.

Pour exacerber au contraire le caractère polaire et donc hydrophile du produit, une modification par remplacement du méthyle par un groupe oxyméthyle (-OCH₃) peut être effectuée.

1.3.3 - Modification des propriétés par ajout de charges ou adjuvants

1.3.3.1 - Définition et généralités

i - Les adjuvants

Est appelé adjuvant, toute substance organique introduite dans le polymère (et en principe dissoute dans ce dernier) pour en faciliter la synthèse (amorçeurs, catalyseurs, émulsifiants...), la mise en œuvre (lubrifiants, stabilisants thermiques...), ou pour améliorer les propriétés d'utilisation (plastifiants, stabilisants, ignifugeants, antistatiques...) [Carette '93].

ii - Les charges

Est appelée charge, toute substance inerte, insoluble dans le polymère et se trouvant donc sous la forme de dispersion de particules ou de fibres dans la matrice. Elle peut être organique (farine de bois, fibres de cellulose ou de polyamide, fibres de Kevlar...), mais elle est le plus souvent inorganique, sous forme de particules quasi-isotropes (carbonate de calcium, noir de carbone, silice...), de lamelles (talc, mica), d'aiguilles (wollastonite) ou de fibres (verre). Les charges, généralement utilisées en forte concentration, ont pour effet principal de modifier les propriétés physiques du produit fini [Naudin et Clozza '87].

1.3.3.2 - Propriétés conférées par les charges et adjuvants aux élastomères silicones

De manière générale, un élastomère silicone peut contenir jusqu'à une dizaine de charges ou d'adjuvants (le tableau 2 donne quelques exemples). Ils ont généralement un rôle thermomécanique (augmentation de la rigidité, de la température de déformation sous charge, de la dureté...), rhéologique (pendant la mise en œuvre), ignifugeant et enfin, dans quelques cas, un rôle purement économique (par dilution de la matrice coûteuse par un minéral).

Tableau 2 - Charges et adjuvants principaux d'un élastomère silicone [De Buyl *et al.* '04]

	Description chimique	Fonction
Plastifiant	Trimethylsilyl- $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	Ajuste des propriétés physiques telles que la rhéologie, le module viscoélastique, la dureté
	Huile paraffinique	Réduit le coût
Charge renforçante	Silice fumée (SiO_2) ; Carbonate de calcium précipité (CaCO_3) ; Noir de carbone	Agent thixotrope ^a permettant de contrôler l'écoulement du mastic non-réticulé Ajuste des propriétés mécaniques afin d'assurer une cohésion optimale à l'état réticulé
	Carbonate de calcium broyé (CaCO_3)	Réduit le coût de la formulation et ajustement de la rhéologie et des propriétés mécaniques
Agent réticulant (durcisseur)	Acétoxy $-\text{Si}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_3$	Assure la formation du réseau tridimensionnel, et contrôle la vitesse de réticulation en profondeur
	Alkoxy $-\text{Si}(\text{OR})_3$	
	Oxime $-\text{Si}(\text{ON}=\text{CRR}')_3$	Détermine en grande partie le module d'élasticité du produit réticulé
	Amine $-\text{Si}(\text{NHR})_3$	
Additifs spécifiques	Catalyseurs : organo-Sn, -Ti, -Pt, -Zn, -Rh	Contrôle de la vitesse de réticulation
	Promoteur d'adhérence $\text{X}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OR})_3$	Ajuste la prise d'adhérence
	Pigments	Permet d'offrir une large gamme de couleur
	Biocides ^b	Evite la croissance de moisissures lorsque la surface de l'élastomère est contaminée par des résidus organiques

^a Agent thixotrope : agent permettant de passer d'un état visqueux à un état liquide par agitation.

^b Biocide : substance destinée à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles par une action chimique ou biologique ; regroupe les pesticides, les désinfectants et les antibiotiques.

1.3.3.3 - Cas particulier de la silice

La silice (SiO_2) est utilisée comme charge sous différentes formes, suivant son origine, sa cristallinité, sa dureté et la taille des particules. Son incorporation améliore les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et à l'humidité des objets. Elle permet également l'augmentation de la température de transition vitreuse, du module de Young, de la résistance en compression, ainsi que la réduction du gonflement dans les solvants. La silice est la charge principale des silicones [Naudin et Clozza '87].

Il existe principalement deux types de silices : les silices de précipitation et de pyrogénéation. Leurs propriétés physiques dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration (par voie humide pour la première et par pyrolyse pour la seconde). Leurs caractéristiques déterminantes sont en particulier la surface spécifique, la taille des particules primaires et des agrégats, ainsi que la porosité (tableau 3).

Tableau 3 - Comparaison des principales caractéristiques physiques des silices précipitée et pyrogénée [Paquien '03]

Caractéristiques	Unité	Silice précipitée	Silice pyrogénée
Surface spécifique	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	30 à 800	50 à 600
Taille primaire des particules	nm	5 à 100	5 à 50
Taille des agrégats	μm	1 à 40	-
Densité	$\text{g}.\text{cm}^{-3}$	1,9 à 2,1	2,2
Volume	$\text{mL}.\text{100g}^{-1}$	200 à 2000	1000 à 2000
Diamètre de pores	Nm	> 30	Non poreux

La surface de la silice présente une forte hydrophilie. Les particules peuvent être considérées comme des polymères d'acide silicique, constitués de tétraèdres SiO_4 interconnectés. Sa structure se termine soit par un groupement siloxane Si-O-Si (où l'oxygène est à la surface), soit par un groupement silanol Si-OH. La surface peut être modifiée pour la rendre moins hydrophile ou plus interactive avec des agents choisis. Pour les silicones, la silice employée est fréquemment traitée avec du D_4 .

Aux faibles concentrations de silice, les agrégats dispersés sont enrobés par les silicones et leur volume s'en trouve considérablement augmenté. L'enrobage provoque ainsi un effet additionnel de viscosité qui dépend de la quantité de charge et du poids moléculaire des polymères utilisés.

L'interaction élémentaire des silicones avec la silice est bien connue : elle est établie par la formation d'une liaison hydrogène entre un groupe silanol de la surface de la charge et un atome d'oxygène (Figure 8). L'intensité de cette interaction est de 10 kJ mol^{-1} environ.

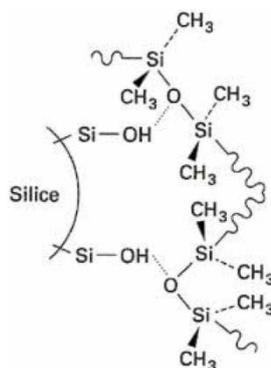


Fig. 8 - Schéma d'interaction entre la silice et la chaîne siloxanique [Carette et Pouchol '95]

1.3.4 - Lien entre caractéristiques physico-chimiques et propriétés d'usages

De façon globale, les liaisons covalentes créées entre le silicium et l'oxygène pour former le squelette des silicones sont exceptionnellement stables. Les élastomères sont dotés de propriétés de résistance à haute température, aux rayons UV (UltraViolet), IR (InfraRouge) et à de nombreuses agressions extérieures, combinées à un remarquable pouvoir d'étalement avant réticulation.

Leurs propriétés les plus couramment utilisées sont décrites dans le tableau 4. Chacune d'elles est la conséquence de caractéristiques physico-chimiques spécifiques.

Tableau 4 - Propriétés et utilisations des élastomères en fonction des caractéristiques physico-chimiques des silicones [Ohannessian '08]

Propriétés d'utilisation	Caractéristiques physico-chimiques	Domaines et exemples d'application
Flexibilité, élasticité, résistance à la traction	Liaison O-Si-O très flexible Distance interatomique élevée	Tous types de joints
Stabilité thermique, inertie chimique	Stabilité de la liaison Si-O	Tous types d'applications
Biocompatibilité	Inodores / insipides Diminution de l'adhésion moléculaire et cellulaire Perméabilité à la vapeur d'eau	Pharmaceutique, médical : enveloppe extérieure des principes actifs, nombreuses prothèses, cathéters...
Isolation électrique	Macromolécules apolaires Faible conductivité	Automobile, bâtiment...
Adhérence	Liaison chimique entre la matrice organique des PDMS et de multiples substrats	Mastics et joints
Hydrophobicité	Faible tension de surface et présence de nombreux groupes méthyles	Bâtiment, textile...
Résistances aux intempéries	Absorption des méthyles en dessous de 300 nm : stabilité aux UV	Joints extérieurs, de voiture, peinture d'extérieurs ...

1.4 - Applications et marché des élastomères

1.4.1 - Les chiffres clés

Le marché des silicones a connu ces 10 dernières années une croissance rapide, même malgré la crise économique. La demande totale en 2008 a approché les 9 milliards d'euros soit 3,8 millions de tonnes de silicones et la progression était de 4 % par rapport à l'année précédente. La demande totale en 2015 est estimée à près de 6 milliards de tonnes. La consommation est tirée par l'explosion du marché en Chine. En France, elle a été estimée à 1 kg par habitant en moyenne [Ohannessian '08].

Les élastomères silicones sont la catégorie de produits la plus conséquente en termes de valeur, représentant près de la moitié de la consommation, avec un marché de 4,2 milliards d'euros en 2008 [Acmite '09]. En termes de volume, les fluides sont plus importants (avec 48 % du marché, soit 1,82 million de tonnes), suivis par les élastomères (31 %, soit 1,2 million de tonnes) et les résines (21 %, soit 0,8 million de tonnes). Les élastomères ont la plus forte croissance annuelle, estimée à 7,5 %. Cette catégorie devrait atteindre en 2015 près de 1,9 million de tonnes (Figure 9a).

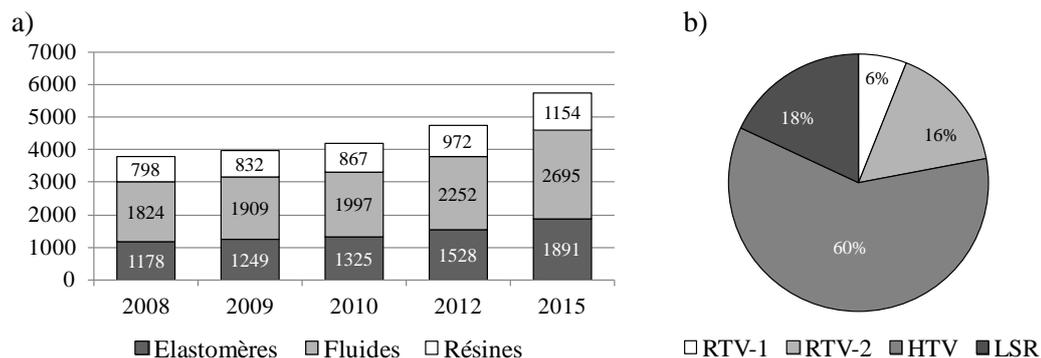


Fig. 9 - Evolution et répartition du marché des élastomères [Acmite '09] : a) Evolution du marché des silicones entre 2008 et 2015 (en milliers de tonnes) ; b) Répartition en euros des différentes catégories d'élastomères en 2008

Sur les trois types d'élastomères (RTV, HTV et LSR), les HTV sont largement dominants en raison de leur synthèse facile et de leurs nombreux domaines d'application. Le marché était de 2,5 milliards d'euros en 2008 et leur croissance est estimée entre 5 et 8 % par an. Les RTV représentent quant à eux 22 % du marché global des élastomères (Figure 9b). Les LSR sont des élastomères assez récents, mais leur progression est rapide et ils atteignent actuellement 18 % du marché (soit 750 millions d'euros en 2008).

1.4.2 - Le cas spécifique des RTV

Les élastomères RTV sont principalement utilisés dans les domaines de la construction, de l'automobile et des transports, dans l'électricité et l'électronique, dans l'industrie du moulage et dans le monde médical. La figure 10a montre leur répartition en

fonction de leur application. L'utilisation des élastomères RTV-1 est assez limitée (ils sont principalement employés comme joint d'étanchéité de type mastic et comme adhésifs et revêtements de produits de cuisson), avec un marché de 250 millions d'euros [Acmite '09]. Celui des RTV-2 est trois fois plus important (670 millions d'euros).

Le plus grand marché des RTV est l'Amérique du Nord, avec 32 % de la consommation mondiale en 2008 (Figure 10b). Avec le boom de la construction et de l'automobile depuis ces 10 dernières années, le marché chinois est devenu très important. Sa croissance est de 8 % par an malgré la récession mondiale (en 2015, elle devrait être de 12 %). Les autres pays de la zone Asie-pacifique connaissent aussi un rapide développement, avec comme pays leader l'Inde et les Pays du Golfe.

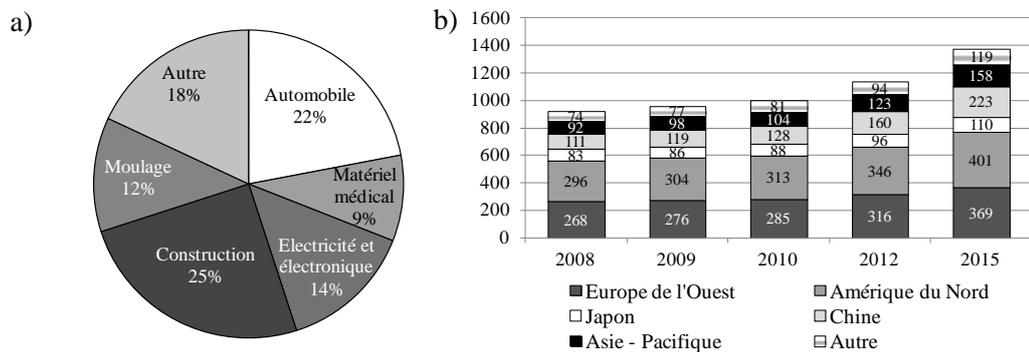
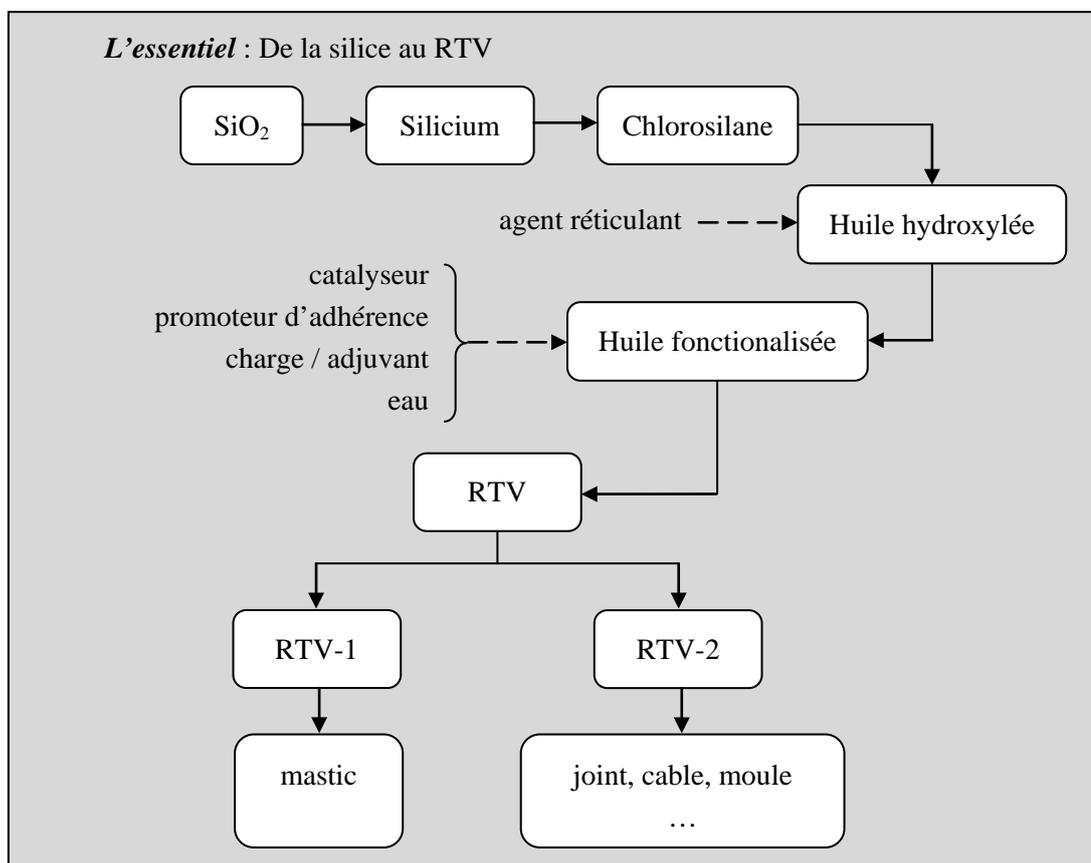


Fig. 10 - Applications et évolution du marché géographique des RTV [Acmite '09] : a) Répartition des RTV par application en 2008 ; b) Evolution du marché géographique des RTV entre 2008 et 2015 (en millions d'euros)



2 - Les catalyseurs de polycondensation

Comme cela a été indiqué précédemment, les organostanniques font partie des principaux catalyseurs de polycondensation, spécialement pour les RTV. Cependant, les dialkylétains sont aujourd'hui classés par l'Union Européenne comme reprotoxiques. Après avoir décrit l'utilisation des organostanniques dans les silicones et le devenir de ces composés dans l'environnement, les directives européennes concernant le retrait à court terme de ces composés sont présentées. Les nouveaux catalyseurs en cours de développement sont ensuite décrits

2.1 - Les organostanniques et les silicones

2.1.1 - Les organostanniques dans l'industrie européenne

2.1.1.1 - Les organostanniques

Il existe à l'heure actuelle plus de 800 composés organostanniques connus. Ils ont tous une origine anthropique à l'exception de méthylétains, qui peuvent être produits par biométhylation de l'étain en milieu naturel [Hoch '01 ; WHO '06]. Ils sont caractérisés par la présence d'au moins une liaison covalente Sn-C. En fonction du nombre de groupes organiques, ils sont classés en mono-, di-, tri- et tétraorganostanniques. La formule générale est $R_nSn(X)_{(4-n)}$, avec R un groupe alkyle ou aryle et X une espèce anionique comme un halogénure, un oxyde, un hydroxyde ou un carboxylate.

Les degrés d'oxydation +IV et +II de l'étain sont stables. Les composés de l'étain +II sont plus stables lorsque les ligands sont fortement électroattracteurs (par exemple SnF_2 et $SnCl_2$) ou lorsqu'ils sont très encombrants puisqu'ils protègent stériquement l'atome métallique. Dans les autres cas, l'étain se trouve dans un état d'oxydation +IV.

2.1.1.2 - Utilisation des organostanniques

Un grand nombre de composés organostanniques est employé dans l'industrie [RPA '07] :

- Les étains tétrasubstitués, utilisés exclusivement comme intermédiaires dans la synthèse d'autres produits organiques.
- Les étains trisubstitués, utilisés principalement comme biocides dans les peintures antisalissures^a (*antifouling* en anglais) et pour préserver le bois de construction, comme pesticides et enfin comme intermédiaires de synthèse.
- Les étains mono- et disubstitués, utilisés comme stabilisateur de PVC (PolyVinyl Chloride) (pour éviter la décomposition du polymère lors de l'augmentation de température

^a Peinture antisalissure : peinture pour protéger les structures sous-marines contre le développement d'organismes marins à leur surface.

pendant le processus de fabrication), comme catalyseur (cf. partie 2.1.2) et comme revêtement de vitres et bouteilles en verre [RPA '05].

Il faut noter que les applications des composés trisubstitués et mono-, disubstitués sont totalement différentes. Cependant les produits organostanniques commerciaux sont toujours en mélange. Dans certains cas, leurs performances sont directement liées à la présence d'un ou plusieurs de ces co-produits, alors que pour d'autres, ces substances sont des impuretés inévitables. Le groupe R (alkyle ou aryle) est le même : ainsi, par exemple, le tributylétain contiendra d'autres butylétains mais pas d'octylétain.

Dans l'Union Européenne, les composés organostanniques sont produits sur sept sites (Akcros, Atofina, Baerlocher, BNT, Crompton, Reagens et Rohm & Haas). Il est estimé que 19 000 tonnes ont été utilisées en Europe en 2002, pour l'ensemble des applications. Des données récentes d'ETICA (European TIn Catalysts Association) suggèrent que la production des catalyseurs à base d'étain est proche de 2 000 tonnes, dont près de 90 % constitués de mono- et dibutylétain. Le tableau 5 montre l'évolution entre 2002 et 2007 des quantités d'organostanniques employées dans les différents domaines cités précédemment.

Tableau 5 - Evolution entre 2002 et 2007 des quantités d'organostanniques utilisées dans l'Union Européenne (en tonnes) [RPA '07]

Applications		2002	2007
Stabilisant de PVC		15 000	> 16 000
	Plastifiant	150 - 350	-
	Silicone	50 - 100	-
Catalyseur	Electrodéposition	700 - 800	950
	Polyuréthane	400	750
	Total	1 300 - 1 650	2 000
	Revêtement vitreux	760 - 800	760 - 800
	Biocide dans peinture antialissure	1 250	-
Autres utilisations	Synthèse	< 150	500
	Biocide (autres)	< 100	-
	Pesticide	100	-
Total		19 000	21 000

2.1.2 - Les catalyseurs de silicones

D'après une étude de risques de 2005 [RPA '05], les catalyseurs organostanniques sont utilisés dans les silicones à des concentrations variant de 0,01 à 0,1 % en masse. Après fabrication, ils sont « emprisonnés » dans le produit fini (catalyseur homogène).

L'ETINSA (European TIn Stabilisers Association) indique qu'en général, les industriels minimisent l'utilisation de catalyseurs à base d'étain dans les produits qui

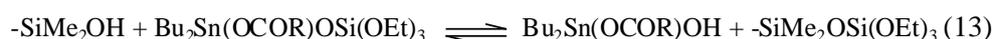
rentrent directement en contact avec les consommateurs. Entre 50 et 100 tonnes de catalyseurs ont été employées pour la production de silicones en 2000 [RPA '02]. Dans ce secteur d'activité, les différents organostanniques utilisés sont les dilaurate, diacétate, diéthylhexanoate de dibutylétain, le dinéodécanoate de diméthylétain, et les diversatate, maléate et éthylhexanoate de dioctylétain.

Les moules de cuisine et le revêtement de papier cuisson sont deux applications historiques. Des élastomères silicones catalysés par l'étain peuvent être utilisés pour produire des moules de cuisine [SCHER '06]. Cependant, le CES (Centre Européen des Silicones) déclare qu'« aucun composé organostannique n'est employé, ou n'a été employé pour produire ces moules à destination des particuliers. Ces moules sont fabriqués par un processus de réticulation thermique qui ne requiert pas de catalyseur à base d'étain » [RPA '07]. Cette information a été confirmée par le comité consultatif pour les substances dangereuses anglais (ACHS : Advisory Committee of Hazardous Substances), en mars 2007. Du côté du papier cuisson, des silicones catalysés par des organostanniques ont été employés pour la production de matériaux de contact avec la nourriture. D'après le CES, cette utilisation a cessé en Europe par une action volontaire de l'industrie et des catalyseurs à base de platine se sont maintenant généralisés [RPA '07].

2.1.3 - Mode d'action des organostanniques dans les RTV

Le mécanisme d'action des catalyseurs organostanniques lors de la polycondensation des RTV est peu étudié et donc assez mal connu. Il est cependant généralement admis que la présence d'eau (sous forme d'humidité atmosphérique ou non) joue un rôle fondamental dans la réaction de polymérisation. En effet, Van Der Weij (1980) a montré que la réticulation ne s'effectue pas sous conditions anhydres et que d'autres substances protiques (comme les silanols et les alcools) ne permettent pas de démarrer la réticulation. Il en a conclu que le produit d'hydrolyse des carboxylates d'étain est le vrai catalyseur.

En présence d'humidité, le dicarboxylate d'étain est hydrolysé en hydrocarboxylate (11), qui transforme les groupes terminaux -OH des chaînes PDMS en groupes Si-O-Sn, plus réactifs. Ces derniers réagissent avec le réticulant (par exemple Si(OEt)₄) pour initier la vulcanisation (12), en régénérant le catalyseur en éthoxyde d'étain [Davies '04] ou en hydroxyde d'étain (13) [Evans et Karpel '85]. La polycondensation continue jusqu'à ce que tous les groupements éthoxys soient remplacés par des chaînes polydiméthylsiloxanes.



La figure 11 donne le mécanisme de vulcanisation d'une huile silicone par le dilaurate de dibutylétain [Van Der Weij '80].

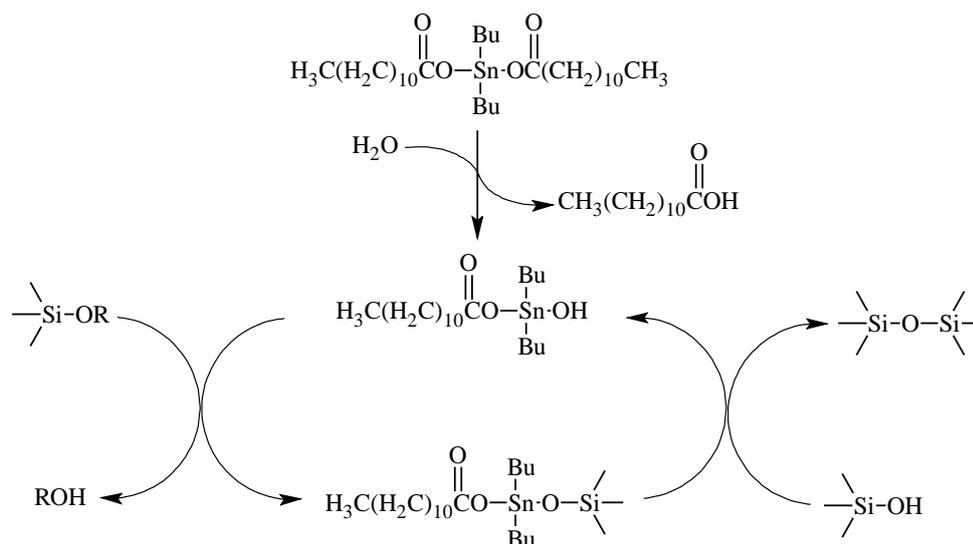


Fig. 11 - Mécanisme de réticulation d'une huile silicone par le dilaurate de dibutylétain [Van Der Weij '80]

2.2 - Les organostanniques et l'environnement

2.2.1 - Etude de risques sur l'homme et l'environnement

2.2.1.1 - Les sources

i - Principales sources d'organostanniques dans l'environnement

Les lixivats^a de décharges, tout comme les eaux usées et les boues de stations d'épuration semblent être les principales voies d'entrée des mono- et diorganoétains dans l'environnement. Les rejets par incinération sont peu importants. Il est d'ailleurs généralement considéré que la contamination atmosphérique par les organostanniques est très faible [Rüdel '03].

Selon Antizar-Ladislao (2008), les voies les plus évidentes de contamination aux organostanniques des biotopes (et par conséquent de la chaîne alimentaire) sont le régime alimentaire pour les plus hauts niveaux trophiques (comme les oiseaux ou les mammifères).

ii - Emissions de catalyseurs dans l'environnement

L'étude de risques réalisée pour la Commission Européenne par le RPA (Risk & Policy Analysts Limited) estime que l'ensemble de la chaîne des silicones (production, application, utilisation et élimination) émet des organostanniques [RPA '05]. Lors de la production, 0,05 % du catalyseur est perdu et impacte exclusivement le sol. Les émissions lors de l'application du produit sont liées aux lavages à grandes eaux des résidus (3 % dans les eaux usées) et au produit non utilisé et jeté (3 % dans les déchets solides). Lors de l'utilisation sur une période de 5 ans, 0,41 % du DBT (DiButylTin) est émis dans l'air et

^a Lixiviation : extraction de produits solubles d'un solide par un solvant.

0,41 % dans les eaux usées (valeurs calculées grâce aux coefficients de diffusion). Pour ce qui est du TBT (TriButylTin) (contenu en faible quantité dans les silicones), 0,61 % est émis dans l'air et 0,61 % dans les eaux usées. Pour ce qui est de l'élimination, la majorité est stockée dans les décharges.

Au total, il est estimé que pour la production de silicones en Europe, 48 tonnes de DBTC (DiButylTin Chloride) et 0,5 tonnes de TBTC (TriButylTin Chloride) sont utilisées par an (la règle veut que les quantités soient exprimées en chlorure d'organostanniques). Par conséquent, lors de la production d'élastomères, 24 kg de DBTC et 300 g de TBTC sont perdus par an. Lors de l'application, ce sont 2,863 tonnes et 33 kg qui entrent dans l'environnement et lors de l'utilisation, 391 kg et 6,7 kg de DBTC et de TBTC respectivement.

2.2.1.2 - Teneurs en organostanniques dans l'environnement

Il existe un nombre très important d'études sur l'analyse des organostanniques dans l'environnement, déterminant les concentrations présentes dans l'air, l'eau, les sédiments, le sol et la biosphère. L'objectif n'est pas ici de détailler les techniques employées ni tous les résultats obtenus : pour de plus amples informations, les articles de Hoch (2001), de Cima *et al.* (2003) et de De Carvalho et Santelli (2010) donnent les études clés dans ce domaine.

i - Dans le compartiment atmosphérique

Les concentrations en organostanniques sont généralement faibles dans l'air ambiant en raison de leur faible volatilité. Huang et Klemm (2004) ont mesuré la présence de DOT (DiOctylTin), de MBT (MonoButylTin), de DBT et de TBT sur deux sites en Allemagne et ont trouvé respectivement 5, 8, 10, 12 et 14 $\text{pg}_{\text{Sn}}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne.

ii - Dans le compartiment aquatique

La littérature fournit de très nombreuses données sur les concentrations des dibutylétains dans l'eau et les sédiments [Arambarri *et al.* '03 ; Carvalho *et al.* '09 ; Garg *et al.* '09 ; Choi *et al.* '10]. Elles varient fortement en fonction des lieux d'échantillonnage. Il a été choisi de donner ici les valeurs citées par le RPA (2005), qui ont servi de base pour les différentes décisions de la Commission Européenne (tableau 6).

Tableau 6 - Concentrations de butylétains retrouvées dans le compartiment aquatique [RPA '05]

Concentrations maximales	MBT	DBT	TBT
Eau douce ($\text{ng}_{\text{Sn}}\cdot\text{L}^{-1}$)	1 900	15 700	-
Eau côtière ($\text{ng}_{\text{Sn}}\cdot\text{L}^{-1}$)	2 800	1 300	-
Eau ($\text{ng}_{\text{Sn}}\cdot\text{L}^{-1}$)	76	810	3 620
Sédiment ($\text{mg}_{\text{Sn}}\cdot\text{kg}_{\text{matière sèche}}^{-1}$)	3,4	8,5	10,8
Sédiment de ports belges ($\text{mg}_{\text{Sn}}\cdot\text{kg}_{\text{matière sèche}}^{-1}$)	31	52	53

iii - Dans le compartiment terrestre

La présence d'étain dans le sol est très localisée et n'est pas détectée dans toutes les zones. Les organostanniques sont fortement adsorbés sur l'humus, ce qui ne facilite pas les analyses [IPCS '80]. Huang *et al.* (2004) ont trouvé des concentrations en surface de sols de forêts allemandes de 30, 0,6 et 0,1 $\mu\text{g}_{\text{Sn}}\cdot\text{kg}^{-1}$ de matière sèche respectivement pour le MBT, DBT et TBT. Ces concentrations diminuent avec la profondeur.

iv - Dans la biosphère

Il existe là aussi beaucoup de données, principalement sur les poissons et autres organismes aquatiques (moules, huîtres...) [Yang *et al.* '08 ; Nemanic *et al.* '09 ; Rodriguez *et al.* '09 ; Zanon *et al.* '09]. Les concentrations de DBT sont inférieures à celles des TBT (et MBT). L'EFSA (European Food Safety Authority) a rapporté que des échantillons de fruits de mer (pour la consommation humaine) de différents pays membres de l'UE (Union Européenne) ont un niveau de contamination plus important que les poissons [EFSA '04]. Pour le dibutylétain, des valeurs de 52 et 5,1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de masse fraîche ont été trouvées respectivement dans les fruits de mer et les poissons.

Chez l'homme, il a été détecté des concentrations dans le foie de MBT, DBT et TBT respectivement entre 14 et 22 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 45 et 75 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ et inférieures à 2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ en masse humide [Hoch '01].

2.2.1.3 - Ecotoxicité

i - Toxicité sur les organismes vivants

Le potentiel toxique des organostanniques est très bien documenté [Cima *et al.* '03]. Depuis les années 70, les études ont montré que le TBT est très toxique pour une grande partie des organismes aquatiques (altérations de la croissance, du développement, de la reproduction). Il perturbe le fonctionnement des mitochondries. Le DBT est moins toxique mais empêche l'oxygène d'être utilisé dans ces dernières. Le MBT, quant à lui, n'a pas d'effet évident sur les mammifères [Antizar-Ladislao '08].

ii - Caractérisation des risques

Le RPA et le WHO (World Health Organization) donnent des valeurs de PNEC^a (Predicted no-effect concentration, concentration prédite sans effet) pour le DBT pour la daphnie de 0,6 $\mu\text{g}_{\text{Sn}}\cdot\text{L}^{-1}$ et de 0,4 $\mu\text{g}_{\text{Sn}}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivement [RPA '05 ; WHO '06]. Le DBT comme le DOT sont considérés comme très persistants, possiblement bioaccumulables et probablement toxiques [RPA '05].

Selon ces deux études, au niveau régional et local, il n'y a pas de risque environnemental dû à l'utilisation de DBT, TBT et DOT [RPA'05], mais également de MMT (MonoMethylTin), DMT (DiMethylTin), MBT et MOT (MonoOctylTin) [WHO'06].

^a PNEC : Concentration en-dessous de laquelle l'exposition à une substance ne créera pas d'effets nocifs.

2.2.1.4 - Exposition de l'homme aux organostanniques

Il existe de nombreuses sources d'organostanniques qui rentrent en contact avec l'homme : par les matériaux, par la nourriture, par l'environnement. Le RPA (2005) a essayé d'évaluer l'exposition des humains aux organostanniques. La dose journalière tolérable (TDI : Tolerable Daily Intake) est fixée à $0.1 \mu\text{g}_{\text{Sn}} \cdot \text{kg}^{-1}$ de masse corporelle par jour. Le SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks) estime que l'ensemble des effets des organostanniques s'additionnent même s'ils n'atteignent pas les mêmes organes et n'ont pas le même mode d'action [SCHER '06]. Pour être acceptable, une source d'exposition ne doit pas dépasser 20 % de la TDI.

Pour ce qui est de l'adulte (60 kg), deux sources sont supérieures à la dose journalière tolérable : l'exposition par l'environnement et l'utilisation de papier de cuisson. Pour ce qui est de cette dernière source, les industriels ont arrêté volontairement l'utilisation d'organostanniques. Plusieurs autres sources peuvent conduire à une consommation d'étain supérieure à 20 % de la TDI. Pour les enfants, cette valeur est très rapidement dépassée.

2.2.2 - Réglementation européenne

Les études de risques, de toxicité et de dégradabilité ont entraîné, au cours des années, la mise en place de réglementation (ou d'incitation) internationale, européenne et nationale. Le premier composé organostannique à avoir été incriminé est le TBT. Aujourd'hui, l'évolution réglementaire (principalement européenne) résulte en un changement complet des perspectives pour l'ensemble des dérivés organiques de l'étain.

2.2.2.1 - Classification des dialkylétains

Le DBTC a été classé en 2005 comme mutagène 3 et reprotoxique 2 (mutagène 2 et reprotoxique 1B avec la nouvelle classification CLP, Classification, Labelling and Packaging) (cf. annexe 1). Ce composé a été officiellement introduit dans l'Annexe I de la directive 67/548/CEE lors du 30^{ème} APT (Adaptation au Progrès Technique) [CE '08] (cf. annexe 1). Au vu de cette classification, la Suède et l'Allemagne ont tour à tour proposé en 2005 d'étendre cette décision à l'ensemble des sels de DBT, comme reprotoxique catégorie 2 avec les phrases R60-61 (« peut altérer la fertilité et peut nuire à l'enfant pendant la grossesse ») et comme mutagène catégorie 3 avec la phrase R68 (« peut entraîner des effets irréversibles »).

Cette proposition a été approuvée par la compagnie Rohm & Haas (producteur de composés organostanniques), qui soutient l'hypothèse selon laquelle c'est le groupe chimique butylétain qui est responsable de la toxicité des composés [Rohm&Haas '05]. Le comité technique de classification et d'étiquetage a par conséquent décidé, en mars 2006, de créer une entrée commune à tous les sels de DBT dans l'Annexe I. Il prolonge cette classification pour le diacétate, le dilaurate, le maléate et l'oxyde de dibutylétain [ETINSA '06].

La classification en reprotoxique catégorie 2 entraîne automatiquement des restrictions concernant la vente et l'utilisation des substances dans le cadre de la directive 76/769/CEE.

2.2.2.2 - Vente et utilisation des dialkylétains

La décision de la commission européenne du 28 mai 2009 [CE '09] considère que :

- « Il a été constaté que l'utilisation de composés organostanniques dans les articles de consommation présentait un risque pour la santé humaine, et en particulier pour les enfants. Les risques spécifiques posés pour la santé des enfants et des adultes par différents articles de consommation ont été identifiés dans une analyse des risques (RPA, 2005) (...).
- Certains composés du DBT (...) seront prochainement classés en tant que substances toxiques pour la reproduction catégorie 2 [*fait depuis le 25 septembre 2009*] et il sera donc interdit de vendre ces substances aux consommateurs. Des restrictions plus sévères devraient donc être imposées pour les produits contenant des composés du DBT, n'autorisant la poursuite de l'utilisation pour une période supplémentaire que lorsqu'il n'existe pas d'autres solutions appropriées, comme pour les catalyseurs dans les mastics, peintures et revêtements RTV-1 et RTV-2 ou les stabilisants pour PVC dans certains produits, afin que des solutions de substitution appropriées puissent être adoptées. »

Par conséquent les composés du DBT ne doivent plus être utilisés après le 1^{er} janvier 2012 dans les mélanges et les articles destinés à être délivrés au public lorsque leur concentration dans les mélanges, dans l'article ou dans une partie de l'article dépasse l'équivalent de 0.1 % en masse d'étain. Les mastics et adhésifs (RTV-1 et 2), les peintures et revêtements contenant du DBT en tant que catalyseurs ont une dérogation jusqu'au 1^{er} janvier 2015 [CE '09].

2.2.3 - Comportement dans l'environnement et dégradabilité

Alors que la liaison Sn-C est forte, l'association avec le ligand l'est moins. Ce dernier a tendance à se dissocier lors de l'utilisation du composé, ainsi que dans l'environnement. Les propriétés des organoétains varient significativement en fonction du nombre et de la nature des groupes alkyles en particulier, mais aussi du ligand [WHO '06].

La liaison Sn-C est stable en présence d'eau, d'O₂ atmosphérique et de chaleur. Il est rapporté que les organostanniques sont stables jusqu'à 200 °C. Par conséquent, la décomposition thermique n'a pas de signification dans des conditions environnementales « normales ». En revanche les radiations UV, les acides forts et les agents électrophiles peuvent rompre cette liaison [Hoch '01].

Le nombre de liaisons Sn-C et la longueur des chaînes alkyles ont un effet important sur les propriétés chimiques et physiques de ces composés. En général, la solubilité des organostanniques dans l'eau diminue avec l'augmentation du nombre et de la longueur des substituants. Cela dépend également du ligand. Les solubilités varient entre 20 g.L⁻¹ pour Me₂SnCl₂ et moins de 1 g.L⁻¹ pour des composés comme le phényl-, cyclohexyl- et octylétain [Hoch '01]. Il faut cependant faire attention aux valeurs données, car l'hydrolyse d'un ligand réactif ou son échange modifient la solubilité du composé [WHO '06]. D'autre part, la toxicité des organostanniques est plus influencée par le substituant alkyle que le ligand anionique. L'activité biologique diminue dans l'ordre suivant : R₃SnX > R₂SnX₂ > RSnX₃ [Berg *et al.* '01 ; De Carvalho Oliveira et Santelli '10].

2.2.3.1 - Transport et adsorption

i - Ecosystèmes aquatiques

Les organoétains sont en général hydrophobes et leur devenir est directement associé à celui de la fraction d'argile des particules en suspension. Cette adsorption est importante pour déterminer les processus de transport et la biodisponibilité, principalement pour les organismes aquatiques. Hoch (2001) rapporte des valeurs comprises entre 57 et 95 % de TBT d'une colonne d'eau adsorbé dans des conditions simulées d'estuaire. Les phénomènes d'adsorption et de désorption des dibutylétains ont été étudiés sur quatre argiles naturelles [Hoch *et al.* '03]. Les résultats ont montré une influence des conditions de salinité, du type d'argile et du pH sur ces phénomènes. En conditions d'eau de mer (pH = 8 et salinité à 32 %) le coefficient d'adsorption du DBT se situe entre 12 et 40 L.kg⁻¹. Ce composé montre une plus grande affinité pour la montmorillonite (caractérisée par les plus grande surface spécifique et capacité d'échange cationique). La capacité d'adsorption est maximale pour un pH de 6 et diminue significativement lorsque la salinité augmente. Ceci peut être attribué à la compétition entre les butylétains et les cations métalliques contenus dans l'eau.

A des pH compris entre 4 et 7, le DBT s'adsorbe plus que le TBT. A des pH inférieurs à 7, les organoétains sont majoritairement sous forme cationique en solution aqueuse, ce qui suggère que l'attraction électrostatique entre la charge positive de ces molécules et la charge négative à la surface de l'argile est responsable de l'adsorption. A pH = 8, le TBT est mieux adsorbé que le DBT, ce qui correspond à l'ordre d'hydrophobicité. Le caractère hydrophobe est la force motrice de l'adsorption lorsque les butylétains sont sous forme d'hydroxydes neutres. Hoch *et al.* (2003) ont montré que la désorption des dibutylétains sur les argiles est un processus réversible. Ils indiquent qu'après 24 h, de 34 à 55 % du composé est relargué.

ii - Sol organique et minéral

L'adsorption des composés stanniques dans les sols peut être causée par trois phénomènes :

- Des interactions électrostatiques entre les charges positives des organoétains et les charges négatives des matériaux.
- La complexation des organostanniques cationiques par les ligands de la matière organiques des sols chargés négativement.
- Les interactions hydrophobes.

Les caractéristiques des sols comme le pH, la teneur en matière organique, la composition minéralogique, le potentiel redox et la présence de micro-organismes peuvent avoir une grande influence sur le devenir des composés organostanniques dans les sols [De Carvalho Oliveira et Santelli '10]. Huang et Matzner (2004) ont étudié l'adsorption et la désorption des méthylétains et butylétains dans les sols organiques et minéraux et ont montré que les isothermes sont linéaires. L'adsorption est généralement forte et dans l'ordre mono- > di- > trisubstitué et butyl- > méthylétain, avec des coefficients largement plus importants dans les sols organiques (> 104 L.kg⁻¹) que dans les sols minéraux. Les dibutyl-, tributyl- et diméthylétains sont partiellement désorbés (de 4 à 33 %) et sont plus

mobiles dans les sols minéraux. Les composés monosubstitués sont adsorbés presque irréversiblement dans tous les sols et le plus toxique (le triméthylétain) est le plus faiblement adsorbé et donc le plus mobile.

2.2.3.2 - Dégradation

La dégradation des composés organostanniques dans les sols et l'eau s'effectue par des processus biotiques^a ou abiotiques. La transformation est similaire dans les deux cas et conduit à l'étain inorganique par désalkylation ou désarylation (14) : ceci a pour effet de diminuer la toxicité de l'étain [De Carvalho Oliveira et Santelli '10]. L'hydrolyse de la liaison Sn-C n'est pas mise en évidence dans les conditions de pH et de températures trouvées dans l'environnement [Rüdel '03].



Le clivage des groupements organiques peut être causé par des procédés photochimiques (irradiation ultraviolette), chimique et biologique.

i - Dégradation physico-chimique

La photolyse par la lumière du soleil semble être la voie de dégradation la plus rapide. L'énergie de dissociation pour la liaison Sn-C se situe autour de 190 à 220 kJ.mol⁻¹. Les radiations UV (290 nm) correspondent à une énergie photonique de 300 kJ.mol⁻¹. Le clivage de la liaison peut donc se produire [Navio *et al.* '93 ; Hoch '01]. Cependant l'atténuation de la lumière du soleil avec la profondeur dans la colonne d'eau entraîne une photolyse moins importante dans les sédiments.

La liaison Sn-C peut aussi être attaquée par des réactifs nucléophiles et électrophiles comme par exemple les acides minéraux, les acides carboxyliques et les métaux alcalins. Les désalkylations peuvent aussi être catalysées par des molécules comme les amines et les sulfites [Dubey et Roy '03].

ii - Dégradation biologique

Des études ont montré que la dégradation des organostanniques par les micro-organismes était possible sous certaines conditions. Des microalgues (*Skeletonem costatum* [Reader et Pelletier '92], *Chlorella vulgaris* et *Chlorella sp.* [Tsang *et al.* '99]), des champignons (*Tramatis versicolor*, *Chaetomium globosum*, *Coniophara puteana* et *Coriolus versicolor* [Daniel '81]), ou des bactéries (*Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas putida*, et *Alcaligenes faecalis* [Daniel '81]) jouent un rôle important dans la dégradation du TBT dans les systèmes aquatiques et dans les sols, pour donner majoritairement du DBT [Dubey et Roy '03]. Les mécanismes sont encore mal connus. Les activités biologiques sont cependant restreintes par les concentrations parfois toxiques des organostanniques (souvent utilisés comme biocides).

^a Biotique : qui résulte de la présence d'organismes vivants.

Des études en milieu aérobie (en présence d'oxygène) ont montré que le DBT peut être utilisé comme seule source de carbone par désalkylations successives [Stasinakis *et al.* '05]. La biodégradation du TBT par la souche TISTR1971 d'*Enterobacter cloacae* est fortement favorisée dans les sédiments lorsqu'il y a saturation en oxygène et lorsque la température est proche de 28 °C [Sakultantimetha *et al.* '10]. Le pH du milieu a peu d'influence.

iii - Biométhylation

En plus des sources anthropiques d'organostanniques, les composés méthylétains peuvent être formés pour des processus de biométhylation. Il existe plusieurs agents de méthylation [Hoch '01] :

- La méthyl iodure (CH_3I) : produite par certaines algues, elle méthyle les sels d'étain (II) en milieu aqueux en monométhylétain, alors que l'étain (IV) ne réagit pas.
- D'autres métaux lourds par transméthylation^a : ce processus est d'une grande pertinence écologique parce que certains métaux méthylés ont une toxicité plus grande que l'élément inorganique (par exemple pour le méthylmercure).
- Les micro-organismes : SnCl_2 et SnCl_4 ou les méthylétains peuvent être méthylés dans des conditions aérobies mais aussi anaérobies (en l'absence d'oxygène) par des bactéries (comme des *Pseudomonas*) ou des algues [Cooney '95] pour donner des mono-, di- ou triméthylétains.

Ces mécanismes sont encore peu étudiés [Cooney '95 ; Dubey et Roy '03], mais la présence de butylméthylétain dans les sédiments s'explique par la biométhylation des butylétains anthropiques dans le milieu aquatique [Dubey et Roy '03]. Cependant, cette méthylation ne semble pas avoir d'importance dans les sols de zones humides [Huang *et al.* '04].

Ce phénomène a pour résultat de remobiliser les organoétains contenus dans les sédiments par une autre route que la resuspension. En effet les composés créés sont volatils, entraînant un dégazage des sédiments. Les formes méthylées des dérivés butylétains ($\text{Bu}_n\text{SnMe}_{4-n}$) sont les composés les plus ubiquistes dans l'environnement.

iv - Durée de vie

Il faut tout d'abord noter que l'adsorption joue un rôle prédominant dans les vitesses de dégradation et que les étains trisubstitués sont plus difficilement dégradés que les di- et monocomposés, aussi bien chimiquement que biologiquement [Huang *et al.* '04]. D'autre part, il est généralement accepté que la biodégradation est plus lente dans le sol (ou sédiment) et dans l'eau de mer, que dans l'eau douce [WHO '06]. En effet, la plus grande biodisponibilité dans ce milieu et l'ajout de la décomposition photochimique augmentent les vitesses de dégradation.

La demi-vie des méthyl- et butylétains dans les sols de forêts varie entre 0,5 et 15 ans [WHO '06]. Pour ce qui est du TBT, elle est d'environ 3 mois, lorsqu'il est soumis à des radiations lumineuses, et de 6 jours et à plusieurs semaines en présence de facteurs biotiques dans l'eau [Rüdel '03]. Cependant ces valeurs sont très variables en fonctions des

^a Transméthylation : échange d'un groupe méthyle d'un élément métallique à un autre

conditions étudiées : Carvalho *et al.* (2009) indiquent des demi-vies de 6 heures pour le TBT dans l'eau de mer. La dégradation dans les sédiments est largement plus longue (de 2 ans à quelques décennies) et la méthylation semble ne pas avoir d'influence sur les demi-vies.

2.2.3.3 - Le cas particulier des stations d'épuration et des décharges

i - Les organoétains dans les eaux usées

Différentes études ont essayé de mesurer les concentrations en organostanniques en entrée des stations d'épuration et d'interpréter leur devenir. Les quantités de ces composés dans l'eau usée sont très variables en fonction du lieu et de la date d'échantillonnage. Sur six jours différents, Fent (1996) a déterminé des concentrations allant de 140 à 560, 130 à 1 030 et 60 à 220 ng.L⁻¹, respectivement de MBT, DBT et TBT, dans une station d'épuration de Zürich (Suisse). Les organostanniques sont tout d'abord associés aux matières en suspension et environ 75 % de ces composés sont éliminés par sédimentation dans les clarifieurs primaires. Par conséquent, ils se retrouvent dans les boues sans dégradation substantielle. Des concentrations de butylétains entre 0,77 et 2,22 mg.kg⁻¹ de matière sèche ont été rapportées dans les boues [RPA '05]. Tout au long du processus de traitement des eaux usées entre 70 et 80 % de l'étain organique est éliminé [Fent '96].

Avec des expériences menées en laboratoire, il a été établi que les digestions aérobies et anaérobies, thermophiles (autour de 55 °C) et mésophiles (autour de 35 °C) permettent d'éliminer environ 8 % du TBT. Ces faibles taux de dégradation sont attribués à la présence d'autres substrats organiques, préférés par les micro-organismes, et aux importants phénomènes de sorption limitant la biodisponibilité [Fent '96]. L'étude de la biodégradation aérobie des organostanniques dans des boues activées a montré qu'après 24 h, les composés sont associés à la matière en suspension [Stasinakis *et al.* '05]. Après 18 jours, pour une biomasse non-habituee à ces molécules, le dibutylétain a été transformé en étain inorganique (60 %) en méthylétain (30 %). Seul 10 % de DBT reste. L'acclimatation de la boue augmente légèrement ce rendement. Pour le MBT, 27 % est dégradé dans les mêmes conditions et l'acclimatation permet de presque doubler ce rendement. Ces expériences ont montré que les organostanniques peuvent être utilisés comme seule source de carbone dans les boues activées [Stasinakis *et al.* '05]. Enfin, une étude en anaérobiose indique que la dégradation du TBT est limitée, voir minimale, et ceci parce que la concentration en TBT dans les boues atteint très rapidement un niveau critique qui peut inhiber le métabolisme microbien [Voulvoulis et Lester '06].

ii - Les organoétains dans les installations de stockage de déchets

La mise en décharge des ordures ménagères est le moyen le plus employé à travers le monde pour gérer les déchets. Pourtant, le relargage dans l'atmosphère et dans les écosystèmes aquatiques de polluants à partir de ces installations est assez peu documenté. L'étain organique et minéral peut être mobilisé et relargué dans l'environnement par percolation de l'eau à travers les couches de déchets. Il peut être aussi transporté par la phase gazeuse, lorsqu'il devient volatil après transformation chimique et/ou biologique comme la méthylation, l'éthylation, la désalkylation ou la transalkylation. Contrairement à

la désalkylation, (qui diminue la toxicité des composés), l'alkylation augmente la mobilité et la toxicité [Pinel-Raffaitin *et al.* '08].

De nombreux organostanniques sont retrouvés dans les lixiviats de décharges appartenant à trois familles d'alkyles : les méthylétains (mono-, di- et triméthylétain), les éthylétains (mono- et diéthylétain) et les butylétains (mono-, di- et tributylétain). De plus, des mélanges méthyl-éthylétain sont aussi observés. Mersiowsky *et al.* (2001) ont constaté que le monobutylétain était le composé le plus ubiquiste sur un ensemble des 8 décharges étudiées dans toute l'Europe, avec un maximum à $4 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les concentrations en mono- et dialkylétain ne dépassent pas $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ et sont inférieures à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les tributylétains. En revanche, les études réalisées par Pinel-Raffaitin *et al.* (2008) montrent que le triméthylétain, le tributylétain, le monoéthylétain et le diméthylétain sont les espèces prédominantes. Par conséquent, la composition des lixiviats varie en fonction des décharges étudiées. Cependant, les ordres de grandeur sont identiques : les concentrations mesurées sont environ 1 000 fois supérieures à celles retrouvées dans des écosystèmes aquatiques.

Dans le biogaz, seuls des composés méthylés ou éthylés sont détectés. Le tétraméthylétain est l'espèce prédominante (entre 1 et $20 \mu\text{g.m}^{-3}$), suivi par le diméthyl-diéthylétain [Pinel-Raffaitin *et al.* '08]. D'autre part, la concentration en étain dans l'air ambiant autour de la décharge correspond à 10 % de la concentration contenue dans le biogaz, mais est 1 000 fois supérieure pour $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ à celle de l'air analysée à 100 km.

Le sort des organostanniques dans les décharges dépend des conditions climatiques : pendant les périodes humides et froides, la proportion d'étain organique et minéral formée et mobilisée est plus importante. Dans le biogaz, plus le déchet est dégradé, plus la proportion de tétraméthylétain diminue. Enfin les conditions anaérobies augmentent considérablement la formation de tétraméthylétain [Michalzik *et al.* '07].

La figure 12 récapitule tous les processus de transformation des organostanniques dans les décharges.

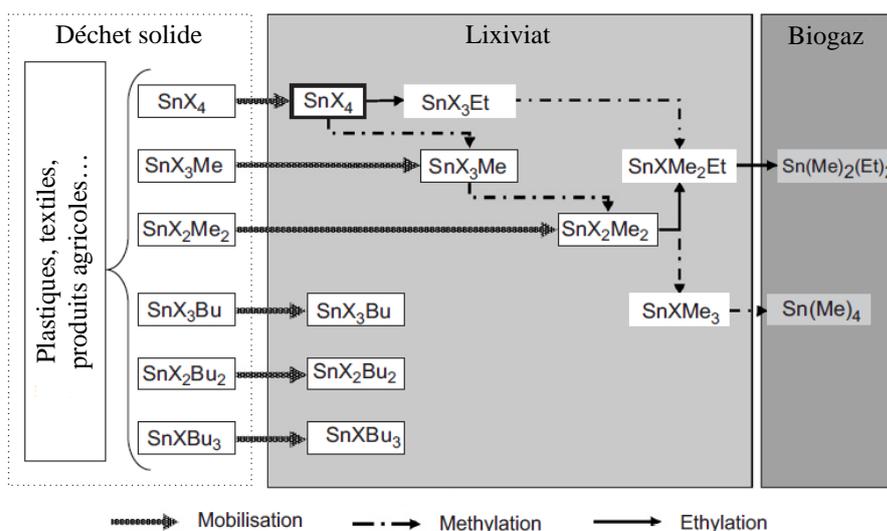


Fig. 12 - Mécanismes potentiels de transformation des organostanniques dans une décharge ; adapté de [Pinel-Raffaitin *et al.* '08]

2.3 - Les nouveaux catalyseurs de polycondensation

2.3.1 - Conséquences de la réglementation européenne

Comme indiqué précédemment, la réglementation européenne impose à l'industrie de trouver des alternatives aux catalyseurs à base d'étain pour la synthèse de silicones. Cependant des solutions de remplacement existent déjà, mais il ne s'agit pas de solutions miracles. L'ETICA indique qu'il est généralement difficile de remplacer les organostanniques, car ils ont une grande sélectivité et efficacité [RPA '07].

2.3.1.1 - Alternative aux catalyseurs organostanniques

i - Catalyseurs utilisés dans les mastics silicones mono-composants

Les RTV-1 sont souvent en concurrence avec d'autres matériaux comme les polyuréthanes, les polysulfides et les acryliques. Cependant, pour des applications qui demandent une durée de vie longue dans un environnement difficile, les silicones sont généralement choisis.

Les alternatives disponibles, en termes de catalyseurs, sont des dérivés de titane, comme le titanate de tétrabutyle ou de tétraisopropyle ou encore des chélates de titane ou des titano-zirconates. Il est aussi possible d'utiliser des mélanges de catalyseurs. Cependant, le CES a expliqué en 2007 qu'il n'y a pas d'alternatives correctes aux organostanniques pour les mastics RTV-1 dans des applications variées de l'industrie de la construction [RPA '07].

Ces nouveaux catalyseurs ont deux principaux inconvénients par rapport aux dérivés d'étain [RPA '07] :

- Le mastic jaunit avec le temps lorsque le catalyseur employé est un titanate. Il faut donc souvent ajouter une pigmentation. Les catalyseurs à base de zirconium sont encore en phase de développement mais il semble qu'ils donnent des silicones sans couleur.
- Les catalyseurs à base de titane sont 5 fois plus chers par rapport à leur équivalent étain. Cependant, ces derniers sont compétitifs pour certains produits.

ii - Catalyseurs utilisés dans les kits de moulage bi-composants

Plusieurs alternatives existent pour les systèmes RTV-2, comme le platine principalement, ainsi que le rhodium, le palladium et des sels carboxyliques de plomb, zinc, zirconium et antimoine. Le rhodium et le palladium semblent cependant être plutôt une alternative aux catalyseurs à base de platine que d'étain.

En ce qui concerne le platine, les complexes avec de l'azote (pyridine, benzonitrile ou benzotriazole) permettent la polymérisation par addition à des températures élevées. Elle peut se faire à température ambiante avec des complexes platine-oléfine. Ce métal est à l'heure actuelle la meilleure alternative pour remplacer les organostanniques [RPA '07]. Il a l'avantage de ne pas entraîner de contraction du polymère et d'être sans danger par contact mais présente le désavantage d'être cher et plus difficile à utiliser (durée de vie plus courte).

2.3.1.2 - Effets des nouveaux catalyseurs sur l'environnement et la santé

Peu d'informations (trop peu ?) sont disponibles dans la littérature sur les effets des catalyseurs de substitution sur l'environnement et la santé humaine. Cependant, il semble évident que ces substances sont moins dangereuses que les organostanniques concernés.

Selon l'IPCS (International Program on Chemical Safety) et le RPA, les données actuelles sur la toxicité du titane et de ses dérivés, ainsi que leur présence dans l'environnement, ne permettent pas de croire que l'exposition à ces composés constitue un risque quelconque pour la santé humaine [IPCS '82 ; RPA '07]. Malgré le peu d'études réalisées sur ces composés, ils ne semblent pas avoir d'effet CMR (Cancérogène Mutagène Reprotoxique).

Les conclusions sont similaires pour le platine [IPCS '91 ; RPA '07], d'autant plus que dans ces catalyseurs, cet élément est au degré d'oxydation zéro (c'est-à-dire sous forme de métal). Seules de très faibles concentrations de platine ont été retrouvées dans l'environnement et il semble que la matière organique (acides humiques et fulviques) complexe ce composé.

2.3.2 - Caractéristiques d'un bon catalyseur de polycondensation

Outre le coût et le taux de contraction du polymère, deux éléments caractérisent un bon catalyseur de polycondensation : il s'agit du *pot-life* (temps de travail, de mise en œuvre) et de la cinétique de montée du réseau (Figure 13). Le *pot-life* est la durée pendant laquelle le matériau peut être appliqué avant réticulation et la cinétique de montée du réseau correspond à la vitesse à laquelle cette dernière s'effectue. Plus la cinétique est lente, plus il faut du temps pour que la viscosité de la matrice maximale soit atteinte. Une vitesse de montée de réseau rapide est généralement souhaitée dans la plupart des applications.

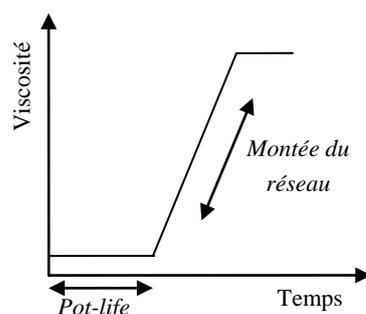


Fig. 13 - Représentation schématique de la viscosité de la matrice en fonction du temps lors de la réticulation d'un élastomère silicone

Le *pot-life* optimal d'un catalyseur dépend fortement de l'application pour laquelle ce dernier est conçu. Par exemple, dans le cas de moulage d'objets architecturaux, il doit être relativement long pour que l'utilisateur puisse appliquer les produits de façon convenable (il est possible d'ajouter des retardateurs). Mais ce temps doit être suffisamment court pour obtenir un objet moulé manipulable au plus tard quelques minutes ou quelques heures après sa fabrication. En revanche, pour des applications du type

enduction^a de papier ou de textile, qui s'effectuent à grande vitesse, les pot-lifes doivent être très courts.

En outre, le catalyseur doit conférer au mélange catalysé un temps d'étalement qui ne doit pas varier en fonction de la durée de stockage.

2.3.3 - Les catalyseurs développés par la société Bluestar Silicones

Contrairement à d'autres sociétés qui cherchent à diminuer la quantité d'organostanniques pour passer en dessous de la limite autorisée dans leurs élastomères, Bluestar Silicones a décidé de développer de nouvelles familles de catalyseurs, dont des dérivés de guanidines et des catalyseurs organométalliques. Leur objectif est de remplacer totalement les catalyseurs à base d'étain avec des performances au moins aussi bonnes, et avec comme espoir d'obtenir des nouvelles applications impossibles auparavant. Il va de soi que les nouveaux catalyseurs doivent être moins toxiques que les dialkylétains.

2.3.3.1 - Les dérivés de guanidine

i - Généralités

La guanidine (15) a été isolée pour la première fois en 1861 par Strecker comme le produit de dégradation de la guanine. C'est une base de Brønsted forte et en solution aqueuse à température élevée, elle s'hydrolyse en urée. Elle est très soluble dans l'eau, l'éthanol, le méthanol et la diméthylformamide. Beaucoup de dérivés de guanidine sont des composants importants des organismes vivants [Grambow *et al.* '01].



Il existe un grand nombre d'organoguanidines. De nombreuses alkylguanidines et polyguanidines sont connues comme fongicide et antimicrobien. Elles sont donc très utilisées dans l'agriculture et dans l'industrie des biocides et des désinfectants. Le groupe guanidino est peu toxique et aucun effet mutagène, cancérigène et tératogène n'a été démontré [Grambow *et al.* '01]. Les propriétés toxicologiques des dérivés de guanidine dépendent du type de substituants. Cependant, les guanidines actuellement commercialisées ne semblent présenter qu'une faible toxicité pour l'homme.

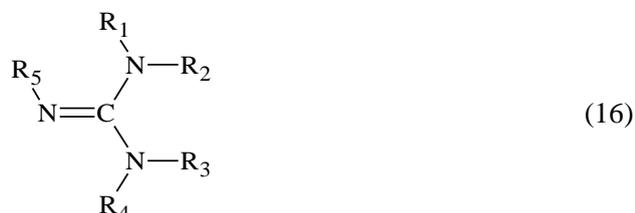
ii - Catalyseurs développés

Les dérivés de guanidine développés comme catalyseur, de formule générale (16) [Barrandon *et al.* '09], sont composés :

- De groupements R₁, R₂, R₃ ou R₅ du type alkyles linéaires ou ramifiés, cycloalkyles, (cycloalkyl)alkyles

^a Enduction : application d'un produit à la surface d'un papier ou d'un textile pour en modifier certaines caractéristiques.

- De groupements R_1 , R_2 , R_3 ou R_4 pouvant être liés deux-à-deux de manière à former un cycle aliphatique à 3, 4, 5, 6 ou 7 chaînons, éventuellement substitués
- Avec la condition supplémentaire que R_1 , R_2 , R_3 et R_5 ne comprennent pas d'atome de silicium.

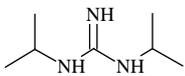
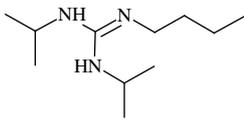
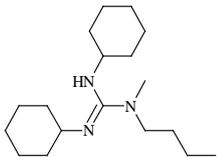


Les guanidines pentasubstituées ont l'avantage d'être liquides, incolores, inodores et solubles dans les matrices silicones. La quantité de catalyseurs de polycondensation est comprise de préférence entre 0,1 et 5 %, que ce soit pour des préparations mono- ou bi-composants. Suivant la teneur, le temps de travail peut être adapté tout en garantissant d'excellentes duretés des élastomères obtenus, ainsi qu'une très bonne stabilité thermique.

iii - Comparaison avec les anciens catalyseurs

Les dérivés de guanidine ont été comparés en RTV-1 avec un dialkylétain, le DLDBE (le DiLaurate de DiButylEtain) (tableau 7) [Barrandon *et al.* '09].

Tableau 7 - Comparaison des caractéristiques des élastomères RTV-1 réticulés grâce aux dérivés de guanidine avec ceux catalysés par le DLDBE

Structure	Equivalent molaire par rapport à Sn	% poids	Temps de formation de peau (min)	Dureté Shore A	
				2 j	14 j
DLDBE	1	0,88	10	34	35
Catalyseur 1 : 	4	0,64	2	2	2
Catalyseur 2 : 	3	0,84	1	36	36
	1,5	0,42	2	35	39
	0,75	0,21	2	30	37
Catalyseur 3 : 	0,75	0,31	5	35	37
	0,375	0,15	7	30	35

Le catalyseur testé est mélangé à 50 g d'un empâtage^a RTV-1 composé principalement d'une huile α,ω -dihydroxylée (20 000 cSt), d'un réticulant VinylTriMéthOxysilane (VTMO), et de silice de pyrogénéation. Pour chaque test, le potentiel catalytique est évalué par :

- Le Temps de Formation de Peau (TFP) : temps nécessaire à la réticulation d'un film en surface de 2 mm.
- La dureté (en Shore A) de la partie supérieure d'un cordon de 6 mm d'épaisseur dans des conditions régulées (23 °C et 50 % d'humidité relative), après 2 et 14 jours.

Le catalyseur 1 ne permet pas la réticulation de l'huile silicone, même à des concentrations molaires bien supérieures aux autres composés. Les guanidines trisubstituées (comme le catalyseur 2) conduisent à des TFP très courts et à des élastomères. Les guanidines tétrasubstituées (comme le catalyseur 3) permettent de moduler les durées de TFP (en adaptant les teneurs jusqu'à des valeurs très faibles), tout en obtenant des élastomères très stables et de niveaux de réticulation légèrement plus élevés qu'avec le catalyseur à base d'étain.

En RTV-2, le catalyseur 3 est particulièrement efficace, avec un temps de travail et une cinétique de dureté tout à fait comparable avec la référence (le bis-néodécanoate de diméthylétain).

2.3.3.2 - Les catalyseurs organométalliques

i - Complexes et sels métalliques

Une autre grande famille de catalyseurs développée est un système catalytique comprenant au moins un complexe ou un sel métallique de formule $[M (L^1)_{r1} (L^2)_{r2} (Y)_x]$ [Maliverney *et al.* '09], pour laquelle trois définitions sont possibles :

- $r1 \geq 1$, $r2 \geq 0$ et $x \geq 0$, avec M, le cérium, le bismuth ou le molybdène, L^1 un anion alcoolate, L^2 un ligand anionique différent de L^1 et Y un ligand neutre
- $r1 \geq 1$, $r2 \geq 0$ et $x \geq 0$, avec M, le scandium, l'ytterbium, le cuivre, l'argent ou le bismuth, L^1 un anion sulfonate, L^2 un ligand anionique différent de L^1 et Y un ligand neutre
- $r1 \geq 1$, $r2 \geq 0$ et $x \geq 0$, avec M, le molybdène, L^1 un anion carboxylate, L^2 un ligand anionique différent de L^1 et Y un ligand neutre.

Le complexe ou sel métallique (par exemple le $[MoO_2(OAc)_2]$ et le $[Bi(\text{éthylène glycolate monoallyl})_3]$) est dispersé dans un polymère organopolysiloxanique puis broyé éventuellement après un malaxage jusqu'à obtenir un mélange homogène. De manière générale, les catalyseurs sont présents dans des quantités comprises entre 0,01 et 15 % en poids. Ils conviennent tout particulièrement pour la formation de joints en milieu confiné et susceptibles de subir un traitement thermique (par exemple pour coller des éléments dans des appareils électroménagers telles que des vitres de fours).

^a Empâtage : mélange de base servant à la préparation des élastomères.

ii - *Catalyseur à base de zinc*

Un préjugé technique voulait que jusqu'alors certains complexes de métaux, comme avec le zinc par exemple, ne présentent qu'une médiocre activité dans la réaction de polycondensation d'organopolysiloxanes. La société Bluestar Silicones a développé le catalyseur de formule générale $[Zn(L^1)(L^2)]$ [Maliverney et Saint-Jalmes '09], dans laquelle les symboles L^1 et L^2 représentent un anion énolate d'un composé β -dicarboxylé de formule $R_1COCHR_2COR_3$.

Le tableau 8 donne quelques exemples de catalyseurs à base de zinc. Ils peuvent être à l'état solide ou liquide et être incorporés seuls ou dans un solvant approprié. Lorsqu'ils sont dans un solvant, une huile silicone peut être additionnée. Le solvant est ensuite évaporé de manière à transférer le catalyseur dans une matrice silicone. La quantité de catalyseur de polycondensation est comprise de préférence entre 0,5 et 5 %, que ce soit pour une préparation mono ou bi-composante.

Tableau 8 - Exemples de catalyseurs à base de zinc brevetés par Bluestar Silicones

Nom	Structure
Zn(DPM) ₂ ou [Zn(<i>t</i> -Bu-acac) ₂]	
Zn(EAA) ₂	
Zn(<i>i</i> Pr-AA) ₂	

Les sels de zinc ont été comparés à un dialkylétain, le bis-néodécanoate de diméthylétain (tableau 9). Le catalyseur testé est mélangé à un empâtage RTV-2, composé principalement d'une huile α,ω -dihydroxylée (14 000 cSt) et d'un silicate avancé comme réticulant. Le pot-life est d'abord mesuré, puis à partir d'un autre mélange, un pion de 6 mm d'épaisseur est coulé pour les mesures de dureté dans le temps. Les performances des catalyseurs à base de zinc sont tout à fait comparables à celles du dialkylétain.

Tableau 9 - Comparaison des caractéristiques des élastomères RTV-2 réticulés grâce aux sels de zinc avec ceux catalysés par le dérivé d'étain

Structure	Solvant	Equivalent molaire par rapport à Sn	% poids	Pot-life (min)	Dureté Shore A	
					1 j	21 j
Bis-néodécanoate de diméthylétain	-	1	1,4	15	24	23
Zn(DPM) ₂	AcOEt	3	3,6	30	19	23
	-	3	3,7	9	21	24

3 - La fin de vie des silicones

Le devenir des silicones dans l'environnement a été très étudié dans les années 1990 jusqu'au début des années 2000 par la société Dow Corning. En effet, suite au très fort développement du marché de ces produits, les producteurs ont largement communiqué afin de rassurer les consommateurs sur la non-toxicité des produits de dégradation pour eux-mêmes et pour l'environnement. Depuis ces années, très peu d'études sur leur fin de vie ont été publiées (la principale est la thèse d'Ohannessian [Ohannessian '08]). En revanche, de nombreuses études d'écotoxicité sont apparues à des fins réglementaires. Depuis les années 2000, l'étude des silicones dans l'environnement s'est principalement concentrée sur l'analyse et le traitement des COVSi (Composés Organiques Volatils du Silicium) dans les biogaz [Dewil et al. '06 ; Accettola et al. '08 ; McBean '08 ; Chottier '11].

Il est nécessaire au préalable de donner quelques définitions afin d'éviter toute confusion :

- Les VMS (Volatile MethylSiloxanes, ou méthylsiloxanes volatils) désignent des silicones fluides volatils, de très faible viscosité, aussi bien linéaires que cycliques, constitués de motifs $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ (de 2 à 6 atomes de silicium pour les linéaires avec des fin de chaînes méthylées, et de 3 à 6 atomes de silicium pour les cycliques).
- Les COVSi regroupent les VMS, les silanols et siloxanols volatils (principalement le triméthysilanol et le diméthysilanediol, très réactif) et les autres composés organiques volatils à base de silicium (principalement le tétraméthylsilane).

3.1 - Entrée des silicones dans l'environnement

3.1.1 - Les différentes filières de traitement des déchets contenant des silicones

3.1.1.1 - Les filières de traitements des déchets

Après usage, les produits de consommation en fin de vie (devenus déchets) sont collectés afin d'être traités. En fonction de leur nature, ils suivent différentes filières utilisant divers types de collectes et plusieurs procédés de valorisation ou d'élimination :

- Le tri, la réutilisation et le recyclage.
- L'enfouissement technique, la mise en décharge en ISDND (Installations de Stockage de Déchets Non-Dangereux). Ces dernières sont habilitées à stocker les déchets ménagers ultimes dont la fraction valorisable a été préalablement extraite, les DIB (Déchets Industriels Banaux) et les résidus de traitement et de valorisation des ordures ménagères [Gouilliard et Legendre '03]. Le biogaz produit par la dégradation anaérobie de la matière fermentescible est capté ; il peut être brûlé grâce à des torchères, valorisé en énergie électrique par un moteur thermique ou injecté, après épuration, dans le réseau de gaz naturel.
- L'incinération, avec valorisation énergétique.

- Le traitement aérobie (compostage) et la digestion anaérobie pour la matière fermentescible (ces types de traitement ne s'appliquent pas pour les déchets silicones).
- La collecte des eaux usées et le traitement en STEP (STation d'EPuration) qui se déroule généralement en trois étapes : le prétraitement, le traitement primaire et le secondaire. Le prétraitement a pour objectif d'enlever les éléments solides, les MES (Matières En Suspension) et les graisses, le traitement primaire d'éliminer la pollution colloïdale minérale et organique et de préparer au traitement biologique. Le traitement secondaire permet, par voie biologique aérobie, d'abattre la pollution organique soluble [Eckenfelder '89]. Les boues engendrées sont traitées selon différentes techniques. Jusqu'à présent 85 % du tonnage suivaient deux filières principales : l'épandage agricole pour 60 % et la mise en décharge pour 20 à 25 %. Aujourd'hui, face à l'interdiction de mise en décharge des déchets non-ultimes et à une réglementation de plus en plus contraignante pour l'épandage, l'incinération connaît un fort développement (15 % du tonnage en 2009 en France) [Serani et Cansell '09].

3.1.1.2 - Impacts et devenir du déchet silicone

i - Compartiments impactés

Il existe dans la littérature deux grandes études concernant le déchet silicone : celle d'Allen [Allen *et al.* '97], réalisée sur des données américaines de 1993 et celle d'Ohannessian [Ohannessian '08], faite pour la France en 2008. Dans les deux cas, les auteurs ont défini préalablement les modes d'entrée initiaux des silicones dans l'environnement, appelés aussi « compartiments environnementaux ».

L'étude américaine définit cinq compartiments : l'air, les eaux usées, le sol, la décharge/l'incinérateur/le recyclage et un milieu dispersé. Ce dernier milieu est utilisé lorsque le matériau entre dans plusieurs compartiments en même temps. Par exemple, des résines contenues dans les peintures d'extérieur peuvent se retrouver dans le réseau d'assainissement lorsqu'elles sont lixiviées par la pluie, ou dans le sol.

Ohannessian, en revanche, définit seulement quatre compartiments : l'atmosphère, l'incinération, la STEP et l'ISDND. Ici l'incinération et la mise en décharge sont séparées car en France, contrairement aux États-Unis, elle est très répandue. Dans les deux études, le recyclage est considéré comme négligeable car peu développé (cf. partie 3.1.1.2.iv).

Il faut noter que ces deux études ont été faites dans des pays dits occidentaux avec des filières de traitement proches. Il va de soi que la répartition des déchets peut évoluer de façon significative en fonction des lieux de consommation.

ii - Lien entre propriétés physiques, applications et filière de traitement

Le mode d'entrée dans l'environnement du déchet silicone dépend principalement de deux facteurs : ses propriétés physiques (s'il est liquide ou solide) et son application.

Les silicones destinés à être éliminés en STEP présentent des caractéristiques communes qui peuvent être résumées de la façon suivante :

- Il s'agit de composés fluides.
- Les composés cycliques, typiquement le D₄, le D₅, et le D₆ sont dominants.

- Ils sont par nature assez volatils et plutôt apolaires.
- Ces composés proviennent principalement du secteur des cosmétiques, des détergents, des peintures et des adjuvants de procédés industriels.

Les déchets silicones destinés à être éliminés en ISDND ou dans les incinérateurs présentent les caractéristiques suivantes :

- Une importante diversité qualitative des silicones de base : fluides, élastomères et résines et des natures chimiques variées (hydroxylés, vinylés, méthylés, fluorés).
- Des masses molaires plus importantes que celles des composés éliminés dans les eaux usées (et donc une plus faible volatilité).
- Ces composés proviennent principalement des secteurs du bâtiment, du textile, du papier, de l'emballage, de l'automobile, de l'électroménager.

iii - Les données

Avant de donner les répartitions des déchets silicones dans les différents compartiments environnementaux calculées par les deux études, il est nécessaire de préciser qu'il n'est pas toujours juste de faire le lien direct entre demande de silicones et production de déchets. En effet, de nombreuses catégories de siloxanes (toutes à l'exception des élastomères) servent à fabriquer d'autres matériaux silicones. Il est possible de citer comme exemple l'utilisation de fluides pour former les élastomères ou encore l'incorporation de résines comme additifs dans ces derniers. Cependant, la consommation des silicones augmente de façon très importante au niveau mondial, entraînant une forte progression des déchets en contenant.

Malgré 15 ans d'écart et deux pays différents, les deux études présentent des conclusions très proches concernant le pourcentage de silicones dirigé vers les installations de stockage et les incinérateurs (75 % pour l'étude française et 72 % pour l'américaine) (Figure 14).

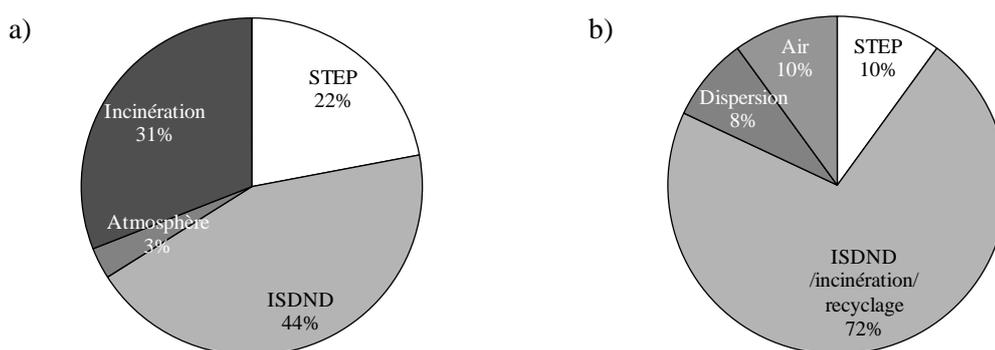


Fig. 14 - Répartition des déchets silicones dans les différents compartiments environnementaux : a) En France en 2008 [Ohannessian '08] ; b) Aux Etats-Unis en 1993 [Allen *et al.* '97]

D'après Allen, 10 % des siloxanes seraient dirigés vers les STEP alors qu'ils sont 22 % pour Ohannessian. Cette différence provient du fait que l'étude française a considéré que la majorité des silicones utilisés en cosmétique et dans les détergents est transportée avec les eaux usées alors que l'étude américaine indique que ces composés sont très volatils

et donc dispersés dans l'atmosphère. D'autre part, une grande part des silicones contenus dans la catégorie « dispersion » proviennent de fluides de type PDMS et PDMS modifiés, pour des applications antimousse, lubrifiant, vernis... Ces applications ont aussi été considérées par l'étude française comme allant en STEP. Ces résultats indiquent que près de 10 % des silicones se trouvent dans l'atmosphère, après utilisation.

La figure 15 montre la répartition du déchet silicone dans les différents compartiments en fonction de sa nature physique et chimique. Il faut noter que 92 % des solides sont incinérés ou enterrés, tout comme près de 56 % des fluides. Les VMS se retrouvent à près de 92 % dans l'atmosphère, et près de 30 % des PDMS, des PDMS modifiés et des PEMS (PolyEtherMéthylSiloxanes) dans les réseaux d'assainissement. Les élastomères, quant à eux, sont dirigés vers les ISDND, les incinérateurs ou le recyclage. Moins de 0,1 % part dans l'atmosphère, en raison de la dégradation thermique principalement (formation de composés volatils, cf. partie 3.2.1.3).

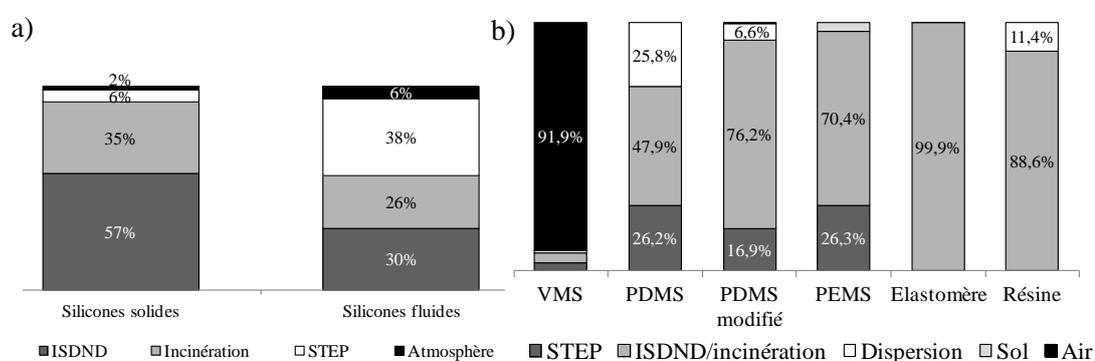


Fig. 15 - Répartition du déchet silicone dans les différents compartiments en fonction de sa nature : a) Physique [Ohannessian '08] ; b) Chimique [Allen *et al.* '97]

iv - Le recyclage

La nature « durable » (stabilité dans le temps) des silicones contribue fortement à leur potentiel de réutilisation. Dans certaines situations cependant, comme dans le domaine hospitalier, le recyclage est inapproprié.

Lorsque le silicone est le composant majeur d'un fluide (comme pour des fluides caloporteurs par exemple), il est possible de le réutiliser directement, après filtration ou distillation (ceci dépend évidemment des contaminants présents). Cependant, dans beaucoup de produits formulés, les silicones sont employés en si petite quantité que le coût énergétique (et environnemental) est si important qu'il n'est pas économiquement viable de les recycler [Chandra *et al.* '97].

En ce qui concerne les silicones réticulés, les méthodes de recyclage peuvent être classées en trois catégories :

- La dépolymérisation thermique : la pyrolyse des élastomères réticulés (350-700 °C) donne des siloxanes cycliques de la forme $-(\text{Me}_2\text{SiO})_x-$, avec x compris entre 3 et 7.
- Le traitement chimique par différents agents : par des amines aliphatiques primaires et secondaires (accélééré en présence de KOH) [Huang *et al.* '02 ; Chang *et al.* '04], par des

méthyles carbonates [Okamoto *et al.* '04]... Les principaux produits de dégradation obtenus sont des cycliques du type D₄.

- Le broyage mécanique avec réintégration en tant que charge dans un nouvel élastomère [Ghosh *et al.* '03]. L'utilisation des ultrasons permet de séparer les charges renforçantes des chaînes siloxanes [Shim *et al.* '04].

3.2 - La dégradation des silicones

Jusqu'à il y a quelques années, les silicones étaient considérés comme non dégradables dans l'environnement et inertes par rapport aux organismes vivants. Ceci était d'ailleurs considéré comme un argument commercial et sociétal positif. Aujourd'hui, la dégradation des PDMS est démontrée mais il n'en reste pas moins que ce sont des polymères très résistants aux différents contextes bio-physico-chimiques environnementaux. Elle est généralement décrite en deux étapes successives : la première est une hydrolyse chimique (processus abiotique) et la seconde peut être une dégradation par les UV (processus abiotique) ou une biodégradation (processus biotique) [DowCorning '98b ; Stevens '98]. Les produits de dégradation intermédiaires sont des siloxanols et des silanols (dont principalement le DMSD, le DiMéthylSilaneDiol) et les produits finaux, du CO₂ et des silicates inorganiques. Le mécanisme général est présenté sur la figure 16. La première étape se passe aussi bien dans les sols que dans les milieux aqueux. Ces différents processus sont décrits séparément dans les paragraphes suivants.

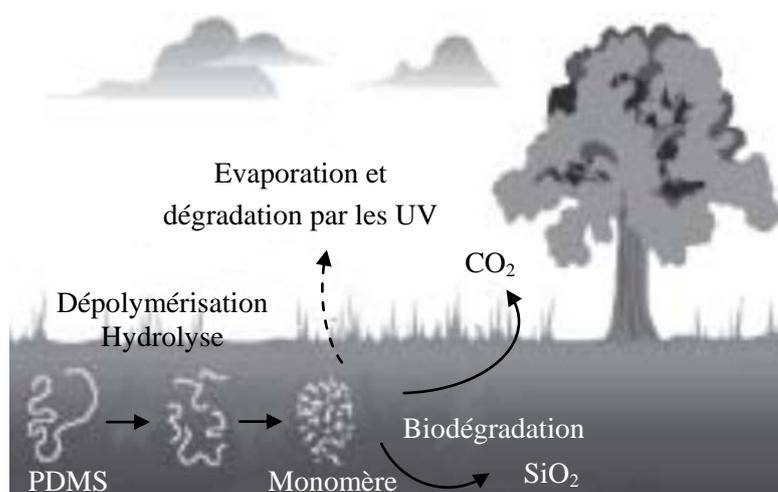


Fig. 16 - Principe général de la dégradation des PDMS dans les sols [DowCorning '98a]

3.2.1 - Dégradation physico-chimique

Il existe trois grands types de dégradations physico-chimiques impliquant des siloxanes : l'hydrolyse qui a lieu dans les sols, sédiments et milieux aqueux, la photodégradation par formation de radicaux HO[•] principalement, et la dégradation thermique, qui peut se produire lors de leur utilisation à haute température. Cette dernière

n'a pas lieu de façon spontanée dans l'environnement mais il semble intéressant de l'aborder pour pouvoir anticiper la fin de vie de l'ensemble des produits de dégradation.

3.2.1.1 - Hydrolyse et réarrangement moléculaire

i - Hydrolyse

La condensation par catalyse acide des groupes silanols est la réaction la plus importante pour former des liaisons siloxanes. Cependant cette condensation est un équilibre chimique qui a pour réaction inverse le clivage de la liaison. Cet équilibre est très sensible aux propriétés accepteur-donneur de protons du milieu, ainsi qu'à la présence d'eau ou d'autres additifs capables de former de fortes liaisons hydrogènes. Les nucléophiles, comme les amines, les chlorures, les phosphates et les sulfides (trouvés fréquemment dans l'environnement) sont des agents qui peuvent accélérer fortement cette hydrolyse [Bassindale *et al.* '98]. Cypryk et Apeloig (2002) ont réalisé une étude théorique sur le clivage de cette liaison par catalyse acide. En conditions anhydres, la liaison Si-O des cyclosiloxanes est cassée par un complexe intermédiaire comprenant trois à quatre molécules d'acide. D'un autre côté, l'addition d'une petite quantité d'eau accélère considérablement l'ouverture des cycles. L'action de bases fortes a aussi été examinée [Tatlock et Rochow '50]. Les mécanismes simplifiés des réactions d'hydrolyse catalysées par une base et par un acide sont donnés sur les figures 17 et 18.

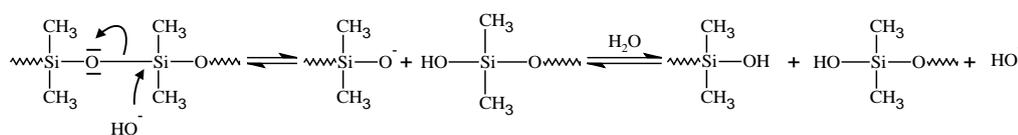


Fig. 17 - Mécanisme d'hydrolyse d'un siloxane par une base [Hamilton '02]

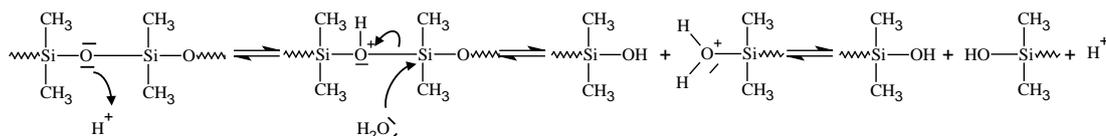


Fig. 18 - Mécanisme d'hydrolyse d'un siloxane par un acide [Hamilton '02]

Cette dépolymérisation entraîne la formation de co-produits de plus petits poids moléculaires. Elle est très rapide pour le clivage de la liaison siloxane terminale en un groupe silanol, conduisant en un échange de cette unité siloxane entre les molécules de polymère [Cypryk et Apeloig '02]. Les diméthylsiloxanols s'hydrolysent *in fine* en DMSD dans les milieux aqueux dilués (ou en TMSOL, TriMéthylSilanOL, pour les fins de chaînes méthylées). Spivak et Dorn (1994) ont déterminé les constantes d'équilibre d'hydrolyse du dimère-diol en DMSD et du trimère-diol en DMSD et dimère-diol (Figure 19) : $K_1 = 8,4 \cdot 10^{-3}$ et $K_2 = 7,7 \cdot 10^{-3}$, respectivement. Ces équilibres de réaction sont importants pour déterminer les silanols présents dans l'environnement. Par exemple, si la concentration en diméthylsilanediol dans l'eau est de 10 ppm, celles des dimère et trimère linéaires seront respectivement de 4 ppb et 1,5 ppt [Spivack *et al.* '97].

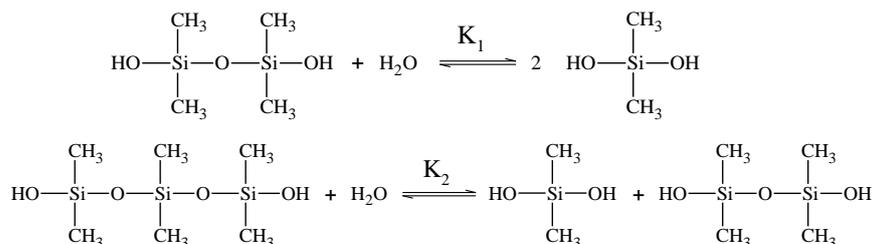


Fig. 19 - Réaction d'hydrolyse des siloxanes dimère et trimère-diol

De forts soupçons pèsent également sur l'influence des cations présents dans les milieux aqueux environnementaux sur les équilibres condensation-hydrolyse. En effet, à des pH similaires, la soude (NaOH) a beaucoup moins d'impacts sur les chaînes siloxanes que la chaux (Ca(OH)₂). Ces différences ne s'observent pas lorsque différents acides sont présents [Ohannessian '08].

La figure 20 résume le processus de dépolymérisation, de dégradation d'un PDMS par hydrolyse. Il faut noter que les oligomères linéaires peuvent se réarranger en oligomères cycliques et *vice versa*. Ce phénomène est décrit dans le paragraphe suivant.

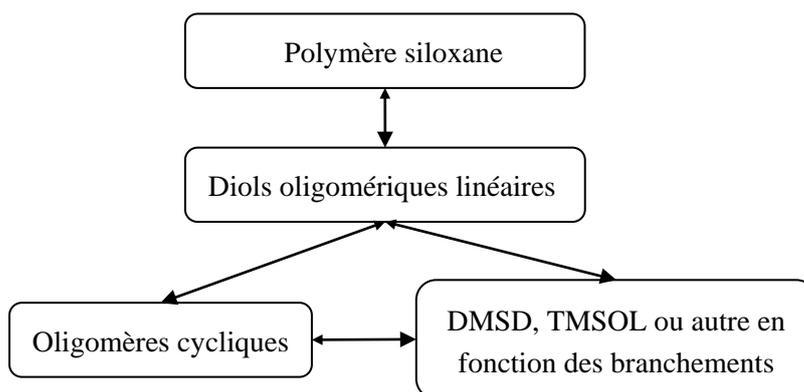


Fig. 20 - Processus d'hydrolyse des polymères silicones dans l'environnement

ii - Réarrangement

Spivak et Dorn (2004) ont étudié un mélange d'oligomère-diols linéaires méthylés allant d'1 à 13 atomes de Si et de D₄ dans un milieu aqueux en présence d'acide sulfurique (Figure 21). Après 0, 1, 6, 24, 47 et 119 h, le mélange est analysé par GC-FID (Chromatographie en phase Gaseuse avec Détecteur à Ionisation de Flamme). Comme indiqué dans la partie précédente, tous les oligomères s'hydrolysent rapidement en mono- ou dimère-diol. En revanche, la concentration en oligomères à 11, 12 et 13 atomes de silicium augmentent, indiquant que les siloxanes se recondensent facilement intermoléculairement. D'autre part, une formation de D₄ est constatée alors que le tétramère-diol disparaît complètement. Ceci provient d'une cyclisation de ce composé par condensation intramoléculaire. Du D₅ et D₆ sont également détectés.

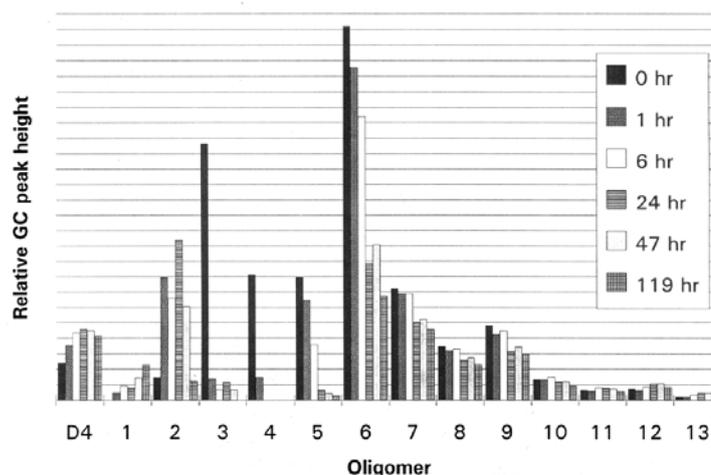


Fig. 21 - Evolution au cours du temps de la concentration individuelle de siloxanes oligomère- α,ω -diols à partir d'un mélange de diols (de 1 à 13 atomes de silicium) et de D₄ dans un milieu aqueux en présence d'acide sulfurique [Spivack et Dorn '94]

Ce phénomène est aussi observé par Bush et Ingebrigtsen (1979) dans les sols : outre l'hydrolyse, le L₅ se transforme en D₃ jusqu'au D₇ et le D₄ en D₅ jusqu'au D₈.

Ces réarrangements sont favorisés lorsque le milieu est diphasique [Bischoff et Cray '99]. Ces résultats posent beaucoup de questions quant aux techniques employées pour analyser qualitativement les siloxanes dans les échantillons environnementaux. En effet, les extractions se font fréquemment dans de l'hexane ou du THF (TétraHydroFurane) avant d'être analysées en GC (Gas Chromatography).

3.2.1.2 - Photodégradation

La photodégradation par irradiations UV impacte de deux façons différentes les siloxanes :

- Dans les milieux aqueux : en présence d'ions nitrates principalement, le DMSD ainsi que d'autres diméthylsiloxanols subissent une déméthylation par oxydation photolytique pour donner de l'acide silicique (Si(OH)₄) et du CO₂ [Buch *et al.* '84]. Anderson *et al.* (1987) ont montré qu'un mélange de diméthylsiloxanols oligomériques avait une demi-vie comprise entre 4 et 9 jours.
- Dans l'atmosphère : elle se produit de façon indirecte, par formation de radicaux hydroxylés en présence de NO_x et d'oxygène et également de chlorures. Les mécanismes sont assez complexes et ne sont pas détaillés ici. Ils aboutissent à la formation de composés hydroxylés, d'autres siloxanes volatiles et de formaldéhyde. Les siloxanes substitués par des groupements hydroxyles ont des solubilités plus grandes et des pressions de vapeur plus faibles et sont probablement éliminés de la phase gazeuse atmosphérique par dépôts sec ou humide (la pluie par exemple) [Hobson *et al.* '97].

3.2.1.3 - Dégradation thermique

La dépolymérisation et la dégradation thermique des siloxanes est très étudiée [Clarson '93 ; Dvornic '00], puisqu'ils sont souvent employés pour des applications dans

lesquelles ils doivent résister à de hautes températures. Des analyses thermiques ont été faites sur de grandes gammes de températures, des vitesses de chauffe différentes, sous atmosphère inerte ou en présence d'oxygène, et avec de nombreux types de silicones (huiles [Jovanovic *et al.* '98], élastomères [Patel *et al.* '04b], résines [Belot *et al.* '92]...) et composites [Hanu *et al.* '06].

Outre la nature chimique du polymère, de nombreux facteurs externes modifient la stabilité thermique des élastomères silicones. La présence d'impuretés basiques ou acides, d'oxygène, d'eau, de charges et de résidus de catalyseur peuvent influencer les vitesses de dégradation [Visser *et al.* '96 ; Deshpande et Rezac '02]. En général, ces contaminants les augmentent.

Alors que sous atmosphère inerte, la dégradation s'effectue autour de 500 °C en une seule étape, pour former des siloxanes cycliques volatils (principalement du D₃) (selon le mécanisme décrit sur la figure 22), en conditions oxydatives, elle se déroule en deux processus au moins. Elle commence à des températures plus basses (autour de 300 °C) avec formation de siloxanes cycliques volatils, de CO₂ et d'eau. L'oxydation continue en phase gaz, avec transformation partielle de ces siloxanes en silice. Le mécanisme par peroxydation proposé par Camino *et al.* (2001), implique une augmentation de la stabilité du réseau en surface de l'élastomère par formation de nouveaux nœuds de réticulation. Au dessus de 400 °C, la rupture de la structure réticulée débute, avec la formation d'oligomères cycliques (comme sous atmosphère inerte).

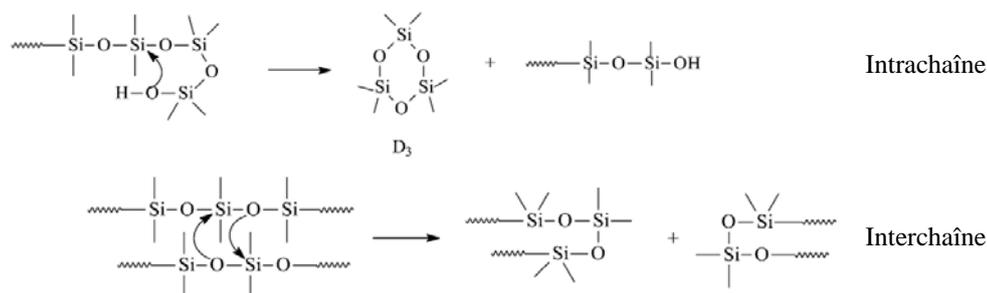


Fig. 22 - Mécanismes de dégradation thermique des chaînes siloxanes par condensations intra- et intermoléculaires [Schiavon *et al.* '02]

3.2.2 - Dégradation biologique

La biodégradation est un terme qui désigne les transformations subies par un polymère par des facteurs biotiques, c'est-à-dire les biotransformations par les micro-organismes principalement. Elle se fait en général sous l'influence d'enzymes, d'acides organiques sécrétés par des bactéries, des champignons, des algues et des moisissures.

La biodégradation directe des siloxanes est un phénomène peu étudié et par là même peu observé. Les temps de réaction extrêmement longs ne favorisent probablement pas son déroulement comparativement à l'hydrolyse chimique (et à la volatilisation des composés). D'autre part, certains siloxanes modifiés et silanols (comme les trialkylsilanols) ont des

propriétés antimicrobiennes [Lukasiak *et al.* '05 ; Kim *et al.* '06, '07], pouvant expliquer certaines perturbations des consortiums microbiens.

3.2.2.1 - Biodégradation des PDMS

Les données concernant la biodégradation des PDMS sont relativement contradictoires. Le tableau 10 résume les différentes études de biodégradation des huiles silicones, pour lesquelles aucune dégradation n'a été observée. Ceci peut s'expliquer par la présence de groupements méthyles tout au long de la chaîne polymérique (formant une zone hydrophobe non-favorable aux micro-organismes), protégeant la liaison Si-O, qui est une des plus résistantes à l'hydrolyse enzymatique [Stevens '98].

Tableau 10 - Résumé des expériences de biodégradation réalisées sur des huiles silicones

Consortium testé	PDMS avec fin de chaîne	Source
Compost	méthylée (350 cSt)	[Smith <i>et al.</i> '98]
Boue aérobie	méthylée	[Hobbs <i>et al.</i> '75]
Boue aérobie et anaérobie	méthylée (200 cSt)	[Watts <i>et al.</i> '95]
Boue aérobie et anaérobie	méthylée (1 000 et 3 cSt) hydroxylée (5 000 et 750 cSt) vinylée (1 500 et 350 cSt)	[Ohannessian '08]
Boue anaérobie	méthylée (200 cSt)	[Lehmann <i>et al.</i> '96]

Pourtant, certaines bactéries (des genres *Pseudomonas*, *Proteus*, *Escherichia*, *Bacillus*, *Staphylococcus* et *Klebsiella* [Rościszewski *et al.* '98 ; Lukasiak *et al.* '05]) et champignons (de la famille des *Corticaceae* [Baud-Grasset et Palla '96]) sont capables de biodégrader les PDMS. Cette biodégradation dépend aussi bien de la structure du silicone que du type de bactérie utilisé. Il semble aussi qu'en aérobie, la présence d'accepteurs d'électrons (comme les nitrates) permet d'utiliser les PDMS comme seule source de carbone [Candussio *et al.* '07]. Lukasiak *et al.* '(2005) ont montré que :

- Plus les siloxanes sont greffés de longs groupements aliphatiques, plus la dégradation est facile. Les PDMS sont les huiles les plus difficiles à biodégrader.
- La présence de branchements sur les silicones favorise les transformations faites par les bactéries.
- La présence de groupes alcoyles (-OR) augmente la possibilité de biodégradation, tout comme les groupements hydroxyles (-OH).
- Les siloxanes cycliques et de faible poids moléculaire sont plus faciles à utiliser par les micro-organismes.
- La présence d'halogènes rend la molécule très difficilement biodégradable.

Ces différences de résultats peuvent s'expliquer par le fait que les bactéries induisent potentiellement une hydrolyse chimique des chaînes siloxanes par leur simple présence. Aucun blanc avec le milieu bactérien stérilisé n'a été réalisé pour la dernière série d'expériences exposée, permettant de douter des conclusions tirées.

3.2.2.2 - Biodégradation des VMS

Seule une étude a été réalisée sur la biodégradation des VMS : elle concerne le D₄ [Grümping *et al.* '99]. En effet, du fait de leur volatilité importante, ces composés se retrouvent rapidement dans l'air. La dégradation du D₄ a été mise en évidence lors de la fermentation anaérobie, en DMSD principalement (3 % du D₄ transformé en DMSD au maximum après 100 jours).

3.2.2.3 - Biodégradation du DMSD

Comme le DMSD est un des produits majoritaires de l'hydrolyse des PDMS et qu'il est très soluble dans l'eau, il est le plus susceptible d'être biodégradé. Deux grands types d'expériences ont été tentés pour mettre en évidence cette biodégradation : le premier a consisté à enrichir différents types de sols avec du ¹⁴C-DMSD. Le second s'est attaché à rechercher des composés favorisant cette dégradation.

La première série d'expériences a montré que, dans différents types de sol, le DMSD (1 ppm) se transforme en ¹⁴CO₂, avec un taux de biodégradation compris entre 0,4 et 1,6 % par semaine [Lehmann *et al.* '98a]. Après 30 semaines, la conversion totale varie entre 9 et 35 %. Sabourin *et al.* (1996) ont aussi constaté cette formation de dioxyde de carbone dans tous les sols testés. Ces résultats montrent que la liaison Si-CH₃ a été oxydée.

Sabourin *et al.* (1996) sont allés plus loin. Ils ont, dans un premier temps, mis en évidence que certaines sources de carbone, analogues au DMSD, comme le 2-propanol, la diméthylsulfone, ou l'acétone, augmentent de façon très significative la dégradation du DMSD en CO₂. D'autre part, deux organismes vivants capables de co-métaboliser ce substrat en culture liquide ont été isolés : *Arthrobacter sp.* (plus de 10 % après 90 jours) et *Fusarium oxysporum* Schlechtendahl (19 % après 240 jours). Un mécanisme de biodégradation a été proposé (Figure 23), mais n'a jamais été confirmé. Le formaldéhyde et l'acide silicique seraient les deux produits finaux.

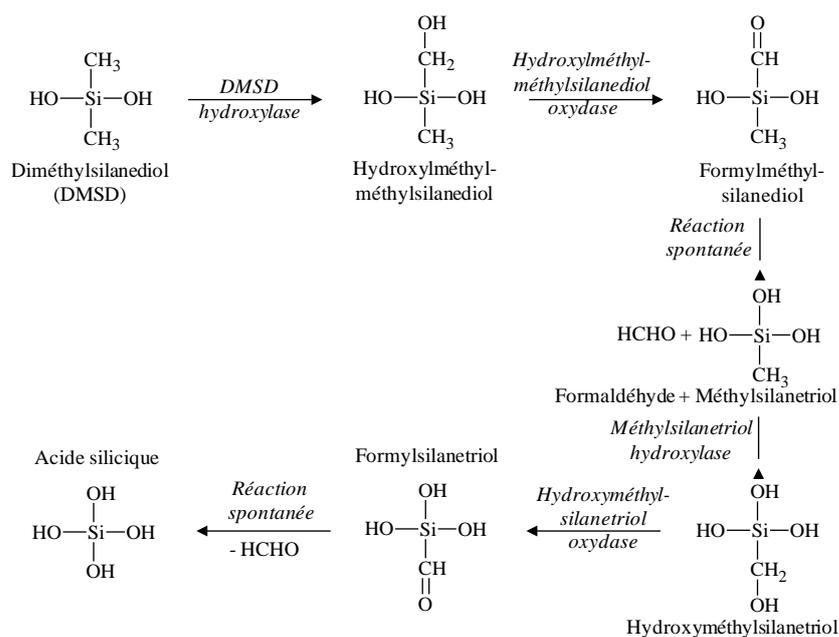


Fig. 23 - Proposition de mécanisme de biodégradation du DMSD [Sabourin *et al.* '96]

Seule la formation de silicates inorganiques a été démontrée [Sabourin *et al.* '99]. Le rôle des micro-organismes n'est pas clairement défini, et la transformation du formaldéhyde en CO₂ est passée sous silence.

Aujourd'hui, aucun organisme n'a été identifié comme étant capable de métaboliser le DMSD comme source de carbone primaire.

3.2.3 - Dégradation des élastomères silicones et influence des catalyseurs

3.2.3.1 - Dégradation dans les décharges

Il n'existe pas, dans la littérature, de données sur le comportement des élastomères dans les filières de traitement des déchets. Une seule allusion est faite par Allen : il indique que ces matériaux ne semblent pas se dégrader en ISDND [Allen *et al.* '97]. Il cite une publication où les auteurs ont certes enterré des élastomères silicones pendant deux ans, mais ont simplement étudié leurs propriétés mécaniques après ce traitement [Oldfield et Symes '96]. Aucune analyse chimique n'a été entreprise, ce qui permet de douter des conclusions (sans doute hâtives) d'Allen. Il justifie cependant son interprétation par le fait que ces matériaux sont réticulés, malléables, environnementalement immobiles, avec un faible rapport surface-volume qui leur confère une faible exposition aux attaques environnementales extérieures. Il indique d'autre part que la dégradation abiotique ou biotique en décharge des élastomères n'a pas été mise en évidence. Il cite alors un article parlant de la photo-oxydation des silicones [Lacoste *et al.* '96], très loin des conditions en décharges.

3.2.3.2 - Vieillessement chimique des élastomères

Le vieillissement chimique est généralement différencié du vieillissement physique car il entraîne des changements irréversibles dans la structure moléculaire du polymère. Il altère beaucoup de propriétés physiques et chimiques du matériau mais intervient souvent après de longues périodes [Lewicki *et al.* '08]. Les principaux facteurs influençant la dégradation sont le rayonnement solaire (chaleur, UV et irradiations de hautes énergies), la température, l'humidité, le vent, la poussière et les polluants. Plus précisément, la détérioration des élastomères est une attaque photo-oxydative : il s'agit d'une action combinée entre l'oxygène et les rayonnements lumineux sur la structure chimique [Eleni *et al.* '11]. Le vieillissement se déroule à température ambiante mais l'augmentation de cette dernière accélère les processus de dégradation [Patel *et al.* '04b].

Le vieillissement des élastomères peut être évalué de deux façons différentes : soit par des tests en conditions réelles, qui sont très dépendants de la situation géographique du lieu d'expérimentation, soit par des tests de vieillissement accéléré réalisés en laboratoire. Cependant, ces derniers peuvent influencer les mécanismes de dégradation et mener à des estimations de durées de vie totalement fausses [Eleni *et al.* '11]. L'évaluation du vieillissement se fait la plupart du temps par l'étude des propriétés mécaniques des élastomères (résistance à la traction [Oldfield et Symes '96], module de cisaillement [Stevenson *et al.* '01], module d'élasticité [Eleni *et al.* '11] ...).

Par Analyse ThermoGravimétrique et Thermique Différentielle (ATG et ATD), Ding et Liu (2006) ont montré que le vieillissement par la chaleur d'un silicone RTV-1 (5 000 heures à 80 °C) stimule au départ la réticulation du matériau, mais favorise la décomposition du squelette siloxane après un certain temps. La chaleur est le paramètre qui a le plus d'effets sur les propriétés mécaniques du matériau. Le vieillissement aux UV, quant à lui (5 000 heures sous UVA-340 nm), est fatal aux liaisons chimiques. Les radiations ont tendance à casser celles de certains groupes attachés sur la macromolécule (comme les groupes méthyles par exemple), affectant l'apparence du matériau. Le squelette siloxane reste stable et le réseau est légèrement renforcé.

3.2.3.3 - Influence du catalyseur sur la dégradation

L'analyse d'un catalyseur utilisé dans la réticulation d'un élastomère montre que l'étain existe majoritairement sous forme +II, avec quelques impuretés résiduelles sous forme +IV. L'élastomère, quant à lui, contient principalement de l'étain +IV [Patel *et al.* '04b]. Ces observations suggèrent que le catalyseur a pris part à la réticulation et a chimiquement été modifié. Labouriau *et al.* (2006) indiquent que les espèces Sn(II) sont des hydrooxycarboxylates d'étain, alors que les espèces Sn(IV) sont des complexes organométalliques d'étain et non du SnO₂ (comme le laisse penser Patel).

Labouriau *et al.* (2007) expliquent que le catalyseur à base d'étain est le premier facteur qui influence le vieillissement des systèmes RTV. Ils donnent deux justifications :

- Le catalyseur est toujours actif au cours du temps. Les résidus d'étain sont probablement capables de catalyser une hydrolyse graduelle du réseau siloxane pour former de nouvelles liaisons Si-O. Ce processus amène un changement de propriétés mécaniques au cours du temps. Le dérivé d'étain accélère les effets de relaxation par stress chimique, en présence d'eau. Il est donc nécessaire de minimiser le catalyseur résiduel pour améliorer la durée de vie du matériau [Patel *et al.* '08].
- Comme cela a été décrit dans la partie 2.1.3, la première étape de la catalyse libère un acide carboxylique. Ce dernier est capable de protoner la chaîne siloxane et de réduire la barrière énergétique d'hydrolyse du polymère [Cypryk et Apeloig '02]. Ceci peut donc avoir un effet important sur les propriétés thermiques du matériau [Patel *et al.* '04a], mais aussi sur ses propriétés mécaniques (relaxation sous contrainte et déformation à la compression) [Patel et Skinner '01]. Les acides carboxyliques se dissocient en présence d'eau, pour former des ions hydroniums qui attaquent le squelette siloxane, et générer un nouveau réseau par recombinaisons intermoléculaires (surtout sous contrainte). La composition chimique du RTV reste inchangée à la suite de ce mécanisme de dégradation, bien que des siloxanols intermédiaires et des siloxanes terminés par des groupes carboxyles soient envisageables.

3.3 - Le devenir des silicones dans l'environnement

Les différentes voies de dégradation des silicones donnent des composés aux caractéristiques environnementales bien différentes. Les siloxanes dans l'environnement peuvent être regroupés en trois classes : les PDMS bien sûr, les VMS et les silanols,

siloxanols. Après avoir indiqué les propriétés physico-chimiques de ces composés, leur comportement dans l'environnement est décrit.

3.3.1 - Propriétés physico-chimiques éco-pertinentes des siloxanes

Certaines propriétés physico-chimiques, dites « éco-pertinentes », permettent d'anticiper le devenir des siloxanes dans l'environnement (cf. annexe 2). Il s'agit essentiellement des coefficients de partage entre les différentes phases. Ces grandeurs sont souvent estimées, ce qui implique une grande variabilité des valeurs trouvées dans la littérature.

3.3.1.1 - PDMS et VMS

Les pressions de vapeur des PDMS décroissent rapidement avec le poids moléculaire [Fendinger *et al.* '97a]. Ceux qui comportent plus de 10 atomes de silicium sont non-volatils aux températures rencontrées dans l'environnement et sont insolubles dans l'eau. Ceci entraîne une forte sorption de ces composés sur les sédiments, les boues et les sols.

Il a été rapporté des valeurs de constante de Henry (K_H) (coefficient de partage air/eau) pour le D_4 proches de 3,4 à 20 °C [Hamelink *et al.* '96]. Elles sont très élevées pour un composé de cette masse molaire (296,6 g.mol⁻¹) : le D_4 migre donc très rapidement des phases aqueuses vers le compartiment atmosphérique, avec des demi-vies comprises entre 3 heures et 6 jours en rivière [Hamelink *et al.* '96]. Dans les mêmes conditions, la présence d'acides humiques ou d'eau de mer augmente la constante de Henry d'un facteur 10.

Pour la plupart des composés hydrocarbonés, $\log K_{ow}$ (avec K_{ow} le coefficient de partage octanol/eau) augmente lorsque $\log K_H$ diminue. En d'autres termes ceci indique qu'ils sont d'autant moins volatils qu'ils s'adsorbent facilement. Le D_4 possède les deux caractères : il s'adsorbe fortement et se volatilise rapidement [Hobson *et al.* '97].

3.3.1.2 - Siloxanols et silanols

i - Solubilité dans l'eau

La solubilité dans l'eau des silanols et siloxanols de faible poids moléculaire est grande dans l'eau en raison des liaisons hydrogènes qu'ils peuvent former. Elle diminue avec l'augmentation de la longueur des substituants alkyles et de la chaîne siloxane. Le diméthylsilanediol est extrêmement soluble : 245 g.L⁻¹ à 25 °C (110-115 g.L⁻¹ à 20-25 °C pour le dimère-diol) [Spivack *et al.* '97].

ii - Adsorption

Un aspect important de la chimie des silanols est leur tendance à s'adsorber sur certaines surfaces, et entre autres sur le verre (adsorption réactive avec formation de liaisons Si-O-Si avec les silanols de la silice). Dans les sols, ces composés sont peu retenus (< 2,5 %), sauf après séchage [Spivack *et al.* '97]. Dans ces conditions, près de 25 % des silanols restent résistants à l'extraction à l'eau. Ils forment certainement des liaisons Si-O-M (avec M un ion métallique à la surface de la fraction minérale). Ils se relarguent ensuite petit à petit lorsque que le sol est humidifié (liaisons hydrolysables).

iii - Volatilité

Les constantes de Henry des méthylsilanols dans l'eau ne sont pas rapportées dans la littérature, mais il est admis que le triméthylsilanol a une pression de vapeur très proche de celle de l'eau. Logiquement, celle du DMSD doit être plus faible et celle du méthylsilanetriol encore plus faible (en raison de l'augmentation d'hydrophilie). La volatilisation du DMSD dans des solutions diluées ne semble pas jouer un rôle significatif pour déterminer le devenir de ce composé dans l'environnement [Lehmann et Miller '96]. Les vitesses d'évaporation dans les sols varient de 1,4 à 6,4 % par semaine, avec des volatilisations plus rapides pour des sols très sableux, et avec peu de matière organique. Ce processus est la voie majoritaire d'élimination du DMSD dans les sols.

iv - Acidité

Les silanols sont des acides faibles. Le pKa du diméthylsilanediol a été mesuré à 11,9 et celui du triméthylsilanol, estimé à 11 [Spivack *et al.* '97]. Par conséquent, les formes anioniques ne sont pas prépondérantes aux pH environnementaux.

3.3.2 - Comportement des siloxanes dans les compartiments environnementaux

3.3.2.1 - Les PDMS

i - Devenir en stations d'épuration

Lors du traitement des eaux usées, les PDMS s'adsorbent jusqu'à 97 %, sur les boues et sont quasiment absents des effluents traités [Watts *et al.* '95 ; Fendinger *et al.* '97b]. Il a été montré qu'ils restent adsorbés sur les boues aussi bien en conditions aérobie qu'anaérobie après deux mois d'incubation [Fendinger *et al.* '97a].

Les concentrations en siloxanes détectées dans les eaux entrantes en stations d'épuration sont très variables. Ceci peut s'expliquer par l'origine des eaux traitées, le lieu d'échantillonnage, mais aussi par les méthodes d'analyses choisies. Il ressort ainsi que les quantités retrouvées dans les eaux usées industrielles sont plus importantes que celles analysées dans les eaux urbaines [Hirner *et al.* '03].

Selon Fendinger *et al.* (1997b), qui ont réalisé une étude sur plusieurs stations d'épuration d'Amérique du Nord, les concentrations en PDMS dans les influents varient de 87,4 à 373,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Dans les boues, elles sont comprises entre de 284 et 1 665 mg.kg^{-1} de matière sèche. En Allemagne, des valeurs variant de 65 à 701 mg.kg^{-1} sont données. Les effluents et les eaux de rivière proches des stations contiennent moins de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de PDMS [Fendinger *et al.* '97b ; Kaj *et al.* '05]. Dans les sédiments marins, 90 % des zones testées ont une concentration inférieure à 26 mg.kg^{-1} de matière sèche [Hirner *et al.* '03].

ii - Devenir dans les sols

De nombreuses études ont été réalisées sur le devenir des PDMS dans les sols [Buch et Ingebrigtsen '79 ; Lehmann *et al.* '94a ; Carpenter *et al.* '95 ; Lehmann *et al.* '95 ; Lehmann *et al.* '98b]. En effet, après traitement des eaux en station d'épuration, les boues résultantes sont fréquemment épandues. La composition du sol, les conditions climatiques et les caractéristiques des PDMS ont été étudiés. Voici les principales conclusions :

- Les PDMS se dégradent dans tous les sols, quelles que soient les caractéristiques de pH, de minéralogie et de teneur en matière organique, avec des demi-vies proches de 30 jours [Buch et Ingebrigtsen '79 ; Lehmann *et al.* '00].
- Les produits de dégradation, des oligosiloxanols, sont convertis en grande partie en produits solubles dans l'eau [Lehmann *et al.* '94a] et le DMSD est le produit ultime [Lehmann *et al.* '94b].
- L'humidité est un facteur très influent dans la réaction de dégradation des PDMS. Le processus est accéléré par la siccité^a du sol [Lehmann *et al.* '94a]. Lorsque l'humidité dépasse 3,5 %, l'hydrolyse est bien plus lente [Stevens *et al.* '01].
- Les argiles présentes dans les sols semblent jouer le rôle de catalyseur de dégradation des PDMS [Xu *et al.* '98]. Leur action est probablement due à leur pH acide en surface (de l'ordre de 2 à 3) et à leur charge cationique [Xu '98]. Par exemple, la kaolinite (saturée en calcium) a 26 fois plus d'impact que la montmorillonite. Ces écarts sont attribués aux différences de fonctionnalisation et de surfaces spécifiques.

Les concentrations de siloxanes analysées dans les sols agricoles provenant de zones d'épandage de boues de STEP varient de 2,6 à 319 mg.kg⁻¹ [Fendinger *et al.* '97b]. Dans les zones non-amendées, ils ne sont pas détectés. Cependant, des concentrations allant jusqu'à 1,38 mg.kg⁻¹ ont été retrouvées dans les forêts allemandes. Ceci est interprété comme une conséquence du dépôt de VMS volatilisés [Hirner *et al.* '03].

iii - Devenir dans les sédiments

En raison de leur très faible solubilité dans l'eau, les PDMS s'adsorbent sur les matières en suspension (biologiques et minérales) et se déposent sur les sédiments. Une fois fixés à cette matrice, ils sont immobilisés. Ils sont cependant hydrolysés en PDMS de plus petits poids moléculaires (après un an, sous conditions aérobies, 5 à 10 % ce sont transformés en DMSD [Fendinger *et al.* '97a]).

Les siloxanes peuvent être des éléments traceurs des sédiments marins [Pellenbarg et Carhart '90]. Grâce aux études sur carottages, les PDMS apparaissent dans les sédiments formés à partir des années 50 (début de l'utilisation des silicones).

3.3.2.2 - Les VMS

i - Devenir dans des systèmes eau/sédiment

Des expériences réalisées avec du D₄ marqué au carbone 14 ont montré que dans des systèmes eau/sédiment, ce composé se volatilise très rapidement : après 56 jours, moins de 5 % reste dans la colonne d'eau [Hobson *et al.* '97]. 6,7 % de D₄ est adsorbé sur les sédiments directement après le début de l'expérience, et cette valeur reste relativement constante.

ii - Devenir dans les stations d'épuration

Mueller *et al.* (1995) ont développé un modèle pour prédire le comportement du D₄ dans les stations d'épuration. Ils estiment que moins de 5 % des quantités introduites dans

^a Siccité : taux de matière sèche d'un élément.

le réseau par usage domestique y arrive. Les résultats indiquent qu'en STEP, 36 % du D₄ est volatilisé, 46 % adsorbé sur les boues et 18 % reste dans les effluents. 82 % est donc éliminé. Une étude en conditions réelles avec 4 boues activées a montré une efficacité du traitement de l'eau usée comprise entre 94 et 99 % [Hobson *et al.* '97].

Dans les influents de stations d'épuration municipales et industrielles d'Europe, les concentrations de D₄ analysées varient respectivement de 0,23 à 4,2 et 972 à 6 400 µg.L⁻¹ [Brooke *et al.* '09]. Dans les effluents, elles peuvent atteindre 16,4 µg.L⁻¹.

Une fois les VMS dans les boues ou dans les sols (après épandage ou par dépôt des composés de l'atmosphère), ils sont transformés par photocatalyse oxydative en silice et CO₂, ou par hydrolyse en DMSD.

iii - Devenir dans l'atmosphère

Lorsqu'ils sont dans l'atmosphère, les VMS sont éliminés par dépôt sec (diffusion moléculaire, sédimentation particulaire) et humide (pluie, brouillard, neige). Cependant, comme beaucoup de molécules hydrocarbonées, le premier mécanisme de destruction des VMS est l'oxydation par radicaux libres hydroxylés (cf. partie 3.2.1.2), et dans une moindre mesure par radicaux nitrates (NO₃) et grâce à l'ozone (O₃) [Atkinson '91]. Les durées de vie dans l'atmosphère avec radicaux OH[•] sont estimées à 10 jours pour le D₅ et à 30 jours pour le D₃.

Des campagnes d'analyses des VMS ont été effectuées aussi bien dans des environnements intérieurs qu'extérieurs [Navea *et al.* '11]. Le D₄ et le D₅ sont très présents dans les bâtiments (entre 1 et 30 µg.m⁻³), et par extension, dans l'air environnant les personnes utilisant des cosmétiques. Dans les milieux extérieurs, les concentrations de ces deux composés sont proches ou en dessous des limites de détection (soit 0,1 µg.m⁻³).

iv - Devenir dans les décharges

Outre la mise en décharge de VMS, la dégradation des silicones entraîne la présence de ces composés (et du triméthylsilanol) dans le biogaz issu de la fermentation des déchets organiques. Les COVSi majoritaires sont le D₄ et le triméthylsilanol, et en moindre mesure le L₂, D₅ et D₃ [Crest *et al.* '09]. Les concentrations dans les biogaz peuvent atteindre 140 mg_{COVSi}.Nm⁻³ [Wheless et Jeffrey '04].

Les COVSi font partie des impuretés du biogaz dont les teneurs doivent être contrôlées. En effet, ils posent de gros problèmes dans les moteurs de valorisation en énergie électrique. La limite admissible par les constructeurs est de 50 mg_{siloxanes}.Nm⁻³_{CH4} [Chottier '11]. Lors de la combustion, ces composés sont oxydés en silice et forment des dépôts solides en surface des pièces moteurs. Ces derniers engendrent des abrasions importantes des surfaces, des casses mécaniques et des défauts d'allumage par leur action isolante sur les bougies [Dewil *et al.* '06].

Ce phénomène est aussi observé lors la digestion des boues de stations d'épuration [Grümping *et al.* '98]. Dans ce cas, les composés majoritaires sont le D₄ et le L₂ [Ohannessian '08].

3.3.2.3 - Les silanols

Leur solubilité dans l'eau, combinée avec leur pression de vapeur élevée, indique que les méthylsilanols se retrouvent aussi bien dans les phases aqueuses que dans l'atmosphère. Ils forment des liaisons du type Si-O-M (avec M un métal : Al, Fe, Si) avec les surfaces des minéraux et de la matière humique, sujettes à l'hydrolyse. Dans l'atmosphère, ils se dégradent photocatalytiquement, avec une demi-vie calculée de 3 jours pour le triméthylsilanol [Atkinson '91 ; Sommerlade *et al.* '93 ; Hobson *et al.* '97].

3.3.2.4 - Les élastomères

Comme cela a été indiqué auparavant, aucune information sur le devenir des élastomères dans l'environnement n'est disponible. Il est cependant possible de penser que la matrice siloxane va suivre le même processus de dégradation que celui des chaînes PDMS classiques (avec cependant des temps d'hydrolyse beaucoup plus longs).

3.3.3 - Ecotoxicité et réglementation

Les siloxanes sont généralement considérés comme non-dangereux dans les produits de grande consommation, mais des applications comme les implants mammaires et l'utilisation en cosmétique ont attiré l'attention sur ce groupe de substances. Les effets possibles de perturbateurs endocriniens ont provoqué une prise de conscience de la communauté scientifique et des autorités législatrices [Lassen *et al.* '05]. De ce fait, de nombreuses études toxicologiques et écotoxicologiques ont été menées, mais la diversité de structures et de tailles des silicones est telle que les conclusions sont difficiles à synthétiser.

Il est essentiel de noter trois choses :

- Les études écotoxicologiques sont, à l'heure actuelle, focalisées sur trois molécules principales : le D₄, le D₅ et le L₂, car très utilisés en cosmétique.
- Pour les PDMS, une majeure partie des éléments bibliographiques cités provient de sources proches du principal fabricant de silicones, Dow Corning.
- Les élastomères sont constitués des mêmes motifs chimiques que les PDMS et les produits de dégradation de ces chaînes sont, entre autres, le D₄ et le D₅, précédemment mentionnés. Il semble donc nécessaire de donner les quelques éléments suivants, même si l'étude porte ici plus particulièrement sur les élastomères.

3.3.3.1 - Ecotoxicité des PDMS

i - Milieu aquatique

De nombreuses études ont montré que les PDMS n'avaient pas d'effet sur la croissance et la reproduction des bactéries, des champignons, du phytoplancton et des algues [Maggi et Alzieu '77]. Ceci est aussi vrai pour des bactéries de boues de stations d'épuration aérobies et anaérobies [Watts *et al.* '95 ; Ohannessian '08].

Les tests d'écotoxicité réalisés avec des daphnies sont difficiles à interpréter, car les PDMS sont peu solubles et moins denses que l'eau, et les crustacés ont tendance à rester piégés dans la couche huileuse. Les LC₅₀ (Lethal Concentration : concentrations causant la mort de la moitié de la population) à 48 h vont de 32 µg.L⁻¹ à plus de 30 000 µg.L⁻¹. Afin

d'être plus réaliste, les daphnies ont été testées dans un aquarium contenant des sédiments amendés en PDMS. Aucun effet négatif sur la survie, sur la reproduction et sur la croissance des organismes n'a été observé [Fendinger *et al.* '97a]. D'autres essais ont été réalisés sur de nombreux organismes aquatiques (amphipode marin, ver polychaete, crabe...), avec à chaque fois la même conclusion : les PDMS n'ont pas d'impact toxicologique [Stevens *et al.* '01].

Pour les poissons, la LC₅₀ est généralement supérieure à 1 000 mg.L⁻¹. Des effets ont cependant été observés à de faibles concentrations sur la survie, la taille et le poids de larves exposées à un PDMS fluide de 50 cSt [Fendinger *et al.* '97a].

ii - Milieu terrestre

Des études ont été effectuées sur des micro-organismes terrestres afin d'évaluer la toxicité de sols amendés en PDMS (épandage de boues de station d'épuration). Aucun effet n'a été révélé sur les vers de terre et les collemboles, avec une NOEC (No Observed Effect Concentration, concentration maximale sans effet toxique) pour les collemboles de 250 mg.kg⁻¹ [Graiver *et al.* '03].

iii - Bioaccumulation

Plus le coefficient de partage K_{ow} (octanol/eau) augmente, plus la molécule est insoluble dans l'eau et a tendance à s'accumuler dans les graisses des organismes vivants, c'est-à-dire à se bioaccumuler. Les PDMS ont des coefficients assez élevés, qui augmentent avec leur masse molaire (par exemple pour des masses molaires de 1 050, 1 124 et 1 198 g.mol⁻¹, les log K_{ow} sont respectivement 11,3 ; 11,9 et 12,4 [DowCorning '99]). Cependant de nombreuses études listées par Fendinger *et al.* (1997) montrent que l'accumulation des PDMS dans les organismes aquatiques et terrestres est très faible voire inexistante. En effet, leur haut poids moléculaire les empêche de franchir les membranes biologiques et donc de rentrer dans les cellules.

Les siloxanes de plus petites tailles (qu'ils soient des produits d'origine ou de dégradation) sont plus hydrosolubles et donc plus biodisponibles. Leur bioaccumulation est potentiellement plus élevée et présente des risques de toxicité.

3.3.3.2 - Toxicité et réglementation du D₄, D₅

Les siloxanes de type D₄ et D₅ ont fait l'objet de nombreuses études d'écotoxicité, résumées entre autre par l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) [INRS '08a, b], et par les agences de protection de l'environnement du Danemark [Lassen *et al.* '05], de l'Angleterre et du Pays de Galle [Brooke *et al.* '09] et du Canada [EC '08b, c]. Le tableau 11 donne les conclusions générales faites par l'INRS.

Il n'existe pas de donnée sur leur toxicité chez l'homme. L'étude de risques canadienne sur les D₄ et D₅ réalisée en 2008, indique que ces substances « entrent ou peuvent entrer dans l'environnement en quantité ou en concentration ou dans certaines conditions qui ont ou peuvent avoir un effet nuisible immédiat ou à long terme sur l'environnement ou sur sa diversité biologique » [EC '08a]. Cependant, elles n'entrent pas dans l'environnement en quantité, en concentration ou sous condition qui constitue un danger pour la vie humaine et la santé.

Tableau 11 - Principales conclusions toxicologiques (chez le rat) faites par l'INRS sur le D₄ et le D₅

	D ₄	D ₅
Métabolisme	se distribue dans tout l'organisme, surtout dans les tissus adipeux, et est éliminé, sous forme métabolisée, dans l'urine et l'air expiré	se distribue largement dans l'organisme et est éliminé sous la forme de molécule mère dans l'air expiré et les fèces, et sous forme métabolisée dans l'urine
Toxicité aiguë	très peu toxique, ni irritant ni sensibilisant	peu toxique, irritant pour la peau et les yeux
Toxicité chronique	induit une hypertrophie réversible du foie, des modifications ovariennes et une légère irritation du tractus respiratoire après inhalation pas de tumeurs chez le rat	les organes cibles après exposition orale sont le foie, et après exposition par inhalation : le foie, les fosses nasales et le poumon <i>cancérigène</i> pour l'utérus du rat
Reprotoxicité	toxique pour la fertilité des rats femelles mais pas des mâles, ne modifie pas le développement des fœtus et n'est pas tératogène	pas de modification hormonale, pas d'effet sur la fertilité ou le développement du rat

Le D₄ est le seul siloxane inscrit par la commission européenne en annexe I de la directive 67/548/EEC, avec une classification comme reprotoxique catégorie 2 (cf. annexe 1) [CE '01]. D'autre part, il est généralement considéré comme une substance potentiellement très persistante et très bioaccumulable [Lassen *et al.* '05].

3.4 - Méthodes d'analyses des échantillons environnementaux

3.4.1 - Méthodes couramment employées

Les méthodes d'analyses des composés organiques du silicium dans les échantillons environnementaux sont très proches de celles d'autres organométalliques, ou pseudo-organométalliques, comme les organostanniques par exemple (pour de plus amples d'informations sur l'analyse des organoétains, consulter les références [Abalos *et al.* '97 ; Morabito *et al.* '00 ; Smedes *et al.* '00 ; Hoch '01 ; Cima *et al.* '03]). Il n'est pas question ici de développer l'ensemble de ces méthodes, mais plutôt de pointer les difficultés rencontrées (pour plus de compléments, consulter les références [Carpenter et Gerhards '97 ; Hirner *et al.* '03] et plus spécifiquement pour les matrices gazeuses [Chottier '11]).

Classiquement, l'analyse d'un composé dans l'environnement commence par le prélèvement et l'échantillonnage, suivi généralement d'une extraction et d'une pré-concentration (pour les liquides et gaz) et de l'analyse en elle-même.

3.4.1.1 - Prélèvement et échantillonnage

Que l'échantillon soit gazeux, liquide ou solide, les questions de représentativité sont fondamentales. Les réplicats sont indispensables. Dans le cas de gaz, le prélèvement peut se faire en l'amenant directement jusqu'à l'appareil d'analyse (par canister, ampoule ou sac), avec le risque que les composés étudiés s'adsorbent sur la paroi et que les conditions de

transports modifient l'échantillon (phénomènes de condensation-recombinaison par exemple). Il peut aussi se faire par adsorption sur support solide, comme sur des résines [Takuwa *et al.* '09] ou des charbons actifs [Chottier '11], engendrant des problèmes liés à la désorption. Les composés volatils peuvent également être absorbés dans des solvants par barbotage (méthanol [AirToxics '02], solutions aqueuses ou alcooliques [Germain *et al.* '06]...). Ces deux dernières méthodes sont déjà des étapes d'extraction et préconcentration, et la dernière a l'avantage de ne pas nécessiter d'extraction supplémentaire.

3.4.1.2 - Extraction et préconcentration

L'extraction des PDMS dans les sols, sédiments, boues et dans les milieux aqueux est possible avec de nombreux solvants comme la méthylisobutylcétone (MIBK), le toluène pour extraire les composés non-polaires, l'acétonitrile ou l'eau pour les produits de dégradation polaires et le diéthyléther, l'éther de pétrole, le THF pour les silanols [Hirner *et al.* '03]. Il faut noter que les silicates ne sont pas co-extraits par les solvants organiques et n'interfèrent pas avec la détermination des composés organosiliciés dans les échantillons environnementaux.

Les organosiliciés sont extraits principalement au Soxhlet ou aux ultrasons. De nouvelles techniques permettent maintenant d'analyser directement les composés volatils : l'headspace (l'échantillon est chauffé et les molécules sont directement prélevées dans le ciel gazeux) [Sparham *et al.* '08], le « purge and trap » (un gaz inerte entraîne les composés vers une colonne contenant un adsorbant) [Kierkegaard *et al.* '10] et la micro-extraction en phase solide (SPME, Solid Phase MicroExtraction) (mèche solide entrant en contact avec l'échantillon, sur laquelle viennent s'adsorber les composés) [Varaparth et Cao '00].

3.4.1.3 - Analyse et détection

La figure 24 résume l'ensemble des techniques disponibles. Elles sont différentes si l'échantillon est solide, liquide ou gazeux.

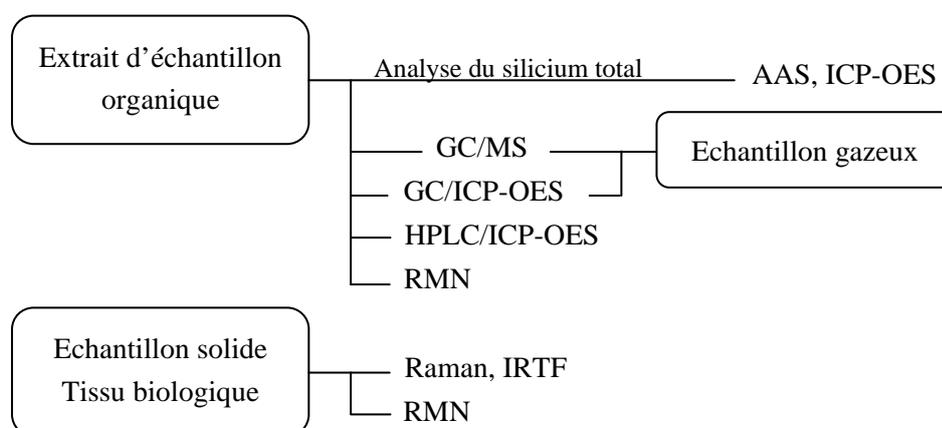


Fig. 24 - Techniques les plus couramment employées pour l'analyse des composés organosiliciés dans des matrices environnementales [Carpenter et Gerhards '97]

La teneur totale en silicium dans une phase liquide peut être déterminée par ICP (Inductively Coupled Plasma) ou par AAS (Atomic Absorption Spectroscopy), mais les composés inorganiques sont aussi détectés. Ces techniques demandent des matériaux standards de référence (SRM : Standard Reference Material) et il est nécessaire de faire attention aux degrés d'oxydation des composés. Une étape de minéralisation est souvent indispensable.

Les techniques séparatives (chromatographie en phase gaz et liquide) permettent de déterminer la spéciation des composés. Des étalons sont nécessaires pour identifier et quantifier les espèces détectées. Actuellement seule la GC-MS (Chromatographie en phase Gazeuse avec détecteur Spectromètre de Masse) permet l'analyse des composés sans étalonnage préalable, mais la quantification se fait généralement en équivalent toluène. C'est pour cette raison qu'elle est très utilisée pour des analyses d'échantillons environnementaux [Kala *et al.* '97 ; Grümping *et al.* '98 ; Schweigkofler et Niessner '99]. Il existe de nombreux autres détecteurs comme le FID (Flame Ionisation Detector), l'ICP-OES (Optical Emission Spectroscopy)... Il faut noter que les silicones n'ont pas d'absorbance caractéristique en UV, empêchant ce type de détection.

La spectrométrie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) permet aussi de quantifier les espèces organosiliciées en ^1H , ^{13}C et ^{29}Si . Enfin, notons que le marquage de PDMS au carbone 14 est très fréquemment employé pour étudier le comportement de ces composés dans l'environnement (volatilisation, adsorption...), grâce un détecteur à scintillation [Lehmann *et al.* '98b ; Sudarsanan '99].

3.4.2 - Limites de l'analyses des PDMS

A l'heure actuelle, l'analyse des PDMS et des produits de dégradation pose beaucoup de problèmes.

3.4.2.1 - Problèmes liés au matériel

Pour analyser des traces de siloxanes, il est essentiel d'éviter des contaminations liées à la présence naturelle de silicone dans un laboratoire. Ils se retrouvent principalement dans les graisses, les tuyaux..., mais surtout comme principal composant des phases stationnaires de colonnes chromatographiques. La présence d'eau dans les échantillons entraîne des biais en raison de dégradations des chaînes PDMS par hydrolyse (Figure 25). Du D_4 est ainsi souvent détecté et quantifié, alors qu'il n'est pas présent dans l'échantillon [Varaprath *et al.* '06]. D'autres types de colonnes doivent donc être utilisés et des blancs systématiquement réalisés.

D'autre part, et d'une manière générale, l'analyse du silicium implique d'être prudent dans l'utilisation du matériel en verre (présence de SiO_2). Ce dernier peut être attaqué dans certaines conditions et les parois des récipients peuvent favoriser le réarrangement et la modification des siloxanes à analyser.

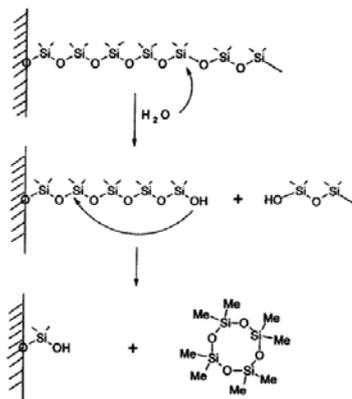


Fig. 25 - Voie possible d'élimination de D₄ par les phases stationnaires PDMS en présence d'eau [Varaprath *et al.* '06]

3.4.2.2 - Problèmes liés aux techniques employées

Il semble nécessaire d'attirer l'attention sur deux problèmes importants concernant l'analyse des organosiliciés.

Le premier concerne les méthodes d'extraction. Cette étape peut engendrer de nombreux réarrangements, par création d'interfaces liquide-liquide (Figure 26), ou par chauffage de l'échantillon (pour le Soxhlet). Comme il n'existe pas d'étalon des principaux produits de dégradation oligosiloxaniques, la conservation de la spéciation des composés est très difficile à vérifier et à garantir.

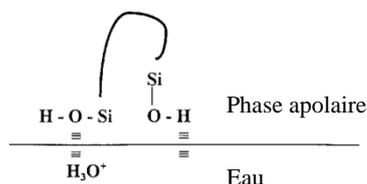
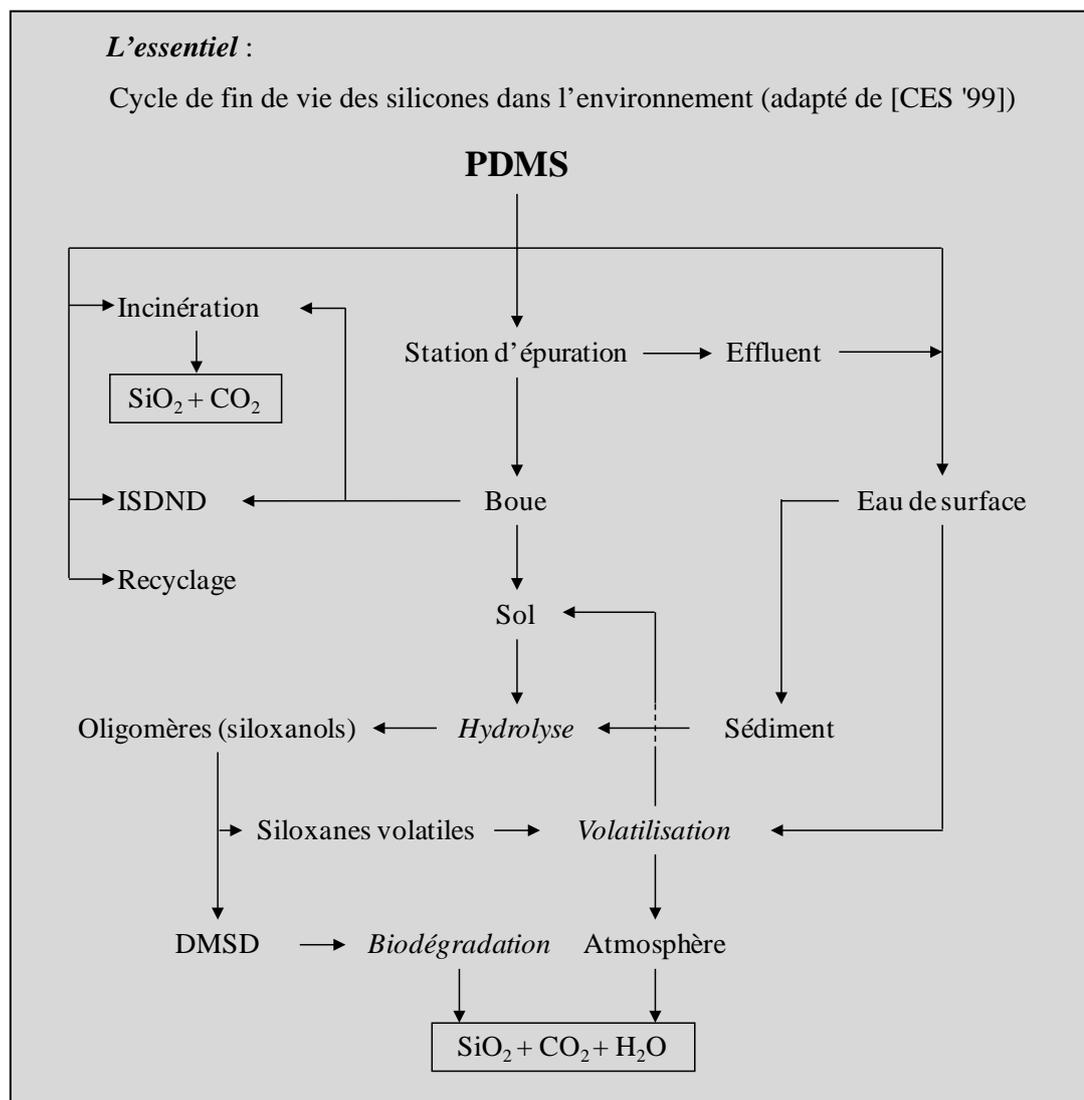


Fig. 26 - Condensation interfaciale des siloxanes lors des étapes d'extraction [Bischoff et Cray '99]

Le second concerne l'analyse par ICP des composés volatils du silicium. Des biais d'analyse dans des matrices en solvants organiques sont rapportés : ils sont respectivement de 8,7 ; 3,6 et 1,4 pour le L₂, le D₃ et le D₄ (c'est-à-dire que les concentrations mesurées sont plus importantes que celles réellement introduites d'un facteur 8,7 ; 3,6 et 1,4) par rapport à un étalonnage à l'octaphénylcyclotétrasiloxane [Hagmann *et al.* '99]. Ces biais ont également été rapportés en matrices aqueuses pour le triméthylsilanol (compris entre 16,5 et 22) [Kennan *et al.* '99 ; Chottier '11], le diméthylsilanediol (1,12), le méthyltriméthoxysilane (1,12) [Kennan *et al.* '99], par rapport à un étalon de silicium minéral certifié. En milieu 100 % éthanol, l'analyse du L₂ est aussi problématique (biais de 4,6) [Chottier '11]. Il semble que la volatilisation de ces composés dans la chambre de nébulisation soit à l'origine de ces difficultés d'analyse.

Des essais de minéralisation par micro-ondes avec de l'acide nitrique concentré ont été réalisés sur un fluide PDMS. Ils ont montré qu'elle est incomplète avec un biais résiduel de l'ordre de 2,3 [Kennan *et al.* '99]. La minéralisation avec $H_2SO_4/(NH_4)_2S_2O_8$ à 95 °C pendant 2 heures apparaît comme une bonne solution pour analyser le triméthylsilanol en milieu aqueux [Chottier '11]. Le pouvoir oxydant du persulfate d'ammonium semble être la clé de cette minéralisation.



4 - Bilan et orientation des travaux de recherche

4.1 - Les élastomères silicones

La dégradation des silicones a été intensément étudiée à la fin des années 1990, et a permis de mettre en évidence, entre autres, l'hydrolyse des chaînes PDMS dans les sols. Cependant, cette étude bibliographique met en évidence le manque flagrant d'informations sur le devenir des élastomères silicones dans l'environnement. Il est simplement établi que leur fin de vie est intimement liée aux conditions en décharge, qui est leur principale voie d'élimination. Par conséquent, avant même de s'intéresser à l'impact du changement de catalyseur dans la synthèse des RTV, il semble indispensable d'étudier le comportement des ces derniers dans l'environnement. Il s'agit donc ici de confirmer ou d'infirmer leur grande résistance aussi bien aux attaques chimiques que biologiques.

L'évaluation de la dégradation des élastomères ne doit pas se faire, comme c'est trop souvent le cas, en considérant l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux, mais en examinant le devenir de la matrice siloxane et des charges et adjuvants qui la composent. En effet, il s'agit bien ici d'étudier la fin de vie des RTV et non d'estimer leur durabilité lors d'exposition à différentes conditions environnementales.

Le travail à réaliser consiste donc à évaluer la dégradation bio-physico-chimique des élastomères silicones en choisissant des indicateurs fiables, tout en étant conscient des difficultés d'analyse des composés organosiliciés dans les échantillons environnementaux.

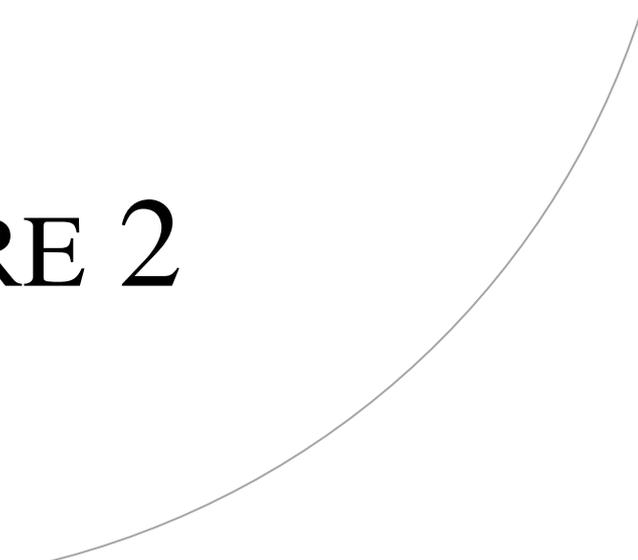
Les sous-produits doivent être identifiés afin de les comparer à ceux formés par l'hydrolyse des PDMS (à savoir principalement le DMSD et le D₄). Dans un second temps, il semble indispensable d'évaluer leur biodégradation par des consortiums microbiens représentatifs des filières de traitement des déchets. En effet, les données bibliographiques indiquent qu'il s'agit d'une des principales voies d'élimination de ce type de composés.

4.2 - Le changement de catalyseur

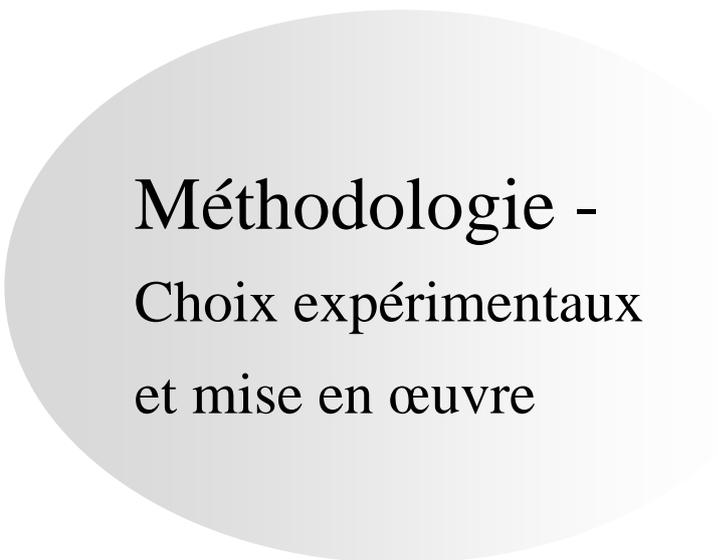
La volonté de Bluestar Silicones de trouver de nouveaux catalyseurs de polycondensation donne l'occasion de s'interroger sur leur impact sur la dégradation de l'élastomère, mais aussi sur leur influence sur les populations microbiennes. Il a été clairement établi que, malgré la toxicité des organostanniques employés à l'heure actuelle, les bactéries sont capables de les utiliser comme seule source de carbone. Il existe en revanche trop peu d'informations sur le devenir environnemental des familles des nouveaux catalyseurs développés.

Une étude comparative du comportement des catalyseurs dans l'élastomère doit être faite, et leur influence sur les populations microbiennes doit être prise en compte.

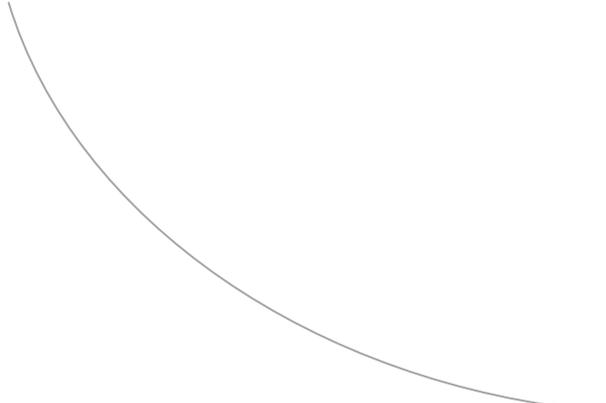
CHAPITRE 2



Méthodologie -
Choix expérimentaux
et mise en œuvre



pages 111 à 154



> Méthodologie - Choix expérimentaux et mise en œuvre

1 - Démarche scientifique	112
1.1 - Filières de traitement des déchets concernée par l'étude.....	112
1.2 - Processus de dégradation.....	113
1.3 - Principe des différentes étapes de l'étude et choix méthodologiques	115
1.4 - Bilan	125
2 - Nature des matériaux étudiés	126
2.1 - Les élastomères silicones	126
2.2 - Les autres silicones utilisés	131
3 - Matériels et méthodes	133
3.1 - Evaluation de la dégradation chimique	133
3.2 - Evaluation de la biodégradation des silicones.....	142
3.3 - Evaluation de l'influence des matériaux sur les populations microbiennes	147

Le comportement dans l'environnement des élastomères silicones, ainsi que celui des nouveaux catalyseurs développés, sont mal ou pas connus. Le travail présenté ici est par conséquent très exploratoire et n'a pas la prétention d'être une étude complète sur les mécanismes de dégradation bio-physico-chimiques impliqués. Cependant, il doit permettre d'avoir une idée claire des principaux compartiments environnementaux impactés lors de la fin de vie de ces matériaux.

De nombreuses expériences, associant des techniques variées, sont employées pour répondre aux objectifs fixés. Le chapitre 2 a pour but d'exposer la méthodologie suivie et de lier ces méthodes au contexte de l'étude.

1 - Démarche scientifique

1.1 - Filières de traitement des déchets concernée par l'étude

L'objectif de la méthodologie mise en place est d'évaluer la dégradation du déchet « élastomère silicone » dans différents contextes bio-physico-chimiques, ainsi que l'impact que peut avoir ce dernier sur les filières de traitement de déchets (Figure 27). Elle doit aussi permettre d'établir si le changement de catalyseur modifie cette dégradation.

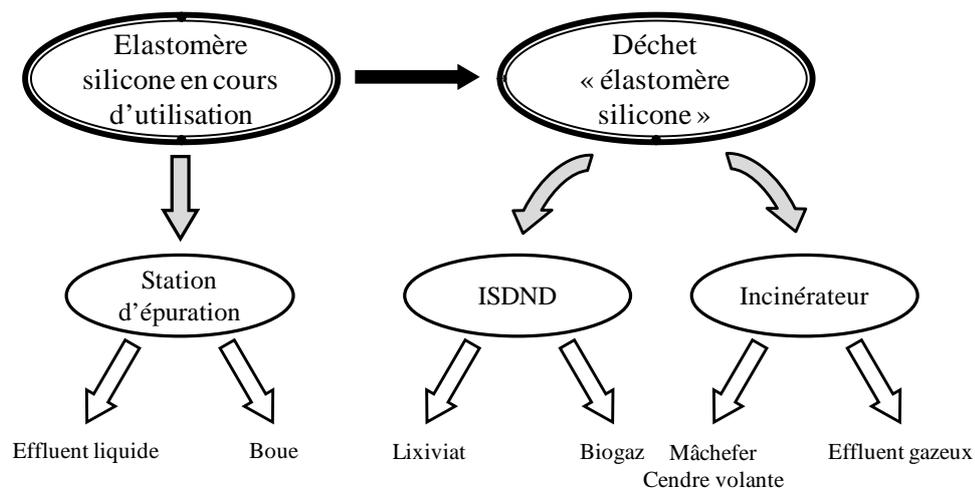


Fig. 27 - Filières de traitement des déchets impactées par les élastomères silicones

En tant que matériaux solides, les élastomères silicones finissent leur vie principalement en incinérateur ou en ISDND (Installation de Stockage de Déchets Non-Dangereux). Cette étude ne s'attarde pas sur la première filière de traitement dans la mesure où la combustion conduit à la formation de silice (SiO_2), de dioxyde de carbone (CO_2) et d'eau (H_2O). Les catalyseurs sont également décomposés selon leur nature.

En revanche, en ISDND, les conditions physico-chimiques et le contexte biologique (principalement anaérobie) sont particulièrement complexes. Ils nécessitent une attention particulière pour mieux comprendre les incidences de ce type de matériaux sur les effluents gazeux (biogaz) et liquides (lixiviats).

Enfin, la filière de traitement des eaux usées fait l'objet d'investigations. En effet, les polymères silicones peuvent être soumis à des lixiviations diverses, à différentes étapes de leur vie, conduisant les sous-produits formés vers les stations d'épuration (en contexte majoritairement aérobie).

1.2 - Processus de dégradation

1.2.1 - Processus de dégradation envisagés

La figure 28 expose les processus de dégradation bio-physico-chimiques envisagés dans cette étude pour les élastomères silicones. Les étapes numérotées sont celles qui seront étudiées par la suite.

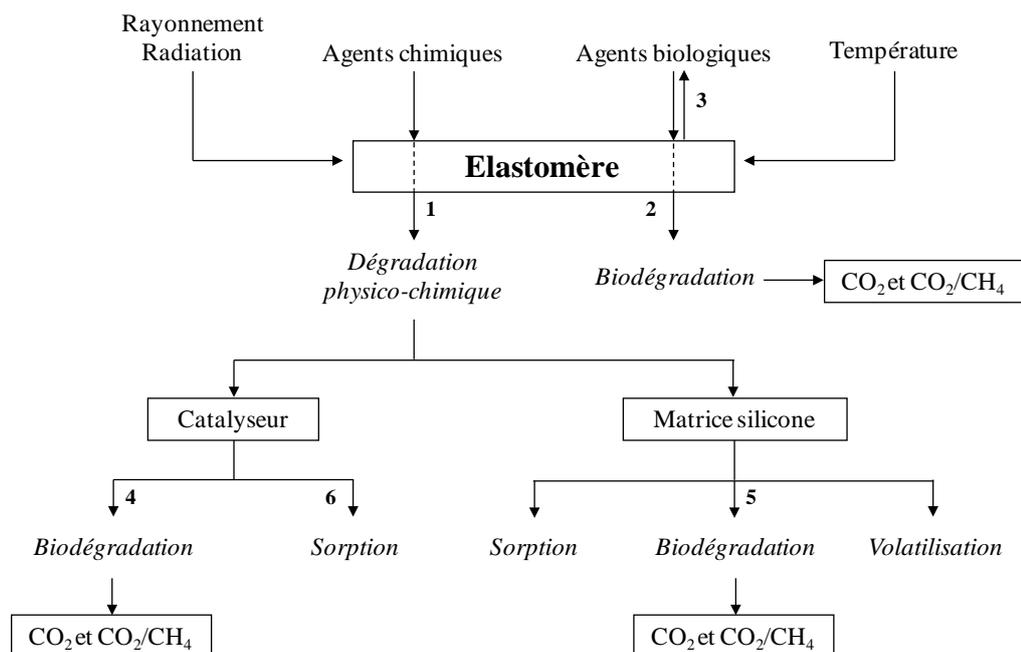


Fig. 28 - Comportement envisagé des élastomères silicones dans les filières de traitement des déchets

1.2.1.1 - Facteurs externes de dégradation

En général, la dégradation d'un élastomère peut être thermochimique, photochimique, radiochimique, chimique, biochimique et sous contrainte mécanique [Verdu '02]. Les facteurs mis en jeu sont respectivement la température, les rayonnements lumineux (principalement les UV), les radiations ionisantes (X, gamma, alpha, bêta), les agents chimiques (acide, base, oxydo-réducteurs...), les micro-organismes (bactéries, champignons *etc.*) et le stress mécanique.

Lors de leur fin de vie en ISDND, les élastomères sont peu (voire pas du tout) soumis aux paramètres UV, température, rayonnement et stress mécanique. Par conséquent, il semble important de s'intéresser aux deux autres facteurs : les agents chimiques (facteur abiotique) et les micro-organismes (facteur biotique). Il faut noter que ces deux paramètres peuvent avoir une influence l'un sur l'autre : la dégradation chimique peut induire des sous-produits plus ou moins toxiques pour les micro-organismes, et lors de dégradation de la matière organique, ces derniers peuvent engendrer des évolutions importantes du contexte chimique (comme le pH par exemple).

Les facteurs de dégradation externes peuvent avoir une influence sur la structure chimique de l'élastomère, aussi bien au niveau des adjuvants et des charges, que des chaînes polymériques. Dans cette étude, deux types de dégradation sont distingués :

- Une dégradation structurelle du réseau, par rupture des interactions entre charges et matrice silicone^a.
- Une dégradation chimique par hydrolyse des liaisons covalentes des chaînes silicones.

Le travail réalisé ici s'intéresse essentiellement au devenir dans l'environnement du catalyseur et de la matrice silicone.

1.2.1.2 - Formation et devenir des sous-produits

La dégradation de l'élastomère par des agents chimiques peut engendrer une mobilité du catalyseur de polycondensation et la formation de sous-produits de la matrice silicone. Dans les deux cas, et en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, ces sous-produits vont impacter des compartiments environnementaux différents : ils peuvent s'adsorber sur les matières en suspension, se solubiliser dans les phases aqueuses ou se volatiliser dans le ciel gazeux. La structure chimique des catalyseurs implique qu'ils ne se retrouvent pas dans l'atmosphère sous leur forme initiale.

Ainsi en STEP, les produits de dégradation peuvent être piégés dans les boues primaires ou se volatiliser dans l'atmosphère lors du transport, comme cela a été décrit auparavant pour les composés d'hydrolyse des PDMS (cf. chapitre 1 partie 3.3.2.1). Si le traitement des eaux usées n'est pas efficace, ils se retrouvent dans le milieu naturel. En ISDND, ils peuvent s'adsorber sur le massif de déchets, ou être entraînés par les lixiviats dans les bassins de rétention, et pour les composés volatils, dans le biogaz (cf. chapitre 1 partie 3.3.2.2).

Dans l'environnement, les sous-produits (tout comme les élastomères) subissent des attaques par les micro-organismes. Deux contextes biologiques bien distincts sont présents dans cette étude : des conditions majoritairement aérobies (en présence d'oxygène) lors de l'utilisation des élastomères et leur dépôt en ISDND (inférieures à 200 jours [ADEME '01]) et des conditions anaérobies (sans oxygène) dans la deuxième phase du stockage. Si biodégradation il y a, les sous-produits peuvent former du CO₂ dans le premier cas et du biogaz (CO₂/CH₄), dans le second.

1.2.1.3 - Elastomères silicones et micro-organismes

Afin d'avoir une démarche globale sur l'évaluation de l'éco-compatibilité des nouveaux matériaux silicones, il semble indispensable d'ajouter un volet expérimental au suivi des produits de dégradation. En effet, il est important de déterminer l'impact de ces matériaux sur les populations microbiennes, pour anticiper des perturbations potentielles des consortiums en leur présence. Cette étude doit être réalisée sur les élastomères en tant que tels, mais aussi sur leurs sous-produits.

Les tests biologiques sont donc réalisés à deux niveaux : une échelle dite « macroscopique », avec l'étude de l'activité globale du consortium (tests de

^a Matrice silicone : partie du réseau élastomérique constituée exclusivement de chaînes siloxanes.

biodégradation) et une seconde dite « microscopique », avec l'étude des micro-organismes et de leur diversité dans des échantillons environnementaux en présence des élastomères et de leurs sous-produits.

1.2.2 - Les différentes étapes de l'étude

Lors de cette étude, 6 points d'expérimentations clés (répertoriés sur la figure 28) du comportement dans l'environnement des élastomères silicones font l'objet d'expérimentations :

- Etape 1 : dégradation chimique des élastomères par mise en contact avec différentes phases aqueuses. Identification et suivi des concentrations des produits de dégradation.
- Etape 2 : biodégradation des élastomères par mise en contact avec des boues aérobie et anaérobie. Suivi de la consommation d'oxygène et de la production et de la composition du biogaz.
- Etape 3 : influence des élastomères sur la diversité des consortiums microbiens (aérobie et anaérobie).
- Etape 4 et 5 : biodégradation des sous-produits en milieu aqueux par des boues aérobie, anaérobies et par des souches pures.
- Etape 6 : sorption de catalyseurs significativement relargués en milieu aqueux sur des boues de station d'épuration.

Ces points clés, mêlant expériences physico-chimiques et biologiques, sont détaillés dans la partie suivante, en explicitant les choix méthodologiques faits.

1.3 - Principe des différentes étapes de l'étude et choix méthodologiques

1.3.1 - Etape 1 : évaluation de la dégradation chimique

1.3.1.1 - Milieux et contextes chimiques testés

Afin d'étudier les différents paramètres chimiques pouvant influencer la dégradation des élastomères, des expériences de mises en contact sont réalisées à l'échelle du laboratoire. Elles consistent à mettre les matériaux découpés de façon homogène, dans une phase aqueuse correspondant aux caractéristiques souhaitées, sous agitation.

Les différents élastomères sont placés dans un premier temps dans de l'eau déminéralisée pour voir l'influence d'un milieu simple sur leur dégradation. Six milieux sont ensuite préparés afin d'évaluer l'impact d'une large gamme de contextes chimiques sur la dégradation de l'élastomère ainsi que sur la mobilité des catalyseurs. Il s'agit du pH (acide et basique), du potentiel redox (oxydant et réducteur), du potentiel de complexation et de la présence d'alcool. Le choix des réactifs est justifié dans la partie 3.1.2 de ce chapitre.

Dans un troisième temps, des expériences cherchant à déterminer l'influence du calcium sur la dégradation sont effectuées (car le calcium est suspecté de jouer un rôle prépondérant dans la dégradation des siloxanes [Ohannessian '08]) et enfin un milieu

complexe, plus proche de la réalité sert de solution lixiviante. Un lixiviat de décharge est choisi puisque les matériaux silicones solides se retrouvent majoritairement en ISDND.

1.3.1.2 - Suivi de la dégradation et choix des indicateurs

Les milieux de mise en contact sont ensuite analysés pour déterminer la concentration des sous-produits recherchés, c'est-à-dire des produits d'hydrolyse de la matrice silicone et des catalyseurs de polycondensation.

i - Dégradation de la matrice silicone

Les produits de dégradation des élastomères sont suspectés être proches de ceux de silicones classiques, les PDMS. Comme le chapitre 1 le mentionne, ces fluides se dégradent principalement en des composés extrêmement solubles dans l'eau (comme le TMSOL, le DMSD, des siloxanediols et le méthylsilanetriol ou l'acide silicique, pour les nœuds). **Par conséquent, la concentration en silicium en phase aqueuse est choisie comme indicateur de l'hydrolyse de la matrice silicone.**

L'hydrolyse des chaînes siloxanes entraîne la formation de composés relativement volatils (les COVSi), soit par réarrangements intra-moléculaires (comme pour le D₄) soit par formation de TMSOL. Cependant leur analyse dans la phase gazeuse n'est pas mise en place car les protocoles analytiques nécessitent un matériel important et surtout parce que ce phénomène de volatilisation est jugé négligeable dans le cas présent : les réarrangements sont peu favorisés (milieux dilués et temps d'hydrolyse relativement courts) et la formation de TMSOL limitée par la faible proportion de motifs siloxanes M dans les élastomères.

La concentration de silicium en phase aqueuse est déterminée par ICP-OES. Au vu des difficultés d'analyses du silicium dit « organique » (présent dans une molécule organique) par cette technique (cf. chapitre 1 partie 3.4.2.2), des tests préalables de minéralisation sont nécessaires. Ils sont détaillés en annexe 3. Suite à ces expériences, il est décidé de ne pas minéraliser les échantillons de mise en contact.

ii - Suivi de la mobilité des catalyseurs

L'analyse des quantités de catalyseurs extraites des élastomères en phase aqueuse est effectuée de deux façons différentes en fonction de la nature de la molécule. **Pour les organométalliques, l'atome métallique est utilisé comme indicateur de mobilité et l'analyse de la concentration en phase aqueuse de ces métaux est effectuée par ICP-OES.**

En revanche, une autre méthode est développée pour les catalyseurs entièrement organiques, de type dérivés de guanidine. La conjugaison des liaisons autour des atomes d'azote rend ces molécules absorbantes aux rayons UV autour de 215 nm. Par conséquent dans les milieux simples, **les dérivés de guanidine sont analysés par spectrophotométrie UV et dans les matrices complexes, par HPLC (High Performance Liquid Chromatography) avec détecteur UV.** L'HPLC permet de séparer la molécule cible des autres composés absorbant dans la même région.

1.3.1.3 - Identification des produits de dégradation

i - Méthodes d'identification des sous-produits testées

Afin d'identifier les produits organiques de dégradation des matériaux étudiés dans la phase aqueuse, deux techniques analytiques sont privilégiées dans un premier temps : la RMN ^{29}Si (Résonance Magnétique Nucléaire) et l'HPLC-MS (High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry). En effet, elles permettent généralement d'analyser directement les phases aqueuses, évitant une étape d'extraction des composés traces. Les conditions expérimentales sont décrites dans la partie 3.1.4.

Essai d'identification des produits d'hydrolyse par RMN ^{29}Si

Un essai préliminaire par RMN ^{29}Si est effectué sur une solution de mise en contact dans de l'eau déminéralisée, concentrée en silicium. Le spectre (Figure 29) indique la présence d'un pic avec un déplacement chimique proche de 0 ppm, correspondant au DMSD (diméthylsilanediol). Cependant le bruit de fond est très important et donc la méthode peu sensible dans les conditions étudiées. Ceci s'explique parce que l'analyse impose d'ajouter dans le milieu de l'eau deutérée (D_2O) en quantité suffisante (environ 50 % en volume) pour réaliser le verrouillage du champ magnétique (appelé « lock » [Plé *et al.* '99]). L'échantillon est donc fortement dilué.

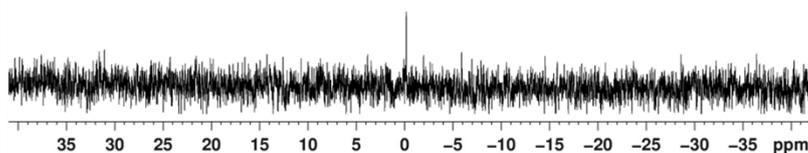


Fig. 29 - Spectre RMN ^{29}Si d'une solution de mise en contact d'un élastomère dans l'eau déminéralisée, concentrée en silicium

Cette technique n'est donc pas concluante dans les conditions testées, d'autant plus qu'il est impossible d'identifier les composés traces pouvant provenir des catalyseurs relargués (absence de silicium).

Essai d'identification des produits d'hydrolyse par HPLC-MS

Des tests par HPLC-MS avec les étalons disponibles commercialement (TMSOL, L_{2-5} , D_{3-6}) sont effectués, montrant une absence de réponse pour le TMSOL et le L_2 . Cette technique est rapidement abandonnée car elle est difficilement applicable pour l'identification de composés inconnus ou de molécules dont les étalons ne sont pas disponibles (comme cela est suspecté être le cas ici pour produits linéaires d'hydrolyse de type siloxanols).

En effet, contrairement à la GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) à l'ionisation par Impact Electronique (IE), l'HPLC-MS impose des modes d'ionisation plus doux comme l'ElectroSpray (ES+/-) [Arpino '07]. Il ne peut donc pas exister de bibliothèques de spectres de masse de références, car l'ionisation devient très dépendante

des conditions expérimentales et en particulier du solvant, du pH, du pKa... [Monégier '97]. La présence d'étalons est donc nécessaire.

ii - *Méthode retenue pour l'identification des sous-produits : la GC-MS*

L'identification des produits d'hydrolyse par GC-MS n'est pas la technique privilégiée initialement car elle nécessite généralement une phase d'extraction, engendrant des transformations chimiques des siloxanes, et biaisant leur identification (cf. chapitre 1 partie 3.4.2.2). De plus, l'introduction directe d'eau dans les colonnes chromatographiques favorisent l'hydrolyse des PDMS de la phase stationnaire, et du D₄ est souvent formé [Varaprath *et al.* '06].

Cependant, des tests préliminaires ont montré que dans le cas des solutions de mise en contact des élastomères, l'analyse est réalisable sans phase d'extraction préalable et l'introduction d'eau n'induit pas la formation de siloxanes cycliques (des contrôles à l'eau ultra-pure sont effectués). **La GC-MS est donc choisie pour identifier les produits d'hydrolyse des matériaux étudiés.**

1.3.1.4 - Environnement chimique du silicium

En raison de la présence de charges inorganiques à base de Si dans les élastomères (comme de la silice (SiO₂) et/ou du quartz), il est important de déterminer si le silicium retrouvé en solution ne provient que de l'hydrolyse de la matrice silicone. L'environnement chimique de l'atome (liaisons avec des carbones organiques) est évalué par des analyses de COD (Carbone Organique Dissous). En effet, pour un polymère silicone classique, deux groupements méthyles sont liés à un atome de silicium. Ainsi, si le rapport Si/C_{organique} est proche de 0,5 (à quelques approximations près, comme pour les motifs T et Q), le silicium en solution est dû exclusivement à la présence de produits d'hydrolyse de la matrice silicone de l'élastomère.

1.3.2 - Etapes 2, 4 et 5 : biodégradation aérobie et anaérobie des élastomères et de leurs sous-produits

1.3.2.1 - Choix méthodologiques

Comme cela a été indiqué auparavant, les élastomères silicones rencontrent deux conditions principales de dégradation selon la teneur en oxygène : il s'agit de l'aérobiose et l'anaérobiose (respectivement en présence et en absence d'oxygène). Ces dernières mettent en jeu des populations de micro-organismes et des métabolismes différents. L'objectif de cette étape est donc de quantifier la biodégradation des élastomères et de leurs sous-produits dans ces deux conditions.

Pour cela, trois approches sont envisageables :

- Etudier l'activité globale du consortium microbien par des tests manométriques (consommation d'oxygène, en aérobiose, et production de biogaz, en anaérobiose).
- Etudier les sous-produits formés au cours de la biodégradation, par analyse de leur concentration dans les milieux de dégradation (comme l'ont fait Grümping *et al.* (1999) pour le D₄ en anaérobiose).

- Etudier le cycle des carbones organiques du substrat par marquage radioactif (^{14}C) (comme l'ont fait Sabourin *et al.* (1996) pour le DMSD en aérobiose).

Chaque méthode a des avantages et elles sont souvent intéressantes à coupler. Cependant, dans le cas présent, la première est beaucoup plus simple à mettre en place pour obtenir une information pertinente. En effet, la troisième demande des moyens de synthèse important (fabrication des élastomères avec des précurseurs PDMS marqués au ^{14}C) et irréaliste en terme de coût. La seconde implique des moyens analytiques performants, capables d'identifier une grande variété de produits inconnus avant le début des expériences. De plus, elle requière des précautions particulières pour discriminer l'effet des micro-organismes de celui dû aux conditions chimiques.

Le principal inconvénient de la première approche est de ne pas dissocier la biodégradation du substrat de celle d'un co-substrat lorsque celui-ci est ajouté.

La méthode choisie est donc dite « macroscopique », c'est-à-dire d'activité globale du consortium : il s'agit des tests DBO (Demande Biochimique en Oxygène) en présence d'oxygène et BMP (BioMethanogene Potential) en absence d'oxygène.

Pour une bonne compréhension des résultats des chapitres 4 et 5, des notions importantes et les processus mis en jeu lors des biodégradations sont explicités dans la suite.

1.3.2.2 - Définitions de notions importantes

i - Micro-organismes

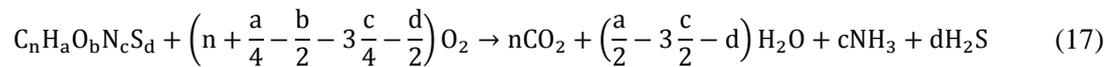
Actuellement, la plupart des microbiologistes classent les organismes en trois grands domaines : les *Bacteria* (les bactéries vraies ou eubactéries), les *Archaea* (les archées ou archaeobactéries) et les *Eucarya* (les organismes eucaryotes) [Prescott *et al.* '10]. Les *Bacteria* et *Archaea* sont des procaryotes, organismes habituellement unicellulaires, qui se différencient principalement par les séquences particulières de leurs ARNr (Acides RiboNucléiques ribosomiques servant de structure aux ribosomes qui synthétisent les protéines à partir d'ARN messenger). Dans le domaine des *Eucarya*, les micro-organismes sont des protistes^a (algues unicellulaires, les protozoaires, les myxomycètes et moisissures aquatiques) ou des champignons ou *Fungi* (groupe très varié allant des levures unicellulaires jusqu'aux moisissures) [Prescott *et al.* '10].

ii - Matière organique et demande chimique en oxygène

Dans un déchet, la matière organique totale (caractérisée par la grandeur DCO, Demande Chimique en Oxygène) est constituée de deux fractions différentes : la fraction biodégradable (caractérisée par la DBO, Demande Biochimique en Oxygène, en aérobiose et le potentiel méthanogène en anaérobiose) et la fraction inerte ou non biodégradable. Il faut cependant ajouter que la dégradation de la matière organique par les micro-organismes ne peut se faire que si les composés sont biodisponibles (accessibles physiquement et chimiquement).

^a Protistes : organismes eucaryotes autres que les animaux, champignons et plantes.

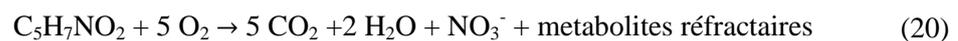
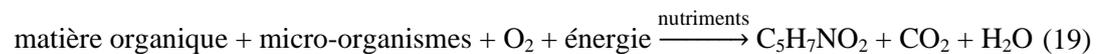
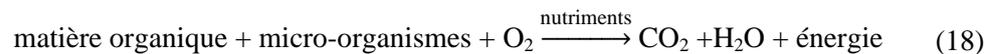
La DCO est définie comme la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation complète de la matière organique. Si la composition du déchet est connue ($C_nH_aO_bN_cS_d$ avec n, a, b, c, d connus), il est possible de la calculer selon l'équation (17). Il s'agit alors de la DThO (Demande Théorique en Oxygène) [Baker *et al.* '99]. Dans les autres cas, elle peut être déterminée par oxydation au dichromate de potassium (cf. partie 3.2.1).



1.3.2.3 - Respiration aérobie

La dégradation de la matière organique par les micro-organismes aérobies s'effectue en présence d'oxygène selon trois étapes successives [Boeglin '98] :

- La sorption (adsorption et absorption) de la matière organique par les cellules.
- L'oxydation biochimique et la dégradation enzymatique des matières ainsi fixées. Cette opération fournit l'énergie aux micro-organismes (catabolisme) (18), nécessaire à la synthèse cellulaire et à la multiplication microbienne (anabolisme) (19).
- L'autodestruction de la matière cellulaire (respiration endogène) (20).



Les micro-organismes impliqués sont du type facultatif hétérotrophe^a. Ils utilisent à la fois le carbone organique comme source d'énergie et comme source pour la synthèse cellulaire [Boeglin '98]. En aérobiose, il est généralement estimé que 50 % de la matière dégradée est convertie en biomasse [Bernet et Buffière '08].

La fraction biodégradable de la matière organique est directement liée à la consommation d'oxygène des micro-organismes exprimée en mgO_2 : il s'agit de la DBO.

1.3.2.4 - Dégradation anaérobie

Le processus de digestion anaérobie (méthanisation) par voie microbienne consiste en une transformation de la matière organique en méthane et gaz carbonique appelé biogaz. C'est un ensemble d'étapes métaboliques qui met en jeu un grand nombre de micro-

^a Organisme facultatif hétérotrophe : organisme qui utilise des molécules organiques comme source principale de carbone.

organismes. Elle est découpée traditionnellement en trois phases (Figure 30) : l'hydrolyse-acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse [Moletta '08].

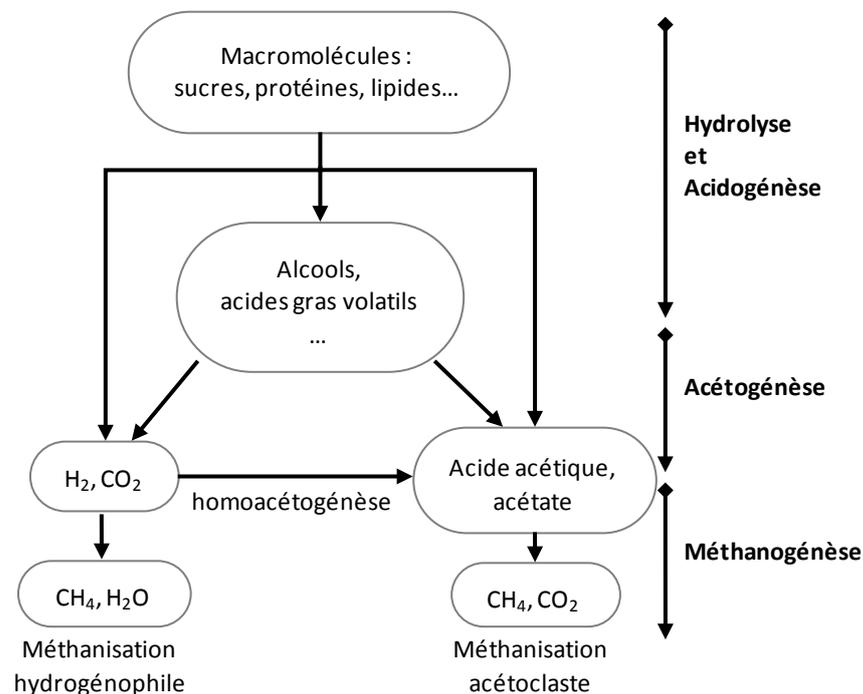


Fig. 30 - Principaux processus de dégradation anaérobie de la matière organique ; adaptée de [Moletta '08]

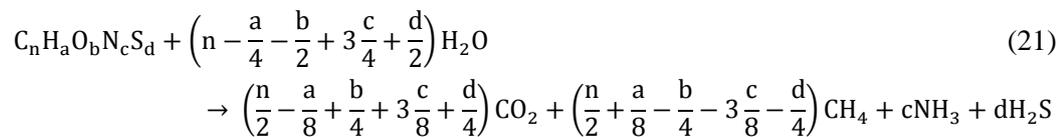
Pendant la première phase d'hydrolyse et d'acidogénèse, les macromolécules organiques (polysaccharides, lipides, protéines) sont hydrolysées en monomères puis fermentés en Acides Gras Volatils (AGV) (comme les acides acétique, propionique, butyrique), en alcools, en hydrogène et en CO₂. L'hydrolyse est souvent la phase limitante de la méthanisation. Ces étapes mettent en jeu une biodiversité importante, principalement des bactéries anaérobies strictes ou facultatives.

Lors de l'acétogénèse, ces intermédiaires métaboliques sont transformés en acétate, hydrogène et gaz carbonique, grâce notamment, à trois groupes de bactéries : les acétogènes productrices obligées d'hydrogène, les bactéries homoacétogènes et des bactéries sulfato-réductrices. L'hydrogène est une des molécules clé de la méthanisation [Moletta '08].

Les méthanogènes ont la fonction de transformer l'acétate, l'hydrogène et le CO₂ en méthane. Ce sont des archaebactéries de deux types : les acétoclastes, utilisant l'acide acétique et les hydrogénéophiles utilisant H₂ et CO₂. Il est généralement estimé que 70 % du méthane est issu de la voie acétate.

Le potentiel méthanogène est la quantité de méthane susceptible d'être produite lors de la dégradation de la matière organique. Il est souvent rapporté à la masse de Matière Volatile (MV) à 550°C de l'inoculum, c'est-à-dire approximativement à la quantité de biomasse contenue dans l'échantillon (après jeûne). Lorsque la composition de la matière

organique est connue, la valeur théorique du potentiel méthanogène peut être déduite à partir de l'équation de Buswell (21) [Buswell et Mueller '52].



Ce potentiel est directement lié à la DCO : le rendement théorique maximal en méthane est de $0,35 \text{ Nm}^3.kg_{DCO}^{-1}$ (de $0,70 \text{ Nm}^3.kg_{DCO}^{-1}$ de biogaz). Dans la réalité, les valeurs obtenues sont inférieures en raison du métabolisme biologique : une partie de la DCO est utilisée pour la croissance et la maintenance des micro-organismes (de 5 à 10 %) [Bernet et Buffière '08].

1.3.3 - Etape 3 : évaluation de l'impact des matériaux sur les populations microbiennes

À l'inverse de tests macroscopiques, l'objectif de cette étape est d'évaluer l'influence que peuvent avoir les élastomères silicones sur la diversité des micro-organismes présents dans l'environnement, en utilisant des outils de biologie moléculaire.

La diversité microbienne peut être définie de diverses façons, mais elle est souvent considérée comme la mesure du nombre, de l'abondance relative et de la distribution d'une espèce dans un espace donné. Les micro-organismes présentent une diversité extraordinaire du point de vue de leur taxinomie^a, de leur fonctionnalité et de leur métabolisme. L'existence d'une telle hétérogénéité d'organismes, combinée à leur taille microscopique, fait de la mesure de la biodiversité microbienne un véritable challenge.

1.3.3.1 - Limites de la microbiologie

Les approches traditionnelles (dites de microbiologie classique) nécessitent une étape de culture sur boîtes (pour obtenir des colonies visibles dans le cas de dénombrements) ou en milieu liquide (afin d'observer la turbidité). Le développement des techniques microscopiques permet actuellement d'observer les micro-organismes dans leur milieu naturel (*via* l'utilisation de colorants fluorescents), mais les informations obtenues sur la diversité sont limitées.

Aujourd'hui, il est certain que les méthodes de culture microbienne ne sont plus suffisantes pour étudier des populations complexes. Il a été démontré depuis une vingtaine d'années qu'elles ne permettent la mise en évidence que d'une très faible proportion d'espèces (entre 0,01 à 0,1 % des cellules bactériennes océaniques [Connon et Giovannoni '02], et entre 0,1 à 10 % pour les sols [Torsvik *et al.* '98]). Les micro-organismes isolés subissent une pression de sélection forte de la part d'espèces à grande vitesse de réplication et de la quantité de nutriments présents.

^a Taxinomie (ou taxonomie) : science de la classification biologique.

La microbiologie classique est cependant très utile pour manipuler des organismes cultivables. Elle est employée dans la suite pour travailler sur des espèces spécifiques ou pour tenter d'isoler des micro-organismes.

1.3.3.2 - Approche moléculaire

L'étude des acides nucléiques (ADN, Acide DésoxyriboNucléique et ARN, Acide RiboNucléique) pour évaluer la diversité est l'un des moyens les plus efficaces pour contourner les problèmes liés à une étape de culture. Ces techniques de biologie moléculaire sont nombreuses mais suivent en général un canevas semblable : l'ADN est extrait, amplifié et enfin visualisé et/ou séquencé. D'après Cases et De Lorenzo (2002), seuls 0,5 à 10 % de toutes les espèces bactériennes existantes ont été identifiés, dont un grand nombre n'est connu que par une séquence génomique.

Un gène présent chez toutes les espèces étudiées est préalablement ciblé. Il peut s'agir d'une séquence commune à tous les procaryotes ou plus spécifique à groupe phylogénétique^a (pour étudier une fonction particulière par exemple).

L'ADNr 16S (Acide DésoxyriboNucléique ribosomique) est de loin le gène le plus utilisé (du fait de son ubiquité) pour analyser les archaebactéries et bactéries en microbiologie environnementale. Il s'agit du gène codant l'ARNr 16S (Figure 31), correspondant à un constituant de la petite sous-unité ribosomique de 30S des procaryotes (il doit son nom à sa vitesse de sédimentation de 16 Svedberg^b).

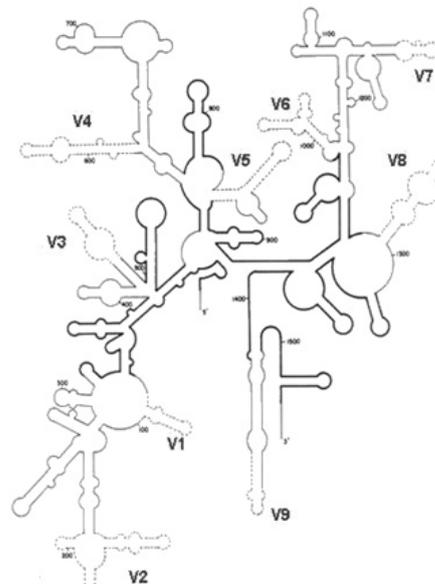


Fig. 31 - Structure de l'ARNr 16S et représentation des zones variables [Gibello *et al.* '01]

Il est composé de 1 500 paires de bases environ, avec 9 zones très variables (de V1 à V9), reflétant les relations phylogénétiques entre les organismes [Baker *et al.* '03]. D'autres

^a Phylogénie : étude des relations de parentés entre différents êtres vivants en vue de comprendre leur évolution.

^b Svedberg : unité utilisée pour exprimer le coefficient de sédimentation. Plus grande est la valeur, plus rapide est le trajet de la particule dans une centrifugeuse.

régions très conservées permettant l'appariement d'amorces universelles (cf. partie 3.3.2.2.ii).

Il existe aujourd'hui des banques de séquences nucléiques (EMBL, GenBank, DDBJ) permettant à la communauté scientifique de comparer les séquences retrouvées dans les échantillons avec celles déjà identifiées.

1.3.3.3 - Choix de la technique de biologie moléculaire

La PCR-DGGE est choisie parmi les nombreuses techniques de biologie moléculaire. Elle semble un bon compromis entre reproductibilité, coût et rapidité. Il s'agit d'une méthode bien établie en microbiologie environnementale pour caractériser la structure et la dynamique des communautés microbiennes [Muyzer et Smalla '98]. Elle permet l'étude de plusieurs échantillons simultanément.

Ses plus gros défauts sont sa phase de mise au point, sa relativement faible résolution et l'étude uniquement de petits fragments d'ADN (inférieures à 500 paires de bases). Comme les autres méthodes moléculaires utilisant l'ADNr 16S, elle rend l'étude de la diversité microbienne beaucoup plus pertinente mais engendre également deux biais principaux :

- L'hétérogénéité de l'ADNr 16s amène à un manque de résolution au niveau de l'espèce. Certaines d'entre elles peuvent posséder plusieurs opérons^a ribosomiques dans leur génome (phénomène appelé polymorphisme). Ceci rend difficile les études quantitatives des espèces.
- Les études sur l'ADNr 16S ne renseignent ni sur la viabilité des cellules ni sur leur activité métabolique. En effet l'ADN de cellules mortes peut persister temporairement dans l'environnement et un grand nombre de d'entre elles peuvent se trouver dans un état de dormance.

L'extraction et l'amplification de l'ADN posent également des problèmes dont il faut avoir conscience avant toute interprétation de résultats. La représentativité de l'échantillon ainsi que la qualité de l'ADN extrait sont des points clés. En effet, de nombreuses molécules (les acides humiques présents dans le sol, les exo-polysaccharides bactériens et certaines protéines bactériennes, les métaux lourds...) peuvent inhiber l'activité des enzymes utilisées dans l'étape d'amplification. Cette dernière est aussi une source d'erreurs : des amplifications préférentielles de certaines séquences (en fonction de leur composition) peuvent se produire, et des molécules d'ADN hétéroduplexes peuvent se former (pour plus d'informations sur ce sujet, consulter la référence [Altshuler '06]).

1.3.4 - Etape 6 : tests de sorption des catalyseurs sur des boues de station d'épuration

Lorsqu'un catalyseur étudié est très mobile, qu'il se retrouve facilement dans le milieu aqueux et que sa biodégradation est faible, il est nécessaire de déterminer son devenir dans l'environnement en évaluant sa capacité de sorption sur les Matières En Suspension (MES). Ces MES sont diverses et variées (inorganiques, biologiques) et dans le

^a Opéron : séquence d'ADN qui contient un ou plusieurs gènes de structure, ainsi que l'opérateur qui contrôle leur expression.

cas présent, une boue de bassin d'aération de station d'épuration est choisie. La sorption (diminution de la concentration en phase aqueuse) est évaluée par HPLC-UV.

1.4 - Bilan

Pour atteindre les objectifs de cette étude, de nombreux choix méthodologiques sont faits, dont principalement :

- Les indicateurs et les milieux de dégradation.
- La méthode d'identification des produits de dégradation.
- Les méthodes d'évaluation de la biodégradation dans le contexte du traitement des déchets.
- La méthode de biologie moléculaire pour évaluer les impacts sur les communautés microbiennes.

A chaque fois, les points faibles et les avantages des techniques employées ont été évoqués. Il est important de retenir qu'un couplage d'essais physico-chimiques et biologiques est nécessaire pour tenter d'avoir une vision globale du comportement des élastomères et de leurs sous-produits dans les filières de traitements des déchets. De plus, des expériences à différentes échelles d'étude sont mises en place pour évaluer les facteurs biologiques, avec des essais d'activité globale des consortiums et des zooms sur la diversité microbienne présente dans les échantillons.

Dans la suite, et pour une démonstration plus claire, les résultats sont présentés en deux chapitres distincts :

- Le premier est consacré à la dégradation bio-physico-chimique de l'élastomère et à l'influence du catalyseur sur cette dégradation.
- Le second se concentre sur le comportement des catalyseurs de polycondensation dans les filières de traitement des déchets.

L'essentiel : Un couplage d'expériences physico-chimiques et biologiques

- Les indicateurs de dégradation des élastomères sont les concentrations dans les phases aqueuses (déterminées par ICP-OES) de Si (pour la matrice silicone), et des atomes métalliques pour les catalyseurs de polycondensation organométalliques. Les catalyseurs organiques sont analysés par spectrophotométrie UV.
- Les solutions aqueuses lixiviantes sont, dans un premier temps, un milieu très simple (de l'eau déminéralisée), puis des solutions faisant varier plusieurs paramètres physico-chimiques (comme le pH, le potentiel redox...) et enfin un milieu plus proche des conditions réelles de dégradation (un lixiviat de décharge).
- La biodégradation est évaluée par des tests « macroscopiques », par mesure d'activité globale des consortiums (tests DBO en aérobiose, tests BMP en anaérobiose).
- L'impact des élastomères et de leurs sous-produits sur les micro-organismes est déterminé par PCR-DGGE.

2 - Nature des matériaux étudiés

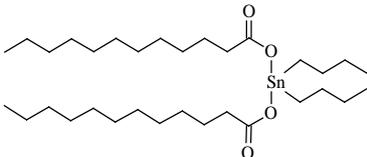
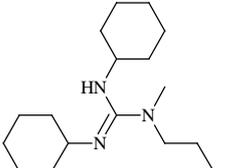
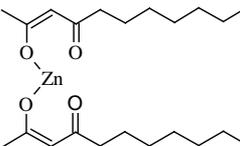
Cette partie décrit les différents matériaux silicones utilisés tout au long de l'étude. Une place importante est réservée aux élastomères RTV et à leurs catalyseurs, qui sont le sujet principal du travail réalisé.

2.1 - Les élastomères silicones

2.1.1 - Les catalyseurs

Afin d'étudier l'influence des catalyseurs sur la fin de vie des élastomères silicones, 3 catalyseurs de polycondensation appartenant à des familles différentes sont choisis. Le premier, le dilaurate de dibutylétain (DLDBE) (tableau 12), est un dialkylétain actuellement employé en grande quantité et réglementé par l'Union Européenne. C'est une référence permettant de comparer son comportement avec deux nouveaux catalyseurs développés par Bluestar Silicones. Ces derniers sont sélectionnés en raison de leur potentiel (catalytique, économique et environnemental) de remplacement des dialkylétains. Il s'agit d'un catalyseur organique, dérivé de la guanidine, la dicyclohexylméthylbutylguanidine (notée Cy₂G), ainsi que d'un organozincique, le bis(2,4-undécane-dionate) de zinc (Zn(UDD)₂). Le dérivé de zinc est accompagné d'une diamine, la N,N'-diméthyléthylènediamine), pour activer le centre métallique.

Tableau 12 - Description des trois catalyseurs de polycondensation étudiés

Nom	Abréviation	Structure	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
Dilaurate de dibutylétain	DLDBE		631,6
Dicyclohexyl méthylbutylguanidine	Cy ₂ G		293,5
Bis (2,4-undécane-dionate) de zinc	Zn(UDD) ₂		431,9

Le DLDBE et le $Zn(UDD)_2$ sont très peu solubles dans l'eau. En revanche, malgré ces groupements apolaires, la solubilité de la Cy_2G dans l'eau est élevée ($8,1 \text{ g.L}^{-1}$ à 20 °C). Il s'agit d'une molécule très basique (sous forme cationique aux pH environnementaux), de pH à saturation de 12,4.

Les trois catalyseurs sont fournis par Bluestar Silicones (le DLDBE provient d'Acima Specialty Chemicals).

2.1.2 - Synthèse et composition des élastomères

2.1.2.1 - Vue d'ensemble des élastomères étudiés

La figure 32 résume l'ensemble des élastomères RTV-1 (Room Temperature Vulcanizing, mono-composant) et RTV-2 (bi-composant) synthétisés en collaboration avec Bluestar Silicones.

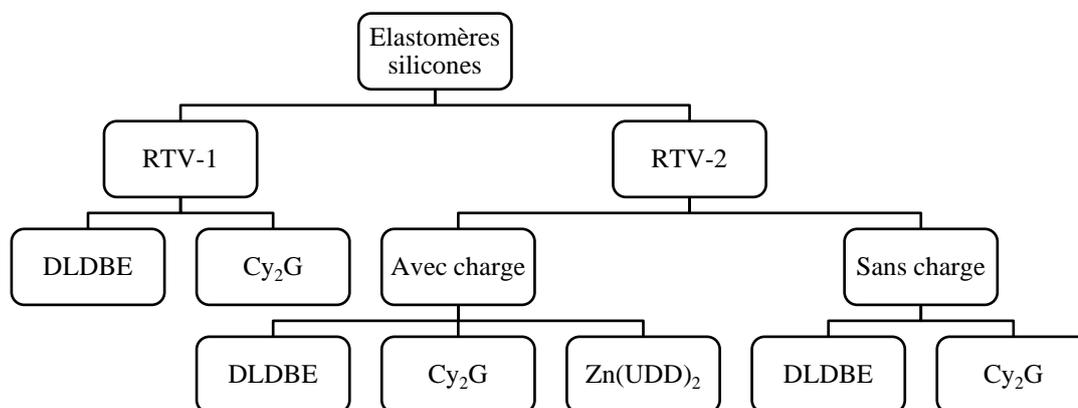


Fig. 32 - Vue d'ensemble des élastomères silicones étudiés et de leurs catalyseurs associés

Ils sont réalisés à partir d'empâtages simplifiés, afin de ne pas introduire trop de paramètres dans le suivi de la dégradation. Cependant, une trop grande simplification engendre des changements de propriétés physico-chimiques du matériau, pouvant biaiser totalement son comportement. Ainsi, pour les RTV-2, deux catégories sont préparées (appelés « avec » et sans « charge »), car l'empâtage simplifié contient déjà beaucoup d'adjuvants et de charges. D'autre part, il faut noter que le catalyseur $Zn(UDD)_2$ n'est étudié qu'en RTV-2, car il n'a pas de bonnes performances et donc pas d'applications en RTV-1.

Par souci de simplification, dans la suite, la dénomination « RTV-2 » s'applique à l'empâtage RTV-2 avec charge. Lorsqu'il s'agit de l'élastomère RTV-2 sans charge, cela est précisé.

2.1.2.2 - Composition des élastomères

La figure 33 donne les compositions des 3 empâtages étudiés, RTV-1, RTV-2 avec charge et RTV-2 sans charge. Le tableau 13 indique le pourcentage en masse des

catalyseurs dans les élastomères, leur teneur, ainsi que leur équivalent molaire. 1 équivalent correspond à 0,5 mole de catalyseur par mole de groupements hydroxyles de l'huile silicone.

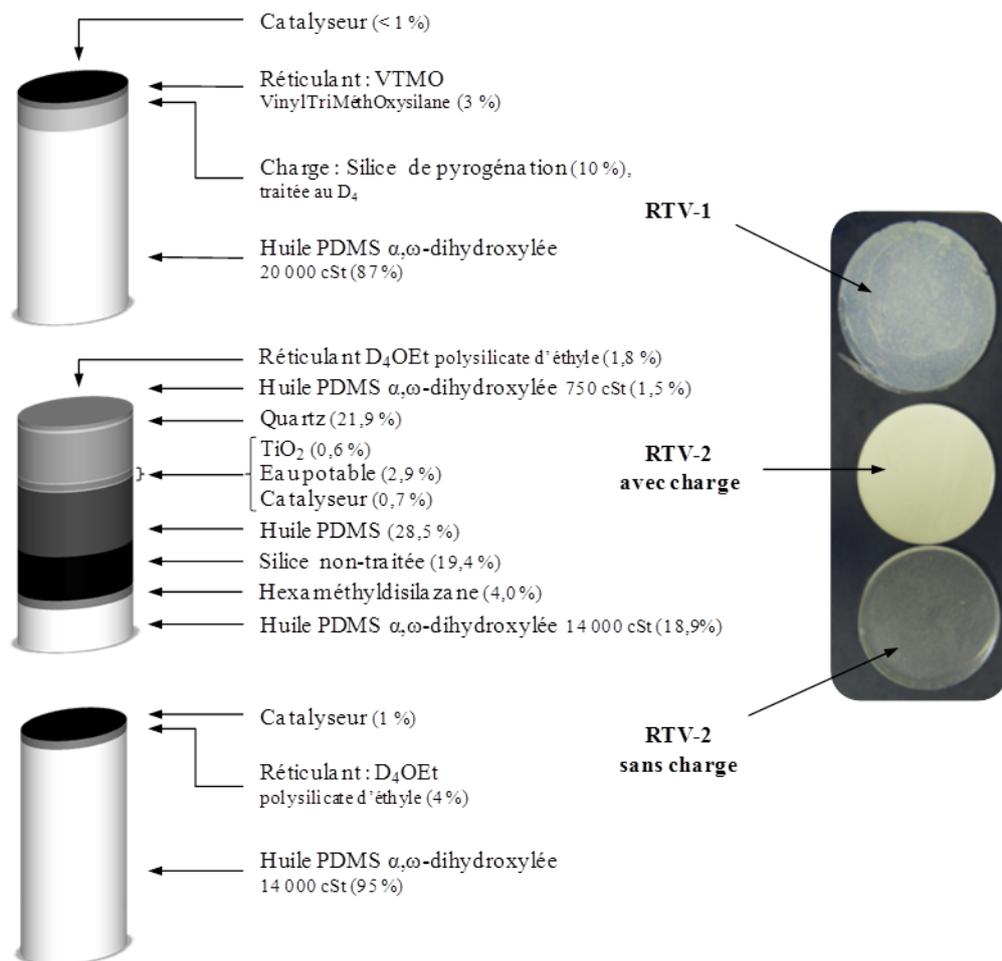


Fig. 33 - Composition et exemple des élastomères RTV préparés à partir de trois empâtages différents : RTV-1, RTV-2 avec charge et RTV-2 sans charge

Tableau 13 - Quantités de catalyseurs introduites dans les différents élastomères préparés, exprimées en équivalent molaire, pourcentage massique et teneur molaire

Empâtage	Catalyseur	Equivalent	%	Teneur ($10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$)
RTV-1	DLDBE	1	0,92	1,5
	Cy ₂ G	0,75	0,32	1,1
RTV-2 avec charge	DLDBE	1	0,55	0,9
	Cy ₂ G	1	0,25	0,9
RTV-2 sans charge	Zn(UDD) ₂	3	1,13	2,6
	DLDBE	1	1,5	2,4
	Cy ₂ G	1	0,69	2,4

Il faut noter que les équivalents de catalyseurs sont différents pour obtenir des temps de réticulation et des duretés similaires à la référence DLDBE. De plus, comme il y a proportionnellement moins d'huile à réticuler, les quantités introduites sont moins importante pour le RTV-2 avec charge que sans charge.

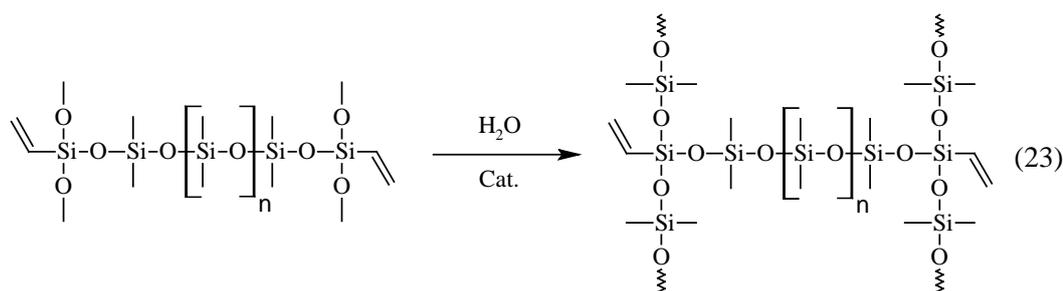
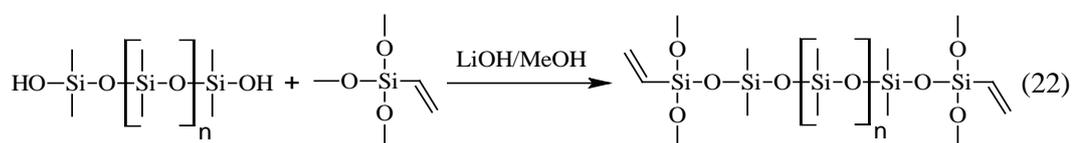
Les catalyseurs sont mélangés aux empâtages par brassage à 2 000 t.min⁻¹ pendant une minute (SpeedMixer™ DAC150FV), puis coulés dans des boîtes de Petri afin d'obtenir des matériaux de moins de 1 cm d'épaisseur. Ils sont ensuite conservés pendant un mois à température ambiante à l'abri de la poussière et de la lumière pour que la réticulation soit totale. La figure 33 montre des exemples de matériaux obtenus pour les trois types d'empâtages étudiés.

2.1.2.3 - Réactions mises en jeu

Comme décrit dans la partie 1.2.2 du premier chapitre, les réactions mises en jeu lors de la condensation des élastomères sont différentes en fonction de leur catégorie. Cependant, dans tous les cas, les matériaux étudiés sont de type alcoxy, et par conséquent forment des alcools lors de la polymérisation.

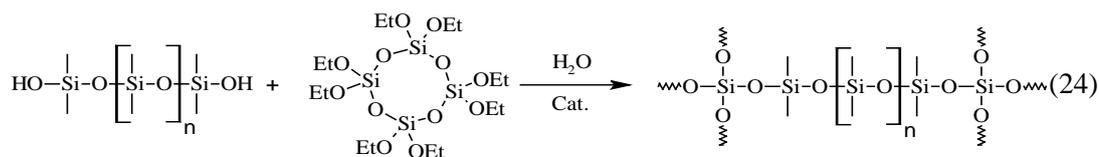
i - RTV-1

La formation du réseau RTV-1 se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, le réticulant se condense avec les chaînes siloxanes grâce à la lithine (22). Dans le cas présent, le VTMO (VinylTriMéthOxysilane) sert à la fois de réticulant et de promoteur d'adhérence, grâce à sa fonction vinyle. Dans un second temps, l'humidité de l'air induit la réticulation du matériau (23). Du méthanol se forme et se volatilise progressivement.



ii - RTV-2

Contrairement au RTV-1, de l'eau est déjà contenue dans l'empâtage RTV-2. Ainsi la condensation se fait dans l'épaisseur du matériau. La réticulation s'effectue grâce à un réticulant, un silicate d'éthyle avancé (Dynasytan), dont la formule brute moyenne correspond à un cyclique D₄OEt (24). Ainsi des motifs Q sont présents dans le réseau, alors pour les RTV-1, les nœuds sont des motifs T. Lors de cette réaction, de l'éthanol est libéré.



2.1.2.4 - Caractéristiques des élastomères

Le tableau 14 donne à titre indicatif des caractéristiques des élastomères étudiés, à savoir le Carbone Organique Total (le COT solide, correspondant au pourcentage massique de carbone organique) et le pourcentage massique de silicium organique contenus dans les matériaux, ainsi que la Demande Chimique en Oxygène solide (DCO) (pour le COT et la DCO solides, les protocoles de mesures sont détaillés respectivement dans les parties 3.1.4.4 et 3.2.1.2).

Tableau 14 - Caractéristiques de la composition des élastomères étudiés

Elastomères	COT solide (% en masse)	DCO solide	Si organique (% en masse)
RTV-1 DLDBE	32,2	0,37	33,6
RTV-1 Cy ₂ G	32,1	0,48	33,6
RTV-2 DLDBE	25,6	0,38	23,8
RTV-2 Cy ₂ G	24,4	0,34	23,8
RTV-2 Zn(UDD) ₂	24,3	0,36	23,8

Incertitudes sur COT solide : 10 %, incertitudes sur DCO solide : 20 %

Les techniques d'analyses employées pour déterminer le COT et la DCO solides ne sont pas adaptées pour l'étude de matériaux de ce type. Ces informations sont donc données à titre indicatif. Le pourcentage de Si organique correspond à la valeur théorique calculée selon la composition des empâtages. En RTV-1, faute de données sur la composition, le silicium organique apporté par le D₄ servant à traiter la silice de pyrogénéation n'est pas pris en compte.

Comme il l'a été indiqué dans la partie précédente, ces informations montrent que les matériaux de type RTV-2 contiennent beaucoup moins de silicium organique en proportion (et donc de carbone organique) que les RTV-1. Le nombre de moles de carbone correspond approximativement au double du nombre de moles de silicium (par exemple pour RTV-1 DLDBE, $n_{\text{carbone}} = 2,7 \text{ mol}$ et $n_{\text{silicium}} = 1,2 \text{ mol}$). Ceci est cohérent avec la présence, en moyenne, de 2 carbones par silicium dans les polymères de type PDMS (diméthylsiloxane).

2.2 - Les autres silicones utilisés

2.2.1 - Propriétés physico-chimiques

Afin de mieux appréhender le devenir des élastomères, d'autres silicones sont utilisés dans cette étude. Ainsi deux huiles PDMS et deux des principaux produits de dégradation des siloxanes dans l'environnement sont ciblés (cf. chapitre 1 partie 3.2). En effet, Les huiles PDMS α,ω -dihydroxylée sont les précurseurs des élastomères. L'étude de leur comportement dans l'environnement permet donc d'anticiper en partie celui des silicones solides. Dans la suite, ces molécules sont dénommées « PDMS fluides » ou « PDMS classiques ».

Il s'agit de 2 huiles courtes (une α,ω -dihydroxylée et une méthylée), du D₄ et du DMSD (le diméthylsilanediol, monomère des PDMS). Les trois premiers sont fournis par Bluestar Silicones. Certaines de leurs caractéristiques physico-chimiques sont décrites dans le tableau 15. En revanche, le DMSD, très réactif même sous forme solide, n'est pas commercialisé et est donc préparé extemporanément.

Tableau 15 - Caractéristiques physico-chimiques des silicones liquides étudiés [Rhodia '05a, b, c]

Caractéristiques	Huile PDMS α,ω -dihydroxylée	Huile PDMS méthylée	D ₄
Numéro CAS	70131-67-8	63148-62-9	556-67-2
Densité (25°C)	0,973	0,970	0,950
Viscosité (25°C)	750 cSt	1 000 cSt	2,3 cSt
Solubilité dans l'eau (20°C)	Pratiquement insoluble	Pratiquement insoluble	< 0,1mg.L ⁻¹
Température de décomposition	> 200°C	> 200°C	> 250°C
Pression de vapeur (20°C)	< 0,01 kPa	< 0,01 kPa	0,12 kPa

2.2.2 - Diméthylsilanediol

2.2.2.1 - Synthèse

La synthèse du DMSD est adaptée des recommandations de Hyde (1953), Ho (1986), Varaprath et Lehamn (1997) et Schamschurin *et al.* (2008). Il est préparé à partir de l'hydrolyse de diéthoxydiméthylsilane (Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$).

Ce réactif (1 éq, 1,63 g, 11 mmol, 1,89 mL) est introduit dans de l'eau déminéralisée en léger excès (2,5 éq, 0,495 g, 27,5 mmol, 0,495 mL), dans un flacon PEHD (PolyÉthylène Haute-Densité) de 100 mL. Le mélange est homogénéisé sur une table d'agitation (100 rpm) pendant environ 1 h à température ambiante, jusqu'à disparition des deux phases. Le milieu est transvasé dans un ballon à fond plat et maintenu sous vide (-900 mbar), jusqu'à évaporation complète de l'excès d'eau, de l'éthanol formé et du

diéthoxydiméthylsilane n'ayant pas réagi (environ 4 heures). Le solide blanc humide est introduit dans un dessiccateur à pression réduite (-900 mbar) pendant une nuit. Le solide sec (rendement de 52 %) est conservé à -18°C dans un flacon PEHD, moins d'une semaine avant utilisation.

Le DMSD se conserve très mal en solution (sauf à des concentrations inférieures à 0,1 % [Varaprath et Lehmann '97]). Même sous forme solide à température ambiante, il condense après quelques jours pour former une huile PDMS α,ω -dihydroxylée très courte (surtout en présence d'eau). Le verre est à éviter, car les parois adsorbent de nombreux composés pouvant servir de catalyseur à cette polymérisation. Les rendements ne sont pas très bons, car une hydrolyse trop longue engendre la formation de ces huiles courtes.

2.2.2.2 - Identification

L'identification du solide obtenu est effectuée par RMN ^{29}Si . Le solide blanc est dissous dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (50/50 v/v) à une concentration de 126 mg.mL^{-1} . Deux pics sont détectés (Figure 34) : le premier correspond au DMSD attendu (-0,36 ppm) et le second est identifié comme étant le tétraméthylsiloxanediol (le dimère diol) (-8,30 ppm) [Hamilton '02]. Par conséquent, aucune trace du réactif n'est détectée mais l'hydrolyse engendre une polymérisation du DMSD. L'intégration indique une pureté de 87 % (en mole) du composé synthétisé.

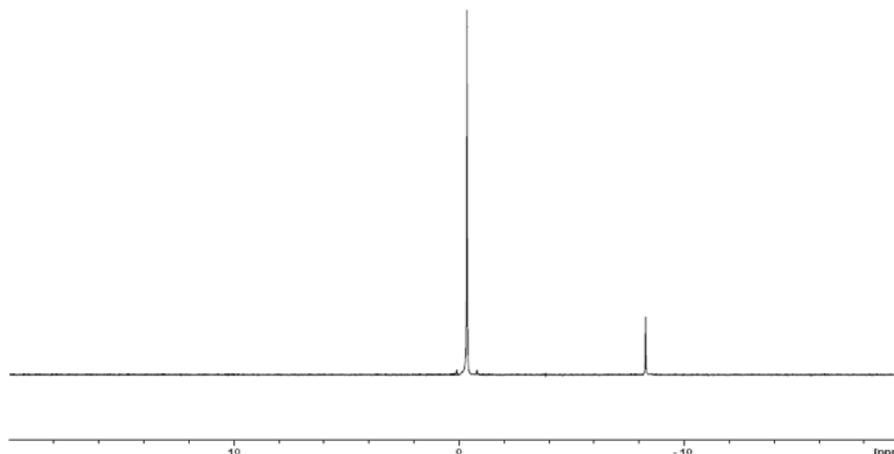


Fig. 34 - Spectre RMN ^{29}Si du DMSD synthétisé (126 mg.mL^{-1} dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (50/50 v/v)) ; DMSD : $\delta = -0,36 \text{ ppm}$ (intégration = 1), tétraméthylsiloxanediol : $\delta = -8,30 \text{ ppm}$ (intégration = 0,15)

3 - Matériels et méthodes

3.1 - Evaluation de la dégradation chimique

3.1.1 - Essais de mise en contact

Plusieurs essais de broyage des élastomères afin de maximiser les surfaces de contact sont effectués avant de lancer les tests de dégradation chimique. Cependant le caractère élastique de ces matériaux et leurs propriétés intrinsèques ont finalement abouti au choix d'un découpage manuel. En effet, l'azote liquide (-196°C) ne permet pas de solidifier suffisamment le réseau pour le broyer efficacement.

Le rapport S/L est défini comme la quantité d'élastomère (phase Solide en gramme) sur le volume de milieu aqueux (phase Liquide en litre). Un rapport optimal à 50 g.L^{-1} est déterminé par des expériences préliminaires, afin d'être assez concentré pour pouvoir détecter la présence de produits de dégradation. Il est similaire à celui des expériences réalisées par Ohannessian [Ohannessian '08].

50 g.L^{-1} d'élastomères découpés en cubes de 3 mm de côté environ (64 mm^2 de surface et 27 mm^3 de volume) sont donc placés dans différentes phases aqueuses. Les échantillons sont agités par retournement à 8 rpm (Heidolph Reax 20) pendant différentes durées (2, 25, 50, 75 et 575 jours).

3.1.2 - Milieux et contextes chimiques testés

3.1.2.1 - Screening de paramètres chimiques

Sept milieux sont préparés afin de voir l'influence de paramètres chimiques sur la dégradation de l'élastomère ainsi que sur la mobilité des catalyseurs. L'ensemble des conditions est indiqué dans le tableau 16. Il y est également mentionné le pH, la conductivité et le potentiel redox des solutions de départ. Les expériences sont effectuées en triplicat (ce qui représente plus de 250 échantillons).

Les contextes chimiques testés sont :

- Un milieu « neutre », l'eau déminéralisée ($18 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-1}$, Veolia water STI), correspondant au témoin de l'expérience.
- Le pH, qui joue un rôle prépondérant dans l'hydrolyse des chaînes PDMS (cf. chapitre 1 partie 3.2.1.1). Les essais sont réalisés à $\text{pH} = 2$ (avec l'acide chlorhydrique HCl, Chimie-Plus Laboratories, 37 %) et à $\text{pH} = 12$ (avec la soude NaOH, Chimie-Plus Laboratories, 98 %). L'HCl est choisi car il s'agit d'un des acides minéraux les moins oxydants. Pour le milieu basique, la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) est évitée car le calcium est suspecté de jouer un rôle prépondérant dans la dégradation des PDMS [Ohannessian '08].
- Le potentiel redox. L'oxydant et le réducteur sont respectivement KMnO_4 (VWR BDH Prolabo, 99 %) et l'ascorbate L^+ de sodium (VWR BDH Prolabo, 100 %).

- La complexation des éléments métalliques des catalyseurs organométalliques (avec l'EDTA disodique, Roth, $\geq 99\%$).
- Un milieu alcoolique (EtOH absolu, VWR AnalaR Normapur, $\geq 99\%$), car les composés appartenant à cette famille peuvent favoriser la dépolymérisation de la matrice silicone [Chang et Lin '05] et sont très présents dans l'environnement.

Tableau 16 - Caractéristiques des milieux étudiés lors du screening chimique

Milieu	Réactif	Concentration (mol.L ⁻¹)	pH	Conductivité (μS.cm ⁻¹)	Enh (mV)
Eau déminéralisée	-	-	6,0	1	352
Acide	HCl	0,01	2,0	4 060	708
Basique	NaOH	0,01	12,0	747	96
Oxydant	KMnO ₄	0,01	5,9	1083	840
Réducteur	Ascorbate de sodium	0,01	7,3	636	56
Complexant	Na ₂ EDTA	0,005	4,6	1 452	467
Alcool	EtOH	0,01	5,8	5	355

L'atmosphère des échantillons avec la soude et l'ascorbate est purgée à l'argon, afin d'éviter dans le premier cas la carbonatation (présence de CO₂ dans l'air) et dans le second, l'oxydation par l'oxygène de l'air.

3.1.2.2 - Influence du calcium

Des mises en contact supplémentaires sont réalisées sur l'élastomère RTV-1 catalysé avec le DLDBE afin d'évaluer l'influence du calcium sur la dégradation de la matrice silicone.

Cinq expériences sont faites sur 25 jours, avec pour objectif de dissocier les impacts respectifs du pH et de la présence du calcium. Les conditions opératoires sont données dans le tableau 17.

Tableau 17 - Conditions expérimentales des mises en contact pour évaluer l'influence du calcium sur la dégradation de l'élastomère RTV-1 DLDBE

Expérience	Milieu	[CaCl ₂]	pH
Ca(OH) ₂	Eau déminéralisée	-	9,8
CaCl ₂	NH ₄ OH/NH ₄ Cl	0,01 mol.L ⁻¹	9,8
Tampon	NH ₄ OH/NH ₄ Cl	-	9,8
CaCl ₂	Eau déminéralisée	0,01 mol.L ⁻¹	6,2
CaCl ₂	HCl	0,01 mol.L ⁻¹	2,1

Certains milieux sont tamponnés à pH = 10 avec NH₄OH/NH₄Cl (10 % dans de l'eau déminéralisée, NH₄OH/NH₄Cl : 6,4/1 m/m). L'hydrolyse de l'élastomère après ajout de chaux Ca(OH)₂ (Chimie-Plus Laboratories, 97 %) et de chlorure de calcium CaCl₂ (Chimie-Plus Laboratories, 98 %) (en milieu acide et basique) est comparé.

3.1.2.3 - Lixiviat d'ISDND

Les élastomères sont introduits dans un milieu environnemental plus complexe : un lixiviat de décharge. Ce dernier provient du bassin de rétention d'une ISDND de la région Rhône-Alpes et ses caractéristiques sont résumées dans le tableau 18. Des mises en contact de 25, 50 et 75 jours sont effectuées en triplicat après filtration à 0,45 µm (filtre en acétate de cellulose, Sartorius Stedim Biotech).

Tableau 18 - Caractéristiques du lixiviat utilisé pour les mises en contact

Caractéristiques	unité	Lixiviat
DCO	mgO ₂ .L ⁻¹	1 451 ^a
COT	mg.L ⁻¹	375 ^a
pH	-	8,58
Conductivité	mS.cm ⁻¹	9,53
Enh	mV	116 ^a
Aluminium	mg.L ⁻¹	0,17 ^a
Hydrocarbures	mg.L ⁻¹	< 0,1 ^a

^a Données fournies par l'Apave

3.1.3 - Suivi de la dégradation

Les concentrations de silicium, d'étain et de zinc dans les phases aqueuses sont déterminées par ICP-OES. Elles permettent de suivre la dégradation de l'élastomère, et la mobilité des catalyseurs DLDBE (avec Sn) et Zn(UDD)₂ (avec Zn). L'extraction de la Cy₂G du réseau élastomérique est analysée par spectrophotométrie UV et par HPLC-UV en fonction des milieux testés.

3.1.3.1 - Analyse de Si, Sn et Zn par ICP-OES

i - Principe de l'ICP-OES

L'ICP-OES est une technique d'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique dont la source d'excitation est un plasma de gaz rare (généralement de l'argon) entretenu par induction électromagnétique. L'échantillon liquide est acheminé au plasma sous forme de brouillard par nébulisation (gouttes de diamètre de quelques microns) (Figure 35). L'énergie transférée à l'échantillon casse les liaisons moléculaires pour produire des ions et atomes libres et excite ces derniers (passage de l'état fondamental à l'état excité). Lors de la relaxation, la quantité de photons émis, de longueurs d'ondes

spécifiques aux éléments émetteurs, est proportionnelle à leur concentration. La lumière polychromatique est dispersée par un spectromètre à réseau et l'intensité des raies est évaluée par des détecteurs PMT (PhotoMultiplieTeurs).

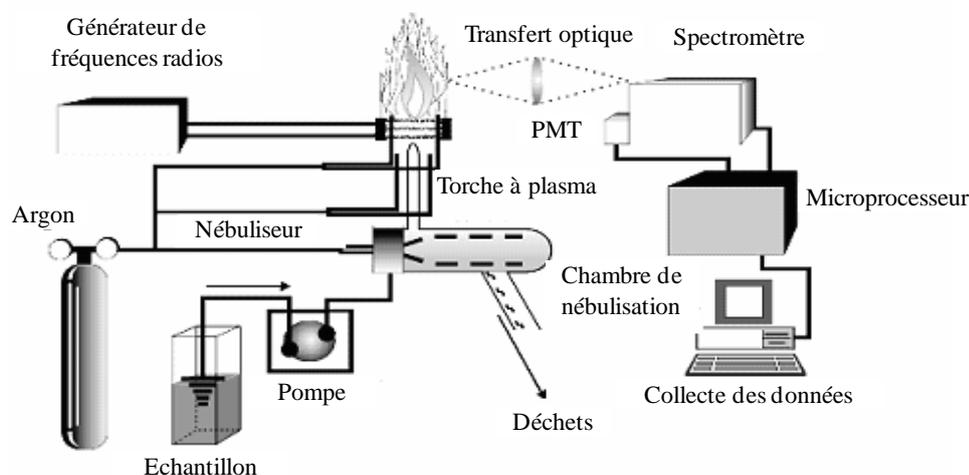


Fig. 35 - Schéma de principe d'un appareil ICP-OES ; adaptée de [Balticuniv '05]

ii - Appareillage et caractéristiques de l'ICP-OES

Les analyses du silicium en milieux aqueux sont basées sur la norme NF EN 118865 T 90-136 [AFNOR '98a]. L'ICP-OES employé est un Ultima 2 (Jobin-Yvon) à plasma d'argon. La fréquence du générateur est de 40,68 MHz. La sélection de la longueur d'onde est réalisée en monochromation par un réseau plan « double ordre » de 2 400 traits.mm⁻¹ en montage Czerny-Turner. Les autres caractéristiques sont données dans le tableau 19.

Tableau 19 - Caractéristiques de l'ICP-OES Ultima 2 lors des analyses d'éléments en solution

Paramètre	Unité	
Puissance du générateur de haute fréquence	W	1 000
Vitesse de pompe	tr.min ⁻¹	20
Débit plasmagène	L.min ⁻¹	12
Débit de gainage	L.min ⁻¹	0,2
Hauteur d'observation	mm	3
Pression de nébulisation	bar	3,27
Nébuliseur	-	Miramist (PEEK)
Température de nébulisation	°C	20

L'étalonnage du silicium est réalisé en routine à partir d'un standard certifié d'hexafluorosilicate d'ammonium (NH₄)₂SiF₆ à 1 g_{Si}.L⁻¹ à ± 0,5 % dans H₂O/0,4%F⁻ (SCP

Science). Le logiciel ICP Analyst 5.2 (Jobin-Yvon) permet l'acquisition et le traitement des données. Pour le silicium, la longueur d'onde d'analyse est de 251,61 nm.

Pour Sn (DLDBE) et Zn (Zn(UDD)₂) les longueurs d'ondes utilisées sont respectivement 189,99 et 213,86 nm et les standards certifiés sont fournis par SCP Science (Sn dans HCl 20% à 1 g.L⁻¹) et Merck (Zn dans HNO₃ dilué à 1 g.L⁻¹).

3.1.3.2 - Analyse de Cy₂G

Cy₂G est analysée en phase aqueuse par spectrophotométrie UV pour les milieux n'absorbant pas à la même longueur d'onde qu'elle, et par HPLC-UV pour les milieux plus complexes (milieux oxydant et réducteur, lixiviat d'ISDND et boue de station d'épuration).

i - Analyse de Cy₂G par spectrophotométrie UV

Principe de la spectrophotométrie

Le principe de la spectrophotométrie d'absorption dans l'UltraViolet (UV) repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans un domaine allant de 190 à 400 nm. Le nombre de photons absorbé par les molécules entraîne une diminution de l'intensité du rayonnement transmis par le milieu [Di Benedetto et Breuil '07]. L'absorbance est linéairement corrélée à la concentration du composé par la loi de Beer-Lambert (25) (dans une certaine gamme de concentrations).

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (25)$$

avec A_{λ} , l'absorbance du milieu à la longueur d'onde λ (sans unité), ε_{λ} , le coefficient spécifique d'absorbance molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹), l , le trajet optique de la cellule (cm) et C , la concentration des molécules qui absorbent à la longueur d'onde λ (mol.L⁻¹)

L'appareil est constitué généralement d'une lampe au deutérium, d'un disperseur (souvent un monochromateur) qui permet à la cellule de mesure de n'être traversée que par un rayon de longueur d'onde connue (Figure 36). Le rayonnement transmis est alors projeté sur le détecteur (photodiode ou photomultiplicateur) transformant le rayonnement reçu en tension électrique.

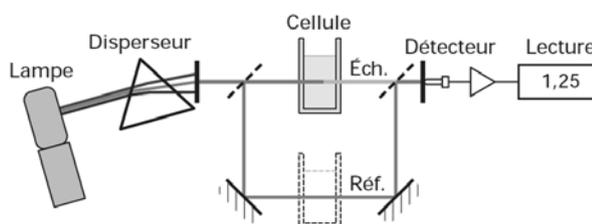


Fig. 36 - Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [Di Benedetto et Breuil '07]

Appareillage et caractéristiques

Les mesures d'absorbance de Cy₂G sont réalisées grâce au spectrophotomètre UV/visible V-630BIO (Jasco), à une longueur d'onde de 215 nm. Les cuves utilisées sont en quartz. La source de lumière est composée de deux lampes : une lampe deutérium pour les longueurs d'ondes inférieures à 350 nm et une lampe halogène allant de 330 à 1100 nm. Le système optique est un monochromateur simple (réseau concave de 1 200 traits.mm⁻¹) à double faisceau (Figure 36) et le détecteur, une photodiode silicium.

Les acquisitions sont effectuées avec le logiciel SpectraManager (Jasco).

Étalonnage de Cy₂G par spectrophotométrie UV

L'étalonnage de Cy₂G par spectrophotométrie est mis en œuvre dans les milieux étudiés (cf. partie 3.1.2.1). La figure 37 montre les courbes obtenues pour des concentrations variant de 0,005 à 0,04 mmol.L⁻¹. Seuls les domaines linéaires sont représentés. Le tableau 20 récapitule les équations des droites d'étalonnage et les R² correspondants.

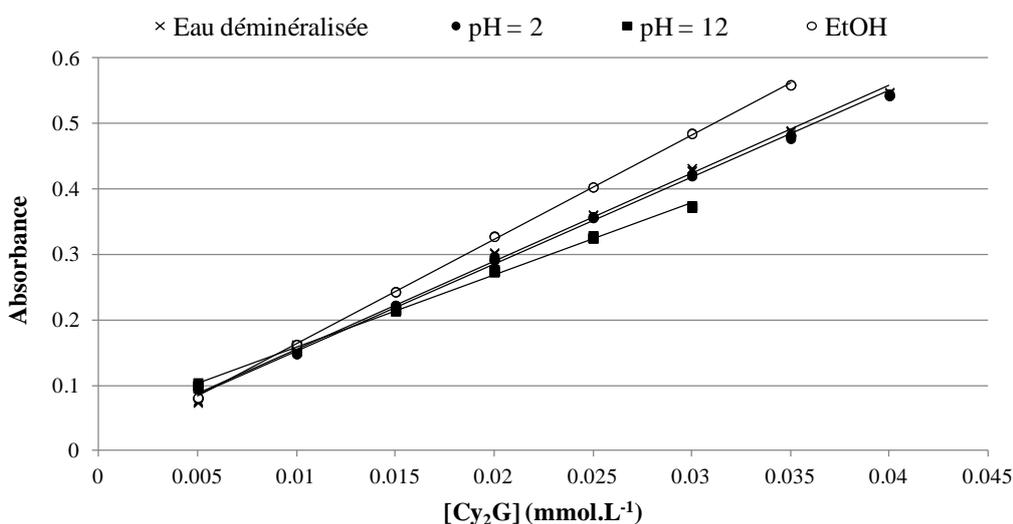


Fig. 37 - Droites d'étalonnage par spectrophotométrie UV (215 nm) de Cy₂G dans 4 milieux : eau déminéralisée, pH = 2 (HCl), pH = 12 (NaOH) et dans l'éthanol ([EtOH] = 0,01 mol.L⁻¹)

Tableau 20 - Equations et coefficients de détermination R² des droites d'étalonnage par spectrophotométrie UV (215 nm) de Cy₂G dans 4 milieux : eau déminéralisée, pH = 2 (HCl), pH = 12 (NaOH) et dans l'éthanol ([EtOH] = 0,01 mol.L⁻¹)

Milieu	Equation	R ²
Eau déminéralisée	$y = 13,42x + 0,02$	0,997
pH = 2	$y = 13,27x + 0,02$	0,999
pH = 12	$y = 11,03x + 0,05$	0,998
EtOH	$y = 16,00x$	1,000

x en mmol.L⁻¹

ii - Analyse de Cy_2G par HPLC-UV

Principe de l'HPLC-UV

Les spectrophotomètres UV peuvent servir de détecteurs pour la chromatographie liquide à haute performance (HPLC). En HPLC, comme dans toute méthode chromatographique, l'objectif est de séparer des composés en mélange suivant la différence de distribution des espèces entre deux phases non miscibles, l'une stationnaire et l'autre liquide mobile.

Chaque soluté injecté dans la colonne est soumis à deux effets antagonistes : un effet d'entraînement par la phase mobile dans laquelle il est soluble et un effet de rétention par la phase stationnaire avec laquelle il interagit [Caude et Jardy '94]. Il en résulte que les analytes^a ont, pour la plupart, des vitesses de déplacement différentes (et inférieures à celles de la phase mobile), d'où la notion de rétention et la possibilité de séparation. Couplée à un système d'injection des échantillons et de détection en continu, cette technique permet d'analyser des composés en mélange.

Appareillage et caractéristiques

L'HPLC-UV utilisée dans cette étude est une LC Module I (Waters) avec un détecteur UV Waters Tunable Absorbance 486 ($190 < \lambda < 600$ nm). La colonne installée est une Luna 5u Phenyl-Hexyl (Phenomenex), de longueur 150 mm et de diamètre 2,0 mm. Les caractéristiques de la phase stationnaire sont données dans le tableau 21.

Tableau 21 - Caractéristiques de la colonne Luna 5u Phenyl-Hexyl (Phenomenex) utilisée pour l'analyse de Cy_2G

Paramètre	Unité	
Tailles de particules	μm	4,82
Distribution des particules	90%/10%	1,51
Diamètre des pores	Å	102
Surface	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	374
Teneur en métal	ppm	11,1
Carbone total	%	16,98
Couverture superficielle	$\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	4,15

La phase mobile est composée d'un mélange de deux éluants à pH = 2,5 avec un tampon phosphate ($[\text{KH}_2\text{PO}_4] = 600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 800 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$). Ces éluants sont constitués d'un mélange eau ultra-pure/méthanol (éluant A, 95/5 et éluant B, 5/95 en volume). Les conditions de séparation (indiquées dans le tableau 22) sont différentes lorsque Cy_2G est étudiée dans un lixiviat de décharge ou dans une boue activée de station d'épuration. Dans tous les cas, la longueur d'onde d'analyse est de 214 nm.

Les chromatogrammes sont traités avec le logiciel Apex (SRA Instruments).

^a Analyte : substance à mesurer dans une procédure d'analyse.

Tableau 22- Conditions de séparation de Cy₂G avec le milieu (lixiviat ou boue) lors de l'analyse par HPLC-UV

Paramètres	Unité	Lixiviat	Boue
Volume injecté	μL	20	20
Proportion des éluants A/B	%	40/60	35/65
Débit de la phase mobile	mL.min ⁻¹	0,15	0,3
Durée de l'analyse	min	20	6

Etalonnage de Cy₂G par HPLC-UV

L'étalonnage de Cy₂G par HPLC-UV est réalisé pour les deux conditions expérimentales (lixiviat et boue). Les courbes sont identiques sur 8 teneurs : 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 2 ; 5 ; 7,5 et 10 mg.L⁻¹. L'équation de la droite est $y = 222\,806 x$ (x en mg.L⁻¹) avec un coefficient de détermination de 0,998.

Des exemples de chromatogrammes montrant les séparations obtenues sont donnés en annexe 4.

3.1.3.3 - Intervalles de confiance

Les intervalles de confiances donnés dans la suite (sur les concentrations de catalyseurs et de silicium en solution, mais également sur les biodégradations...) sont calculés à partir de loi de probabilité de Student, selon l'équation (26).

$$I = \bar{x} \pm t \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{n}} \quad (26)$$

avec I, l'intervalle de confiance, \bar{x} , la moyenne de la population, t, le coefficient de Student (déterminé pour un seuil de confiance de 0,95 et un degré de liberté n) et $\hat{\sigma}$, l'estimation de l'écart type de la population

Cette relation est applicable pour un nombre de réplicats très importants, ce qui permet dans le cas présent (3 répétitions seulement) de maximiser les intervalles de confiances et donc de conclure sur des effets significatifs.

3.1.4 - Identification des produits de dégradation

3.1.4.1 - Identification par RMN ²⁹Si

La RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) étant très peu employée dans cette étude, son principe n'est pas détaillé ici (pour plus d'informations, consulter les références [Roussel '96 ; Platzer et Dallery '06]). Le spectromètre utilisé est un Bruker Avance III 400 MHz, équipé d'un aimant blindé de 9,4 Tesla et d'une sonde de mesure multi-noyaux BBO 10 mm. Le spectre obtenu est traité avec le logiciel TopSpin NMR (Bruker).

3.1.4.2 - Identification par HPLC-MS

Les analyses HPLC-MS (pour le principe consulter [Arpino '07]) sont effectuées en collaboration avec le Service Central d'Analyse (SCA) du CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique). La colonne utilisée est une Asahipak ODP 5um (Interchim). Les conditions expérimentales sont les suivantes : mode d'ionisation ES+, phase mobile 50/50, eau + formate NH₄ (10 nM) + NH₄OH pH = 5,30/acétonitrile, débit = 0,300 mL.min⁻¹.

3.1.4.3 - Identification par GC-MS

i - Principe de la GC-MS

Comme l'HPLC, la GC permet de séparer les constituants d'un mélange liquide ou gaz, avec une phase mobile gazeuse. Les échantillons liquides sont vaporisés dans l'injecteur avant d'être entraînés dans la colonne par le gaz vecteur.

La détection par spectrométrie de masse (MS, Mass Spectrometry) est basée sur la séparation des éléments en fonction de leur charge électrique (z) et de leur masse (m). Pour des applications environnementales, l'analyseur de masse de type quadripôle est généralement utilisé. Au préalable, les molécules gazeuses sont soumises à une ionisation, principalement par Impact Electronique (IE), pour obtenir des ions radicalaires M^+ . Le quadripôle ne transmet que les ions présentant un rapport masse sur charge (m/z) particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée. Le signal se traduit en nombre d'impulsions (nombre de coups) lorsque les ions sont détectés [Chottier '11].

La source IE (à 70 eV) permet un maximum d'ionisation : tous les spectres de masse obtenus sur n'importe quel spectromètre sont donc similaires. Il est ainsi possible de réaliser des banques de spectres (notamment les bibliothèques du National Institute of Standards and Technology, le NIST) et ainsi permettre l'identification de composés inconnus.

ii - Appareillage et caractéristiques de la GC-MS

Les analyses GC-MS sont effectuées par le Service Central d'Analyse (SCA) du CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique). 1 μ L d'échantillon est injecté sans préparation préalable et sans division (splitless) dans un chromatographe HP-6890N (Agilent), avec un détecteur MS HP-5973N (Agilent). La colonne utilisée est une HP-5ms (Agilent) (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m) et le gaz vecteur de l'hélium à un débit de 1,2 mL.min⁻¹. La température d'injection est de 280 °C et le four maintenu à 40 °C pendant 1 min, puis à 300 °C pendant 20 min, avec une rampe de température de 10 °C.min⁻¹.

3.1.4.4 - Détermination du carbone organique

L'analyse du carbone organique est réalisée de deux façons différentes selon la nature de l'échantillon (solide ou liquide), mais les principes sont équivalents.

i - Echantillon solide

L'analyse du Carbone Organique Total (COT) est mise en œuvre selon la norme NF ISO 10694 X 31-409 [AFNOR '95]. Le principe du dosage est basé sur l'oxydation catalytique du carbone organique présent dans l'échantillon en dioxyde de carbone, à

950 °C par de l'oxygène en présence de zirconium. Le CO₂ est ensuite mesuré par une cellule infrarouge non dispersive. Dans le cas où des carbonates (carbone inorganique) sont présents, ils sont éliminés par prétraitement à l'acide orthophosphorique.

Le COTmètre solide utilisé est un analyseur 1020A (OI Analytical). La gamme d'étalonnage est réalisée grâce à de l'HydrogénéPhtalate de potassium (KHP). Les échantillons sont préalablement séchés pendant 24 heures à 110 °C.

ii - Echantillon liquide

L'analyse du Carbone Organique Dissous (COD) est basée sur la norme NF EN 1484 T 90-102 [AFNOR '97]. Elle est réalisée par différence entre la mesure du Carbone Total (CT) et du Carbone Inorganique Total (CIT), avec un analyseur 5050A (Shimadzu).

Le CT est déterminé par oxydation catalytique du carbone sur platine à 680 °C. La mesure du CIT (HCO₃⁻, CO₃²⁻) est faite par réactions acido-basiques. Les carbonates et hydrogénocarbonates sont transformés en CO₂ par l'acide orthophosphorique à 15 %. Le CO₂ émis par ces 2 réactions est analysé par infrarouge.

3.2 - Evaluation de la biodégradation des silicones

3.2.1 - Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

3.2.1.1 - Pour un substrat de composition connue

La détermination de la DCO pour un substrat de composition chimique connue peut se faire directement par calcul selon l'équation (17) : il s'agit alors de la Demande Théorique en Oxygène (DThO). Elle est généralement exprimée sans unité mais elle correspond à des grammes d'oxygène consommés (O₂) par gramme de substrat. Le tableau 23 rassemble les DThO des principaux composés utilisés dans cette étude. A titre de comparaison celle du glucose est égale à 1,07.

Tableau 23 - DthO des molécules étudiées calculées à partir de l'équation (16)

Substrat	DThO
DLDBE	2,33
Cy ₂ G	2,67
Zn(UDD) ₂	1,82
DMSD	1,04
D ₄	1,30
Huile silicone PDMS	1,30

Les pourcentages de biodégradation correspondent aux rapports DBO/DThO en aérobiose et $V_{\text{biogaz produit}}/V_{\text{biogaz théorique}}$ (avec $V_{\text{biogaz théorique}} = 0,70 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{DThO}}^{-1}$) en anaérobiose.

3.2.1.2 - Pour un substrat solide

La détermination de la demande chimique en oxygène pour un échantillon solide (les élastomères dans le cas présent) se fait par dosage spectrophotométrique du carbone organique après oxydation en milieu sulfochromique. Le protocole utilisé s'inspire de la norme NF ISO 14235 X 31-419 [AFNOR '98e].

Le carbone organique est oxydé à 135 °C dans une solution en excès de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. Les ions bichromates Cr_2O_7^- , colorant le milieu en rouge-orangé, sont réduits en Cr^{3+} , de couleur verte. La concentration de ces ions est déterminée par spectrophotométrie à la longueur d'onde 585 nm. La méthode est calibrée en utilisant du glucose comme étalon.

3.2.2 - Tests de dégradation aérobie

3.2.2.1 - Essais aérobies : tests de Demande Biochimique en Oxygène (DBO)

Les tests DBO de biodégradation aérobie sont nommés « tests OxiTop® » d'après l'appellation commerciale du matériel utilisé (WTW). Ils sont basés sur les recommandations de l'OCDE (301-Biodégradabilité facile) [OCDE '92] et sur les méthodes normalisées NF EN 1899 T 90-103-1 et 2 [AFNOR '98b, c]. Le test de Demande Biochimique en Oxygène (DBO) est réalisé sur un échantillon liquide ou solide mis en suspension dans un milieu nutritif minimal (tableau 24) (100 mL dans une bouteille en verre brun de 503 mL). Il dure classiquement 5 ou 28 jours, mais peut être interrompu ou allongé selon l'évolution de la consommation d'oxygène. Il est mis en œuvre à l'obscurité et à température régulée (20 °C), sous agitation constante.

Tableau 24 - Milieu nutritif minimal utilisé pour les essais DBO

Solution	Composition	Teneur (g.L ⁻¹)	%v dans le milieu final
A	KH ₂ PO ₄	28,25	1
	K ₂ HPO ₄	146,08	
B	CaCl ₂ , 2 H ₂ O	3,66	0,75
	NH ₄ Cl	28,64	
C	MgSO ₄ , 7 H ₂ O	3,66	0,75
	FeSO ₄ , 7 H ₂ O	0,70	
	ZnSO ₄ , 7 H ₂ O	0,40	

contrairement à la solution A et B, la solution C ne peut pas être autoclavée (oxydation et précipitation du fer) : elle est filtrée à 0,22 µm

Cette méthode repose sur un suivi manométrique du volume d'oxygène consommé par les micro-organismes. Le CO₂ produit au cours de la dégradation aérobie est piégé par de la soude (NaOH), entraînant une diminution de pression dans l'enceinte fermée. Cette dépression est directement corrélée à la consommation d'oxygène par la relation (27). Le montage expérimental est donné sur la figure 38.

$$DBO = \frac{m_{O_2}}{m} = \frac{M_{O_2}}{R.T.m} \cdot V \cdot \Delta P \quad (27)$$

avec DBO, la demande biochimique en oxygène, m_{O_2} , la consommation d'oxygène (g), m, la masse de substrat organique ajoutée (g), M_{O_2} , la masse molaire de l'oxygène ($g \cdot mol^{-1}$), R, la constante des gaz parfaits ($83,14 \text{ L} \cdot \text{mbar} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T, la température (K), V, le volume de ciel gazeux (L) et ΔP , la variation de pression (mbar)



Fig. 38 - Dispositif expérimental des essais DBO OxiTop® (bioréacteur et boîtier de commande du manomètre)

3.2.2.2 - Caractéristiques du consortium microbien aérobie

Le consortium aérobie utilisé tout au long de cette étude (noté STEP1) provient du bassin d'aération d'une station d'épuration de la région Rhône-Alpes. Le prélèvement est aliquoté puis conservé en chambre froide à 4 °C. Avant le lancement des expériences, la boue est aérée à température ambiante, nourrie avec du glucose puis mise à jeûner. Pour les essais de biodégradation, seul le surnageant est utilisé pour inoculer le milieu ($20 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$).

3.2.3 - Tests de dégradation anaérobie

3.2.3.1 - Essais anaérobies : tests de potentiel biométhanogène (BMP)

i - Principe

La biodégradabilité anaérobie de la matière organique est déterminée sur le principe des tests d'évaluation du potentiel de Production de Biogaz ou de Méthane (PBM) ou BioMethanogene Potential (BMP). Ils permettent de suivre la production de biogaz au cours de la biodégradation anaérobie des déchets. La méthode (inspirée de la norme NF EN ISO 11734 T90-324 [AFNOR '98d]) repose sur un suivi manométrique du volume de gaz produit et sur un suivi qualitatif de sa composition.

Le principe consiste à mettre en suspension l'échantillon à 35 °C dans un milieu nutritif minimal (décrit dans le tableau 25) en présence d'un inoculum en conditions

anaérobies strictes (atmosphère purgée à l'azote ou avec un mélange N_2 , CO_2). Comme pour les tests DBO, le milieu nutritif contient les éléments essentiels au développement microbien et confère également au milieu un pouvoir tampon limitant les éventuels écarts de pH. Dans le cas présent, les solutions sont concentrées par rapport à des tests classiques pour éviter de trop diluer la boue. L'inoculum provenant de digesteurs de boues de station d'épuration permet de disposer d'une flore acétogène et méthanogène active dès le commencement des essais.

Tableau 25 - Milieu nutritif minimal utilisé pour les essais BMP

Solution	Composition	Teneur (g.L ⁻¹)	%v dans le milieu final
Milieu nutritif minéral	KH_2PO_4	0,97	25
	$Na_2HPO_4, 12 H_2O$	4,03	
	NH_4Cl	1,91	
	$CaCl_2, 2 H_2O$	0,27	
	$MgCl_2, 6 H_2O$	0,36	
Micro-éléments	H_3BO_3	0,005	0,075
	$ZnCl_2$	0,005	
	$CuCl_2$	0,003	
	$CoCl_2, 6 H_2O$	0,100	

ii - Analyse et suivi de la composition du biogaz

La production de biogaz est déterminée par suivi manométrique (manomètre Digitron) (Figure 39). Les résultats sont exprimés en volume cumulé de biogaz dans les conditions normales de température et de pression (0°C, 1 Atm), permettant la comparaison entre l'ensemble des résultats.

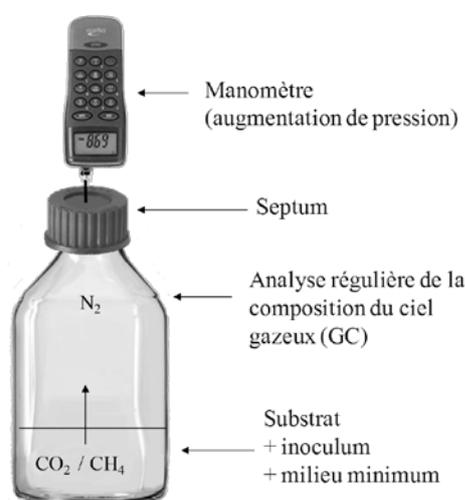


Fig. 39 - Dispositif expérimental des essais BMP

L'analyse de la composition du biogaz produit (CO_2 , O_2 , N_2 et CH_4) est réalisée par GC portable Agilent G2890A-P200H à détection par microcatharomètre. L'échantillon est injecté simultanément dans deux colonnes parallèles (PoraPlotU 8m x 0,32 mm ID, 0.5 μm et Molsieve 55 Å 10m/PPU 3m), avec une phase mobile d'hélium.

L'étalonnage est préalablement effectué avec un mélange étalon mixte Spancan Calibration Gaz, composé de CO_2 et CH_4 en concentrations connues (respectivement 40 et 60 %) et avec l'air ambiant. Le logiciel d'acquisition de données s'appelle Soprane (SRA Instruments). La teneur en méthane est analysée plusieurs fois au cours d'une expérience et les compositions intermédiaires sont obtenues par extrapolation (en considérant que le pourcentage de méthane varie linéairement par rapport à la production de biogaz).

3.2.3.2 - Caractéristiques des consortiums microbiens anaérobies

Trois consortiums différents sont utilisés dans cette étude (notés DIG1, DIG2 et DIG3). Ils proviennent de digesteurs des boues de stations d'épuration de la région Rhône-Alpes. Les expériences réalisées avec le milieu anaérobie DIG3 ont montré une absence d'activité de l'inoculum. Aucun résultat obtenu n'est exploitable. Leurs caractéristiques des deux autres consortiums sont présentées dans le tableau 26.

Tableau 26 - Caractéristiques des consortiums anaérobies utilisés

Boue anaérobie	Matière sèche	Matière volatile
DIG1	$3,43 \pm 0,08 \%$	$43.3 \pm 0.3 \%$
DIG2	$2,40 \pm 0,02 \%$	$69,5 \pm 0,1 \%$

le pourcentage de matière volatile est exprimé par rapport à la matière sèche

Avant le lancement des expériences, les inoculums sont conservés à 35 °C dans un fermenteur (Biolafitte) pour qu'ils jeûnent. 8 et 18,4 $\text{g}_{\text{MV}}.\text{L}^{-1}$ sont introduits respectivement dans les essais BMP avec DIG1 et DIG2. Le premier est préalablement nourri au glucose.

3.2.4 - Mise en œuvre expérimentale

Les expériences de biodégradations sont réalisées en triplicats. Deux témoins sont à chaque fois mis en place : un témoin d'activité endogène (l'inoculum seul), ainsi qu'un témoin d'activité (avec un substrat facilement assimilable, comme le glucose) pour s'assurer de la « bonne forme » du consortium. L'activité endogène doit être la plus faible possible afin d'éviter de masquer des effets. C'est pour cette raison que les boues sont mises à jeûner au préalable. Pour les tests DBO, le suivi de la pression à l'intérieur de réacteurs vides permet de prendre en compte les variations de température externes.

L'agitation est différente en fonction des conditions expérimentales. Les essais DBO sont en permanence agités sur des tables WTW spécialement conçues pour éviter un échauffement (et donc une variation de pression). Les bioréacteurs BMP sont agités manuellement plusieurs fois par jour (pas d'agitation continue). Des temps de repos sont indispensables pour une production optimale de biogaz [McMahon *et al.* '01].

Lors des tests de biodégradation des élastomères, ces derniers sont découpés en morceaux 4 fois plus petits que lors des mises en contact (environ 7 mm³). L'objectif est d'accélérer les processus de biodégradation en améliorant la biodisponibilité.

Enfin, pour les expériences de respiration avec souches pures, des adaptateurs pour flacons Shott aux têtes manométriques OxiTop[®] sont réalisés. Contrairement aux réacteurs bruns (WTW) non autoclavables (car trop fragiles) classiquement employés, ces bouteilles permettent de travailler en conditions stériles.

3.3 - Evaluation de l'influence des matériaux sur les populations microbiennes

3.3.1 - Microbiologie

La mise en contact de substrat particulier avec des consortiums microbiens peut entraîner la sélection de micro-organismes qui se développent exponentiellement ou qui résistent efficacement. Quand cela est possible, ces derniers sont isolés et identifiés (par la société Bactup). D'autres sont commandés dans le soucier du CRBIP (Centre de Ressources Biologiques de l'Institut Pasteur), afin d'étudier des espèces déjà décrites dans la littérature. Le tableau 27 résume l'ensemble des micro-organismes utilisés en souche pure dans la suite.

Tableau 27 - Souches pures (isolées ou commandées) utilisées dans cette étude

Identification	Type	Accession Number / Réf CRBIP	Expérience
<i>Fusarium sp.</i>	Moisissure	EF453218.1 / -	Consommation du Zn(UDD) ₂
<i>Serratia marcescens</i>	Bactérie Bacille	HQ686060.1 / -	Résistance à Cy ₂ G
<i>Williamsia deligens</i> ou <i>serinedens</i>	Bactérie Bacille	GQ871837.1 / - FN673550.1 / -	Consommation du D ₄
<i>Microbacterium testaceum</i>	Bactérie Bacille	HM449703.1 / -	Consommation du D ₄
<i>Aspergillus sydowii</i>	Moisissure	- / UMIP 1864.89	Consommation de PDMS
<i>Fusarium oxysporum</i> Schlechtendahl	Moisissure	- / UMIP 2663.08	Consommation du DMSD

Les cultures en milieu riche liquide sont réalisées avec du LB (Lysogeny Broth) Lennox (Roth ; 10 g.L⁻¹ de tryptone, 5 g.L⁻¹ d'extrait de levure et de NaCl) et en milieu riche solide avec du LB-Lennox-Agar (Roth ; 10 g.L⁻¹ de tryptone, 5 g.L⁻¹ d'extrait de levure et de NaCl et 15 g.L⁻¹ d'agar). Le milieu minimal DBO est également fréquemment employé.

3.3.2 - Biologie moléculaire

L'analyse de la diversité microbienne est effectuée par PCR-DGGE (Polymerase Chain Reaction-Denaturing Gradient Gel Electrophoresis). Elle donne une empreinte moléculaire (« fingerprint ») de plusieurs échantillons simultanément. Comme elle demande une importante phase de mises au point, l'étude présentée ici n'est consacrée qu'aux procaryotes (les champignons ne sont pas pris en compte). Des expériences de validation de cette méthode sont présentées en annexe 5.

3.3.2.1 - Principe de l'analyse

La PCR-DGGE permet de séparer des fragments d'ADN de tailles identiques, mais de séquences nucléotidiques (successions de bases de l'ADN A, T, G et C) différentes. Cette séparation s'effectue par électrophorèse dans un gel de polyacrylamide contenant un gradient linéaire et croissant de molécules dénaturantes.

L'ensemble des étapes nécessaires à l'obtention d'empreintes moléculaires et à l'identification des micro-organismes présents dans les écosystèmes est schématisé sur la figure 40. L'ADN des espèces contenues dans les échantillons (ici principalement les boues des tests DBO et BMP) est dans un premier temps extrait et purifié. La région cible choisie est amplifiée (augmentation en nombre de copies) par PCR. L'ADN double brin copié (les amplicons^a) est dosé et analysé par DGGE. Les gels obtenus sont traités et les espèces d'intérêt séquencées pour être identifiées.

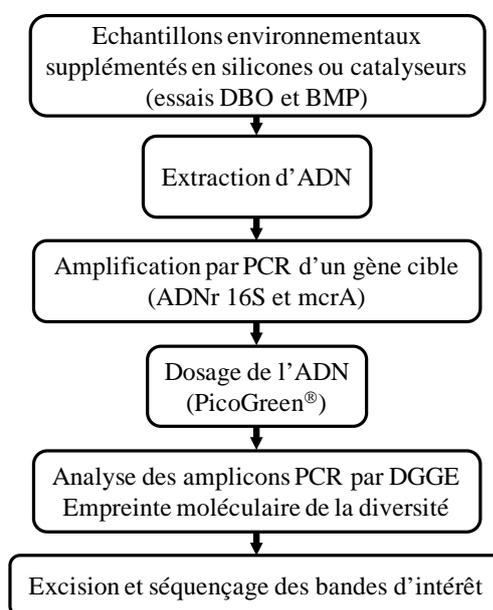


Fig. 40 - Les différentes étapes nécessaires pour étudier la diversité microbienne par PCR-DGGE

^a Amplicon : séquence nucléotidique spécifique, encadrée d'amorces à ses deux extrémités, qui est le produit résultant d'un processus d'amplification génique.

i - PCR

La technique de polymérisation en chaîne (PCR : Polymerase Chain Reaction) consiste en une amplification *in vitro* d'une courte séquence d'ADN située entre deux oligonucléotides de synthèse d'environ 20 nucléotides (encore appelés amorces ou primers) grâce à l'utilisation d'une enzyme, la Taq polymérase [Parfait et Vidaud '02]. Il s'agit d'une technique majeure de biologie moléculaire permettant l'obtention d'une grande quantité de matériel nucléique à partir d'une séquence d'ADN dont des quantités infimes sont disponibles. L'ensemble de la réaction d'amplification est constitué d'une trentaine de cycles, eux-mêmes constitués de trois étapes (Figure 41) :

- Une étape de dénaturation de l'ADN double brin par la chaleur afin de générer des simples brins (à environ 95 °C).
- Une étape d'hybridation des amorces complémentaires des séquences encadrant la région à amplifier (à environ 55 °C).
- Une étape de polymérisation au cours de laquelle les brins matrices sont recopiés à 72 °C dans le sens 5'-3', à partir des deux amorces par la Taq, en présence de Mg^{2+} et des 4 dNTP (désoxyriboNucléotide TriPhosphate). Cette première étape double le nombre des séquences cibles. Au cycle suivant, les nouveaux fragments synthétisés servent à leur tour de matrice. Ainsi, après 30 cycles, le facteur d'amplification est théoriquement de 2^{30} .

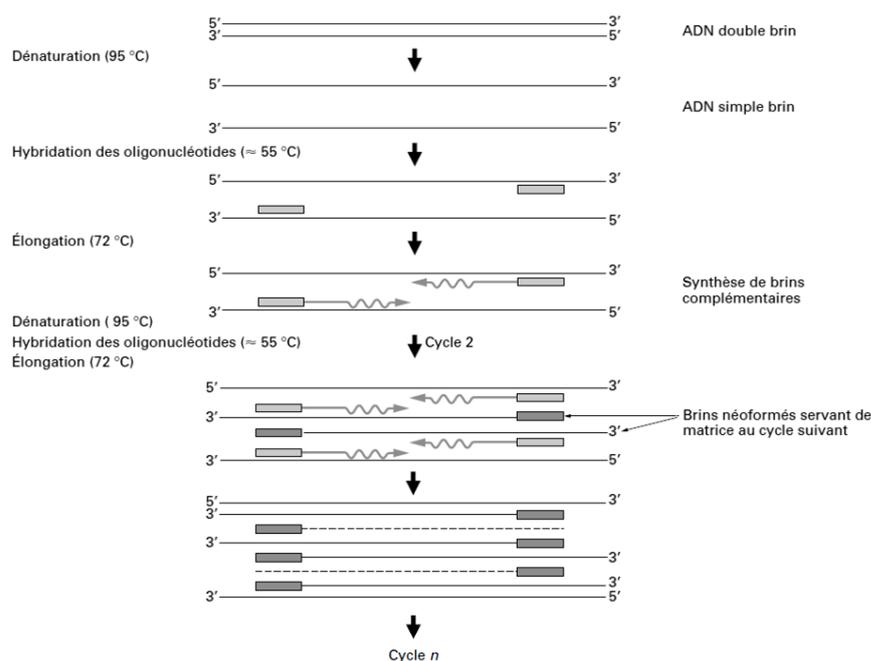


Fig. 41 - Principe de l'amplification de l'ADN par PCR ; adaptée de [Parfait et Vidaud '02] (les rectangles gris correspondent aux amorces)

ii - DGGE

Le principe de la DGGE repose sur les propriétés des molécules d'ADN, notamment sur leur charge négative, permettant une séparation électrophorétique et sur la rupture de la

structure en double hélice. Elle permet de séparer des fragments de même taille mais de séquences différentes.

La transition double brin à simple brin par rupture des liaisons hydrogène est nommée fusion de l'ADN. L'appariement des bases GC (Guanine, Cytosine) se fait par 3 de ces liaisons, contre 2 pour AT (Adénine, Thymine). Par conséquent, une séquence de nucléotides riches en GC est plus difficile à dénaturer. D'autre part, deux fragments qui ne diffèrent que d'une seule base ont une T_m (Température de fusion) différente. La conformation (double-brin, partielle ou totale) d'un fragment affecte sa mobilité électrophorétique.

Les fragments de même taille produits par PCR sont déposés sous forme double-brin dans un gel polyacrylamide possédant un gradient de dénaturation (urée et formamide) maintenu à 60°C (Figure 42). Ce gel est en position verticale et la migration de l'ADN s'effectue de la concentration en agents dénaturants la plus faible vers la plus forte (et cela parallèlement au champ électrique). Les fragments sont stoppés dans le gel lorsqu'ils ont atteint des conditions dénaturantes provoquant la dissociation des deux brins, leur structure étant alors plus encombrante.

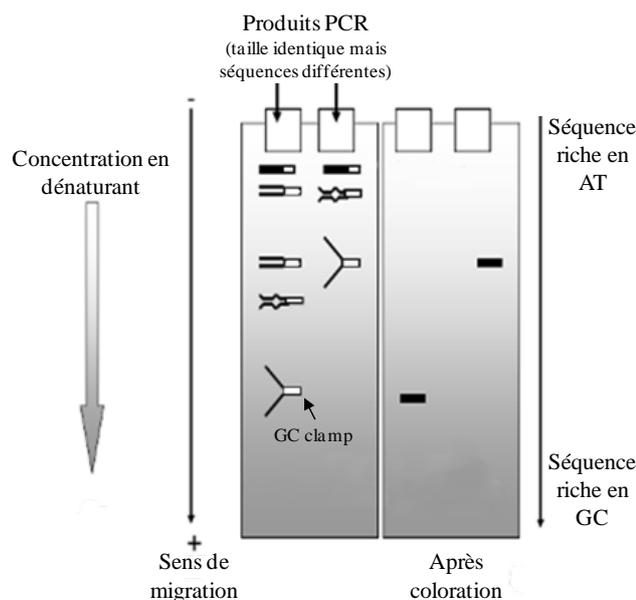


Fig. 42 - Principe de la DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis)

L'ajout d'une répétition de bases Guanine et Cytosine (GC clamp) à l'extrémité 5' de l'une des amorces pendant la PCR permet d'éviter la dénaturation totale des fragments d'ADN amplifiés et donc l'éluion du gel. Cette queue GC est en général composée de 35 à 40 paires, très stables (car riches en liaison hydrogène).

En fin de migration, un profil de bandes d'ADN reflétant la composition de la communauté étudiée est obtenu par coloration. Chaque espèce possède une séquence qui lui est propre : **une bande correspond donc à une souche microbienne et son intensité est révélatrice de son abondance dans le milieu.**

L'analyse des gels peut se faire à l'œil nu ou à l'aide de logiciels informatiques. Ainsi, des dendrogrammes^a peuvent être créés pour lier les échantillons en fonction de leur similarité (ou de leur diversité).

3.3.2.2 - Protocoles expérimentaux

i - Extraction

A la suite d'une série d'extractions avec trois protocoles différents (dont FastDNA™ SPIN Kit for Soil, MP Biomedicals et PowerBiofilm™, MoBio Laboratories), le kit PowerSoil® DNA Isolation (MoBio Laboratories) est choisi. Il permet d'extraire l'ADN génomique d'échantillons en provenance de l'environnement, contenant un fort pourcentage d'acides humiques.

L'extraction repose sur une lyse cellulaire combinant des méthodes chimique et mécanique. Cette dernière consiste à agiter à 10 000 g pendant 1 min (FastPrep®-24, MP Biomedicals) l'échantillon (0,25 g) dans des tubes contenant des billes de silice (PowerBead tubes, MoBio Laboratories). Les autres étapes sont réalisées selon le protocole du fournisseur.

ii - PCR

Plusieurs amorces sont choisies dans le cadre de ces travaux (tableau 28).

Tableau 28 - Séquences des différentes amorces utilisées pour l'amplification de l'ADN

Nom	Séquence	Tm (°C)
EUB 334F GC	5'-CGC CCG CCG CGC CCC GCG CCC GTC CCG CCG CCC CCG CCC CCA GAC TCC TAC GGG AGG CAG-3'	> 75
EUB 534R	5'-ATT ACC GCG GCT GCT GG-3'	57,6
ARC 787F GC	5'-CGC CCG CCG CGC CCC GCG CCC GTC CCG CCG CCC CCG CCC GAT TAG ATA CCC SBG TAG TCC -3'	> 75
ARC 1059R	5'-GCC ATG CAC CWC CTC T-3'	54,3
mcrA F GC	5'-GGT GGT GTM GGA TTC ACA CAR TAY GCW ACA GC-3'	70,1
mcrA R	5'-TTC ATT CGR TAG TTW GGR TAG TT-3'	55,3

synthétisé par Eurofins ; Tm : température de fusion

Elles sont différentes en fonction des essais menés (en aérobiose et anaérobiose). Les eubactéries sont étudiées par l'amplification de la zone V3 de l'ADNr 16S (Figure 31) [Baker *et al.* '03]. Ainsi l'ensemble des bactéries impliquées en aérobiose et dans les deux premières étapes de la méthanisation sont considérées. En ce qui concerne la

^a Dendrogramme : diagramme en arbre utilisé pour illustrer la hiérarchisation entre des groupes d'échantillons.

méthanogénèse effectuée par des archaebactéries, deux amorces sont utilisés : la première s'hybride sur l'ADNr 16S (nommée ARC) [Yu *et al.* '05] et la seconde sur le gène codant la méthyle coenzyme-M réductase A, enzyme spécifique aux méthanogènes (nommée mcrA) [Luton *et al.* '02 ; Juottonen *et al.* '06].

Les premiers essais de PCR sont réalisés avec la DreamTaq™ DNA Polymerase (Fermantas), mais son manque de fidélité est dommageable pour la qualité de la DGGE. La JumpStart™ Taq DNA Polymerase (Sigma-Aldrich) est par conséquent choisie, et l'utilisation du mix JumpStart™ Taq ReadyMix™ (Sigma-Aldrich) permet de minimiser les contaminations. Sa composition est décrite dans le tableau 29. 2 µL d'ADN extrait, les amorces F et R (1 µL à 10 µM) et de l'eau ultra-pure (Milli-Q®, Millipore) (21 µL) sont ajoutés à ce mix (25 µL, 2 x) sous hotte UV (Captair Bio, Erlab). La PCR est réalisée grâce au thermocycleur MJ Mini™ Personal (Bio-Rad), selon le cycle décrit dans le tableau 30.

Tableau 29 - Composition du mix JumpStart™ Taq ReadyMix™ (Sigma-Aldrich)

Composition	Concentration finale
JumpStart™ Taq ReadyMix™	2 ×
JumpStart™ Taq DNA Polymerase	2,5 unités
Tris-HCl	10 mM
KCl	50 mM
MgCl ₂	1,5 mM
Gélatine	0,001 %
dNTPs	0,2 mM

Tableau 30 - Cycle PCR utilisée dans cette étude

Etape	Température (°C)	Durée (s)	
Dénaturation initiale	94	120	
Dénaturation	94	30	} 39 cycles
Hybridation	62	30	
Elongation	72	120	
Elongation finale	72	300	

La qualité des produits de PCR est visualisée sur gel d'agarose (Sigma-Aldrich) à 2 % (m/v) (coloration au bromure d'éthidium 1 %, Roth), afin de vérifier leur présence à 200 pb (paire de bases) pour V3, 233 pour le primer ARC et environ 490 pour le mcrA (ladder : FastRuler™, Fermentas).

iii - Dosage de l'ADN

La concentration d'ADN double brin est déterminée par fluorescence grâce au PicoGreen® (Quant-it™ PicoGreen® dsDNA Kit, Invitrogen). Ce dernier est excité à

485 nm et émet à 535 nm. L'analyse se fait grâce à un spectrofluorimètre Xenius XC (Safas).

La préparation des échantillons est mise en œuvre sur microplaques 96 puits de 200 μ L, avec 0,5 % v d'ADN à doser, 50 % v de PicoGreen[®] (dilué au 200^{ème} dans du TE 1 x (10 mM Tris-HCl, 1 mM EDTA, pH 7.5)) et 49,5% v de TE. L'étalonnage avec un standard d'ADN (Lambda) est réalisé grâce à 7 concentrations, allant de 0,001 à 1 ng. μ L⁻¹.

iv - DGGE

La séparation des fragments PCR est obtenue grâce au système DCode[™] Universal Mutation Detection System (Bio-Rad).

Préparation des gels

Les gels à 8 % d'acrylamide sont obtenus par mélange de deux solutions dénaturantes (urée-formamide) de 15 ml, dont les compositions sont indiquées dans le tableau 31. Ces dernières sont préalablement filtrées à 0,45 μ m et dégazées, puis conservées à l'abri de la lumière.

Tableau 31 - Composition des solutions dénaturantes utilisées en DGGE

Composition	% dénaturant			
	60	50	40	30
Urée (AnalaR Normapur VWR) (g)	3,7	3,1	2,5	1,9
Formamide (AnalaR Normapur VWR) (mL)	3,6	3,0	2,4	1,8
Solution à 40 % d'acrylamide et de bis-acrylamide (37,5/1) (Biosolve, Dutscher) (mL)	3,0	3,0	3,0	3,0
TAE 50 x (VWR) (mL)	0,3	0,3	0,3	0,3

les solutions 60 et 50 % sont utilisées pour former le bas des gels (forte dénaturation) et les 40 et 30 % pour le haut (faible dénaturation)

Les gels de 1 mm d'épaisseur (16 x 16 cm) à 16 puits sont coulés grâce au système Model 475 Gradient Delivery (Bio-Rad). La polymérisation est initiée par l'ajout de 8,4 μ L TEMED (TEtraMéthylEthylèneDiamine, Bio-Rad) et 84 μ L de persulfate d'ammonium à 10 % (Sigma-Aldrich, \geq 98 %) dans chaque solution. Elle dure au minimum une heure et les puits sont ensuite rincés afin d'éliminer la formamide en excès.

Migration et coloration

La migration s'effectue dans 7 litres de tampon TAE 1 x (40 mM Tris, 20 mM acide acétique, 1 mM EDTA, pH 8,0) agités à 60°C et 75 V (PowerPac[™] Basic, Bio-Rad), pendant 16 heures. Le système DCode[™] permet de placer deux gels en même temps, mais une seule position est utilisée car la seconde est trop proche de la source de chaleur (migration de mauvaise qualité) : un leurre^a y est installé. La même quantité d'ADN est

^a Leurre : dispositif expérimental sans gel, ni échantillon.

introduite dans chaque puits (en général 450 ng) et parfois un ladder permet de vérifier la bonne migration.

La coloration du gel est faite avec le Sybr[®]Green I nucleic acid gel stain (Sigma-Aldrich, 10 000 x, 30 µL dans 300 mL de TAE) pendant 20 min à l'abri de la lumière. Cet intercalant de l'ADN (tout comme le bromure d'éthidium) permet de visualiser cette molécule sous UV. Les photographies sont prises grâce au Gel Doc[™] XR (Bio-Rad) et au logiciel Image Lab[™] 2.0 (Bio-Rad).

Analyse des gels

Les gels DGGE sont analysés avec le logiciel QuantityOne[®] 1-D analysis 4.6.9 (Bio-Rad). Les bandes sont détectées automatiquement après soustraction de l'arrière plan (fixée à 15 avec la méthode « rolling disk ») et ajustées manuellement. Généralement, les bandes dont l'intensité est inférieure à 0,05 unité sont exclues.

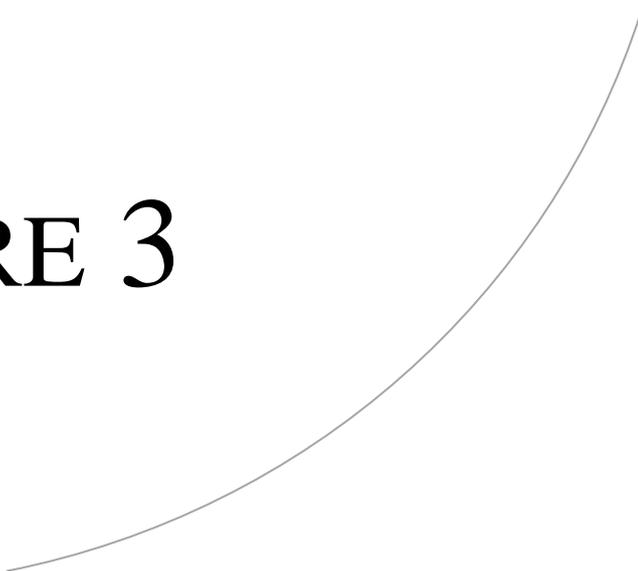
Les comparaisons par paires de similarité sont basées sur le coefficient de corrélation de Dice. Les dendrogrammes sont créés en utilisant l'algorithme WPGMA (Weighted Pair Group Method with Arithmetic averages). Ce dernier prend en compte la présence mais aussi l'intensité des bandes.

v - Identification

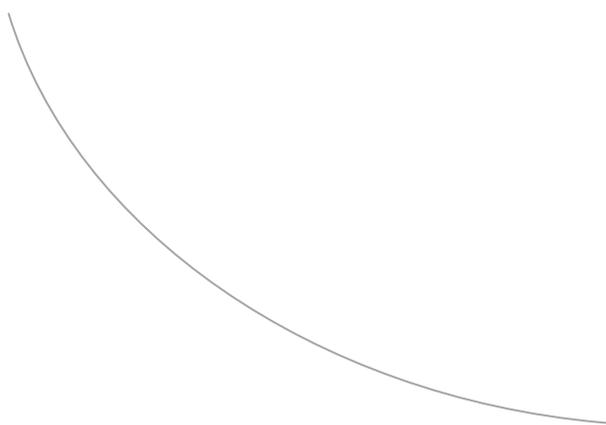
Les bandes d'intérêt sont excisées des gels DGGE sous UV, à l'aide d'un scalpel et l'ADN est extrait de l'acrylamide (une nuit dans du tampon d'extraction : 0,5 M acétate d'ammonium, 10 mM acétate de magnésium, 1 mM EDTA pH 8, 0,1 % SDS). L'ADN est réamplifié puis séquencé par la méthode de Sanger grâce à un séquenceur 96 capillaires 3730xl (Applied Biosystems) par la société Biofidal.

L'identification est faite par comparaison des séquences obtenues avec la base de données GenBank (NCBI, National Center of Biotechnology Information). Les séquences sont généralement considérées identiques lorsqu'elles ont un pourcentage de similarité au moins égal à 97 %.

CHAPITRE 3



Dégradation des
élastomères silicones
et influence des
catalyseurs



pages 157 à 201



> Dégradation des élastomères et influence des catalyseurs

1 - Hydrolyse des élastomères silicones	158
1.1 - Suivi cinétique du silicium en solution.....	158
1.2 - Identification des produits d'hydrolyse	162
1.3 - Bilan	167
2 - Influence des paramètres physico-chimiques sur l'hydrolyse	169
2.1 - Screening de paramètres physico-chimiques.....	169
2.2 - Influence du contre-ion et repolymérisation.....	172
2.3 - Dégradation dans un lixiviat d'ISDND	174
2.4 - Bilan	174
3 - Dégradation biologique des élastomères.....	176
3.1 - Biodégradation aérobie et anaérobie	176
3.2 - Influence des élastomères sur les populations microbiennes	181
3.3 - Bilan	186
4 - Dégradation biologique des siloxanes	187
4.1 - Biodégradation des PDMS, D ₄ et DMSD	187
4.2 - Influence des siloxanes sur le consortium aérobie	191
4.3 - Biodégradation des siloxanes par souches pures.....	194
4.4 - Produits d'hydrolyse des élastomères et micro-organismes.....	197
4.5 - Bilan	199
5 - Conclusions et perspectives.....	201

Ce premier chapitre de résultats a pour objectifs d'évaluer et de comparer la dégradation chimique des élastomères en fonction du catalyseur employé et de l'empâtage utilisé, ainsi que d'étudier leur potentiel de biodégradation et leur impact sur les populations microbiennes. Il a aussi pour ambition de prendre en compte le devenir biologique dans l'environnement des produits de dégradation de la matrice silicone.

Dans un premier temps, des cinétiques d'hydrolyse des élastomères sont mises en œuvre dans de l'eau déminéralisée, puis les matériaux sont soumis à des conditions chimiques de plus en plus complexes, allant jusqu'à un lixiviat de décharge. Dans un second temps, les résultats de biodégradation (DBO et BMP) des élastomères sont exposés et l'étude de la population microbienne par PCR-DGGE est présentée. Enfin, après l'identification des produits d'hydrolyse chimique, des essais de biodégradation sur les plus représentatifs sont décrits.

1 - Hydrolyse des élastomères silicones

Comme cela a été mentionné en conclusion de l'étude bibliographique, il existe très peu de données sur la dégradation des élastomères dans l'environnement. Avant d'étudier le comportement de ces matériaux dans des milieux complexes, il est nécessaire de réaliser au préalable une étude de cinétique d'hydrolyse de l'élastomère silicone dans un milieu très simple : de l'eau déminéralisée (pH = 6,0). Ainsi, cette partie doit permettre d'appréhender les vitesses de dégradation du polymère (si dégradation il y a), mais aussi d'identifier les produits principaux issus de cette hydrolyse.

1.1 - Suivi cinétique du silicium en solution

Des expériences de mises en contact sont réalisées avec les 5 élastomères étudiés (RTV-1 DLDBE, RTV-1 Cy₂G, RTV-2 DLDBE, RTV-2 Cy₂G et RTV-2 Zn(UDD)₂) dans l'eau déminéralisée sur 2, 25, 50, 75 et 575 jours avec des rapports S/L de 50 g.L⁻¹ (cf. chapitre 2 partie 3.1). Les échantillons sont sacrifiés à chaque temps. La concentration de silicium en phase aqueuse (utilisée comme indicateur de la dégradation de l'élastomère) est analysée par ICP-OES. Les courbes cinétiques obtenues sont ensuite modélisées.

Il est important de noter que l'empâtage des élastomères RTV-2 correspond au RTV-2 avec charge.

1.1.1 - Résultats

La figure 43 montre les cinétiques de concentrations en silicium des solutions en contact avec les 5 élastomères. Les résultats indiquent que dans tous les cas, on observe une extraction de Si du matériau vers la phase aqueuse.

4 des 5 matériaux ont un comportement similaire face à l'hydrolyse, qu'ils appartiennent à la catégorie des RTV-1 ou RTV-2. Il s'agit des élastomères RTV-1 et 2 DLDBE et RTV-2 Cy₂G et Zn(UDD)₂. La concentration en silicium retrouvée en milieu aqueux indique une dégradation rapide dès 25 jours (proche ou supérieure à 100 mg.L⁻¹), pour atteindre après plus d'un an et demi des valeurs autour de 350 mg.L⁻¹. Seul l'élastomère RTV-1 Cy₂G résiste très fortement à l'hydrolyse, avec des concentrations en silicium en solution toujours inférieures à 16 mg.L⁻¹.

Ces résultats indiquent qu'il y a bien une hydrolyse des élastomères silicones. Elle correspond à des dégradations de la matrice silicone (sans prendre en compte les charges) de l'ordre de 3 % pour les empâtages RTV-2, de 2 % pour RTV-1 DLDBE et seulement 0,1 % pour RTV-1 Cy₂G.

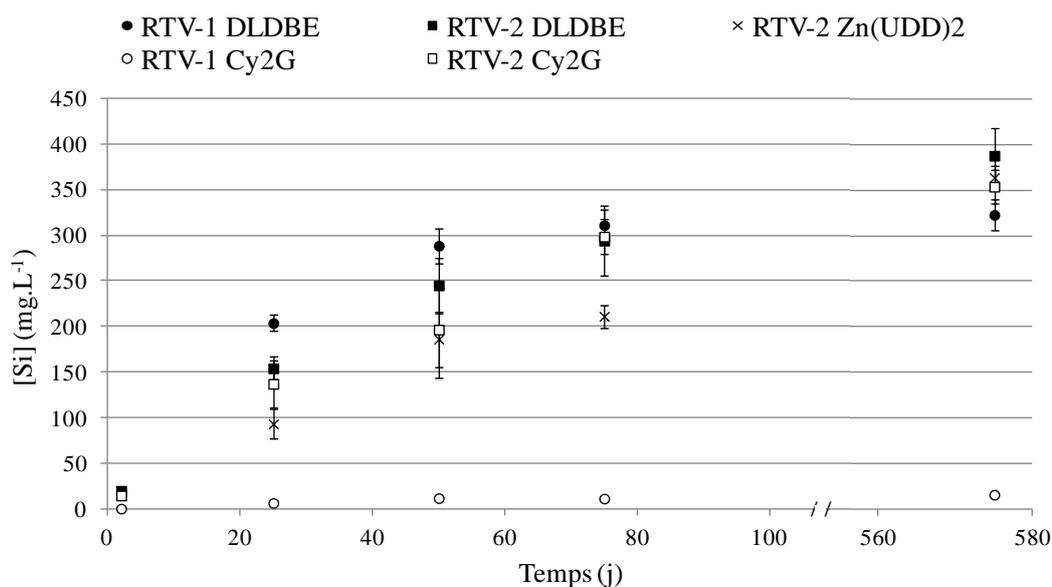


Fig. 43 - Suivi cinétique du silicium en solution par ICP-OES lors des mises en contact dans de l'eau déminéralisée (pH = 6,0) des 5 élastomères étudiés

1.1.2 - Modélisation

Les cinétiques obtenues sont modélisées grâce à un modèle d'ordre 1 (28). La figure 44 montre les courbes tracées avec le modèle choisi et le tableau 32 donne les valeurs de C_{\max} et de k calculées pour les 5 élastomères étudiés, ainsi que les coefficients de détermination R^2 .

$$\frac{dC}{dt} = C_{\max} \cdot (1 - e^{(-k \cdot t)}) \quad (28)$$

avec C , la concentration de silicium dans le milieu (mg.L^{-1}), C_{\max} , la concentration maximale (mg.L^{-1}), k , une constante de temps (j^{-1}) et t , le temps (j)

Tableau 32 - Paramètres et coefficients de détermination des modèles cinétiques d'hydrolyse d'ordre 1 pour les 5 élastomères dans l'eau déminéralisée et vitesses de dégradation maximales

Elastomère	C_{\max} (mg.L^{-1})	k (j^{-1})	R^2	Vitesses de dégradation maximales ($\%_{\text{Si}} \cdot \text{j}^{-1}$)
RTV-1 DLDBE	326	0,040	0,999	0,078
RTV-1 Cy ₂ G	15	0,022	0,972	0,002
RTV-2 DLDBE	386	0,020	0,999	0,064
RTV-2 Cy ₂ G	358	0,019	0,981	0,058
RTV-2 Zn(UDD) ₂	363	0,013	0,989	0,039

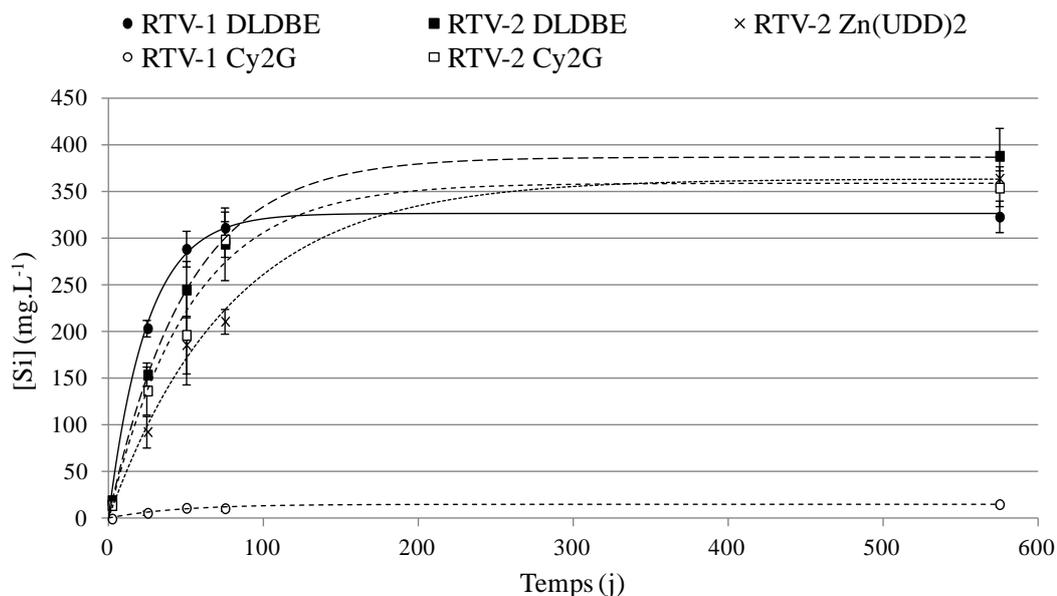


Fig. 44 - Courbes cinétiques de premier ordre et points expérimentaux de l'hydrolyse des 5 élastomères étudiés dans l'eau déminéralisée

De ces données, il est possible de déduire que les cinétiques d'ordre 1 sont un bon modèle de l'hydrolyse des matériaux étudiés (R^2 proches de 1). Les concentrations maximales calculées confirment une moins bonne résistance de l'élastomère RTV-2 DLDBE ($C_{\max} = 386 \text{ mg.L}^{-1}$). Les concentrations en silicium des autres matériaux (à l'exception du RTV-1 Cy₂G) sont dans les mêmes ordres de grandeur (entre 320 et 370 mg.L^{-1}). Les constantes de temps k indiquent que les vitesses d'hydrolyse sont plus importantes pour l'empâtage RTV-1 que pour le RTV-2 et que le RTV-1 DLDBE est de loin le plus rapidement dégradé (k multiplié par deux).

1.1.3 - Comparaison

Les résultats décrits peuvent être comparés à ceux de la littérature étudiant la dépolymérisation du siloxane dimère-diol en solution aqueuse à $\text{pH} = 5,88$. Spivak et Dorn (1994) donne une constante de temps de $0,021 \text{ j}^{-1}$, proche de celles obtenues ici. Par conséquent, la dégradation observée pour les élastomères est du même ordre de grandeur que la rupture de la liaison siloxane d'un silicone fluide.

Le tableau 32 donne également les vitesses maximales de dégradation de l'élastomère (ramenées en pourcentage de la matrice silicone par jour), c'est-à-dire les valeurs de la dérivée (29) de l'équation (28) à $t = 0$.

$$V(t) = C_{\max} \cdot k \cdot e^{(-k \cdot t)} \quad (29)$$

avec V , la vitesse d'extraction du silicium vers la solution ($\text{mg.L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$), C_{\max} , la concentration maximale (mg.L^{-1}), k , une constante de temps (j^{-1}) et t , le temps (j)

Il est alors possible de comparer les valeurs calculées à celles données dans la littérature concernant la dégradation de PDMS dans les sols. Ces dernières vont de 0,127 à 22 %. j^{-1} [Lehmann *et al.* '98b]. Dans le cas présent, elles sont largement inférieures. Même si les matériaux sont réticulés dans cette étude, il est intéressant de constater que le pouvoir catalytique des sols joue un grand rôle dans les vitesses dépolymérisation des silicones, malgré d'importants problèmes d'homogénéité et de diffusion dans ces milieux solides.

1.1.3.1 - Equilibre ou réelle dégradation

Après avoir établi les cinétiques d'hydrolyse des élastomères, il semble légitime de se demander si les valeurs atteintes correspondent à une dégradation maximale ou si un équilibre s'est instauré entre la phase liquide et l'élastomère. En effet, le milieu lixiviant n'est pas renouvelé au cours de l'expérience. Par conséquent, après 575 jours de mise en contact dans de l'eau déminéralisée, la phase aqueuse est remplacée et analysée de nouveau après 25 jours (échantillons appelés « 575 + 25 jours »).

Les résultats (Figure 45) montrent clairement que l'hydrolyse se poursuit après renouvellement de la solution lixiviante : les concentrations en silicium sont toutes supérieures à 25 mg.L⁻¹ à t = 575 + 25 jours. Par conséquent, 400 mg.L⁻¹ semblent être une concentration limite du silicium en solution aqueuse, dans les conditions testées.

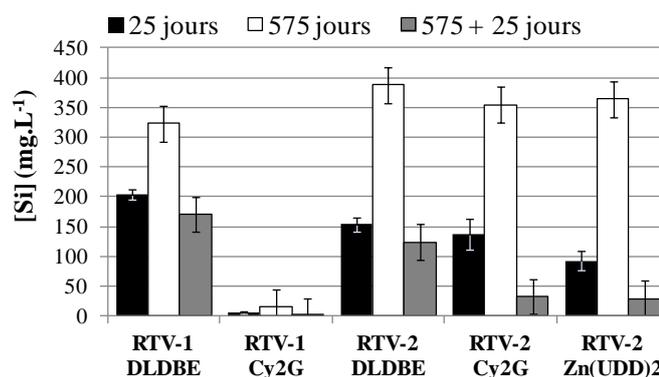


Fig. 45 - Concentrations en silicium retrouvées dans l'eau déminéralisée (pH = 6,0) après 25, 575 et 575 + 25 jours de mises en contact des 5 élastomères étudiés

Pour RTV-1 et RTV-2 DLDBE, le renouvellement de la solution permet de retrouver des concentrations en silicium à 575 + 25 jours équivalentes à celles des 25 premiers jours de mise en contact (soit respectivement de l'ordre de 150 et 100 mg.L⁻¹). En revanche, un ralentissement de l'hydrolyse est observé en RTV-2 pour les deux autres catalyseurs (diminution par 2 voire 3). Pour ces deux matériaux, il est envisageable qu'une partie de la matrice silicone soit réfractaire à l'hydrolyse.

Cette expérience met donc en évidence que les matériaux catalysés avec le DLDBE résistent moins bien à l'hydrolyse. Il faut noter cependant que les concentrations retrouvées en solution ne présentent en aucune manière des quantités volatilisées.

Par conséquent, les cinétiques d'hydrolyse décrites dans la partie précédente sont directement liées à la saturation du milieu par les sous-produits de dégradation. Dans un

milieu renouvelé, les dégradations dans l'eau déminéralisée des élastomères seraient bien plus importantes que celles observées dans le cas présent (particulièrement pour les silicones réticulés avec le DLDBE).

1.2 - Identification des produits d'hydrolyse

L'identification de la spéciation du silicium retrouvé en phase aqueuse doit permettre de déterminer si le phénomène observé résulte bien d'une hydrolyse de la matrice silicone, c'est-à-dire d'une rupture de liaisons covalentes des chaînes PDMS (α,ω -dihydroxylées ou méthylées servant de charge en RTV-2). En effet, le silicium peut également provenir :

- de la silice, utilisée comme charge dans les deux empâtages étudiés
- des réticulants de départ n'ayant pas réagi

Les analyses sont réalisées par GC-MS et COTmètre.

1.2.1 - Analyses GC-MS

1.2.1.1 - Méthode

Au vu de l'ensemble des difficultés rencontrées et des problèmes liés à l'extraction des siloxanes dans un solvant (cf. chapitre 1 partie 3.4.2), les solutions de mise en contact dans l'eau déminéralisée sont analysées par GC-MS par injection directe dans la colonne. Les échantillons les plus concentrés sont choisis (c'est-à-dire ceux à 575 jours), afin de s'assurer d'être au-dessus des limites de détection.

La colonne employée n'est pas spécifique à l'analyse des siloxanes. En présence d'eau, elle peut donc relarguer des composés volatils (comme le D₄) de la phase stationnaire. Cependant une injection préalable d'eau ultra-pure (blanc de colonne) atteste de l'absence de ce type de molécules en sortie de colonne.

1.2.1.2 - Les siloxanes détectés

i - Résultats

La figure 46 donne les chromatogrammes pour les 5 élastomères étudiés, avec détection par ionisation par impact électronique. L'ensemble des pics détectés y sont numérotés de 1 à 18, mais seuls ceux correspondant aux siloxanes sont décrits dans la suite. Le tableau 33 résume l'ensemble des molécules identifiées, les temps de rétention (Tr), les numéros correspondants, ainsi que les pourcentages relatifs des pics.

Au total 7 siloxanes différents sont retrouvés dans les solutions de mise en contact des élastomères. Il s'agit des numéros 1, 2, 3, 5, 7, 10, 12 et 14 soit respectivement le D₃ (m/z 207), le DMSD (m/z 77), le HOD₂OH (m/z 151), le D₄ (m/z 281), le HOD₃OH (m/z 207), le D₅ (m/z 355), le HOD₄OH (m/z 281) et le D₆ (m/z 429).

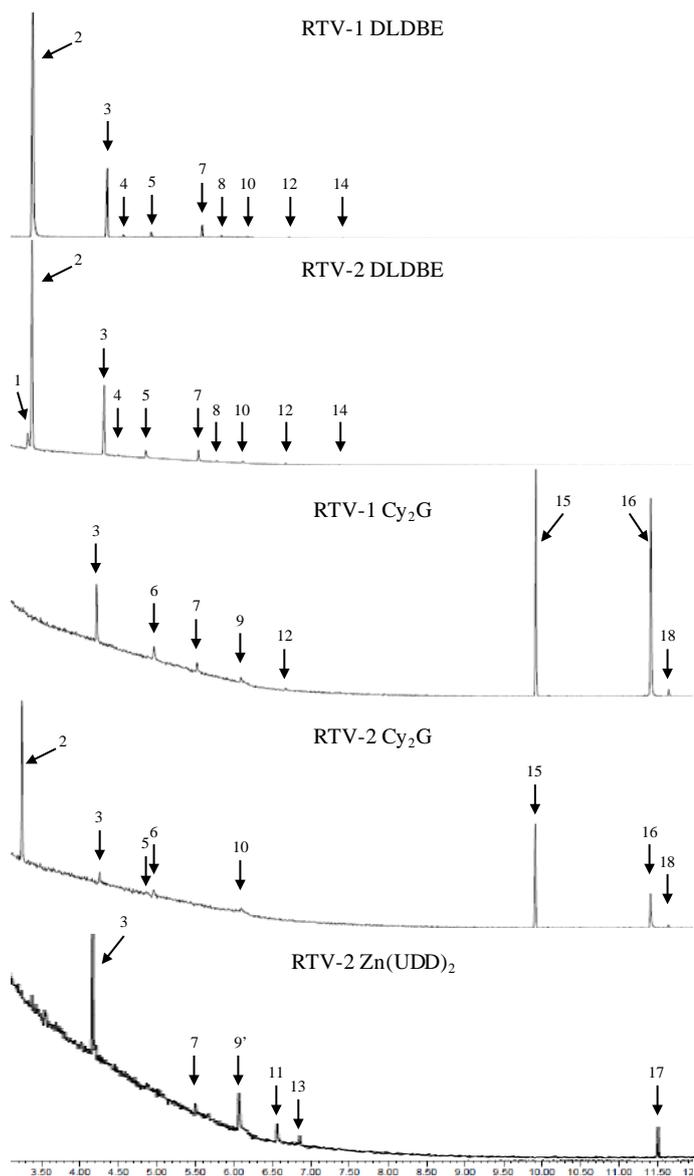
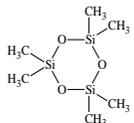
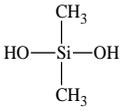
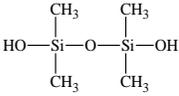
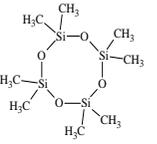
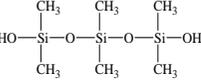
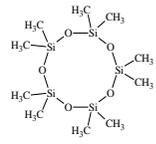
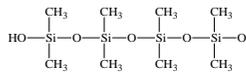
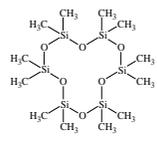


Fig. 46 - Chromatogrammes GC-MS des solutions de mises en contact des 5 élastomères dans l'eau déminéralisée après 575 jours de dégradation

Le DMSD est majoritaire dans 3 des 5 échantillons (à l'exception du RTV-1 Cy_2G et RTV-2 $\text{Zn}(\text{UDD})_2$), suivi par le HOD_2OH (présent dans tous les essais). L'ensemble des siloxanes identifiés sont détectés pour les échantillons avec le DLDBE (à l'exception du D_3 , contenu uniquement dans RTV-2 DLDBE). Seuls des produits d'hydrolyse linéaires sont retrouvés pour RTV-1 Cy_2G et RTV-2 $\text{Zn}(\text{UDD})_2$. Pour tous les échantillons, les molécules cycliques représentent moins de 2 % de l'ensemble des silicones détectés.

Deux pics dans les essais avec le catalyseur DLDBE n'ont pu être clairement identifiés (numéros 4 et 8). Cependant, les spectres sont proches de ceux du D_3 et D_4 .

Tableau 33 - Siloxanes identifiés par GC-MS dans les solutions de mises en contact des 5 élastomères dans l'eau déminéralisée après 575 jours et caractéristiques physico-chimiques de ces molécules

Molécule	D ₃	D(OH) ₂ (DMSD)	HOD ₂ OH	D ₄	HOD ₃ OH	D ₅	HOD ₄ OH	D ₆	
Structure									
Spectre de masse	Tr (min)	3,32	3,37	4,31	4,86	5,54	6,13	6,70	7,39
	Numéro du pic	1	2	3	5	7	10	12	14
	RTV-1 DLDBE		76,1	17,9	1,3	2,7	0,3	0,3	0,2
	RTV-2 DLDBE	5,1	68,0	20,2	2,6	2,9	0,6	0,4	0,2
	RTV-1 Cy ₂ G			11,3		1,97		×	
	RTV-2 Cy ₂ G		47,7	3,2	×		×		
RTV-2 Zn(UDD) ₂			54,6		×				
Caractéristiques physico-chimiques	M (g.mol ⁻¹)	222	92	166	297	240	371	315	445
	T _{ébullition} (°C)	141,1	100,4	167,4	182,5	216,4	217,5	256,0	248,0
	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg.L ⁻¹)	1,57	2,74 10 ⁵	9,02 10 ²	0,055	47,8	0,017	2,29	-
	P _{vap} à 25°C (Pa)	1,27 10 ³	1,06 10 ⁴	30,7	222,6	57,3	30,7	2,67	-
	t _{1/2} à 25°C (j)	0,33	1,73	1,57	0,38	0,37	0,42	0,42	-

× : pic détecté mais aire non-quantifiée ; les caractéristiques physico-chimiques ne sont pas des données empiriques mais des valeurs calculées par des modèles décrits par [Mazzoni *et al.* '97] ; t_{1/2} correspond au temps nécessaire à la diminution de moitié de la concentration de la molécule dans une eau stagnante par évaporation

ii - Identification

L'identification des siloxanes par leur spectre de masse est réalisée grâce aux informations données par Varaprath et Lehmann (1997). Le spectre d'impact électronique du D₃ est identique à celui du HOD₃OH, du D₄ avec celui du HOD₄OH... Ceci s'explique par le fait que les siloxanes cycliques perdent un groupement méthyle et donc génèrent des ions de masse M-15. Les siloxanes diols (à l'exception du DMSD et du tétraméthylidisiloxane-1,3-diol) libèrent une molécule d'eau en plus du groupement méthyle. Avec une perte de masse de 33 (15 + 18), les α,ω -polydiméthylsiloxanediols dont les poids moléculaires diffèrent des homologues cycliques de 18, donnent des spectres d'impact électronique pratiquement identiques.

D'autre part, les pics chromatographiques obtenus par détection par ionisation par impact électronique ne sont pas directement liés à la concentration des espèces en solution. Les pourcentages relatifs indiqués dans le tableau 33 sont donc donnés à titre indicatif. Cependant, comme les siloxanes détectés ont les mêmes motifs chimiques, une injection d'un mélange de ces composés à des concentrations identiques donne des abondances proches [Varaprath et Lehmann '97]. Il est donc possible de considérer que ces pourcentages donnent une bonne approximation des quantités relatives.

1.2.1.3 - Interprétation

Les molécules identifiées prouvent que le silicium analysé en solution lors de l'étude cinétique provient au moins en partie de l'hydrolyse des chaînes silicones. Les composés linéaires correspondent aux siloxanes attendus selon le mécanisme d'hydrolyse décrit sur les figures 17 et 18. Ils sont identiques à ceux retrouvés lors de la dégradation de PDMS fluides dans les sols [Lehmann *et al.* '94a], mais aussi de silicones solubles greffés en milieu aqueux [Bonnafous '09]. **L'hydrolyse des élastomères conduit donc aux mêmes sous-produits que celle des silicones fluides.** Les molécules potentiellement formées par les ponts entre chaînes (motifs T et Q) ne sont pas détectées. Ceci peut s'expliquer par leur faible proportion en comparaison avec le motif D et par la nécessité de 3 ou 4 hydrolyses successives.

Comme le montre le tableau 33, plus le nombre d'atomes de silicium augmente, plus la solubilité des α,ω -diméthylsiloxanediols diminue. Il est donc normal de les retrouver en quantités de plus en plus faibles en solution, car ces molécules vont préférentiellement rester dans le réseau. Les linéaires diols sont associés en faible quantité à leur composé cyclique beaucoup moins soluble, et dont la volatilité plus grande conduit à son transfert vers la phase gazeuse ($t_{1/2}$ à 25°C faible). En relatif, 98 à 100 % des siloxanes analysés sont linéaires.

Les solubilités, données à titre indicatif dans le tableau 33, sont calculées en fonction de la structure moléculaire. La saturation de la solution aqueuse constatée à 400 mg.L⁻¹ de Si ne correspond en aucune manière à la solubilité maximale du DMSD dans l'eau (de l'ordre de 80 g.L⁻¹ de Si). Ceci confirme que des équilibres entre la phase solide et liquide se mettent en place.

L'absence de DMSD pour les RTV-1 Cy₂G et RTV-2 Zn(UDD)₂ est difficilement explicable, même si l'hydrolyse est beaucoup plus faible dans le premier cas.

Enfin, il faut noter que les agents réticulants (cf. chapitre 2 partie 2.1.2) ne sont pas détectés par GC-MS. En RTV-1, ceci prouve, soit que le VTMO a totalement réagi lors de la polymérisation, soit qu'il reste piégé dans le réseau. En RTV-2, les conclusions sont plus difficiles à tirer, car cela dépend beaucoup de l'évolution chimique du silicate d'éthyle après hydrolyse lors de la réticulation.

1.2.2 - Analyse du Carbone Organique Dissous (COD)

Les analyses GC-MS indiquent clairement qu'au moins une partie du silicium retrouvée en solution provient de l'hydrolyse de la matrice silicone. Cependant, elles ne permettent pas de détecter le Si contenu dans des molécules inorganiques. Des analyses de COD (cf. chapitre 2 partie 3.1.4.4) doivent montrer si ce dernier (provenant de la charge) est présent et mesuré par ICP-OES.

En effet, le calcul du rapport Si/C permet d'avoir une information sur l'environnement chimique des atomes de silicium. Pour une matrice silicone classique, deux groupements méthyles sont liés à ces derniers (à quelques approximations près, comme les motifs T et Q). Ainsi le rapport Si/C est proche de 0,5, alors qu'il tend vers l'infini pour la silice (aucun atome de carbone n'est lié au silicium).

Le tableau 34 rassemble ces rapports pour les 5 élastomères, calculés à partir des concentrations analysées dans l'eau déminéralisée après 25 et 575 jours.

Tableau 34 - COD et rapports Si/C déterminés en phase aqueuse (eau déminéralisée) pour les 5 élastomères étudiés après 25 et 575 jours de mise en contact

Elastomère	25 jours		575 jours	
	COD (mg.L ⁻¹)	Si/C	COD (mg.L ⁻¹)	Si/C
RTV-1 DLDBE	206	0,42	313	0,44
RTV-1 Cy ₂ G	79,0	0,05	68,1	0,10
RTV-2 DLDBE	108	0,60	304	0,55
RTV-2 Cy ₂ G	23,3	2,44	54,8	2,76
RTV-2 Zn(UDD) ₂	35,6	1,41	56,2	2,77

Incertitudes sur mesures de COD : 5 %

1.2.2.1 - Cas des élastomères RTV-1 et 2 DLDBE et de RTV1-Cy₂G

Il est intéressant de constater que pour les deux empâtages réticulés avec le DLDBE, les valeurs obtenues aux deux temps sont très proches de 0,5 (0,42 et 0,44 pour RTV-1 DLDBE et 0,60 et 0,55 pour RTV-2 DLDBE). Par conséquent, il est possible d'affirmer que le silicium retrouvé en solution provient de la dégradation de la matrice silicone lorsque l'élastomère est fabriqué avec l'ancien catalyseur à base d'étain.

La conclusion est identique pour le matériau RTV-1 Cy₂G. En effet, les rapports mesurés sont très faibles (largement inférieur à 0,5). Ceci ne s'explique pas par la présence du catalyseur en solution (cf. chapitre 4 partie 1) qui peut apporter des carbones « organiques » supplémentaires, mais par les techniques analytiques employées. En effet, la concentration en silicium mesurée pour cet élastomère est très faible (autour de 15 mg.L⁻¹) et le calcul de ce rapport exacerbe les incertitudes pour des petites valeurs.

1.2.2.2 - Cas des élastomères RTV-2 Cy₂G et RTV-2 Zn(UDD)₂

En ce qui concerne les deux derniers élastomères (RTV-2 Cy₂G et Zn(UDD)₂), les rapports Si/C sont largement supérieurs à 0,5 (2,76 et 2,77 respectivement après 575 jours de mise en contact). Les expériences sont répliquées et les valeurs confirmées (cf. partie 4.4.1). Ces résultats indiquent que 2,8 atomes de Si sont présents dans la phase aqueuse pour 1 atome de carbone. Deux processus sont envisageables pour expliquer ce phénomène : la déstructuration du réseau engendre la dissolution d'une partie des 41,3 % de charges contenues dans l'empâtage RTV-2 ou le silicate d'éthyle D₄OEt en partie hydrolysé (perte des groupements éthyloxy) passe en solution.

Il est difficile de donner une valeur de la solubilité de la silice dans l'eau car elle dépend de plusieurs paramètres dont sa structure cristalline, sa surface spécifique et son type de greffage. Cependant elle est classiquement inférieure à 0,12 g.L⁻¹ à 25°C [Alexander *et al.* '54], soit 55 mg.L⁻¹ de Si, c'est-à-dire autour de 20 % du silicium retrouvés en solution après 575 jours. Le silicate, quand à lui, correspond à 65 % des concentrations analysées s'il n'a pas été utilisé lors de la polymérisation (c'est-à-dire, qu'il n'y a pas eu de réticulation mais seulement de l'élongation de chaînes).

Ce phénomène plutôt étonnant reste pour l'instant inexpliqué. En effet, il n'est pas aberrant de constater que les 3 catalyseurs influent différemment sur les produits d'hydrolyse des élastomères formés à partir du l'empâtage RTV-2, mais les concentrations maximales de silicium retrouvées lors des cinétiques sont très proches dans les 3 cas (Figure 43). Il paraît donc difficile de penser que les produits de dégradation sont différents.

1.3 - Bilan

Contrairement à ce qu'affirme Allen sur la dégradation des élastomères dans les ISDND [Allen *et al.* '97], des conditions très simples (comme de l'eau déminéralisée) entraînent une dégradation relativement importante des élastomères silicones. Cette dernière est de deux types :

- Une hydrolyse des chaînes siloxanes pour l'empâtage RTV-1 et pour l'élastomère RTV-2 DLDDE.
- Une hydrolyse des chaînes siloxanes accompagnée d'une solubilisation d'une partie de la charge ou du réticulant n'ayant pas réagi pour RTV-2 Cy₂G et RTV-2 Zn(UDD)₂.

Cette dernière remarque peut expliquer pourquoi à 575 + 25 jours, la concentration en silicium dans le milieu chute (par rapport à 25 jours de mise en contact). En effet, l'extraction de ces deux constituants serait terminée et seule l'hydrolyse de la matrice

silicone se produirait. Dans ce cas, le réseau serait plus résistant avec ces deux catalyseurs qu'avec le DLDBE.

Les expériences réalisées montrent l'influence du catalyseur sur le devenir du matériau dans l'environnement :

- En RTV-1, Cy₂G permet la formation d'un élastomère très résistant, contrairement à DLDBE
- En RTV-2, la concentration de silicium mesurée dans le milieu est identique quel que soit le catalyseur employé, mais la nature des sous-produits est différente.

Ces différences de comportements sont sans doute liées à la structure du réseau formé par le catalyseur. Le nombre de nœuds et les liaisons avec les charges sont des paramètres importants qui peuvent jouer un rôle majeur lors de la fin de vie de l'élastomère.

Cette première partie indique déjà clairement qu'en ISDND, l'hydrolyse chimique des élastomères engendre des composés volatils (COVSi du type D₃ et D₄), responsables de problèmes de maintenance dans les moteurs de valorisation du biogaz en énergie électrique (cf. chapitre 1 partie 3.3.2.2.iv). Cependant, le produit majoritaire d'hydrolyse est le DMSD, tout comme lors de la dégradation chimique des PDMS dans les sols.

L'essentiel :

- Les élastomères se dégradent rapidement dans l'eau déminéralisée entre 2 et 3 % dès 150 jours.
- RTV-1 Cy₂G présente une résistance à l'hydrolyse beaucoup plus importante que RTV-1 DLDBE.
- Les produits de dégradation en RTV-1 sont essentiellement des siloxanes.
- Les produits de dégradation sont différents selon le catalyseur en RTV-2 (des siloxanes exclusivement pour le DLDBE et des molécules pauvres en carbone pour Cy₂G et Zn(UDD)₂).
- Les molécules d'hydrolyse de l'élastomère silicone sont identiques à celles retrouvées pour des fluides (principalement le DMSD, le HOD₂OH et des cycliques de type D₄).

2 - Influence des paramètres physico-chimiques sur l'hydrolyse

La première partie de ce chapitre a permis de mettre en évidence que l'hydrolyse chimique des élastomères silicones a lieu dans des conditions très simples, c'est-à-dire dans de l'eau déminéralisée. Il est donc légitime de se demander si d'autres milieux jouent un rôle dans la dégradation de ces polymères. De plus, il est intéressant d'étudier le comportement de ces derniers dans un véritable lixiviat de décharge, puisque l'ISDND est une de leurs principales voies d'élimination.

2.1 - Screening de paramètres physico-chimiques

Six milieux aqueux différents sont testés dans un premier temps, afin d'étudier l'influence du pH, du potentiel redox, de la présence d'un complexant et d'un alcool sur la dégradation de l'élastomère. Les réactifs choisis et les concentrations introduites sont décrits dans le tableau 16 (chapitre 2). Pour rappel, le nombre de moles de réactifs est identique dans tous les essais. Le pH est testé en conditions acide (pH = 2 avec HCl) et basique (pH = 12 avec NaOH), le potentiel redox en conditions oxydante (Enh = 840 mV avec KMnO_4) et réductrice (Enh = 56 mV avec l'ascorbate de sodium), et le milieu alcoolique avec EtOH. Seule la dégradation dans un milieu complexant (Na_2EDTA) n'est pas mise œuvre avec les élastomères formés à partir de Cy_2G (l'objectif de ce milieu étant la complexation des catalyseurs organozincique et organostannique).

L'ensemble des expériences est réalisé sur 3 durées différentes (25, 50 et 75 jours). Pour plus de clarté, seuls les résultats après 25 jours sont présentés dans la suite. Comme l'a montré l'étude cinétique, ce temps de contact permet déjà d'avoir une hydrolyse significative et les 2 autres temps n'apportent pas d'informations supplémentaires.

2.1.1.1 - Résultats

i - Elastomères RTV-1

La figure 47 donne les concentrations de silicium (en mg.L^{-1}) analysées dans le milieu aqueux après 25 jours, pour l'empâtage RTV-1.

Les résultats indiquent clairement que, dans tous les cas, la dégradation est plus importante pour l'élastomère réticulé avec DLDBE (au maximum 244 mg.L^{-1} soit environ 3,5 % de la matrice silicone). Pour RTV-1 Cy_2G , le silicium mesuré est très faible ($< 37 \text{ mg.L}^{-1}$), bien que le catalyseur soit moins concentré au départ (0,75 éq contre 1 pour DLDBE). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans la partie précédente : le nouveau catalyseur organique Cy_2G génère un réseau plus résistant.

Les expériences mises en œuvre indiquent d'autre part que la plupart des conditions testées (milieux acide, complexant, réducteur et alcool) n'ont pas d'influence majeure sur les vitesses d'hydrolyse. Seuls le pH basique et le potentiel oxydant semblent jouer un rôle pour les deux catalyseurs. En condition basique, la concentration en silicium est supérieure à celle analysée dans l'eau déminéralisée (+ 21 % pour DLDBE et + 131 % pour Cy_2G). En

revanche, l'effet est antagoniste en présence de KMnO_4 : une diminution significative de la dégradation de l'élastomère est observée pour le DLDBE (- 63 %), contrairement à la Cy_2G ([Si] multipliée par 6,7).

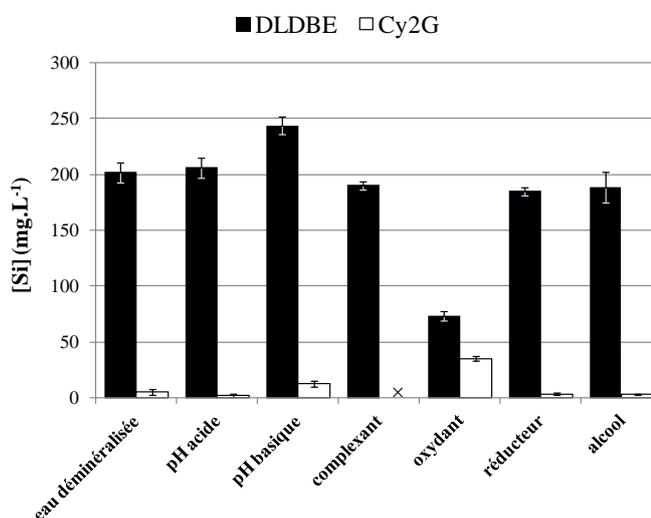


Fig. 47 - Concentrations en silicium mesurées par ICP-OES dans les différents milieux testés après 25 jours de mise en contact avec les élastomères RTV-1

ii - Elastomères RTV-2

En RTV-2, les résultats sont différents (Figure 48). En effet, les concentrations en silicium sont globalement similaires pour les trois catalyseurs pour chaque condition testée. De plus, aucun paramètre physico-chimique ne paraît influencer fortement l'hydrolyse. Les quantités mesurées correspondent à une dégradation de la matrice silicone comprise entre 0,75 et 1,75 %. Ceci est bien inférieur à RTV-1 DLDBE (3 %).

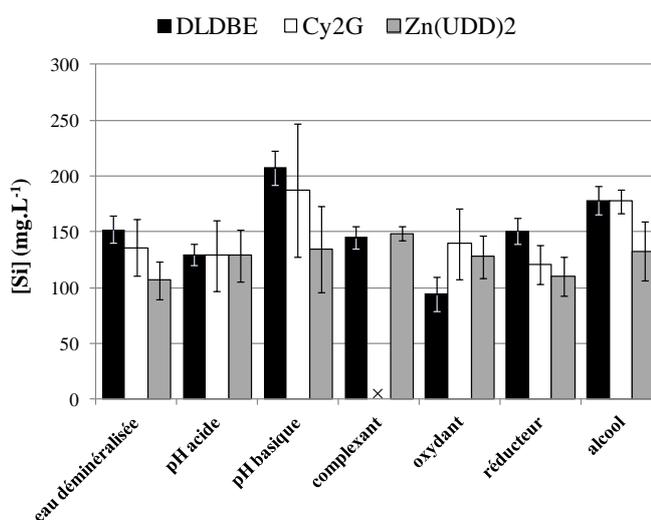


Fig. 48 - Concentrations en silicium mesurées par ICP-OES dans les différents milieux testés après 25 jours de mise en contact avec les élastomères RTV-2

Il faut noter que, comme pour l'empâtage RTV-1, la dégradation avec le DLDBE est plus importante en milieu basique (+ 37 %) et inférieure en condition oxydante (- 38 %). Ces variations sont beaucoup moins marquées pour les deux autres catalyseurs. Ceci peut s'expliquer par les résultats obtenus dans la première partie de cette étude. Les produits de dégradation sont en effet différents. Ainsi, il semble que la matrice silicone soit sensible aux conditions basique et oxydante pour les deux empâtages.

2.1.1.2 - Interprétation

Contrairement aux PDMS fluides (cf. chapitre 1 partie 3.2.1.1), la dépolymérisation des élastomères ne semble pas être accélérée par la présence d'acide.

L'augmentation de silicium en solution à pH basique, peut provenir de la silice contenue comme charge dans les élastomères. En effet, sa solubilité en milieu aqueux s'accroît avec le pH (surtout au-dessus de pH = 9 [Alexander *et al.* '54]).

Le contre-ion de la base peut également jouer un rôle. En effet, il est suspecté de former des complexes avec la matrice silicone similaires à ceux obtenus avec les silicates (structure chimique voisine des siloxanes) (Figure 49). Le sodium pourrait donc bloquer des sites susceptibles de subir une recondensation et engendrer une quantité plus importante de silicium en solution. En effet, des équilibres entre phases liquide et solide sont envisageables, avec des siloxanes formés après hydrolyse se condensant de nouveau aux chaînes de l'élastomère. Cette hypothèse est discutée dans la partie suivante.

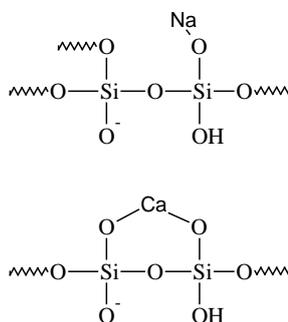


Fig. 49 - Structure chimique de silicates en présence de métaux alcalins et alcalino-terreux ; adaptée de [Tanaka et Takahashi '00]

L'influence de l'oxydation sur la matrice silicone est très difficilement explicable avec les données actuelles (d'autant plus que les effets sont inverses pour les deux catalyseurs en RTV-1). Cependant, cette diminution de silicium en phase aqueuse pour les élastomères réticulés avec DLDBE peut s'expliquer en partie par l'adsorption des produits de dégradation de type siloxane sur les particules de MnO₂ (réduction de MnO₄⁻), en suspension dans le milieu.

2.2 - Influence du contre-ion et repolymérisation

2.2.1 - Influence du calcium

Des mises en contact supplémentaires sont réalisées sur l'élastomère RTV-1 catalysé avec DLDBE, afin d'évaluer l'influence du calcium sur la dégradation de la matrice silicone. Ces expériences doivent permettre de déterminer si le contre-ion joue le rôle de « bloqueur de repolymérisation », et donc d'« accélérateur » de la dégradation. Le calcium est choisi dans le cas présent car Ohannessian (2008) a démontré qu'à des pH identiques, la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a beaucoup plus d'impact sur la dégradation des PDMS fluides que la soude (NaOH). En effet, la divalence du calcium fait qu'il peut former deux liaisons avec les oxygènes (Figure 49).

Cinq expériences sont faites sur 25 jours, avec pour objectif de dissocier les impacts respectifs du pH et de la présence du calcium. Les conditions opératoires sont données dans le tableau 17 (chapitre 2). Elles se composent d'un milieu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à pH = 10, d'un milieu CaCl_2 à pH = 10 (tampon ammoniacal), du tampon ammoniacal seul (pH = 10), du milieu CaCl_2 dans de l'eau déminéralisée (pH = 6,0) et à pH = 2 (avec HCl). Les concentrations en silicium mesurées par ICP-OES dans les phases aqueuses sont données sur la figure 50. Celles mesurées avec CaCl_2 à pH neutre et à pH = 2 sont comparées respectivement avec les valeurs obtenues dans l'eau déminéralisée et en milieu acide (série appelée « référence » sur la figure 50).

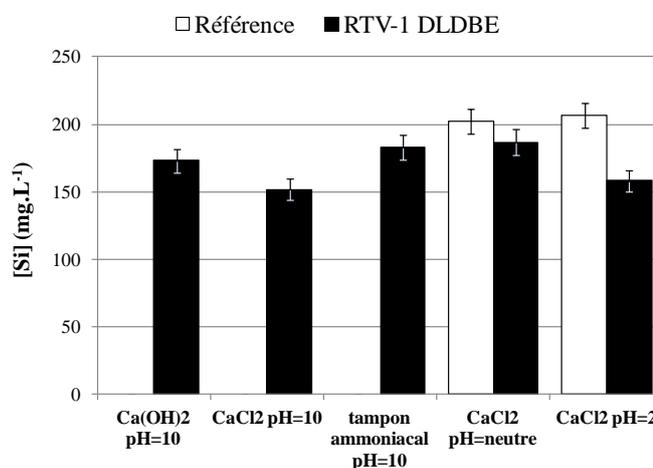


Fig. 50 - Influence du calcium sur le silicium en solution (mg.L^{-1}) après 25 jours pour l'élastomère RTV-1 DLDBE (la série « référence » correspond aux mêmes essais dans l'eau déminéralisée pour « CaCl_2 pH neutre » et dans une solution à pH =2 pour « CaCl_2 pH = 2 »)

Contrairement aux résultats d'Ohannessian (qui a montré une dégradation 200 fois plus importante avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qu'avec NaOH dans les mêmes conditions de pH), la chaux n'a pas ici d'influence particulière, tout comme la présence de calcium. La dégradation est

aussi importante dans l'eau déminéralisée et dans le tampon ammoniacal. Elle est même légèrement inférieure à des pH extrêmes en présence de CaCl_2 .

Cette expérience montre deux choses :

- Contrairement aux fluides silicones, les matériaux solides réticulés nivellent l'influence des conditions extérieures sur la dégradation des chaînes siloxanes.
- Le contre-ion n'a pas d'influence particulière sur la dégradation des élastomères silicones. Ainsi l'augmentation de la concentration en silicium à pH basique observée dans la partie précédente ne semble pas être directement liée à la présence de sodium.

2.2.2 - Repolymérisation

Il vient d'être montré que le contre-ion ne permet pas, dans le cas des élastomères, de diminuer la recondensation des produits de dégradation sur la matrice silicone. Ce phénomène inverse à la dépolymérisation n'a cependant jamais été clairement mis en évidence (avec des polymères de haut poids moléculaire) même s'il est fortement soupçonné.

La figure 51 est une photographie de l'élastomère RTV-1 DLDBE après 75 jours de mise en contact en milieu basique. Des excroissances (entourées en blanc) sont observées, alors qu'elles sont absentes au début de l'expérience. Elles sont de type élastomérique mais s'organisent en une structure ressemblant à des cristaux. Il est intéressant de remarquer leur position spécifique sur les arêtes des cubes.



Fig. 51 - Photographie de l'élastomère RTV-1 DLDBE après 75 jours de dégradation en milieu basique (les excroissances observées sont encerclées)

D'autre part, cette polymérisation toujours active est constatée dans pratiquement toutes les expériences de mise en contact (dans toutes les conditions physico-chimiques), car les morceaux se « soudent » petit-à-petit (ce phénomène est d'ailleurs visible sur la figure 51).

Ces observations confortent les résultats obtenus précédemment, à savoir qu'en milieu basique, l'augmentation de silicium en solution n'est pas due à la diminution de la repolymérisation par la présence du contre-ion. Au contraire, les excroissances (preuves de recondensation) ne sont observées que dans ces milieux là.

2.3 - Dégradation dans un lixiviat d'ISDND

Les 5 élastomères étudiés sont introduits pendant 25 jours dans un véritable lixiviat d'ISDND, dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau 18 (chapitre 2). La figure 52 présente les concentrations de Si analysées dans le milieu en fin d'expérience. Ces valeurs sont comparées à celles mesurées dans l'eau déminéralisée.

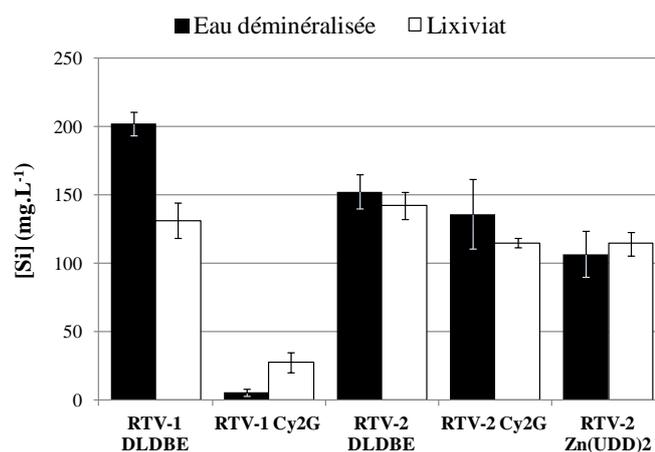


Fig. 52 - Concentrations en silicium mesurées par ICP-OES dans un lixiviat d'ISDND après 25 jours de mise en contact avec les 5 élastomères étudiés ; comparaison avec les valeurs obtenues dans l'eau déminéralisée

La dégradation de l'élastomère reste dans les mêmes ordres de grandeur dans le lixiviat que dans l'eau déminéralisée. Ceci est particulièrement vérifié pour les 3 élastomères RTV-2. Une légère diminution de Si pour RTV-1 DLDBE et une augmentation pour RTV-1 Cy₂G sont observées, mais ce dernier matériau est toujours beaucoup plus résistant à l'hydrolyse.

Par conséquent, le comportement des élastomères face à la dégradation dans des milieux très complexes comme un lixiviat (avec une force ionique et une conductivité importantes, de la matière organique abondante...) est très proche de celui décrit dans l'eau déminéralisée.

2.4 - Bilan

L'ensemble des mises en contact (aussi bien avec les différents paramètres chimiques qu'avec un lixiviat de décharge) confirment les résultats obtenus lors des cinétiques d'hydrolyse des 5 élastomères. En RTV-1, la dégradation est beaucoup plus importante avec l'ancien catalyseur (multipliée par 21 après 575 jours) et en RTV-2, les concentrations en silicium mesurées en solution sont similaires.

La principale conclusion à tirer de ces expériences est que, contrairement aux PDMS fluides, les conditions chimiques extérieures ne modifient globalement pas le comportement de l'élastomère face à la dégradation, dans les conditions testées. Le milieu

basique augmente légèrement les quantités de silicium relarguées, mais les phénomènes observés sont très différents de ce qu'il peut se produire lors de l'hydrolyse de PDMS classiques. D'ailleurs, le contre-ion de la base n'est pas un paramètre déterminant pour les élastomères RTV. Cependant, l'utilisation d'un pH élevé a permis de mettre en évidence les équilibres condensation/hydrolyse entre la phase liquide et le matériau, avec la formation d'excroissances élastomériques.

Seule l'oxydation semble avoir un impact en RTV-1. Dans l'état actuel des connaissances, aucune explication n'est apportée et il sera intéressant de prendre en compte le comportement du catalyseur dans les mêmes conditions.

En conclusion, l'étude de la dégradation des élastomères dans l'eau déminéralisée est une bonne méthode pour appréhender leur comportement dans l'environnement face à la dégradation chimique.

L'essentiel :

- Dans les conditions testées, la dégradation des élastomères RTV n'est généralement pas influencée par les paramètres chimiques extérieurs : elle est importante mais semblable à celle observée dans l'eau déminéralisée.
- Seule l'oxydation joue un rôle important en RTV-1.
- Contrairement au PDMS fluide, l'acidité et le calcium n'accélèrent pas l'hydrolyse de la matrice silicone.

3 - Dégradation biologique des élastomères

Les deux parties précédentes ont démontré que les élastomères étudiés subissent une dégradation chimique évidente dès leur introduction en milieu aqueux. Les expériences mises en œuvre ici s'attachent à étudier leur potentiel de biodégradation aérobie et anaérobie, afin de déterminer si la dégradation biologique joue un rôle sur la fin de vie de ces matériaux. Il a été démontré que les PDMS fluides sont très résistants aux micro-organismes, mais, dans le cas présent, les catalyseurs de polycondensation sont un nouvel élément à prendre en compte. Dans une seconde partie, à l'inverse, l'impact des élastomères silicones sur les populations microbiennes et particulièrement bactériennes est étudié.

3.1 - Biodégradation aérobie et anaérobie

Des tests de biodégradation aérobie et anaérobie, respectivement les tests DBO et BMP (cf. chapitre 2 partie 3.2) sont effectués sur les 5 élastomères étudiés (RTV-1 DLDBE et Cy₂G, RTV-2 DLDBE, Cy₂G et Zn(UDD)₂). L'ensemble des expériences est réalisé en triplicat et les intervalles de confiance sont pris en compte dans l'exploitation des résultats. Lorsque cela est lisible, ils sont tracés sur les figures de la même couleur que les courbes correspondantes.

3.1.1 - Biodégradation aérobie

3.1.1.1 - Mise en œuvre

1,5 g d'élastomère sont ajoutés à 100 mL de milieu minimal (sans carbone organique). Cette quantité correspond à plus de 0,5 g de DCO, soit plus de 5 fois la quantité d'oxygène contenue dans le ciel gazeux des bouteilles OxiTop[®] si la biodégradation du composé est totale. Cet excès est introduit volontairement, car à l'heure actuelle, aucune étude n'a véritablement établi la biodégradabilité des chaînes polysiloxanes.

94 mg de glucose (soit la consommation totale de l'oxygène du ciel gazeux si ce substrat est entièrement dégradé) sont ajoutés pour les témoins d'activité de la boue ainsi que pour les expériences en co-substrats (élastomères + source de carbone facilement assimilable). Ces essais réalisés en parallèle permettent de vérifier le potentiel d'inhibition des matériaux testés sur la flore microbienne.

3.1.1.2 - Résultats

La figure 53 montre les courbes de consommation d'oxygène obtenues pour les deux séries, c'est-à-dire pour les élastomères seuls (a) et les élastomères en co-substrat (b).

Les témoins permettent de vérifier que le consortium utilisé est dans des conditions optimales, c'est-à-dire qu'il a bien jeûné mais qu'il reste totalement actif. En effet, l'activité endogène (flore seule) est très faible et l'ajout d'une source de carbone facilement

assimilable (essai appelé « glucose ») induit une respiration importante (biodégradation du glucose de 76 %).

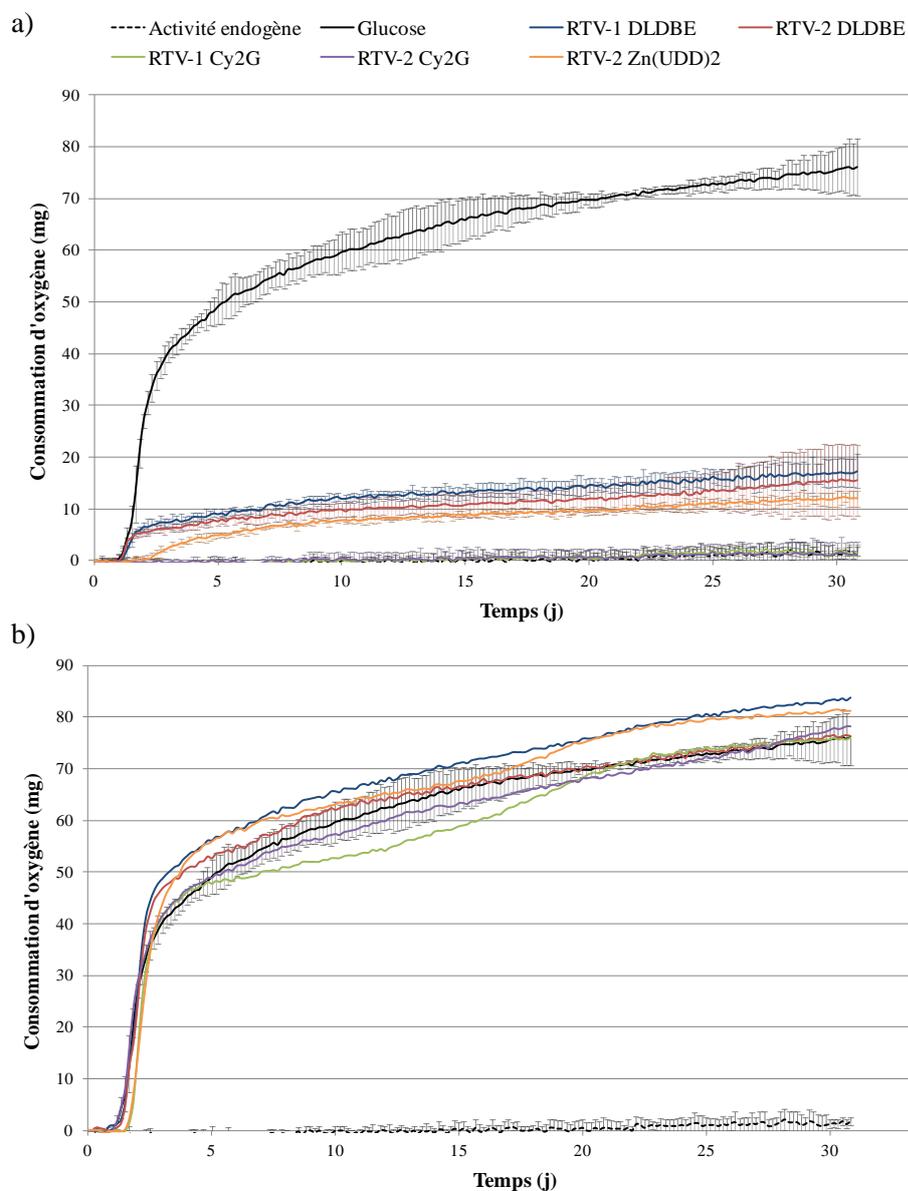


Fig. 53 - Consommation d'oxygène lors des tests de biodégradation aérobie (20 °C, inoculum : boue de bassin d'aération de station d'épuration) pour les 5 élastomères étudiés :
a) Elastomères seuls ; b) Elastomères en co-substrat

Les courbes de consommation d'oxygène avec les élastomères seuls (Figure 53 a) mettent en évidence une légère mais significative respiration pour les deux matériaux synthétisés avec le DLDBE et celui réticulé grâce au $Zn(UDD)_2$ (entre 10 et 20 mgO_2). Le temps de latence pour RTV-1 et 2 DLDBE est identique à celui du glucose (légèrement supérieur à un jour), alors qu'une adaptation est nécessaire pour RTV-2 $Zn(UDD)_2$ (environ 2,5 jours). Aucune différence n'est constatée entre les deux élastomères contenant Cy_2G et l'activité endogène, qui est quasi-nulle.

En co-substrat (Figure 53 b), les résultats n'indiquent pas de différences significatives entre les échantillons : les intervalles de confiance se superposent. Pour une meilleure lisibilité, uniquement celui de l'essai « glucose » est tracé. En considérant que seul ce substrat est utilisé comme source de carbone, sa biodégradation est comprise entre 76 et 84 %.

3.1.1.3 - Discussion

Ces expériences montrent que le catalyseur joue un rôle important lors de la dégradation aérobie des élastomères. En effet, l'activité microbienne est différente avec les élastomères réticulés avec Cy₂G par rapport à ceux formés avec les deux autres catalyseurs. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène :

- Le DLDBE et le Zn(UDD)₂ (ou leurs sous-produits) sont biodisponibles et biodégradables, contrairement à la Cy₂G.
- Le catalyseur modifie la structure du réseau, transformant la biodisponibilité de constituants de l'empâtage. Ainsi certaines molécules (les réactifs en excès, les alcools formés par exemple) ou motifs chimiques (groupements méthyles....) deviennent utilisables par les micro-organismes.

Des tests pour vérifier la première hypothèse sont réalisés dans le chapitre 4 partie 3. Mais cette dernière est déjà privilégiée dans la mesure où les résultats pour DLDBE et Cy₂G sont identiques que ce soit en RTV-1 ou en RTV-2. L'empâtage ne semble donc pas jouer un rôle fondamental.

Les essais DBO indiquent clairement que les élastomères silicones sont très faiblement (voire dans certains cas, pas du tout) biodégradables mais que leur présence ne perturbe pas le consortium microbien (Figure 53 b). Cette constatation paraît cohérente, car leur principal constituant, les chaînes siloxanes, sont décrites dans la littérature comme non-biodégradables (tableau 10, chapitre 1).

3.1.1.4 - Corrélation entre consommation d'oxygène et biodégradation des catalyseurs

En partant de l'hypothèse que la respiration observée pour les élastomères RTV-1 DLDBE et RTV-2 DLDBE et Zn(UDD)₂ (Figure 53 a) provient de la biodégradation des catalyseurs, il est intéressant de corréler la consommation d'oxygène avec la quantité de catalyseurs présente dans le matériau. Le tableau 35 indique le pourcentage de biodégradation des molécules correspondant à l'oxygène consommé par le consortium aérobie. Ainsi, l'activité microbienne équivaut entre 39 et 80 % de la dégradation du catalyseur contenu dans l'élastomère. Ces résultats sont donc cohérents avec la première hypothèse formulée dans le paragraphe précédent.

Cependant, lors de la réticulation, les catalyseurs peuvent avoir évolué chimiquement. Ceci est d'ailleurs le cas pour DLDBE (Figure 11, chapitre 1). Ainsi, sur le même principe que précédemment, les pourcentages de biodégradation sont donnés pour le dihydroxyde de dibutylétain et l'acide laurique formés après hydrolyse du DLDBE (tableau 35). L'hydrolyse du Zn(UDD)₂ crée potentiellement la 2,4-undécanedécétone et le dihydroxyde de zinc, qui ne contient pas de carbone (et ne peut donc pas former de CO₂).

Les pourcentages sont par conséquent calculés pour la dicétone et pour la N,N'-diméthyléthylènediamine (présente comme co-catalyseur).

Tableau 35 - Pourcentage de biodégradation des catalyseurs calculés à partir de la consommation d'oxygène obtenue lors des tests DBO avec les élastomères RTV-1 DLDBE et RTV-2 DLDBE et Zn(UDD)₂

Catalyseur	DCO	Elastomère	Biodégradation
DLDBE	2,33	RTV-1	54 %
DLDBE	2,33	RTV-2	80 %
Zn(UDD) ₂	1,82	RTV-2	39 %
Dihydroxyde de dibutylétain	1,44	RTV-1	206 %
Dihydroxyde de dibutylétain	1,44	RTV-2	306 %
Acide laurique	2,72	RTV-1	73 %
Acide laurique	2,72	RTV-2	108 %
2,4-undecanedicétone	2,95	RTV-2	31%
N,N'-diméthyléthylènediamine	3,09	RTV-2	113 %

Ces résultats indiquent que la consommation d'oxygène obtenue avec les élastomères DLDBE correspond à une biodégradation de l'acide laurique de 73 et 108 %, respectivement pour RTV-1 et RTV-2 (tableau 35), mais ne peut pas provenir exclusivement de la biodégradation de l'hydroxyde de dibutylétain (car les pourcentages sont largement supérieures à 100 %). Pour l'autre catalyseur, la dégradation de la dicétone et/ou celle l'amine est possible.

Ces calculs enseignent que la consommation d'oxygène observée lors des tests de biodégradation aérobie peut quantitativement être associée à la biodégradation du catalyseur contenu dans le réseau.

3.1.2 - Biodégradation anaérobie

3.1.2.1 - Mise en œuvre

Les essais de biodégradation des élastomères en conditions anaérobie sont effectués avec 2 g de matière volatile dans 180 mL de milieu (45 mL de solution de nutriments et 135 mL de DIG1) (cf. chapitre 2 partie 3.2.3.2). 1,5 et 2 g d'élastomère (entre 0,5 et 1 g_{DCO}) sont introduits pour les tests sans et avec co-substrat respectivement. Le glucose est additionné pour atteindre 1,5 g_{DCO}.

Les témoins d'activité (ajout de glucose) montrent que la production de biogaz est ralentie entre les jours 2 et 13 (Figure 54). Pourtant, la dégradation de ce substrat facilement assimilable débute très rapidement mais ne génère presque exclusivement que du CO₂. Ceci révèle la faiblesse d'un groupe trophique ne pouvant pas assimiler les

métabolites^a produits par les micro-organismes impliqués dans les premières étapes de la digestion. La boue (le consortium microbien) n'est donc pas optimale. Cependant, comme l'activité endogène est très faible, cette inhibition n'empêche pas de tirer des conclusions.

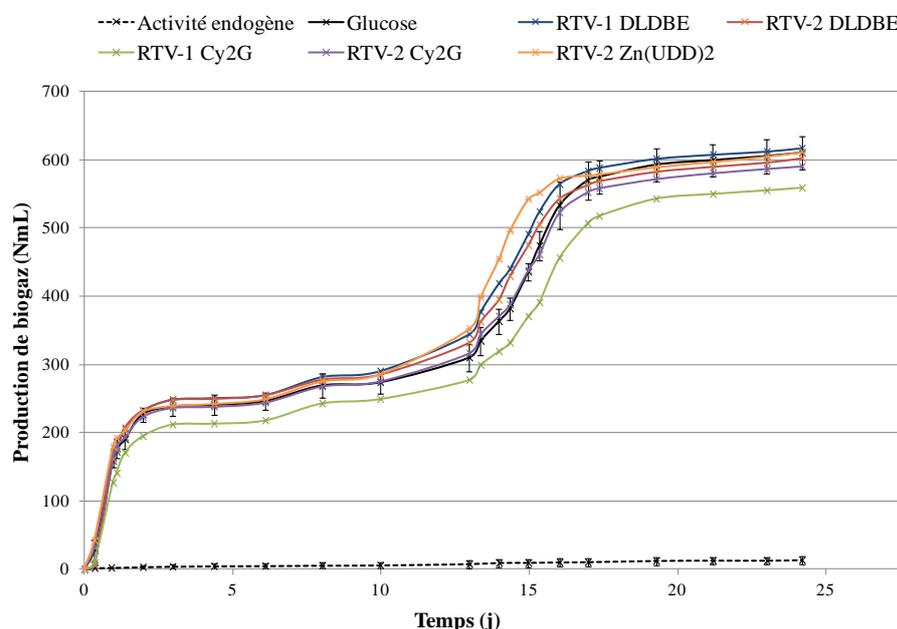


Fig. 54 - Production de biogaz lors des tests de biodégradation anaérobie (35 °C, inoculum : boue de digesteur de station d'épuration) pour les 5 élastomères étudiés

3.1.2.2 - Résultats

Les courbes de production de biogaz et de méthane sans co-substrat ne sont pas présentées ici. En effet, aucune différence avec l'activité endogène de la boue n'est observée. Par conséquent, **les élastomères silicones ne sont pas biodégradés en conditions anaérobies**. Ces résultats appuient les travaux de Watts *et al.* (1995) et Ohannessian (2008), qui ont montré que les chaînes PDMS fluides ne sont pas utilisées par les micro-organismes comme source primaire de carbone. Ceci est donc d'autant plus vrai lorsque le polymère est réticulé. Les catalyseurs ne semblent pas biodisponibles et/ou biodégradables dans les conditions testées.

Lors de l'ajout de glucose comme co-substrat (Figure 54), aucune différence significative n'est observée. Pour plus de clarté, seule les intervalles de confiance des essais « activité endogène » et « glucose » sont représentés. La biodégradation du glucose varie entre 51,9 % et 57,4 % et les pourcentages de méthane dans le biogaz de 52,0 % à 56,1 % après 24 jours. Malgré des intervalles de confiances qui se recoupent, il semble que la production de biogaz avec l'élastomère RTV-1 Cy₂G soit légèrement inférieure à celle des autres essais. Une légère perturbation du système semble se produire. Il serait nécessaire de

^a Métabolite : composé organique intermédiaire ou issu du métabolisme. Deux métabolites sont distingués : les primaires (produits pendant la croissance active d'un organisme) et secondaires (lorsque la croissance est achevée).

refaire des expériences afin de confirmer ce résultat (en ajoutant plus d'élastomère par exemple).

3.1.2.3 - Conclusion

Les consortiums aérobie et anaérobie ont un comportement différent face aux élastomères étudiés. Ainsi, des constituants de ces matériaux (probablement les catalyseurs) sont biodisponibles et biodégradés en présence d'oxygène. Aucune synergie avec le glucose n'est observée dans les deux cas, mais la digestion anaérobie semble perturbée par la présence de l'élastomère RTV-1 Cy₂G, contrairement aux tests DBO. Cette observation n'est pas vraie pour l'élastomère RTV-2 Cy₂G : le suivi de ce catalyseur dans le chapitre suivant doit permettre de déterminer si cette diminution d'activité est liée à sa mobilité dans le réseau.

3.2 - Influence des élastomères sur les populations microbiennes

Qu'il y ait eu ou non biodégradation, l'introduction des élastomères dans un consortium microbien peut modifier ce dernier. Des analyses de PCR-DGGE (cf. chapitre 2 partie 3.3.2) sont réalisées pour étudier cet impact sur la diversité bactérienne, aussi bien en aérobie qu'en anaérobie. Ces expériences sont effectuées sur les échantillons précédents, à savoir sur les tests DBO et BMP avec et sans co-substrat. Les profils peuvent être comparés car la même quantité d'ADN est ajoutée dans chaque puits. Le séquençage de bandes donne des indications sur les espèces présentes.

3.2.1 - Aérobie

3.2.1.1 - Etude de la diversité

L'ensemble des profils bactériens des essais DBO décrit précédemment pour les 5 élastomères étudiés sont donnés sur la figure 55 a. Le dendrogramme associé (Figure 55 b) permet de quantifier la similarité (inverse de la diversité) entre les échantillons (le dendrogramme se lit de gauche à droite : le nombre indiqué à chaque nœud correspond au pourcentage de similarité entre les 2 groupes d'échantillons formés). Les témoins sont également présents.

Avant d'analyser plus profondément les résultats obtenus, la principale remarque est que deux groupes d'échantillons se différencient : les essais avec les élastomères seuls d'un côté (puits 3, 4, 7, 8 et 11) et ceux en co-substrat de l'autre (puits 5, 6, 9, 10 et 12). Ils ont moins de 3 % de similarité, ce qui indique que l'ajout de glucose est le facteur ayant le plus d'influence sur la population bactérienne.

i - Elastomères silicones seuls

Lorsque le consortium aérobie est en contact avec les élastomères silicones (puits notés *a* sur la figure 55), il n'y a pas d'espèce prépondérante (pas de bande intense nette). Les essais sont proches de l'activité endogène (par exemple, 92 % de similarité avec RTV-1 DLDBE). L'ajout de ces matériaux n'a donc pas modifié la diversité microbienne en favorisant le développement d'un groupe particulier de bactéries. Comme les bandes ne

sont pas très intenses et que la même quantité d'ADN a été introduite dans chaque puits, il est possible de conclure que la diversité est très grande dans ces échantillons.

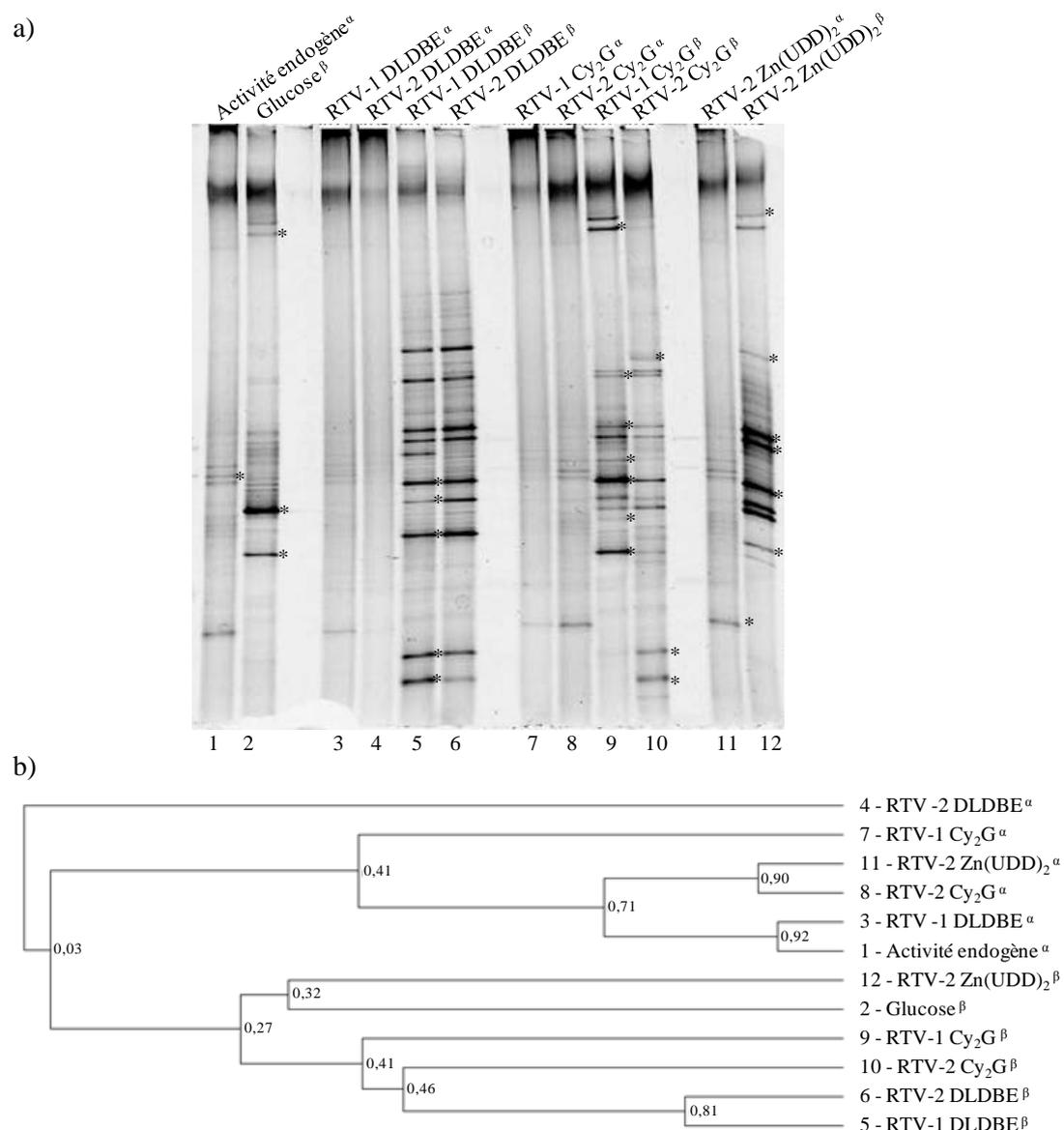


Fig. 55 - Analyses PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des essais de biodégradation aérobie des 5 élastomères étudiés sans^α et avec^β un co-substrat (glucose), après 31 jours d'incubation : a) Photographie du gel DGGE ; b) Dendrogramme

Il faut noter que l'échantillon RTV-2 DLDBE (puits 4) a un comportement différent sur le dendrogramme (Figure 55 b). Ceci peut s'expliquer par la faible intensité de ces bandes, qui ne sont pas détectées pour calculer la similarité.

Lorsque ces résultats sont mis en lien avec les tests DBO, il est intéressant de constater que la respiration mesurée pour les essais avec les élastomères RTV-1 DLDBE et RTV-2 DLDBE et Zn(UDD)₂ (respectivement puits 3, 4 et 11) ne se traduit pas par une modification de la diversité microbienne. Ainsi, cette consommation d'oxygène est probablement due à la présence de champignons.

ii - *Elastomères en co-substrat*

En ce qui concerne les essais avec du glucose (puits 5, 6, 9, 10 et 12), l'ajout d'élastomère à un grand impact sur les populations bactériennes, en comparaison avec le témoin d'activité (puits 2). De nouvelles espèces se sont développées mais sont différentes selon le catalyseur employé. Le profil du matériau RTV-2 Zn(UDD)₂ (puits 12) est le plus proche de celui du témoin glucose (puits 2), mais avec seulement 32 % de similarité.

L'empâtage ne semble pas jouer un rôle majeur sur la diversité bactérienne. En effet, les tests DBO des élastomères RTV-1 et RTV-2 réticulés avec le DLDBE (puits 5 et 6) et ceux avec la Cy₂G (puits 9 et 10) sont similaires (avec par exemple 81 % de similarité entre les 2 empâtages contenant le DLDBE). Ainsi la figure 55 a montre que le catalyseur de polycondensation a un impact sur la flore microbienne et favorise le développement de certaines espèces. Cependant, cette sélection n'a pas d'influence sur la dégradation de la source de carbone facilement assimilable, puisque les consommations d'oxygène lors des tests DBO sont identiques.

3.2.1.2 - Identification d'espèces

Après séquençage de plusieurs bandes (indiquées par un astérisque placé à leur droite sur la figure 55 a), il apparaît que la très grande majorité des espèces appartient au phylum *Proteobacteria* (80 %) et plus de la moitié au genre *Pseudomonas* (classe des *Gammaproteobacteria*). Seules deux espèces sont différentes (toutes les deux contenues dans les témoins, c'est-à-dire dans les puits 1 et 2) et dépendent du phylum *Bacteroidetes*, dont la bande la plus intense du puits 2, *Fluviicola taffensis*.

Les *Pseudomonas* sont connues pour dégrader une variété exceptionnellement large de molécules organiques. Elles sont très présentes dans la nature et dans le traitement des déchets car elles favorisent le processus de minéralisation (dégradation de molécules organiques en substances inorganiques) [Prescott *et al.* '10]. Les espèces trouvées sont tout à fait cohérentes avec celles qui sont majoritairement présentes dans les bassins d'aération de station d'épuration (d'où provient l'inoculum). Wagner et Loy (2002) indiquent que les bactéries les plus abondantes dans les systèmes de traitement des eaux usées sont les *Proteobacteria* (des α -, β - et γ -*Proteobacteria*), les *Bacteroidetes* et les *Acinetobacteria*.

3.2.2 - Anaérobiose

3.2.2.1 - Etude de la diversité

Suite aux tests BMP, les profils PCR-DGGE sont mis en œuvre avec deux types d'amorces : le premier (identique aux essais aérobies) permet de cibler les eubactéries et le second les archaebactéries (cf. chapitre 2 partie 1.3.2.2). L'étude de ces deux règnes du vivant est intéressant dans le cas présent, car les micro-organismes actifs pendant l'hydrolyse, l'acidogénèse et l'acétogénèse sont des eubactéries et ceux de la méthanogénèse des archées [Godon '08]. Par conséquent, l'impact des élastomères sur la diversité du dernier groupe trophique est étudié séparément.

Ces profils, réalisés sur les essais de biodégradation anaérobie des élastomères silicones sans et avec un co-substrat, sont similaires. Seuls les résultats obtenus dans le second cas sont présentés ici (Figure 56).

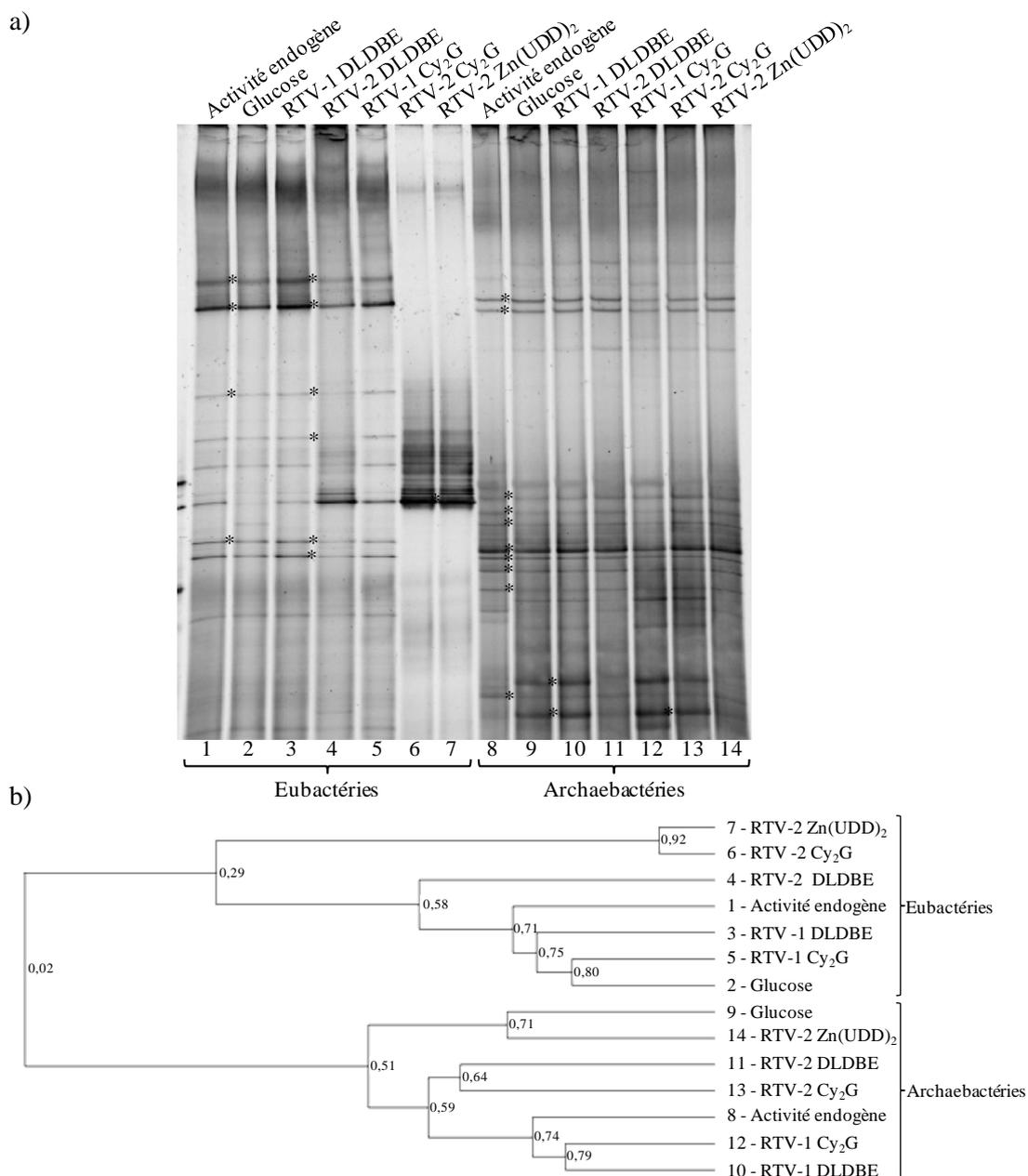


Fig. 56 - Analyses PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des eubactéries et des archaeobactéries des essais de biodégradation anaérobie des 5 élastomères étudiés avec co-substrat (glucose), après 24 jours d'incubation : a) Photographie du gel DGGE ; b) Dendrogramme

i - Archaeobactéries

Les puits numérotés de 8 à 14 correspondent aux profils des archaeobactéries. La diversité n'est pas modifiée par les élastomères silicones. L'ensemble des essais (y compris l'activité endogène) a 51 % de similarité en présence du co-substrat glucose. Elle est de 55 % lorsque les matériaux sont introduits seuls dans le milieu.

Ces résultats sont à mettre en lien avec les productions de biogaz associées. Avant les tests BMP, la boue est entretenue avec du glucose : il est donc normal d'avoir les mêmes espèces dans les deux témoins (activité endogène et témoin glucose). De plus, en l'absence d'une source de carbone facilement assimilable, aucune activité bactérienne n'a été constatée. Les populations du dernier groupe trophique restent inchangées et identiques à l'activité endogène. Les profils sont caractéristiques de la biodégradation du glucose.

En ce qui concerne l'addition d'un co-substrat, les espèces sont similaires à celles du témoin glucose (puits 9), et donc à celles de l'activité endogène (puits 8). Ceci indique que malgré une légère diminution de production du biogaz avec RTV-1 Cy₂G (Figure 54), **les élastomères silicones n'ont pas d'impact sur le groupe des méthanogènes.**

ii - Eubactéries

Comme le montrent les profils eubactériens sur la figure 56 (puits de 1 à 7), trois échantillons ont une diversité bactérienne très différente de l'activité endogène (puits 1). Il s'agit des essais 4, 6 et 7 correspondant à l'ajout d'élastomères de type RTV-2. Il n'y a pas d'apparition de nouvelles espèces mais un fort développement d'une bactérie déjà présente dans les autres échantillons (même si la bande est plus faible pour le témoin glucose). Après séquençage, elle est identifiée comme étant une *Pseudomonas* et plus particulièrement *P. alcaligenes*.

Le dendrogramme (Figure 56 b) montre bien la séparation entre RTV-1 et RTV-2. Cette différence entre les deux types de matériaux est moins marquée lorsque les élastomères sont introduits seuls dans le milieu, mais *P. alcaligenes* se développe là aussi préférentiellement. **Il semble donc que l'empâtage joue un rôle en anaérobiose.**

Rien dans la littérature ne justifie la croissance importante de *P. alcaligenes* dans les conditions testées et liant cette espèce aux composés uniquement présents en RTV-2. Il est possible qu'elle trouve un support privilégié de croissance par la structure de l'élastomère RTV-2.

3.2.2.2 - Identification d'espèces

Des bandes d'intérêt sont séquencées sur les deux gels évoqués ci-dessus (marquées d'un astérisque sur la figure 56 a). Contrairement à l'aérobiose, les phylums trouvés pour les eubactéries sont diversifiés : *Bacteroidetes* (ordre *Bacteroidales*), *Firmicutes* (*Clostridium*), *Proteobacteria* (*Pseudomonas*), *Thermodesulfobacteria* (*Caldimicrobium*) et *Thermotogae*.

En condition mésophile (35 °C), les trois premiers phylums sont identifiés comme faisant partie des bactéries hydrolytiques réalisant la première étape de la méthanisation [Godon '08]. D'autre part, les *Clostridiums* entrent en jeu dans la seconde étape (l'acidogénèse) et produisent essentiellement de l'acétate. La forte présence de ce genre confirme l'hypothèse émise sur le ralentissement de l'activité apparue lors des tests BMP (cf. partie 3.1.2). En effet, c'est lors de cette étape que l'accumulation d'acétate (et d'hydrogène) peut être responsable de l'arrêt de la digestion (les vitesses métaboliques sont très élevées) [Godon '08]. Les *Caldimicrobia* appartiennent au groupe des sulfato-

réductrices qui utilisent comme accepteur terminal d'électrons, le sulfate (SO_4^{2-}) transformé en sulfure (H_2S).

Les archées identifiées appartiennent toutes à la classe *Methanomicrobia* du phylum *Euryarchaeota*. Une seule espèce hydrogénophile est très présente : il s'agit de *Methanospirillum hungatei*. Les autres genres majoritaires sont des méthanogènes acétoclastes dont 5 *Methanosaeta* (*concilii*) et 1 *Methanosarcina*. Le premier utilise l'acétate comme unique source de carbone, alors que le second a un plus large spectre de substrats. La prédominance des *Methanosaeta* indique que l'acétate est très présent dans le milieu (concentration supérieure à 5 mM) [Godon '08]. Ceci est cohérent avec la présence des *Clostridia* dans la boue anaérobie.

3.3 - Bilan

L'ensemble des tests présentés dans cette partie montre que les élastomères silicones sont récalcitrants à la biodégradation en anaérobiose et en aérobiose. Cependant dans ce dernier cas, la respiration semble dépendante de la nature du catalyseur. Ainsi DLDDBE et Zn(UDD)_2 modifient la structure du réseau pour favoriser la biodisponibilité de certains constituants, ou sont eux-mêmes utilisés comme source de carbone. Cy_2G conduit à un comportement différent des micro-organismes, avec une absence totale de respiration. Une légère diminution de production de biogaz en anaérobiose avec co-substrat est aussi mise en évidence en RTV-1 Cy_2G . Des expériences supplémentaires doivent par conséquent être mises en place pour étudier l'effet du catalyseur seul sur la flore.

La présence d'un co-substrat masque les effets potentiels des matériaux sur l'activité microbienne. Cependant l'étude de la diversité montre très clairement que lorsqu'il est présent, l'ajout de l'élastomère a un fort impact sur les populations eubactériennes. En aérobiose, la diversité évolue selon la nature du catalyseur et en anaérobiose, en fonction de l'empâtage.

Aucune espèce remarquable n'a pu être identifiée par séquençage, mais les genres déterminés correspondent à des micro-organismes attendus dans les milieux étudiés.

Par conséquent, lorsque les élastomères se retrouvent dans l'environnement (et principalement en ISDND en tant que déchets), les attaques biologiques directes ne seront pas le principal facteur de dégradation. En revanche, leur présence modifiera localement les populations bactériennes et ceci de façon importante en aérobiose.

L'essentiel :

- En aérobiose, l'activité du consortium est différente en fonction du catalyseur.
- En anaérobiose, aucune biodégradation des élastomères silicones n'est observée.
- La PCR-DGGE indique que la diversité bactérienne est modifiée par la présence du catalyseur en aérobiose et par l'empâtage en anaérobiose.

4 - Dégradation biologique des siloxanes

La partie précédente a mis en évidence que les élastomères silicones sont réfractaires à la biodégradation. De plus, l'étude bibliographique indique que les chaînes PDMS se dégradent classiquement en deux temps : une première phase physico-chimique et une seconde biologique. Ainsi, il a été démontré que seuls les produits d'hydrolyse du type DMSD (en aérobiose) et D₄ (en anaérobiose) sont utilisés comme source de carbone. Or ces composés sont les principales molécules retrouvées dans les solutions de mises en contact dans l'eau déminéralisée après 575 jours (cf. partie 1).

Le principal objectif de cette partie est donc double :

- *Vérifier le potentiel de biodégradation des huiles PDMS, du DMSD et du D₄ par une technique différente de celle utilisée dans les études préalables, et l'étendre à l'aérobiose pour le D₄ et l'anaérobiose pour le DMSD.*
- *Etudier la biodégradation des composés contenus dans les solutions de mise en contact aussi bien en aérobiose qu'en anaérobiose.*

Pour rappel : les huiles PDMS fluides sont les précurseurs des élastomères silicones (sous forme α,ω -dihydroxylée) mais sont également souvent utilisées en tant que telles dans de nombreuses applications (sous forme α,ω -méthylée principalement). Que ce soit pour les élastomères, les PDMS, le D₄ ou le DMSD, la fonction chimique de base est la même et est appelée « siloxane ».

4.1 - Biodégradation des PDMS, D₄ et DMSD

Les expériences de biodégradation sont mises en place avec les consortiums aérobie STEP1 et anaérobie DIG1. Les caractéristiques de ces milieux sont données dans les parties 3.2.2 et 3.2.3 du chapitre 2. Dans un premier temps, les PDMS fluides, D₄ et DMSD sont introduits sans co-substrat. Du glucose est ajouté ensuite en aérobiose pour étudier les inhibitions potentielles et les synergies de métabolisme. Comme pour les tests de biodégradation des élastomères (cf. partie 3), deux types de témoins sont mis en œuvre : un témoin d'activité endogène (sans ajout de substrat) et un témoin d'activité (avec ajout d'une source de carbone facilement assimilable, le glucose).

4.1.1 - Biodégradation sans co-substrat

4.1.1.1 - Objectif et mise en œuvre

La dégradation du DMSD a été montrée en aérobiose par Lehmann *et al.* (1998a) et Sabourin *et al.* (1999) dans les sols en utilisant un marquage au ¹⁴C, avec de très faibles concentrations introduites (respectivement 1 et 100 ppm). Cette méthode consiste à piéger le ¹⁴CO₂ formé lors de la métabolisation du substrat dans une solution de soude. La quantité de DMSD dégradée est ensuite déterminée avec un détecteur à scintillation. Cette méthode est applicable pour le DMSD, en raison d'une très faible volatilité de ce composé (par la

présence de deux groupes hydroxyles favorables aux liaisons hydrogène). En effet, il ne peut pas de se retrouver dans la solution de soude sous sa forme initiale. En revanche, l'évaluation de la biodégradation du D₄ n'est pas possible par cette méthode, car ce composé est trop volatil.

La biodégradation du D₄, quant à elle, a été suivie en anaérobiose par la formation de DMSD [Grümping *et al.* '99]. Cette méthode entraîne une chaîne analytique importante et ne prend pas en compte la biodégradation du sous-produit.

L'objectif du travail présenté ici est donc de confirmer ces résultats par les tests DBO et BMP qui s'affranchissent de problèmes liés aux expériences précédentes, à savoir :

- En aérobiose, il est possible de tester des composés volatils, car seule la dépression engendrée par la consommation d'oxygène est mesurée pour calculer la biodégradation.
- En anaérobiose, la dégradation n'est pas conditionnée par le devenir, ni par l'analyse d'un sous-produit.

Le tableau 36 indique les quantités de substrat introduites par litre de milieu. Pour les tests de respiration aérobie avec le glucose et le DMSD, elles correspondent à la consommation totale d'oxygène contenu dans le ciel gazeux pour une biodégradation complète. Les huiles PDMS et le D₄ sont en large excès car ils ne sont que faiblement solubles dans le milieu aqueux. Les surfaces de contact sont ainsi augmentées. Pour les tests BMP, les concentrations introduites sont de 0,44 g_{DCO}/g_{MV}, soit une production théorique de 1 050 NmL de biogaz et 525 NmL de CH₄, pour une dégradation totale du substrat. L'huile PDMS méthylée n'est pas testée dans ces conditions.

Tableau 36 - DCO (g.L⁻¹) introduites dans les tests de biodégradation des siloxanes

Substrat	Aérobiose	Anaérobiose
Glucose	1,1	6,3
PDMS hydroxylée	6,3	6,3
PDMS méthylée	6,3	-
D ₄	6,2	6,3
DMSD	1,1	6,3

4.1.1.2 - Résultats

Le tableau 37 rassemble l'ensemble des résultats de biodégradation en aérobiose et anaérobiose des siloxanes étudiés après 60 et 23 jours respectivement. Dans les deux cas, les témoins valident la série d'expériences. En effet, les activités endogènes sont très faibles en comparaison avec les essais avec glucose (respectivement en aérobiose, 7 et 115 mgO₂ consommés et en anaérobiose 54 et 492 NmL de méthane produits). Ainsi, la biodégradation du glucose par les consortiums est respectivement de 94 et 84 % en présence et en l'absence d'oxygène.

Dans les deux conditions testées, les huiles PDMS ne sont pas utilisées comme source de carbone. Il en est de même pour le D₄ en anaérobiose, dont la production de

méthane n'est pas significativement différente de celle de la boue seule (58 ± 2 contre 54 ± 5 NmL). En revanche, les tests de DBO indiquent une dégradation biologique du D₄ de 10 %. Le DMSD est, quant à lui, utilisé comme substrat dans les deux conditions mais de façon plus importante en aérobiose (7 % de biodégradation contre 2 % en anaérobiose).

Les dégradations observées sont cependant dans tous les cas faibles et lentes.

Tableau 37 - Biodégradation de PDMS, du D₄ et du DMSD en aérobiose (60 j à 20 °C) et anaérobiose (23 j à 35 °C)

Substrat	Aérobiose		Anaérobiose	
	Consommation d'oxygène (mgO ₂)	Dégradation	Production de CH ₄ (NmL)	Dégradation
Activité endogène	7 ± 5	-	54 ± 5	-
Glucose	115 ± 19	94 %	492 ± 10	84 %
PDMS hydroxylé	4 ± 4	0 %	55 ± 3	0 %
PDMS méthylé	4 ± 3	0 %	-	-
D ₄	71 ± 19	10 %	58 ± 2	1 %
DMSD	23 ± 8	7 %	65 ± 3	2 %

4.1.1.3 - Discussion

Les résultats obtenus confirment que les huiles silicones PDMS ne sont pas biodégradables en tant que telles et viennent en appui des expériences résumées dans le tableau 10 (chapitre 1). **En revanche, et pour la première fois, la dégradation biologique du D₄ est montrée en aérobiose.**

La biodégradation du D₄ en anaérobiose mise en évidence par Grümping *et al.* (1998) (de 3 % après 100 jours) n'est cependant pas confirmée par les tests réalisés. Ceci peut s'expliquer par une différence de consortium mais aussi par une durée d'expérience plus courte dans le cas présent (23 jours seulement). Par conséquent, les milieux sont laissés pendant 86 jours afin d'étudier l'évolution de la production de biogaz. Mais là-encore, aucune activité significativement supérieure à l'activité endogène n'est constatée.

Concernant le DMSD, son utilisation en aérobiose en tant que source de carbone est confirmée et les ordres de grandeurs de dégradation sont similaires à ceux trouvés dans la littérature : 0,6 % par semaine dans le cas présent et de 0,4 à 1,6 % par Lehmann *et al.* (1998a). **La biodégradation en anaérobiose du DMSD est aussi mise en évidence pour la première fois.**

4.1.2 - Biodégradation en aérobiose avec co-substrat

4.1.2.1 - Mise en œuvre et résultats

En aérobiose, les expériences précédentes prouvent que le D₄ et le DMSD peuvent être utilisés comme source primaire de carbone, contrairement aux huiles. L'ajout d'un co-substrat facilement assimilable doit permettre de mettre en évidence des inhibitions ou des synergies possibles avec ces molécules.

Les 4 premiers essais DBO présentés dans le tableau 38 sont réalisés avec le glucose comme co-substrat. Le dernier (appelé « DMSD + iso ») est supplémenté en isopropanol, qui selon Sabourin *et al.* (1996) permet d'améliorer de 185 et 243 % la conversion du DMSD en CO₂ après 14 jours. Ce tableau indique les concentrations introduites et les pourcentages de biodégradation obtenus après 60 jours, en considérant que seul le co-substrat est consommé.

Tableau 38 - DCO (g.L⁻¹) introduites dans les tests de biodégradation aérobie des siloxanes avec co-substrat et pourcentage de biodégradation associé à ce co-substrat

Substrat	DCO introduite		Biodégradation
	Substrat	Co-substrat	
PDMS hydroxylé	6,3	0,53	116 ± 2 %
PDMS méthylé	6,3	0,53	107 ± 18 %
D ₄	6,2	0,53	102 ± 11 %
DMSD	0,56	0,53	82 ± 13 %
DMSD + iso	0,56	0,47	119 ± 20 %

L'ensemble des essais conduit à une production importante de CO₂. En considérant la seule consommation du glucose par les micro-organismes, le pourcentage de biodégradation est similaire à celui mesuré lorsque ce co-substrat est introduit seul dans les bioréacteurs, c'est-à-dire 94 ± 16 % (tableau 37) pour les échantillons avec l'huile méthylée, le D₄ et le DMSD. Par conséquent, aucune inhibition microbienne n'est constatée de la part de ces siloxanes. Les conclusions sont identiques lorsque l'isopropanol est présent. En revanche, la seule biodégradation du glucose n'explique pas entièrement la respiration observée pour l'huile hydroxylée, car elle est largement supérieure à 100 % (116 ± 2 %).

4.1.2.2 - Discussion

Alors qu'elle est non dégradée lorsqu'elle est l'unique source de carbone, l'huile hydroxylée est dégradée par les micro-organismes en présence de glucose. Ceci peut s'expliquer par 3 phénomènes :

- La présence du co-substrat engendre une synergie entre populations microbiennes, aboutissant à l'assimilation d'une partie de l'huile.

- Comme cela est fortement soupçonné dans un contexte anaérobie [Ohanessian '08], l'huile engendre un système biphasique, solubilise les nutriments (contenus dans les 2 mL d'inoculum ajoutés) et permet une biodisponibilité et une biodégradation plus importante de ces derniers.

- L'hydrolyse chimique engendre la formation de DMSD et de D₄ biodégradables. Cette dernière hypothèse n'est pas retenue car ce phénomène devrait aussi être observé dans les échantillons sans co-substrat.

Quoiqu'il en soit, la consommation d'oxygène observée est légère au vu des quantités introduites, montrant la résistance des huiles PDMS face aux attaques biologiques. Le comportement différent du PDMS méthylé par rapport à l'hydroxylé n'est pas explicable dans l'état actuel des connaissances. Il se peut cependant qu'il subisse lui aussi une biodégradation mais l'incertitude de mesure est trop importante pour mettre en évidence ce phénomène. Des expériences complémentaires sont nécessaires.

D'autre part, l'essai avec l'isopropanol comme co-substrat ne permet pas de prouver l'amélioration significative de la biodégradation du DMSD comme l'indiquent Sabourin *et al.* En effet, il est impossible d'attribuer la diminution de pression mesurée à la consommation du substrat ou du co-substrat, dans le cas présent. Il est important de noter que des études ont montré que l'isopropanol est utilisé comme source de carbone par des micro-organismes [Bustard *et al.* '00]. Il faut reconnaître ici, que la méthode du marquage radioactif du composé étudié permet de s'affranchir de ce problème. Par conséquent, il semble que la combinaison des deux méthodes (marquage radioactif et suivi de pression) serait une méthode analytique performante en dissociant la consommation des co-substrats, ainsi que la dégradation due aux hydrolyses chimique et biologique.

4.2 - Influence des siloxanes sur le consortium aérobie

4.2.1 - Profil microbien

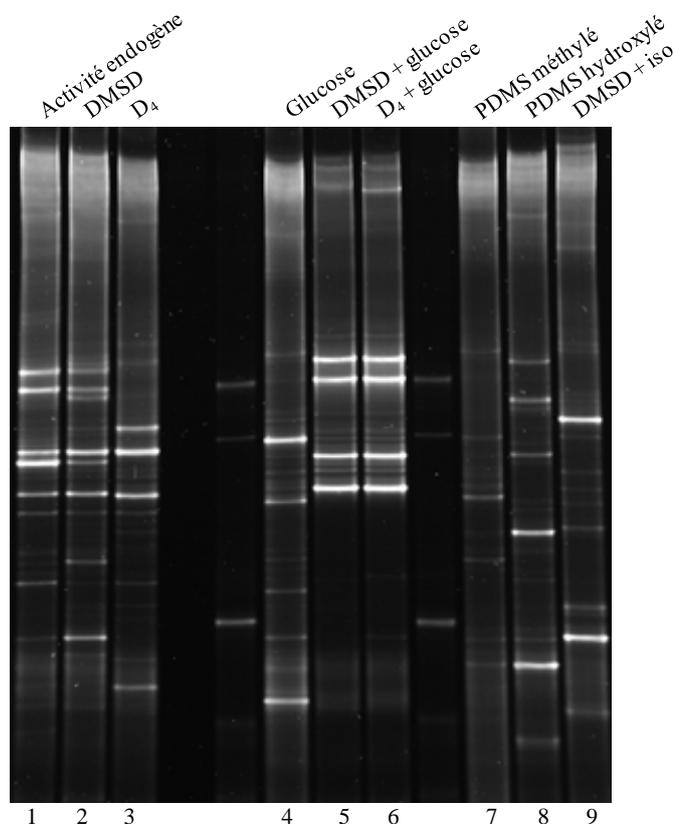
Comme pour les élastomères, des profils microbiens sont établis par PCR-DGGE sur les essais de biodégradation aérobie des huiles PDMS, du D₄ et du DMSD avec et sans ajout de glucose. Le gel obtenu et le dendrogramme associé sont présentés sur la figure 57.

Le premier constat est que malgré l'absence de dégradation des huiles PDMS (puits 7 et 8), les populations bactériennes sont modifiées par rapport à celles de la boue originale (puits 1). Cette remarque était aussi vraie pour les élastomères silicones. La simple présence de polymères siloxanes induit une modification des communautés assez importante mais de façon différente en fonction de l'huile testée (similarité de seulement 17 %). Par conséquent, les PDMS peuvent agir comme un support privilégié au développement de certaines espèces (ou au contraire avoir un effet d'inhibition sur d'autres), mais la viscosité ou le groupe terminal de la chaîne a une influence certaine.

L'impact du DMSD (puits 2) et du D₄ (puits 3) sur la diversité est faible (65 et 39 % de similarité avec l'activité endogène), alors qu'il y a eu une activité du consortium. L'essai avec le D₄ est plus éloigné que le DMSD de l'activité endogène, avec des espèces absentes

(surtout vers les concentrations de dénaturants les plus faibles) et avec principalement deux bandes qui sont apparues (la première et la dernière).

a)



b)

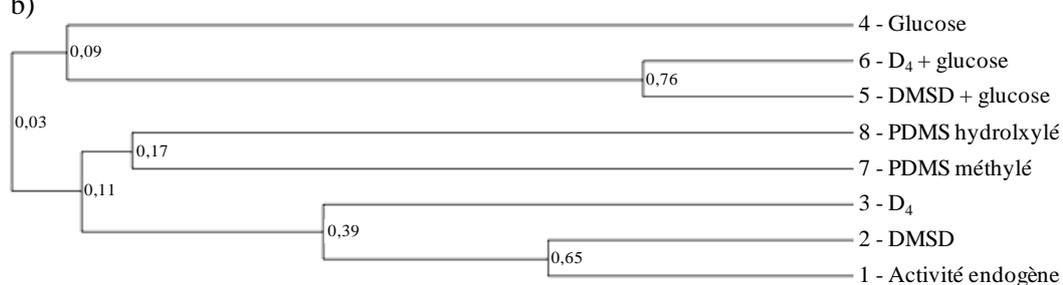


Fig. 57 - Analyses PCR-DGGE (gradient de dénaturant 40-60 %) des essais de biodégradation aérobie des siloxanes avec et sans co-substrat, après 60 jours d'incubation :

a) Photographie du gel DGGE ; b) Dendrogramme

En co-substrat avec le glucose, les profils bactériens des échantillons supplémentés en DMSD et D₄ (puits 5 et 6) sont très proches (76 % de similarité). En revanche, ils n'ont que 9 % de similarité avec le témoin glucose. Par conséquent, même si les tests de respiration ont montré des activités similaires, ces dernières ne sont pas dues aux mêmes micro-organismes. Il semble que la présence des produits de dégradation des élastomères favorise 4 espèces, déjà majoritaires dans l'inoculum de départ (activité endogène). Ces bactéries sont aussi présentes dans les essais de biodégradation des huiles PDMS avec glucose (données non-montrées), alors qu'elles sont absentes sans co-substrat. Les bandes intenses du témoin glucose ne sont pas observées lors de l'ajout de siloxanes.

L'essai DMSD + isopropanol (puits 9) donne un profil littéralement différent des autres échantillons : 2 espèces sont prédominantes, aussi présentes lors de l'ajout de DMSD seul (puits 2). Ceci tendrait à montrer que les conclusions de Sabourin *et al.* peuvent être fondées.

4.2.2 - Identification de micro-organismes

Le séquençage de bandes a pour objectif d'identifier les bactéries impliquées dans la dégradation des siloxanes. L'extraction des bandes d'intérêt n'est pas faite sur le gel de la figure 57 mais sur un profil similaire non-décrit ici. Cependant les noms obtenus sont reportés sur la représentation simplifiée (Figure 58) du gel présenté sur la figure 57.

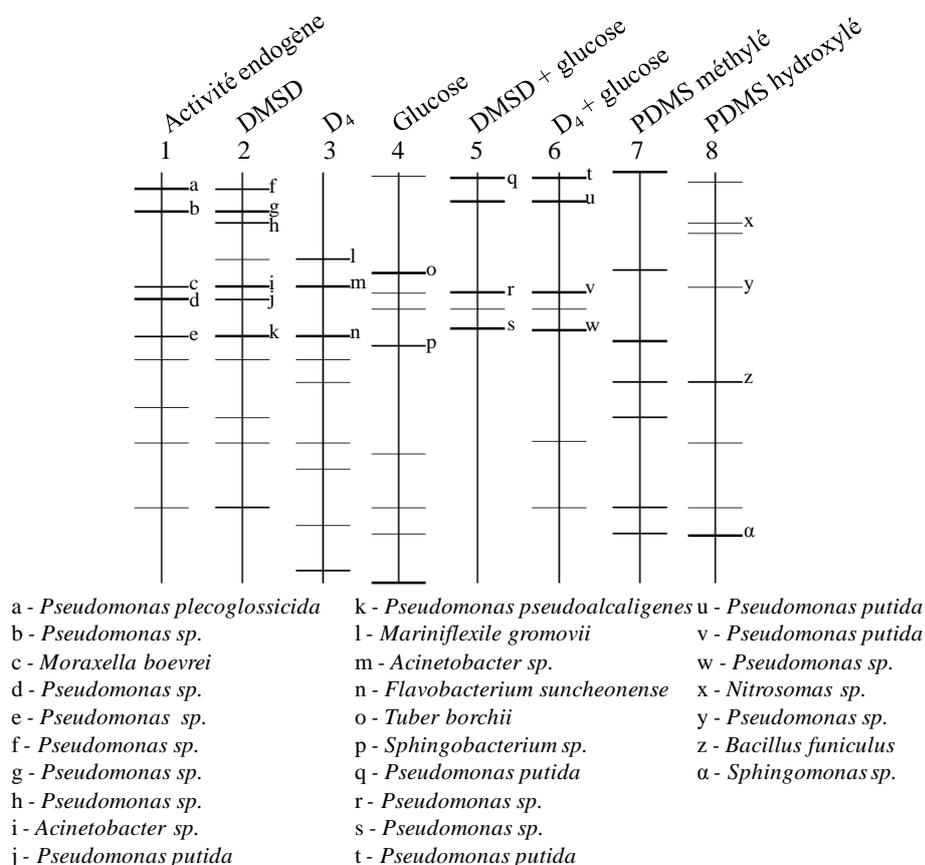


Fig. 58 - Identification des espèces bactériennes majoritaires des essais de biodégradation aérobie des siloxanes avec et sans co-substrat

Tout comme pour la biodégradation des élastomères, le genre majoritaire identifié est *Pseudomonas*. Les 4 bandes très intenses (notées de la lettre q à w) dans les essais en co-substrat du DMSD et du D₄ (puits 5 et 6) appartiennent à ce genre et sont plus précisément des *P. putida*, pour 3 d'entre elles. Il n'est pas anormal de retrouver cette espèce dans les essais DBO, car elle est très ubiquiste dans l'environnement en raison de sa capacité à s'adapter à de nombreuses conditions physico-chimiques [Timmis '02]. De plus, sa prédominance est favorisée dans des milieux riches en composés « exotiques » (comme

c'est le cas ici) grâce à sa capacité à se développer dans des conditions copiotrophiques^a [Timmis '02], induites lors des expériences de biodégradation. Les conditions opératoires engendrent donc sans doute des biais, favorisant le développement de certains micro-organismes.

Ces résultats indiquent également que l'*Arthrobacter sp.* décrite comme étant capable de cométaboliser le DMSD [Sabourin *et al.* '96] n'est pas identifiée comme une espèce prédominante dans le cas présent. En revanche, les bactéries h et l semblent être spécifiques respectivement du DMSD et du D₄: il s'agit d'une *Pseudomonas* et de *Mariniflexile gromovii*.

Les deux bandes majoritaires des tests de biodégradation du DMSD en présence d'isopropanol (puits 9) sont *Mariniflexile gromovii* et *Methylibium petroleiphilum* (respectivement la plus riche et la plus pauvre en bases AT). La présence de cette dernière espèce est cohérente car elle est décrite dans la littérature comme étant susceptible de dégrader l'isopropanol [Kane *et al.* '07].

4.2.3 - Conclusions

L'analyse par PCR-DGGE a permis de mettre en évidence que les bactéries majoritairement impliquées dans les essais de biodégradation aérobie des produits d'hydrolyse chimiques des élastomères silicones sont majoritairement des *Pseudomonas*. En présence de glucose, 4 espèces appartenant à ce genre se développent de façon prépondérante, quel que soit le siloxane ajouté (DMDS, D₄ ou huile PDMS).

Ce genre est très vaste et il serait intéressant d'utiliser des amorces qui lui sont spécifiques et d'amplifier des régions cibles plus longues. L'identification en serait d'autant plus précise. Des expériences de dégradation avec souches pures pourraient alors être réalisées, afin de vérifier leur potentiel de biodégradation.

Mais avant de se lancer dans ce type d'investigation, il semble nécessaire de vérifier que les micro-organismes décrits dans la littérature sont capables d'utiliser les siloxanes comme source de carbone, dans les conditions testées. C'est ce qui est réalisé dans la partie suivante.

4.3 - Biodégradation des siloxanes par souches pures

4.3.1 - Micro-organismes étudiés

L'ensemble des expériences aérobies exposées dans la suite a pour objectif d'identifier des micro-organismes capables de biodégrader les siloxanes et plus particulièrement le DMSD et le D₄. Parmi les espèces décrites dans des travaux antérieurs (cf. chapitre 1 partie 3.2.2), un champignon est choisi pour vérifier son action sur les PDMS (*Aspergillus sydowii*, appartenant à la famille des *Corticaceae* [Baud-Grasset et Palla '96]) et un autre sur le DMSD (*Fusarium oxysporum* Schlechtendahl [Sabourin *et al.* '96]). Ce

^a Conditions copiotrophiques : avec des concentrations assez élevées de substrat, sans limitation de minéraux, hautement aéré et à des températures de 20 à 30 °C.

dernier est préféré à la bactérie *Arthrobacter*, qui n'a pas été détectée dans les analyses PCR-DGGE précédentes. Ils sont étudiés ici sans co-substrat.

Comme aucun organisme n'est identifié comme consommant spécifiquement le D₄, des tests d'isollements sont réalisés. Des milieux minimum DBO supplémentés en D₄ sont inoculés avec le consortium ayant dégradé ce composé dans les essais DBO. Après quelques jours, le très faible développement microbien observé autour des gouttes de D₄ est déposé sur boîte en milieu riche. Deux micro-organismes sont isolés et identifiés par séquençage : il s'agit de bactéries nommées *Williamsa deligens* et *Microbacterium testaceum*.

Le tableau 39 résume l'ensemble des micro-organismes testés en souche pure ainsi que le substrat ajouté.

Tableau 39 - Micro-organismes inoculés en souche pure lors des tests de biodégradation aérobie de siloxanes

Susbrat	Nom	Type
PDMS hydroxylé (750 cSt)	<i>Aspergillus sydowii</i>	moisissure
DMSD	<i>Fusarium oxysporum</i> Schlechtendahl	moisissure
D ₄	<i>Williamsa deligens</i>	bactérie
D ₄	<i>Microbacterium testaceum</i>	bactérie

4.3.2 - Potentiel de biodégradation

4.3.2.1 - Mise en œuvre

Les tests de respiration mis en place sont adaptés pour l'étude de souches pures. En effet, la stérilité du matériel doit être totale. Ainsi trois essais contenant du glucose (stérilisé par filtration à 0,22 µm) sans micro-organismes servent de témoin de stérilité. La solution de DMSD est elle aussi stérilisée par filtration. Les autres substrats, insolubles dans l'eau et relativement visqueux (limitant leur filtration), ne sont pas autoclavés afin d'éviter toute modification chimique.

Les souches sont préalablement mises en culture dans un milieu liquide riche et lavées deux fois avec du milieu minimal DBO avant inoculation (pour éviter tout apport de substrat extérieur dans les essais). Les concentrations de substrat introduites dans les triplicats sont indiquées dans le tableau 40. La quantité totale d'oxygène du ciel gazeux du bioréacteur correspond à la dégradation de 0,56 g.L⁻¹ de DCO. Le DMSD est ajouté en excès (2 x) et le PDMS et le D₄ en très large excès (car insolubles dans le milieu).

Tableau 40 - DCO (g.L⁻¹) introduites dans les tests de biodégradation aérobie par souches pures des siloxanes

Substrat	DCO introduite
Glucose	0,56
PDMS hydroxylée	12,7
DMSD	1,04
D ₄	11,8

4.3.2.2 - Résultats

Après 60 jours, les mesures de dépression n'indiquent aucune différence significative entre les blancs de pression (témoins vides) et les essais réalisés. La série d'expériences est validée car la stérilité est conservée dans les échantillons contenant uniquement du glucose.

Les résultats indiquent que les espèces isolées ne sont pas en mesure d'assimiler directement le D₄. Ils prouvent d'autre part, que contrairement à ce qui est indiqué dans le brevet de Baud-Grasset, le champignon *Aspergillus sydowii* est incapable d'utiliser le PDMS comme source de carbone dans les conditions testées. Enfin, le DMSD n'est pas consommé par le champignon *Fusarium oxysporum* Schlechtendahl sans co-substrat.

4.3.3 - Interprétation et conclusions

Les résultats de ces expériences mettent premièrement, en évidence qu'il faut être très prudent lors de l'étude de la biodégradation des siloxanes. En effet, il est indispensable que la méthodologie mise en œuvre permette de distinguer la dégradation biologique de l'hydrolyse chimique de ces composés. L'ensemble des essais témoins (dont celui se composant du siloxane, du milieu et du micro-organisme mort) sont indispensables lors de l'analyse de métabolite. Ainsi dans le cas présent, la seule présence de l'*Aspergillus sydowii* (même inactif) peut favoriser la dépolymérisation des huiles silicones. Par exemple, les nombreux groupes chimiques des parois cellulaires peuvent agir comme catalyseur de dépolymérisation. Le suivi de la consommation d'oxygène permet de s'affranchir de ce problème.

Les expériences montrent dans un second temps, que *Fusarium oxysporum* Schlechtendahl seul ne dégrade pas le DMSD. A l'heure actuelle, aucun organisme utilisant le DMSD ou le D₄ comme source de carbone primaire n'a été isolé et identifié. L'ajout d'un co-substrat n'est pas réalisé ici, car, comme cela a déjà été mentionné (cf. partie 4.1.2.2), il est impossible de distinguer la biodégradation de celui-ci avec celle du siloxane. Sans passer par la synthèse de DMSD marqué au ¹⁴C (lourde à mettre en place), il serait intéressant de suivre la diminution de concentration de cette molécule dans le milieu par voie analytique (par GC, voire GC-MS pour identifier et quantifier les produits de dégradation et/ou de recondensation).

4.4 - Produits d'hydrolyse des élastomères et micro-organismes

4.4.1 - Objectifs et mise en œuvre

Même si aucune souche spécifique dégradant les siloxanes n'a pu être identifiée, les résultats précédents montrent une consommation par les micro-organismes des principaux produits d'hydrolyse chimique des élastomères, à savoir le DMSD et le D₄. Il semble donc intéressant de vérifier le potentiel de biodégradation des solutions de mises en contact dans l'eau déminéralisée des 5 élastomères étudiés, en aérobiose et en anaérobiose.

Pour cette expérience, des mises en contact préalables des élastomères dans l'eau déminéralisée sont réalisées pendant 110 jours. Les matériaux sont découpés à des tailles 4 fois plus petites que lors des tests de dégradation chimique afin d'accélérer l'hydrolyse (le rapport S/L est conservé). Le tableau 41 présente les caractéristiques de ces solutions ([Si], COD et rapport Si/C). Les concentrations en silicium sont proches des valeurs maximales mesurées après 575 jours lors de l'étude des cinétiques d'hydrolyse et les analyses confirment les rapports Si/C obtenus dans la partie 1.2.2.

Tableau 41 - Caractéristiques des solutions de mise en contact des 5 élastomères étudiés dans l'eau déminéralisée (après 110 jours) pour les expériences de biodégradation : concentration en silicium, COD et rapport Si/C

Elastomère	[Si] (mg.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)	Si/C
RTV-1 DLDBE	333	316	0,45
RTV-1 Cy ₂ G	16,5	67,9	0,10
RTV-2 DLDBE	424	304	0,60
RTV-2 Cy ₂ G	335	35,7	4,01
RTV-2 Zn(UDD) ₂	330	39,3	3,59

Incertitudes sur [Si] et COD : 5 %

Même si les quantités de solution de mise en contact introduites dans les essais sont importantes (respectivement 10 mL et 15 ml en aérobiose et anaérobiose), il n'en reste pas moins que le silicium est sous forme de traces dans les bioréacteurs (dilution par 10 et par 12 respectivement). L'étude de la biodégradation des produits d'hydrolyse chimique est donc problématique, car les tests mis en place imposent des activités microbiennes conséquentes. A titre de comparaison, en considérant que l'ensemble du silicium contenu dans les solutions est sous forme de DMSD, la DCO introduite est comprise entre 56 mg.L⁻¹ et 145 mg.L⁻¹ en aérobiose (soit au maximum une consommation de 10 % de la quantité d'oxygène contenue dans le bioréacteur pour une biodégradation totale) et en anaérobiose, de 4,3 à 10,9 mg_{DCO.g_{MV}}⁻¹ (soit une production maximale de 7,6 NmL de méthane).

Malgré cela, les expériences sont réalisées sans et avec glucose (avec 0,56 et 8,3 g_{DCO}.L⁻¹ respectivement en aérobiose et en anaérobiose), principalement pour étudier l'influence de ces solutions sur les populations microbiennes.

4.4.2 - Biodégradation des solutions de mises en contact

Comme il était possible de s'y attendre, aucune différence n'est observée entre les témoins et les échantillons supplémentés en solutions de mise en contact des élastomères. Ceci est vrai pour l'aérobiose, l'anaérobiose, sans et avec co-substrat. La méthodologie mise en place n'est pas pertinente pour étudier des concentrations si faibles.

En anaérobiose, les analyses PCR-DGGE montrent que les produits de dégradation chimique des élastomères silicones n'ont pas d'influence sur l'ensemble de la digestion anaérobie aux concentrations testées. Les photographies des gels sont données en annexe 6. Les essais avec les solutions de mise en contact sont similaires à l'activité endogène lorsqu'elles sont introduites seules, et similaires au témoin glucose, en co-substrat.

La figure 59 a correspond au profil bactérien aérobie des solutions de mise en contact en présence de glucose (puits 3, 4, 5, 6 et 7). Malgré des problèmes de migration lors de l'électrophorèse, il ressort nettement que la diversité a évolué par rapport au témoin glucose (puits 2). Les solutions provenant des élastomères RTV-1 DLDBE, RTV-1 Cy₂G et RTV-2 DLDBE ont des profils très proches. Les deux autres essais sont clairement différents.

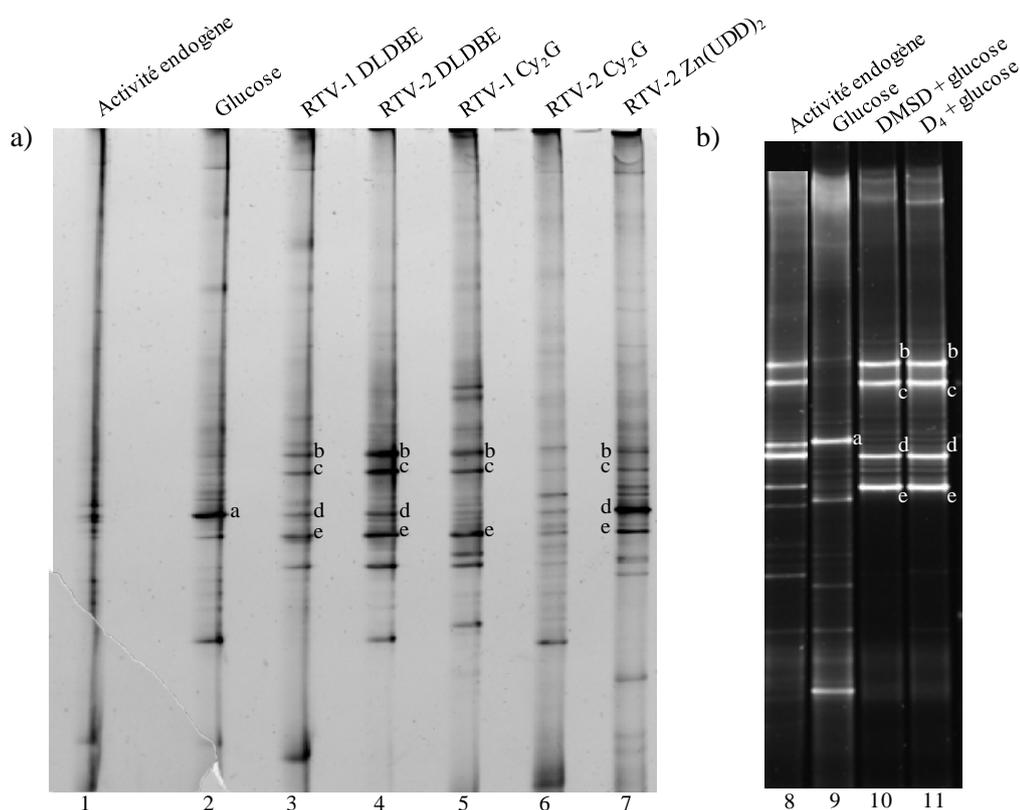


Fig. 59 - Photographie et comparaison des gels DGGE des essais de biodégradation aérobie avec co-substrat : a) Des solutions de mise en contact des 5 élastomères étudiés ; b) Du DMSD et du D₄

La figure 59 b reprend une partie du gel obtenu lors des tests de biodégradation aérobie de siloxanes (Figure 57 a). Des bandes lettrées (de a à e) permettent de faire une comparaison entre les deux profils. 5 espèces principales sont facilement identifiables : il s'agit de la bande intense (notée a) des témoins glucose (puits 2 et 9), et des 4 majoritaires

observées lors de la dégradation en co-substrat du DMSD et du D₄ (puits 10 et 11). Une grande similarité est constatée entre les puits 2 et 9, et 3, 4, 5 et 10, 11.

Cette comparaison permet de conclure que l'impact des solutions de mise en contact sur les bactéries est proche de celui du DMSD et D₄ pour les élastomères RTV-1 DLDBE, RTV-1 Cy₂G et RTV-2 DLDBE. Cette conclusion est cohérente avec les résultats exposés auparavant, à savoir que les produits majoritaires d'hydrolyse chimique sont ces deux composés pour ces 3 matériaux. Par conséquent, même si les quantités introduites sont faibles, elles peuvent avoir une influence sur le consortium microbien. Les différences observées avec les deux autres élastomères peuvent s'expliquer par une dégradation chimique engendrant d'autres types de sous-produits. Ces résultats sont cependant à relativiser et à approfondir au vu des conclusions faites dans la partie 1.3 du chapitre 5 (à savoir que le développement des espèces a,b,c et d peut être simplement dû à la présence d'un substrat en forte concentration).

4.5 - Bilan

L'étude de la biodégradation des siloxanes de type PDMS, DMSD et D₄ a permis de mettre en évidence une utilisation de la fonction $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ comme source de carbone primaire. Le DMSD est dégradé aussi bien par les consortiums aérobie qu'anaérobie. Les huiles PDMS, quant à elles, restent non-assimilables quelles que soient les micro-organismes. Le D₄ a un comportement intermédiaire : il est biodégradable en aérobose de façon relativement importante (10 %) et inerte en anaérobiose (dans les conditions testées).

En présence d'un co-substrat, il semble que les huiles PDMS hydroxylées sont en partie utilisées comme source de carbone en aérobose. Ce résultat est vraiment intéressant et il est nécessaire dans le futur :

- De le confirmer et de vérifier s'il existe une réelle différence entre les huiles méthylées et les hydroxylées (comme cela semble être le cas ici).
- D'évaluer l'influence d'autres co-substrats sur leur biodégradation, comme l'a fait Sabourin *et al.* (1996) pour le DMSD.

En aérobose aucun organisme n'a été identifié comme étant capable d'assimiler ces siloxanes, mais les analyses par PCR-DGGE montrent un développement de 4 *Pseudomonas* lorsqu'ils sont présents avec le glucose comme co-substrat. Ces 4 espèces sont également majoritaires lorsque des tests DBO sont réalisés avec des solutions de mises en contact (dans l'eau déminéralisée) des 5 élastomères étudiés.

Il faut noter ici que la méthodologie utilisée pour évaluer la biodégradation (à savoir les tests DBO et BMP) permet de confirmer certains résultats obtenus avec d'autres méthodes (et principalement par marquage au ¹⁴C) et invalide certaines expériences faites sur souches pures. La mise en œuvre d'expériences complémentaires semble donc indispensable pour fiabiliser les résultats et il serait d'ailleurs intéressant d'ajouter ici un volet d'identification des métabolites des silicones.

L'essentiel :

- Mise en évidence de la biodégradation du DMSD en aérobie et anaérobie.
- Mise en évidence de la biodégradation du D₄ en aérobie, mais pas en anaérobie.
- Avec co-substrat, 4 espèces bactériennes deviennent majoritaires en présence de tous les types de silicones : DMSD, D₄, PDMS et solutions de mise en contact des élastomères.

5 - Conclusions et perspectives

Ce chapitre, consacré à la matrice silicone des élastomères, a permis d'apporter des éléments de réponse sur les étapes 1, 2, 3 et 5 des processus de dégradation envisagés dans cette étude (Figure 28, chapitre 2). Ainsi, les expériences réalisées ont mis en évidence la dégradation bio-physico-chimique des élastomères silicones, l'influence des catalyseurs sur cette dernière, ainsi que l'impact de ces matériaux sur la diversité bactérienne. D'autre part, les tests de biodégradation ont montré une consommation des principaux sous-produits (après identification) par des consortiums microbiens aérobie et anaérobie.

La simplification des empâtages (contenant peu de charges et d'adjuvants) est indispensable pour pouvoir dissocier les processus d'hydrolyse, mais peut modifier profondément les caractéristiques du matériau et donc son comportement à la lixiviation, par rapport à un élastomère silicone commercial. Elle permet certainement d'accélérer les vitesses de dégradation, et il serait donc intéressant de comparer les résultats obtenus avec un véritable produit de consommation. D'autre part, une étude de la structure du réseau siloxane est nécessaire pour mieux dissocier les effets dus aux caractéristiques intrinsèques des matériaux de ceux induits par le milieu extérieur.

De nombreuses questions restent en suspend, et des champs d'investigation sont à explorer ou à approfondir, comme :

- Identifier l'ensemble des produits de dégradation des élastomères RTV-2 réticulés avec les nouveaux catalyseurs.
- Expliquer les différences observées de biodégradation des silicones en fonction de leur nature et étendre ces essais à d'autres sous-produits, comme des siloxanols plus longs que le DMSD.
- Identifier les métabolites des siloxanes, pour mettre en évidence la coupure de la liaison Si-CH₃.
- Analyser les produits de dégradation des élastomères silicones dans l'atmosphère.
- Elargir l'étude des impacts des silicones sur les communautés de champignons.

Un des principaux objectifs du travail présenté ici est donc en partie atteint, à savoir l'étude de la dégradation des élastomères silicones. Il est maintenant possible de se consacrer au suivi de la mobilité du catalyseur de polycondensation et à son devenir dans l'environnement.

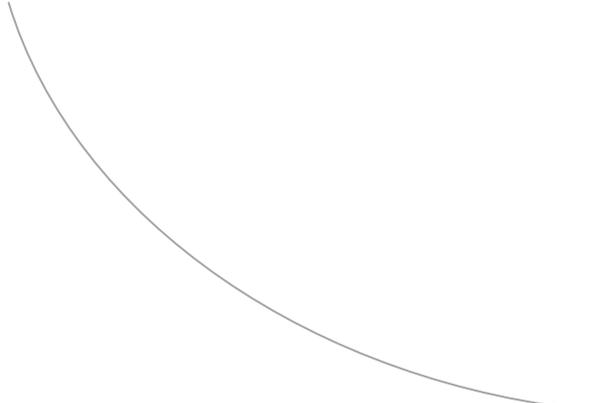
CHAPITRE 4



Devenir des
catalyseurs dans
l'environnement



pages 205 à 241



>Devenir des catalyseurs dans l'environnement

1 - Mobilité des catalyseurs dans l'élastomère silicone.....	206
1.1 - Cinétiques d'extraction et coefficients de diffusion	206
1.2 - Identification des produits d'hydrolyse	210
1.3 - Bilan	215
2 - Influence des paramètres physico-chimiques sur la mobilité des catalyseurs. 217	
2.1 - Screening de paramètres	217
2.2 - Influence des catalyseurs sur le pH des solutions.....	220
2.3 - Dégradation dans un lixiviat.....	220
2.4 - Influence des caractéristiques de l'élastomère	221
2.5 - Bilan	223
3 - Catalyseurs et micro-organismes	225
3.1 - Dégradation biologique des catalyseurs	225
3.2 - Isolement de micro-organismes.....	235
3.3 - Bilan	236
4 - Sorption de Cy₂G sur les matières en suspension	238
4.1 - Mise en œuvre	238
4.2 - Résultats et interprétation	238
4.3 - Bilan	240
5 - Conclusions et perspectives.....	241

Ce second chapitre de résultats a pour objectifs d'étudier le devenir des catalyseurs de polycondensation dans l'environnement lors de la dégradation des élastomères silicones. L'hydrolyse des matériaux étant rapide et relativement conséquente, il est important d'évaluer la mobilité de ces molécules ainsi que leur évolution chimique. Ce travail fait l'objet de la première partie. La deuxième doit permettre d'identifier des paramètres physico-chimiques externes ou intrinsèques à l'élastomère, modifiant la mobilité du catalyseur.

Des activités microbiennes ont été observées précédemment en aérobiose en présence de certains élastomères. Des expériences vérifiant le potentiel de biodégradation des catalyseurs sont par conséquent mises en place dans la troisième partie. Cette dernière est complétée par l'étude de leur impact sur les bactéries, et par l'isolement de micro-organismes caractéristiques.

Enfin la quatrième partie approfondit les connaissances sur le nouveau catalyseur Cy₂G, en examinant plus en détails son comportement potentiel dans les filières de traitement des déchets.

1 - Mobilité des catalyseurs dans l'élastomère silicone

Comme cela a été montré dans le chapitre précédent, des conditions extérieures très simples (comme de l'eau déminéralisée) engendrent une dégradation assez importante de l'élastomère silicone. Il est donc légitime de s'interroger sur la mobilité des catalyseurs de polycondensation vers l'environnement lors de ces attaques chimiques, et sur l'influence de la nature chimique de ces molécules sur leur comportement. Ainsi, cette partie doit permettre d'appréhender leur extraction du réseau élastomérique, mais aussi de déterminer si le catalyseur garde son intégrité dans l'environnement.

1.1 - Cinétiques d'extraction et coefficients de diffusion

Des expériences de mise en contact sont réalisées avec les 5 élastomères étudiés (RTV-1 DLDBE, RTV-1 Cy₂G, RTV-2 DLDBE, RTV-2 Cy₂G et RTV-2 Zn(UDD)₂) dans l'eau déminéralisée (pH = 6) sur 2, 25, 50, 75 et 575 jours, avec des rapports S/L de 50 g.L⁻¹ (cf. chapitre 2 partie 3.1). Les échantillons sont sacrifiés à chaque temps. La concentration en étain et zinc (utilisée comme indicateur de mobilité du DLDBE et Zn(UDD)₂) est analysée par ICP-OES et celle de Cy₂G par spectrophotométrie UV. Les cinétiques d'extraction obtenues permettent de calculer leurs coefficients de diffusion dans les matériaux.

1.1.1 - Cinétiques d'extraction des catalyseurs

La figure 60 montre les cinétiques d'extraction des catalyseurs du réseau, obtenues pour les 5 élastomères.

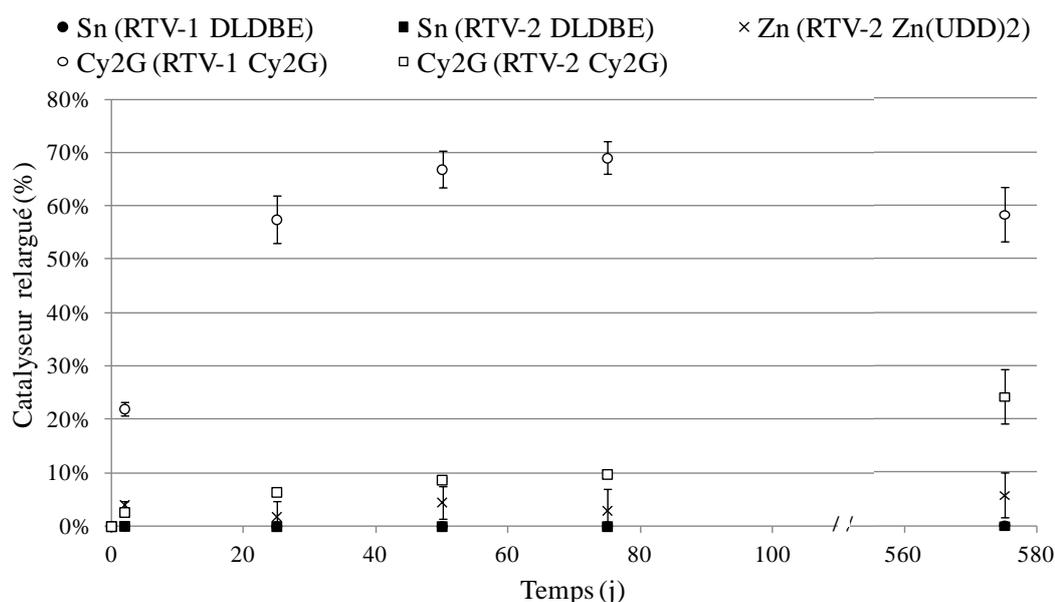


Fig. 60 - Cinétique d'extraction des catalyseurs des élastomères dans l'eau déminéralisée

Les résultats indiquent que la Cy_2G est le catalyseur le plus mobile dans les conditions testées, et ceci pour les deux empâtages. En RTV-1, l'extraction atteint près de 70 % de la quantité totale contenue dans l'élastomère après 75 jours. Cette concentration analysée dans l'eau déminéralisée diminue légèrement pour des temps plus longs. Ceci peut s'expliquer par des phénomènes d'adsorption de la molécule sur les parois des flacons, voire une modification chimique de cette dernière. En RTV-2, l'extraction se poursuit après 75 jours, pour atteindre 24 % après 575 jours. La Cy_2G est donc moins mobile dans l'empâtage RTV-2 qu'en RTV-1, mais il n'est pas dit qu'*in fine*, les quantités relarguées ne soient pas aussi importantes.

Environ 4 % du $Zn(UDD)_2$ sort de l'élastomère après 2 jours, mais cette concentration n'évolue pas significativement sur plus de 1,5 an. Le DLDBE, quant à lui, n'est que très faiblement détecté (< 0,3 %) pour les deux empâtages sur toute la durée de l'expérience.

Ces résultats prouvent que Cy_2G n'est pas piégée dans l'élastomère silicone et que sa grande solubilité dans l'eau (8,1 g.L⁻¹) implique qu'elle est extraite facilement. Les deux autres catalyseurs sont peu (pour $Zn(UDD)_2$), voire pas du tout (pour DLDBE) relargués dans les conditions testées.

1.1.2 - Coefficients de diffusion des catalyseurs

1.1.2.1 - Principe

Les expériences réalisées ne sont pas mises en place à l'origine pour déterminer les coefficients de diffusion des catalyseurs dans les élastomères. Cependant, il semble important d'indiquer l'ordre de grandeur de ce paramètre, car c'est la seule donnée retrouvée dans la littérature sur la mobilité des catalyseurs (donnée sur laquelle d'ailleurs, l'Union Européenne s'appuie entre autre pour classer les dibutylétains comme CMR). Le calcul de ces coefficients est calqué sur les modèles de diffusion des métaux par lixiviation dans des ciments, en utilisant la 2^{ème} loi de Fick (30).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (30)$$

avec c, la concentration du catalyseur dans le matériau, t, le temps (s), x, la distance (m) et D, le coefficient de diffusion (m².s⁻¹)

Les conditions nécessaires pour l'application de cette loi sont que :

- Le catalyseur est distribué de façon homogène dans le matériau.
- Le milieu de mise en contact est bien uniforme.
- Les coefficients de diffusion sont constants dans le temps et dans l'espace (pas de changement de température).
- La quantité totale de catalyseur reste constante dans le temps.
- Les interactions électrostatiques locales et les interactions chimiques avec le milieu sont négligées.

- Il n'y a pas de résistance de transfert entre les deux phases solide et liquide.
- Les concentrations sont assimilées aux activités pour les catalyseurs.

En considérant que chaque morceau d'élastomère est un milieu semi-infini (c'est-à-dire que la concentration du catalyseur au centre reste toujours constante) et que la molécule est parfaitement soluble dans le milieu (sa concentration à l'interface solide/liquide est nulle), Cranck (1975) indique que la quantité totale de la substance qui a migré dans le milieu liquide s'exprime selon l'équation (31), soit un pourcentage d'extraction donné par l'équation (32) [Moudilou '00]. Ce dernier, tracé en fonction $t^{1/2}$, permet de déterminer les coefficients de diffusion.

$$m(t) = 2C_0 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

avec m , la quantité de matière qui a diffusé vers la solution lixiviante, C_0 , la concentration initiale de catalyseur, t , le temps (s), et D , le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)

$$E = \frac{2S}{V} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (32)$$

avec E , l'extraction (%), S , la surface de l'élastomère (m^2), V , le volume d'élastomère (m^3), t , le temps (s) et D , le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)

1.1.2.2 - Résultats

Le tableau 42 rassemble les coefficients obtenus pour les catalyseurs des 5 élastomères, à température ambiante. En général, ils sont inférieurs à $10^{-14} m^2.s^{-1}$ dans les solides et peuvent descendre jusqu'à $10^{-21} m^2.s^{-1}$ [Turq et Simonin '90].

Tableau 42 - Estimation des coefficients de diffusion des catalyseurs dans les élastomères étudiés

Elastomère	Coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)
RTV-1 DLDBE	6.10^{-21}
RTV-1 Cy ₂ G	3.10^{-14}
RTV-2 DLDBE	2.10^{-21}
RTV-2 Cy ₂ G	4.10^{-16}
RTV-2 Zn(UDD) ₂	7.10^{-17}

Il est logique de trouver des coefficients plus élevés pour la Cy₂G que pour les deux autres catalyseurs au vu des résultats précédents. Mais il est possible de préciser qu'en RTV-1, cette molécule est extrêmement mobile en comparaison avec les valeurs généralement trouvées dans les solides.

Le RPA (2007) cite une étude (non-accessible) ayant pour objectif d'examiner l'extractibilité des catalyseurs butylétains de joints en silicone. Ces expériences ont été

réalisées avec une plaque d'élastomères de 500 cm² dans un litre d'eau à 40° C. Les résultats suggèrent des coefficients de diffusion compris entre $1,7 \cdot 10^{-19}$ et $3 \cdot 10^{-18}$ m².s⁻¹. Ils sont plus élevés que dans le cas présent (de l'ordre de 10^{-21} m².s⁻¹), mais ceci peut s'expliquer par des différences d'empâtages et de températures. Il est nécessaire d'indiquer que la faible solubilité du DLDBE dans l'eau remet en question l'hypothèse selon laquelle sa concentration à l'interface solide/liquide est nulle.

Les propriétés de diffusion des élastomères silicone sont utilisés en médecine pour délivrer dans le corps humain des médicaments contenus dans la matrice, sur du long terme [Malcolm *et al.* '03]. Il semble donc cohérent que le catalyseur organique soluble dans l'eau (Cy₂G) soit mobile dans ce type de matériau.

1.1.3 - Equilibre ou réelle mobilité

Tout comme pour les concentrations en silicium en solution, il est légitime de se demander si les valeurs maximales des catalyseurs mesurées dans l'eau déminéralisée correspondent à un équilibre entre phase liquide et phase solide (et donc à une mobilité dépendante de la solubilité du catalyseur dans les phases aqueuses) ou une sorption définitive dans le réseau silicone. En effet, le milieu lixiviant n'est pas renouvelé au cours de l'expérience. Par conséquent, après 575 jours de mise en contact dans de l'eau déminéralisée, la phase aqueuse est remplacée et analysée de nouveau après 25 jours (échantillons appelés « 575 + 25 jours »). Les résultats obtenus sont exposés sur la figure 61.

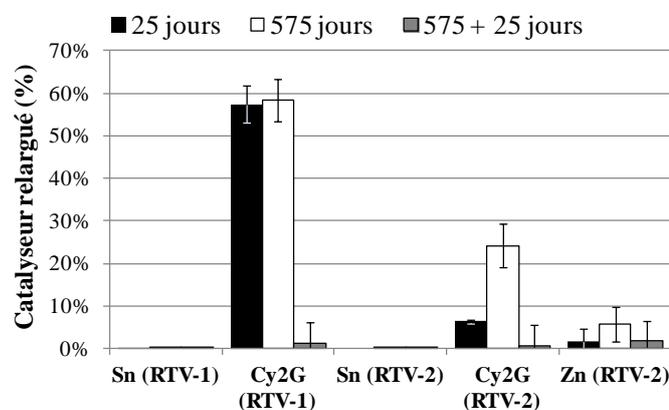


Fig. 61 - Quantités de catalyseurs extraites des 5 élastomères étudiés (pH = 6) après 25, 575 et 575 + 25 jours de mise en contact dans l'eau déminéralisée

L'étude des concentrations des catalyseurs en solution indique que les quantités extraites d'étain et de zinc sont identiques à 25, 575 et 575 + 25 jours. Ceci confirme la très faible mobilité de ces deux catalyseurs dans le réseau.

Cependant, il semble que les deux catalyseurs organométalliques n'ont pas forcément le même comportement face à la présence de la phase aqueuse. En effet, pour le Zn(UDD)₂, la concentration non nulle retrouvée en solution indique que la mobilité du catalyseur n'est pas dépendante de l'empâtage, mais plutôt d'une limite de solubilité dans la phase aqueuse.

En revanche, la concentration en étain est tellement faible dans le milieu qu'il n'est pas possible d'affirmer ici si le catalyseur est mobile dans le réseau mais reste à la surface de l'élastomère ou bien s'il est piégé par le réseau. Des expériences complémentaires présentées dans la partie suivante viendront répondre en partie à ces interrogations (cf. partie 2.1).

En revanche, à $t = 575 + 25$ jours, la concentration en Cy_2G dans la phase aqueuse est très faible en comparaison avec $t = 575$ jours mais aussi avec $t = 25$ jours. Ceci est vrai pour les deux types d'empâtages. Ces résultats indiquent que ce catalyseur est rapidement éliminé de l'élastomère (voire très rapidement pour RTV-1). Les valeurs d'extraction cumulées sont au maximum de 70,2 % et 25,4 %, respectivement pour les empâtages RTV-1 et RTV-2.

Ces observations mettent en évidence que malgré sa très grande solubilité dans l'eau, une partie de la Cy_2G s'adsorbe de façon irréversible dans le réseau (avec ou sans dégradation). Elles enseignent également que la proportion restante dans l'élastomère dépend de la composition de l'empâtage utilisé. Les charges jouent donc un rôle dans le devenir de Cy_2G , alors qu'elles n'ont pas d'influence sur celui de DLDBE. Il est bien évident que le lien entre charge et mobilité de ce catalyseur n'est pas forcément direct, c'est-à-dire que les charges peuvent modifier la structure du réseau, qui elle-même joue sur la mobilité du catalyseur. A ce sujet, des expériences supplémentaires sont mises en œuvre dans la partie 2.4.1.

1.2 - Identification des produits d'hydrolyse

Outre la présence des siloxanes dans la phase aqueuse, les spectres de masse, obtenus après analyses GC-MS des solutions après 575 jours de mise en contact dans l'eau déminéralisée des 5 élastomères (Figure 62), donnent des informations concernant le devenir des catalyseurs.

1.2.1 - Elastomères réticulés avec DLDBE

Les spectres des mises en contact dans l'eau déminéralisée avec les élastomères réticulés avec le DLDBE ne mettent en évidence aucun autre composé que des siloxanes dans les produits majoritaires. Ce résultat est cohérent avec les analyses physico-chimiques, qui ont montré une très faible concentration d'étain en phase aqueuse.

Lors de la réticulation, le DLDBE est hydrolysé et forme de l'acide laurique (ou acide dodécanoïque) (cf. chapitre 1 partie 2.1.3). Aucune trace de cette molécule n'est retrouvée en phase aqueuse, ce qui peut être corrélé à sa faible solubilité dans l'eau ($0,058 \text{ g.L}^{-1}$ à 20 °C [Merck '10a]), mais surtout à son hydrophobicité élevée ($\log K_{ow}$ de 4,6) due à sa très longue chaîne aliphatique (cf. annexe 2). Cette dernière peut d'autre part empêcher la mobilité du composé dans l'élastomère.

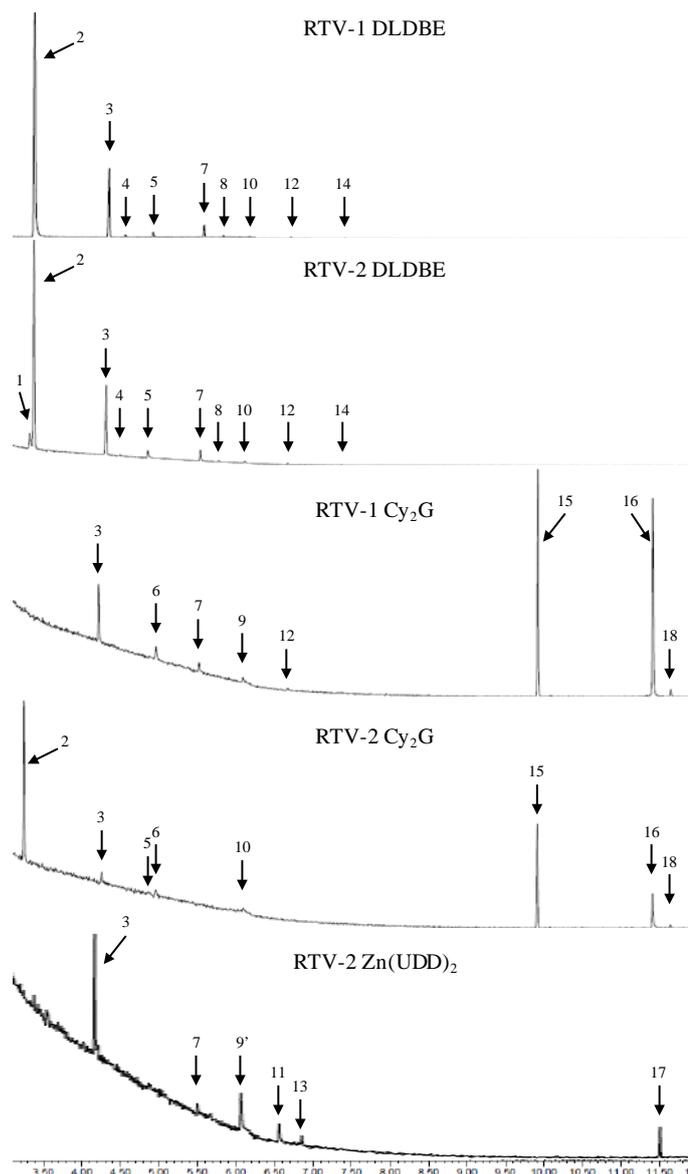


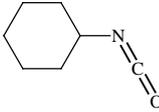
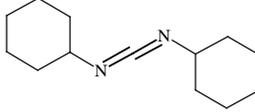
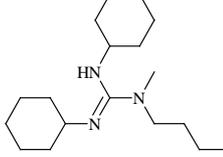
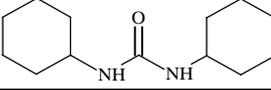
Fig. 62 - Chromatogrammes GC-MS des solutions de mises en contact des 5 élastomères dans de l'eau déminéralisée après 575 jours de dégradation

1.2.2 - Elastomères réticulés avec Cy_2G

1.2.2.1 - Identification des produits d'hydrolyse

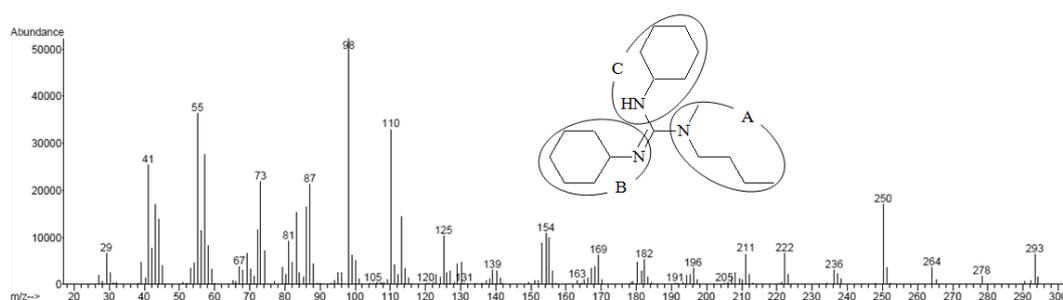
4 pics (6, 15, 16, 18) sont caractéristiques des deux spectres des solutions de mise en contact des élastomères réticulés avec Cy_2G . Le tableau 43 indique les temps de rétention et les noms et structures des composés correspondants. 3 des 4 molécules sont identifiées par comparaison avec une librairie de spectres de références : il s'agit de l'isocyanate de cyclohexyle (6), de la N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (15) et de la N,N'-dicyclohexylurée (18). Le composé (16) ($t_r = 11,44$ min) est déduit des molécules potentiellement présentes dans les échantillons.

Tableau 43 - Identification des produits d'hydrolyse de Cy₂G dans les solutions de mise en contact des élastomères après 575 jours dans l'eau déminéralisée ; temps de rétention (tr), nom et structure

Numéro du pic	Tr (min)	Nom	Structure
6	4,96	Isocyanate de cyclohexyle	
15	9,95	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide	
16	11,44	Cy ₂ G	
18	11,68	N,N'-dicyclohexylurée	

Le spectre correspondant à la molécule (16) (Figure 63) est identifié comme étant celui du catalyseur de départ Cy₂G (pour plus de clarté, la molécule est découpée en trois parties A, B et C, comme le montre la figure 63) :

- Le pic m/z 293 correspond au pic moléculaire noté M, m/z 87, à la partie A de la molécule, et m/z 98, aux parties B ou C.
- Les parties B et C avec le carbone central donnent le pic m/z 110, qui avec l'azote de la partie A engendre le m/z 125, et avec le groupement méthyle de A, le m/z 139 (M-154).
- Les pics m/z 29 (M-264), 43 (M-250), 57 (M-236) et 73 (M-222) correspondent à la perte progressive de 2, 3, 4 et 5 carbones de la partie A. Les pics m/z 27, 41, 55, 69 et 84 correspondent à la perte de carbones des groupements cyclohexanes des parties B et C.

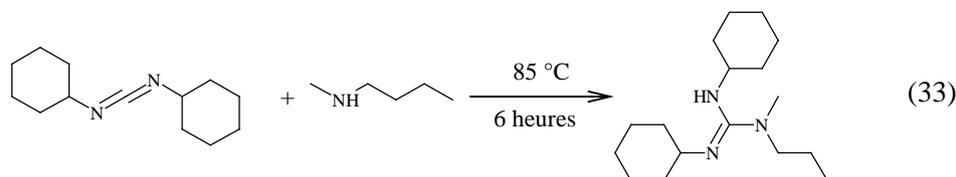
Fig. 63 - Spectre de masse de la molécule 16, identifié comme étant celui de Cy₂G

1.2.2.2 - Produits de dégradation de Cy₂G

Les analyses GC-MS montrent que 3 nouvelles molécules sont extraites des élastomères réticulés avec Cy₂G, aussi bien en RTV-1 qu'en RTV-2. Il s'agit de la N,N'-

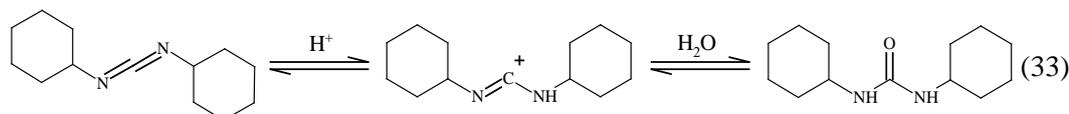
DiCyclohexylCarbodiimide (DCC), de la N,N'-DiCyclohexylUrée (DCU) et de l'isocyanate de cyclohexyle. Elles proviennent sans aucun doute de la dégradation de ce catalyseur.

Il paraît logique de retrouver la DCC en solution car c'est un précurseur de Cy₂G (avec 3 équivalents de MéthylButylAmine (MBA)). La réaction inverse de la synthèse du catalyseur (33) est donc observée.



Il est cependant étonnant de ne pas détecter en solution le second précurseur du catalyseur (la MBA), d'autant plus que cette molécule est soluble dans l'eau [NJDHSS '02]. Le composé 9 (Figure 62) non identifié (et seulement présent en RTV-1) n'a pas un spectre concordant avec celui de la MBA.

Selon Nakajima et Ikada (1995), la DCC s'hydrolyse dans l'eau en N,N'-dicyclohexylurée selon l'équation (33). Il est donc tout à fait cohérent de détecter cette molécule en phase aqueuse.



Aucun mécanisme de formation de l'isocyanate de cyclohexyle à partir de Cy₂G n'a été trouvé dans la littérature mais ce composé est un précurseur aussi bien de la DCC [Monagle *et al.* '62] que de la DCU [Zarghi *et al.* '08]. Il est donc possible d'imaginer que les deux molécules précédentes donnent ce composé, d'autant plus que l'hydrolyse des isocyanates forme généralement les urées correspondantes (35 a et b) [Duff et Maciel '91].



1.2.2.3 - Recul sur les analyses des sous-produits de Cy₂G

Les résultats obtenus soulèvent à eux-seuls beaucoup de questions et demanderaient de nombreuses expériences complémentaires. Les principales interrogations sont les suivantes :

- A quels pourcentages de la molécule de départ correspondent ces produits d'hydrolyse ? Il est rappelé ici que l'abondance des chromatogrammes GC-MS n'est pas proportionnelle à la concentration.

- Les sous-produits sont-ils issus d'une modification chimique du catalyseur lors de la réticulation, ou une hydrolyse de la molécule hors du réseau ?
- Est-ce que ces molécules sont prises en compte lorsque les mesures d'absorbance de Cy_2G en spectrophotométrie et HPLC sont réalisées ? Ces sous-produits sont-ils détectables en HPLC ?

Afin de répondre à cette dernière question, les solutions de mise en contact après 575 jours sont analysées en HPLC-UV. Comme le montre les chromatogrammes de la figure 64, un pic supplémentaire (chromatogramme n° 3) est détecté par rapport à Cy_2G en solution (chromatogramme n° 2). Il n'est pas identifié mais son aire représente une très faible proportion par rapport à celle du pic du catalyseur ($< 0,1\%$). L'analyse d'une solution dans de l'eau déminéralisée de catalyseur laissée sous agitation pendant 3 jours montre également la présence de cette molécule. Ces résultats indiquent que la Cy_2G n'est pas stable en milieu dilué mais que la proportion du nouveau composé formé reste très faible dans le temps.

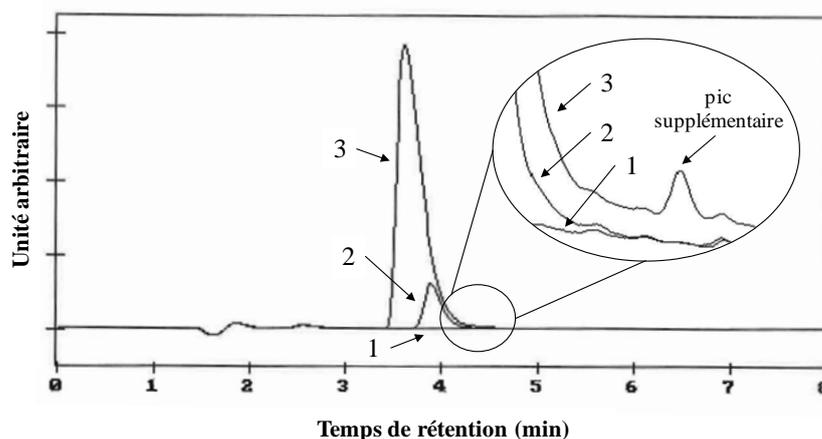


Fig. 64 - Chromatogrammes HPLC-UV (volume injecté : 20 μ L, éluants A/B : 35/65, débit : 0,3 mL.min⁻¹) d'eau ultra-pure (1), de Cy_2G en solution (2) et d'une solution de mise en contact de l'élastomère RTV-1 Cy_2G après 575 jours dans l'eau déminéralisée (3)

1.2.3 - Elastomère réticulé avec $Zn(UDD)_2$

L'analyse par GC-MS d'une solution de mise en contact de l'élastomère RTV-2 réticulé avec $Zn(UDD)_2$ après 575 jours dans l'eau déminéralisée (Figure 62), révèle 4 pics autres que des siloxanes, absents dans les autres échantillons (9', 11, 13 et 17). Malheureusement, un seul est clairement identifié comme étant la N,N'-diméthyl-éthylènediamine (pic 11, $t_r = 6,58$ min). Il est logique de la détecter en solution puisqu'il s'agit du co-catalyseur de $Zn(UDD)_2$ (cf. chapitre 2 partie 2.1.1).

La molécule de temps de rétention de 6,10 min (appelé 9', car de structure sans soute proche du 9) n'est pas du tout identifiée ($m/z = 150, 82, 67$ (pic majoritaire), 57, 41, 31). Les composés à 6,88 min (13) et 11,53 min (17) semblent être proches du catalyseur de départ. La figure 65 montre les 2 spectres de masse correspondants, ainsi que celui de

l'UDD (2,4-UnDécaneDione). Les molécules détectées ne sont pas référencées dans les bases de données spectrales.

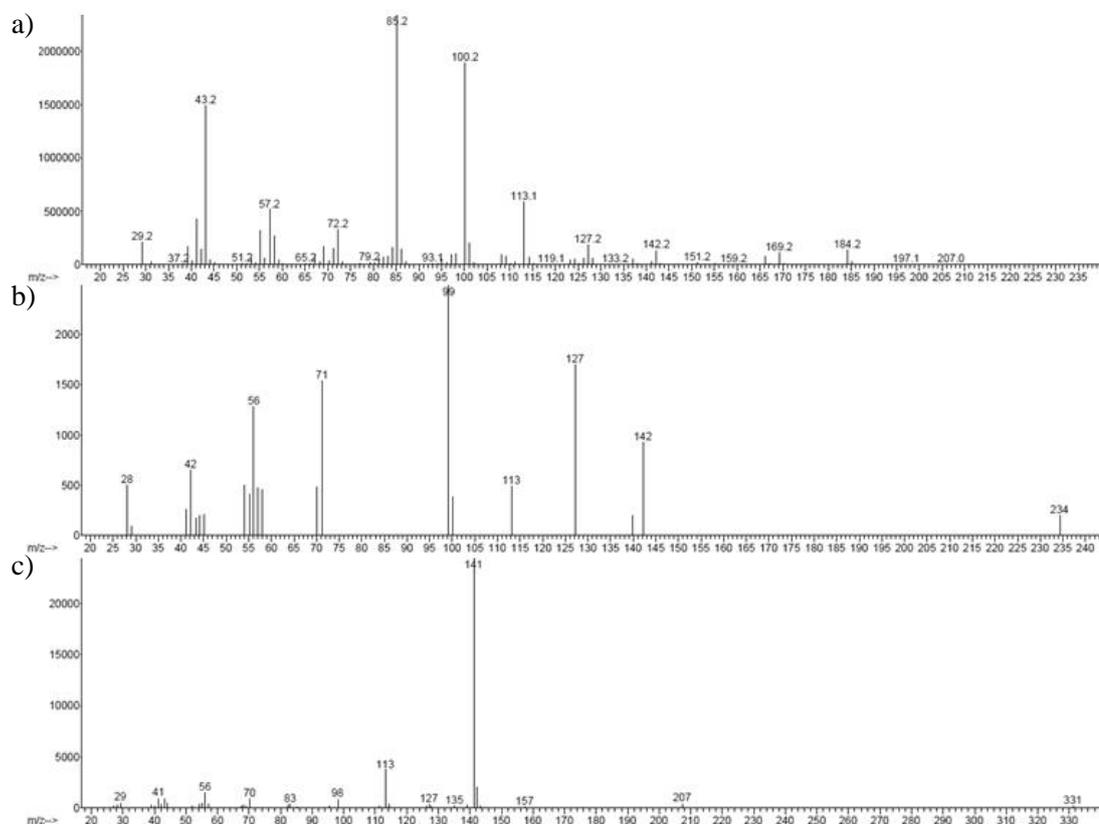


Fig. 65 - Spectres de masse : a) de référence, c'est-à-dire de la 2,4-undécane-dione ; b) du composé 13 de la solution de mise en contact de l'élastomère RTV-2 $Zn(UDD)_2$ après 575 jours dans l'eau déminéralisée ; c) du composé 17 de la solution de mise en contact de l'élastomère RTV-2 $Zn(UDD)_2$ après 575 jours dans l'eau déminéralisée

1.3 - Bilan

Les expériences de mise en contact dans l'eau déminéralisée de 0 à 575 jours mettent clairement en évidence deux comportements bien différents entre les catalyseurs et ceci quel que soit l'empâtage utilisé. Les catalyseurs organométalliques restent dans le réseau élastomérique, alors que le catalyseur organique est très rapidement extrait.

Les essais d'identifications par GC-MS apportent des informations supplémentaires. Aucun sous-produit de DLDBE n'est détecté en phase aqueuse. En revanche, pour l'élastomère réticulé avec $Zn(UDD)_2$, la présence du co-catalyseur et de produits de dégradation du catalyseur est mise en évidence. Sa très faible solubilité dans l'eau ne permet pas de conclure quant à une éventuelle modification chimique lors de la condensation. Cy_2G se retrouve en tant que telle en solution, ce qui semble prouver qu'elle n'est pas modifiée au cours de la polymérisation. En revanche de nouveaux composés sont apparus, probablement à cause de l'hydrolyse de la molécule.

Il faut noter que la technique GC-MS permet d'obtenir de nombreuses informations dans le cas présent, mais qu'elle demande d'approfondir deux points principaux :

- La mesure des concentrations des analytes.
- L'identification des composés inconnus dans les bases de données spectrales.

Ces expériences montrent que la solubilité des catalyseurs et de leurs sous-produits semblent être un des facteurs prépondérant pour établir le devenir du catalyseur dans l'environnement. En effet, les molécules les plus solubles dans l'eau (comme la Cy₂G et la N,N'-diméthyléthylènediamine) sont facilement extraites du réseau et inversement (comme l'acide laurique par exemple). Cependant, il semble que d'autres paramètres influencent la mobilité du catalyseur, puisque pour le dérivé de guanidine, les quantités relarguées sont différentes en fonction de l'empâtage étudié. Les expériences de la partie suivante doivent permettre d'en savoir un peu plus.

L'essentiel :

- Deux comportements très différents des catalyseurs en fonction de leur nature chimique : faible extraction du réseau élastomérique pour les organométalliques DLDBE et Zn(UDD)₂ et forte mobilité pour la molécule organique Cy₂G.
- Aucun produit de dégradation détecté en phase aqueuse pour le DLDBE.
- Plusieurs sous-produits identifiés en solution pour Zn(UDD)₂ (dont son co-catalyseur) et Cy₂G. Cette dernière est présente en tant que telle dans le milieu aqueux.

2 - Influence des paramètres physico-chimiques sur la mobilité des catalyseurs

La première partie de ce chapitre a permis de mettre en évidence deux comportements distincts des catalyseurs face à la lixiviation dans un milieu simple, c'est-à-dire dans l'eau déminéralisée. Tout comme pour l'étude de la dégradation des élastomères par suivi du silicium en solution, il est donc légitime de se demander si d'autres milieux plus complexes (allant jusqu'au lixiviat d'ISDND) influencent le comportement de ces composés. De plus, deux expériences complémentaires doivent permettre de déterminer la répartition du catalyseur dans l'élastomère et l'influence de la charge sur le devenir des catalyseurs de polycondensation.

2.1 - Screening de paramètres

Comme lors des tests d'hydrolyse des élastomères silicones (cf. chapitre 3 partie 2.1), les 5 élastomères sont placés dans 6 milieux aqueux différents, afin d'évaluer l'influence du pH, du potentiel redox, de la présence d'un complexant et d'un alcool sur la mobilité des catalyseurs. Pour rappel, le milieu complexant (avec Na₂EDTA) n'est pas mis en œuvre avec les élastomères formés à partir de Cy₂G.

L'ensemble des expériences est réalisé sur 3 durées différentes (25, 50 et 75 jours), mais seuls ceux à 25 jours sont présentés dans la suite (les 2 autres temps n'apportent pas d'informations supplémentaires).

2.1.1 - Résultats

La figure 66 donne les pourcentages d'étain, de Cy₂G et de zinc analysés dans le milieu aqueux après 25 jours, par rapport aux quantités introduites dans l'élastomère. Ces pourcentages sont très parlants pour étudier la mobilité des catalyseurs, mais comme les concentrations initiales de ces composés dans les matériaux ne sont pas identiques (et que les quantités relarguées sont importantes pour les études environnementales), des comparaisons molaires sont indiquées dans la suite.

Que ce soit en RTV-1 ou en RTV-2, l'étain n'est pas relargué, sauf dans deux conditions particulières : en milieu acide (respectivement 24,6 et 33,3 %, soit 0,179 et 0,146 mmol.L⁻¹) et surtout en milieu oxydant (respectivement 58,4 et 74,6 % soit 0,427 et 0,337 mmol.L⁻¹). En ce qui concerne Cy₂G, les quantités extraites sont très élevées en RTV-1 sauf en milieu oxydant et réducteur (les valeurs sont comprises entre 0,181 mmol.L⁻¹ et 0,355 mmol.L⁻¹ soit entre 33 et 65 %). En comparaison, elle est très peu mobile dans l'empâtage RTV-2 (< 6,8 %, soit 0,029 mmol.L⁻¹).

Le zinc est peu mobile sauf pour les conditions acide, complexante et réductrice. Cela représente au maximum 32,2 % du catalyseur total, mais comme les quantités introduites pour une bonne réticulation sont plus importantes, la concentration en zinc

analysée est très élevée ($0,426 \text{ mmol.L}^{-1}$) (ce qui représente en nombre de moles, l'équivalent de 80 % du DLDBE introduit en RTV-2).

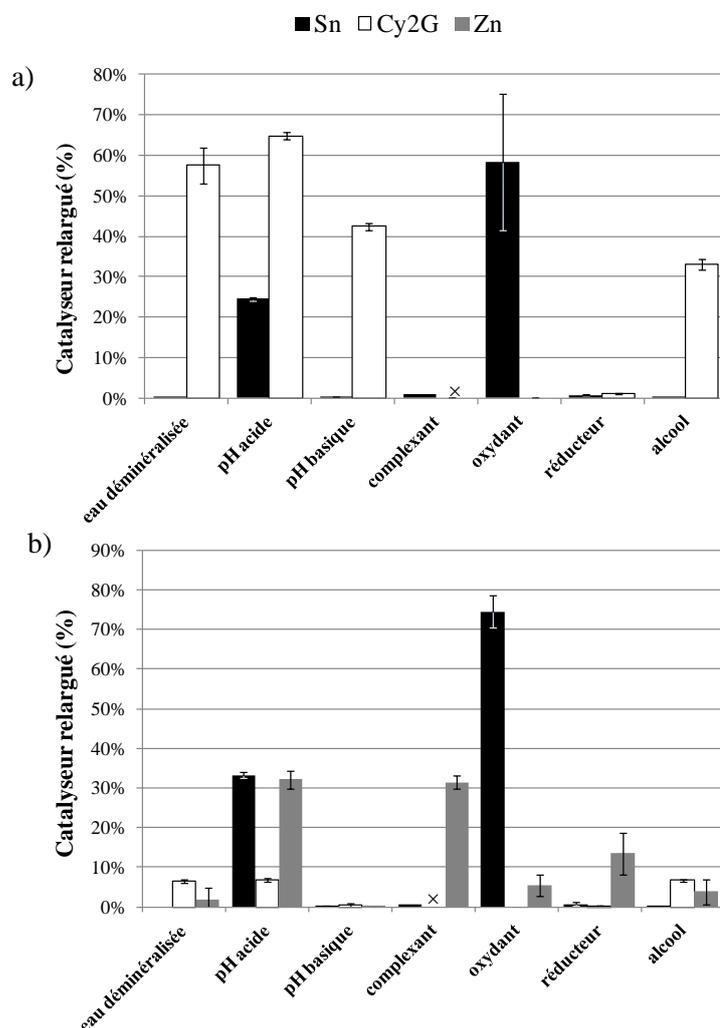


Fig. 66 - Pourcentages d'extraction des 3 catalyseurs étudiés dans les différents milieux testés après 25 jours de mise en contact : a) Des élastomères RTV-1 ; b) Des élastomères RTV-2

Ces résultats indiquent que les conditions physico-chimiques externes ont une influence sur la mobilité des catalyseurs. L'étain et le zinc sont peu mobiles sauf dans des conditions particulières, alors qu'inversement, Cy_2G est très facilement extraite du réseau (à l'exception de deux cas). Ces expériences confirment également que contrairement au DLDBE, le comportement du catalyseur organique semble directement lié à l'empâtage.

D'autre part, ces mises en contact prouvent que ni l'étain, ni le zinc ne sont irrémédiablement piégés dans le réseau élastomérique, par des phénomènes d'adsorption ou de formation de liaisons covalentes lors de la réticulation. En effet, il était tout à fait imaginable qu'une part importante du DLDBE, par exemple, s'intercale dans le réseau pour former des enchaînements Si-O-Sn-O-Si.

Ainsi, l'ensemble des catalyseurs sont mobiles dans l'élastomère silicone, dans certains contextes chimiques.

2.1.2 - Interprétation

Les quantités de catalyseurs relarguées sont tracées en fonction du pH, de la conductivité et du potentiel redox des différents milieux testés. Aucune corrélation n'est établie avec ces trois paramètres pour Cy_2G et $Zn(UDD)_2$, ainsi que pour DLDBE en fonction du pH et de la conductivité. En revanche, et comme le montre la figure 67, la mobilité de Sn semble liée au potentiel redox des solutions de mise en contact, et ceci pour les deux empâtages étudiés.

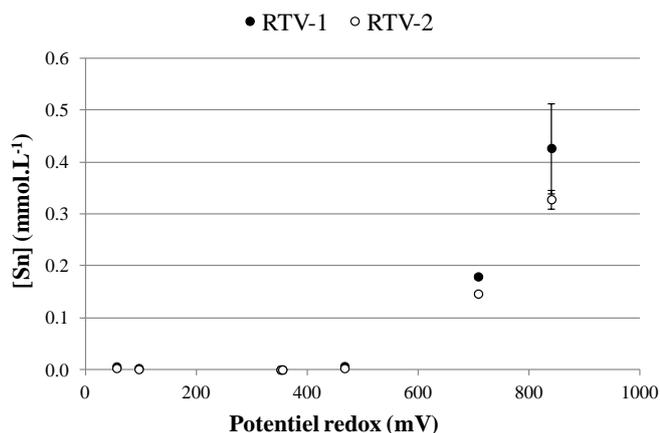


Fig. 67 - Concentrations d'étain dans les différentes solutions de mise en contact après 25 jours en fonction du potentiel redox de ces dernières

Plus le potentiel du milieu augmente, plus la concentration d'étain en phase aqueuse est élevée. Ces résultats tendent à prouver que la mobilité de cet élément n'est pas liée aux caractéristiques du matériau (contrairement à Cy_2G), mais bien aux propriétés du milieu environnant. Cette mobilité semble débiter vers des potentiels compris entre 350 et 500 mV.

Ces résultats sont difficilement interprétables car il n'existe pas de données dans la littérature sur les formes du dibutylétain en milieu aqueux en fonction du potentiel redox. D'autre part, les potentiels standards du couple Sn^{4+}/Sn^{2+} font débat [Gamsjäger '10]. Cependant, il semble intéressant d'indiquer les éléments suivants :

- Gajda *et al.* (2009) ont déterminé récemment le potentiel redox du couple Sn^{4+}/Sn^{2+} à 384 ± 20 mV. Cette valeur correspond au potentiel à partir duquel la mobilité de l'étain est observée dans le cas présent. Ceci impliquerait qu'une modification de degré d'oxydation (de l'étain +II à l'étain +IV) pourrait être responsable du changement de comportement du catalyseur. Cependant, selon la littérature, le dialkylétain est déjà sous forme Sn(IV) après réticulation, contrairement au catalyseur initial sous forme Sn(II) (cf. chapitre 1 partie 3.2.3.3).

- En présence d'eau, $R_2Sn(OCOR')_2$ s'hydrolyse en $R_2Sn(OCOR')OH$, qui se transforme en $(OCOR')R_2SnOSnR_2(OCOR')$ puis en $HOR_2SnOSnR_2OH$ pour donner finalement un polymère du type $(R_2SnO)_n$ [Alleston *et al.* '64 ; Davies '04]. La forme des hydroxydes (et donc leur solubilité dans l'eau) dépend du pH. Pour ceux inférieurs à 3, les

composés sont sous forme R_2Sn^{2+} [Tobias *et al.* '66 ; Molloy '98], pouvant expliquer les quantités retrouvées en solution à pH acide (mais pas le comportement en milieu oxydant).

2.2 - Influence des catalyseurs sur le pH des solutions

A la fin de chaque expérience de mise en contact, le pH et la conductivité sont mesurés. Il ressort de ces analyses que dans le milieu eau déminéralisée (pH = 6,0 et pH = 5,8 respectivement en début et fin d'expérience), les pH atteignent après 75 jours 7,2 pour RTV-1 Cy_2G , 7,1 pour RTV-2 $Zn(UDD)_2$ et 6,7 pour RTV-2 Cy_2G . Pour les élastomères DLDBE, ils sont respectivement de 5,2 et 4,8 pour RTV-1 et RTV-2. Cette évolution en présence de Cy_2G est cohérente avec le caractère basique et les pourcentages relargués de la molécule. D'autre part, la conductivité s'accroît fortement pour les élastomères RTV-1 Cy_2G et RTV-2 $Zn(UDD)_2$, passant respectivement de 1 à 22 et 30 $\mu S.cm^{-1}$.

Par conséquent, en fonction des catalyseurs de réticulation, les élastomères peuvent modifier localement les propriétés du milieu.

2.3 - Dégradation dans un lixiviat

Les 5 élastomères étudiés sont introduits pendant 25 jours dans un véritable lixiviat d'ISDND (Installation de Stockage de Déchets Non-Dangereux), dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau 18 (chapitre 2). La figure 68 présente les pourcentages de catalyseurs extraits des matériaux en fin d'expérience. Ces valeurs sont comparées à celles déterminées dans l'eau déminéralisée.

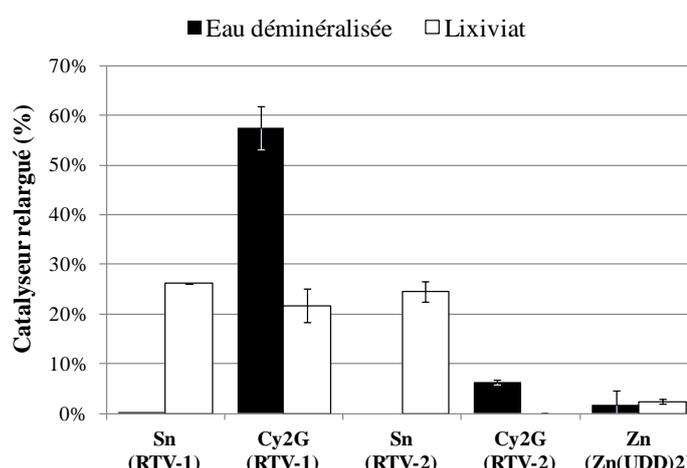


Fig. 68 - Pourcentages des catalyseurs extraits des 5 élastomères étudiés dans un lixiviat après 25 jours de mise en contact et comparaison avec les résultats obtenus dans l'eau déminéralisée

Les résultats sont très différents de ceux attendus pour DLDBE et Cy_2G . En effet, l'étain est extrait à plus de 20 % pour les deux empâtages alors que le dérivée de guanidine est beaucoup moins mobile qu'en condition dite « neutre » (21,7 contre 57,5 % en RTV-1

et elle n'est pas détectée en RTV-2). Le lixiviat par contre, ne modifie pas le comportement du zinc.

Ces expériences en conditions plus complexes mettent en évidence que l'oxydation n'est pas le seul facteur influençant la mobilité de l'étain. En effet, le lixiviat est plutôt réducteur (116 mV), alors que la quantité analysée dans le milieu est importante. D'autre part, en plus de paramètres liés à la composition de l'élastomère, le devenir de Cy_2G est influencé par les conditions extérieures.

2.4 - Influence des caractéristiques de l'élastomère

Au cours du travail effectué, deux éléments inhérents aux caractéristiques des élastomères sont suspectés d'avoir une influence sur les résultats obtenus. Dans un premier temps, en RTV-2, l'empâtage utilisé contient de nombreuses charges qui n'ont pas été enlevées. Malgré le souhait de simplification des formulations, elles ont été conservées afin de garder des propriétés physiques du solide cohérentes avec le matériau fini. Il est donc intéressant de voir quel est leur impact sur la mobilité des catalyseurs et principalement sur celle de Cy_2G .

Dans un second temps, en RTV-1, la réticulation se fait grâce à la progression de l'eau dans le matériau. Il semble donc indispensable d'évaluer l'impact de ce front de migration sur la répartition du catalyseur dans l'élastomère. Cette série d'expériences doit permettre de vérifier l'hypothèse émise dans la partie précédente (pour le calcul des coefficients de diffusion), à savoir que le catalyseur est réparti de façon homogène dans le réseau élastomérique.

2.4.1 - Influence de la charge

Deux élastomères RTV-2 chargé et non chargé (cf. chapitre 2 partie 2.1.2), réticulés avec DLDBE et Cy_2G sont introduits dans une solution à $pH = 2$ pour le premier et dans de l'eau déminéralisée pour le second. Un pH acide est choisi pour l'ancien catalyseur, car il s'agit d'une condition favorable à sa mobilisation. Les résultats (quantités de catalyseur extraites et concentrations de Si en solution) après 25 jours de mise en contact sont donnés sur la figure 69. Il faut noter que l'hydrolyse de l'élastomère est présentée ici en même temps que les conclusions sur la mobilité des catalyseurs de polycondensation, car il est difficile de les dissocier dans ce cas précis.

Alors que la dégradation de l'élastomère est similaire pour les deux catalyseurs lorsqu'il est chargé (Figure 69 a), l'absence de charge induit une concentration en silicium dans la phase aqueuse plus importante lorsque le DLDBE est le catalyseur et avec étonnement, très faible pour la Cy_2G .

Ce premier résultat est facilement justifiable par le fait que la silice permet de créer des points d'ancrage au réseau siloxanique (cf. chapitre 1 partie 1.3.3.2) (et la présence de TiO_2 peut augmenter le nombre de ces ponts). Lorsque ces composés sont absents, le réseau est plus lâche, plus sensible aux attaques extérieures. Le résultat avec Cy_2G indique que la charge joue un effet négatif sur son action de réticulation (avec des liaisons siloxanes moins bien formées). Il semble donc intéressant de faire une distinction entre un réseau plus lâche,

donc plus perméable aux attaques extérieures mais avec des liaisons covalentes plus nombreuses et donc des temps d'hydrolyse plus longs. L'élastomère réticulé à partir de Cy_2G semble être dans cette configuration.

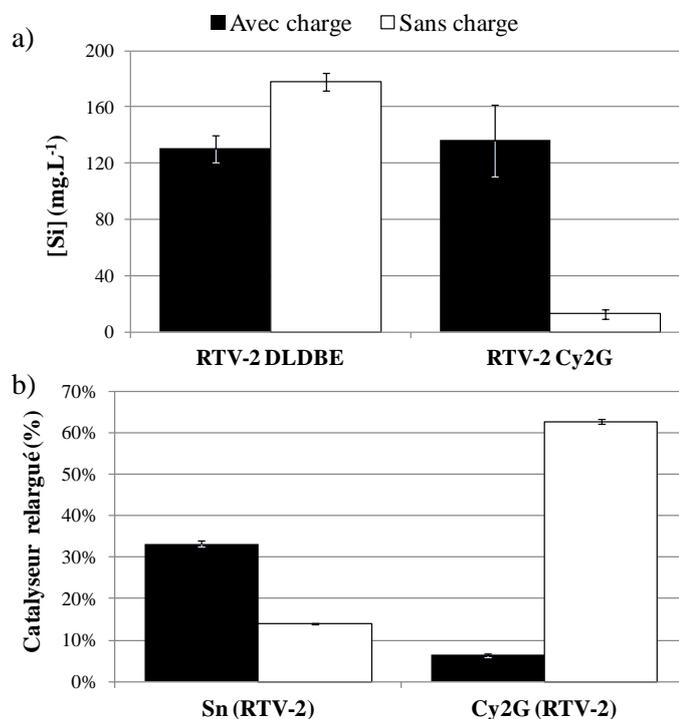


Fig. 69 - Comparaison du comportement face à la dégradation des élastomères RTV-2 avec et sans charge, à pH = 2 pour le matériau réticulé avec DLDBE et dans l'eau déminéralisée pour celui avec Cy_2G :

a) Concentration de silicium en solution ; b) Pourcentage de catalyseurs extrait de l'élastomère

En ce qui concerne l'extraction du catalyseur (Figure 69 b), les conclusions sont différentes. L'étain est moins présent en solution lorsque les charges sont absentes alors que la Cy_2G est extraite dans le même temps à plus de 60 % (contre moins de 10 % avec charges). Ces résultats montrent que les charges jouent un rôle sur la mobilité du catalyseur, mais aussi sur l'action du catalyseur. Ainsi, en présence de Cy_2G , leur absence favorise la formation d'un réseau résistant à l'hydrolyse, mais rend le catalyseur de polycondensation très libre. Ce dernier s'adsorbe sans doute sur la silice et, sans charge, la quantité restant dans le réseau est proche de celle retrouvée pour l'empâtage RTV-1 (autour de 40 %).

2.4.2 - Homogénéité du catalyseur dans l'élastomère

Deux élastomères RTV-1 (DLDBE et Cy_2G) sont découpés en trois parties distinctes : la partie supérieure directement en contact avec l'atmosphère, la partie inférieure liée au support et une partie médiane. Ces trois fractions sont introduites dans de l'eau déminéralisée pour l'élastomère Cy_2G et dans une solution acide (pH = 2) pour le DLDBE pendant 25 jours. Le pourcentage de catalyseurs relargué dans la phase aqueuse est mesuré pour chaque fraction. Les résultats sont présentés sur la figure 70.

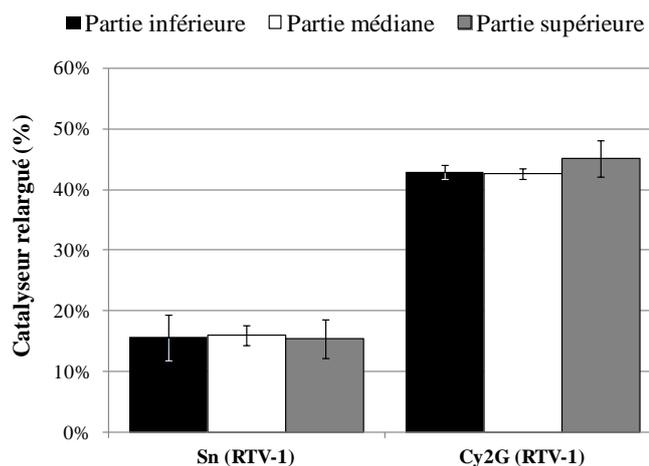


Fig. 70 - Pourcentage de catalyseurs relargué des élastomères RTV-1 en fonction de l'épaisseur, à pH = 2 pour DLDBE et dans l'eau déminéralisée pour Cy₂G

Les données obtenues ne montrent aucune différence notable entre les trois parties. Dans les élastomères RTV-1, les catalyseurs semblent répartis de façon homogène dans le matériau. Pour information, en même temps, les concentrations de silicium ont été analysées par ICP-OES indiquant des dégradations de l'élastomère identiques.

En conséquence, cette série d'expériences permet de montrer que la réticulation qui se fait par pénétration d'eau de l'atmosphère vers le support, n'induit pas un front de migration qui entraînerait Cy₂G, molécule très soluble.

2.5 - Bilan

Les expériences réalisées dans cette partie montrent que le classement des catalyseurs en deux catégories (avec, d'un côté les organométalliques non-mobiles et de l'autre, l'organique mobile) n'est pas si simple. Les conditions extérieures modifient de façon spectaculaire les comportements de ces composés dans l'environnement. Ainsi les DLDBE et Zn(UDD)₂ semblent très impactés par les conditions acide et oxydante. Ces dernières, même si elles ne sont pas majoritaires, peuvent fréquemment se présenter dans l'environnement, comme le montre la figure 71.

Ces expériences indiquent que ces deux catalyseurs ne sont pas piégés de façon définitive dans le réseau et que leur solubilité dans la phase aqueuse est sans doute fortement augmentée par une simple modification chimique. De plus, les résultats de mise en contact dans un lixiviat d'ISDND prouvent que l'oxydation n'est pas le seul facteur de mobilité de l'étain et que, dans ce milieu, les écarts d'extractibilité entre DLDBE et Cy₂G sont faibles en RTV-1. Dans les conditions testées, il semble que ce soit le catalyseur organostannique le plus facilement mobilisable du réseau élastomérique RTV-2. Le RPA (2005) estime que sur une période de 5 ans, 0,41 % du catalyseur dibutylétain passe dans les eaux usées (cf. chapitre 1 partie 2.2.1). Les expériences montrent que cette valeur peut varier énormément en fonction des conditions d'utilisation.

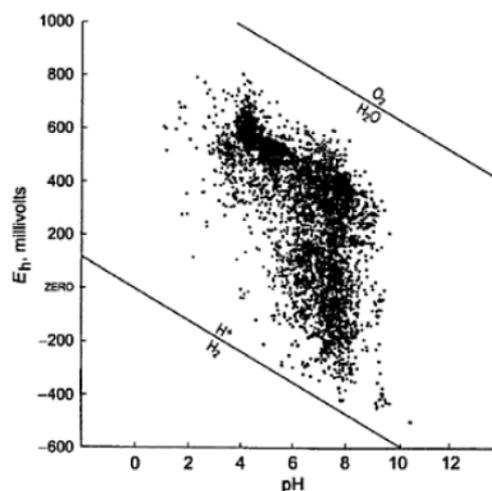


Fig. 71 - Diagramme de Pourbaix de plus de 6 200 échantillons environnementaux [Bleam '12]

Le sort de Cy_2G est en revanche fortement déterminé par la présence et le type de charges dans l'élastomère. La mobilité de ce catalyseur est donc corrélée aux propriétés intrinsèques du matériau et dans une moindre mesure aux conditions extérieures. Sa grande solubilité dans l'eau n'est donc pas le seul paramètre déterminant dans son devenir dans l'environnement.

L'essentiel :

- Tous les catalyseurs de polycondensation testés sont mobiles dans les réseaux élastomériques, dans certains contextes chimiques.
- Les catalyseurs organométalliques sont fortement influencés par les caractéristiques physico-chimiques du milieu extérieur.
- La mobilité de Cy_2G semble essentiellement dépendante des caractéristiques intrinsèques du matériau silicone.

3 - Catalyseurs et micro-organismes

Les deux parties précédentes ont clairement mis en évidence une mobilité importante des catalyseurs de polycondensation dans le réseau élastomérique en fonction des conditions extérieures. Les objectifs de cette nouvelle partie sont donc triples : étudier le potentiel de biodégradation de ces molécules lorsqu'elles entrent dans certains compartiments l'environnementaux, déterminer leur influence sur les micro-organismes présents et, comme dans le chapitre précédent, identifier si possible les micro-organismes majoritairement impliqués dans les processus de biodégradation.

3.1 - Dégradation biologique des catalyseurs

3.1.1 - Objectifs et mise en œuvre

Les résultats précédents ont montré que, dans certaines conditions environnementales, les catalyseurs sont parfois fortement relargués. Il est donc indispensable d'étudier leur impact sur la flore microbienne environnante. Les trois catalyseurs étudiés font l'objet de tests de biodégradation aérobie et anaérobie, avec respectivement des consortiums de boue activée et de digestat de boues de station d'épuration. Les techniques et protocoles mis en œuvre sont détaillés dans la partie 3.2 du chapitre 2.

Il a été choisi d'étudier les catalyseurs purs, même s'il est clair que lors de la réticulation des élastomères, ils peuvent avoir été modifiés chimiquement. Les expériences de la première partie de ce chapitre indiquent que Cy₂G est bien retrouvée en tant que telle dans la solution lixiviante, ce qui n'est pas le cas de DLDBE et de Zn(UDD)₂. Cependant, les tests de biodégradation s'effectuant en milieu aqueux, il y a de forte chance pour que le DLDBE soit sous la même forme chimique lors de ces expériences que dans les élastomères. En effet, il est établi qu'il doit s'hydrolyser pour acquérir son caractère catalytique. Pour ce qui est du Zn(UDD)₂, l'incertitude est plus grande sur la conservation de son intégrité moléculaire.

Le tableau 23 (chapitre 2) donne les DCO des catalyseurs purs, calculées théoriquement à partir de l'équation (17) (chapitre 2). Tous les essais sont réalisés en triplicat et pour rappel, deux types de témoins sont à chaque fois mis en œuvre : un témoin d'activité endogène (sans substrat) et un témoin d'activité (avec une source de carbone facilement assimilable, le glucose). Les catalyseurs sont testés en tant que source de carbone seule, en aérobie et en anaérobie. Dans un second temps, du glucose est ajouté dans les échantillons contenant Cy₂G.

Dans la majorité des cas, 3 concentrations différentes de catalyseur sont introduites, afin d'étudier les effets de ce paramètre sur les micro-organismes. En fin d'expérience, les

profils PCR-DGGE sont réalisés pour évaluer l'impact de ces xénobiotiques^a et de leur concentration sur les populations bactériennes. Pour Cy₂G, seuls ceux en présence de glucose sont mis en place.

3.1.2 - Aérobiose

3.1.2.1 - Biodégradation des catalyseurs

Le tableau 44 ainsi que la figure 72 donnent les quantités introduites, les courbes et les quantités maximales d'oxygène consommé et les pourcentages de biodégradation après 36 jours, pour les 3 catalyseurs testés en aérobiose.

Tableau 44 - Tests de biodégradation aérobie des catalyseurs de polycondensation : DCO (g.L⁻¹) introduites, et consommation d'oxygène (mg) et biodégradation (%) obtenues après 36 jours

Substrat	DCO introduite	Consommation d'oxygène	Biodégradation
<i>Activité endogène</i>	0	2	-
Glucose	1,12	100	88 ± 4
DLDBE	1,12	59	51 ± 12
	0,75	41	52 ± 9
	0,37	22	54 ± 30
Cy ₂ G	1,12	1 ± 1	-
	0,75	1 ± 1	-
	0,37	1 ± 2	-
Zn(UDD) ₂	1,12	51	44 ± 14
	0,75	28	35 ± 11
	0,37	20	49 ± 5

1,12 g_{DCO}.L⁻¹ correspond à la consommation complète de l'oxygène du ciel gazeux du bioréacteur, pour un substrat totalement biodégradable

Les témoins indiquent que la série est valide, puisque que l'activité endogène est très faible (2 mgO₂ consommé) et le consortium est actif (biodégradation du glucose de 88 %).

Les courbes de consommation d'oxygène indiquent que **le DLDBE** (Figure 72 a) **et le Zn(UDD)₂** (Figure 72 b) **sont utilisés par les micro-organismes comme source primaire de carbone** et ceci quelles que soient les concentrations introduites. La biodégradation se situe entre 51 et 54 % pour le premier et entre 35 et 49 % pour le second. L'augmentation de concentration n'entraîne pas de phénomène d'inhibition puisque les pourcentages de biodégradation restent similaires.

^a Xénobiotique : substance étrangère à l'organisme vivant.

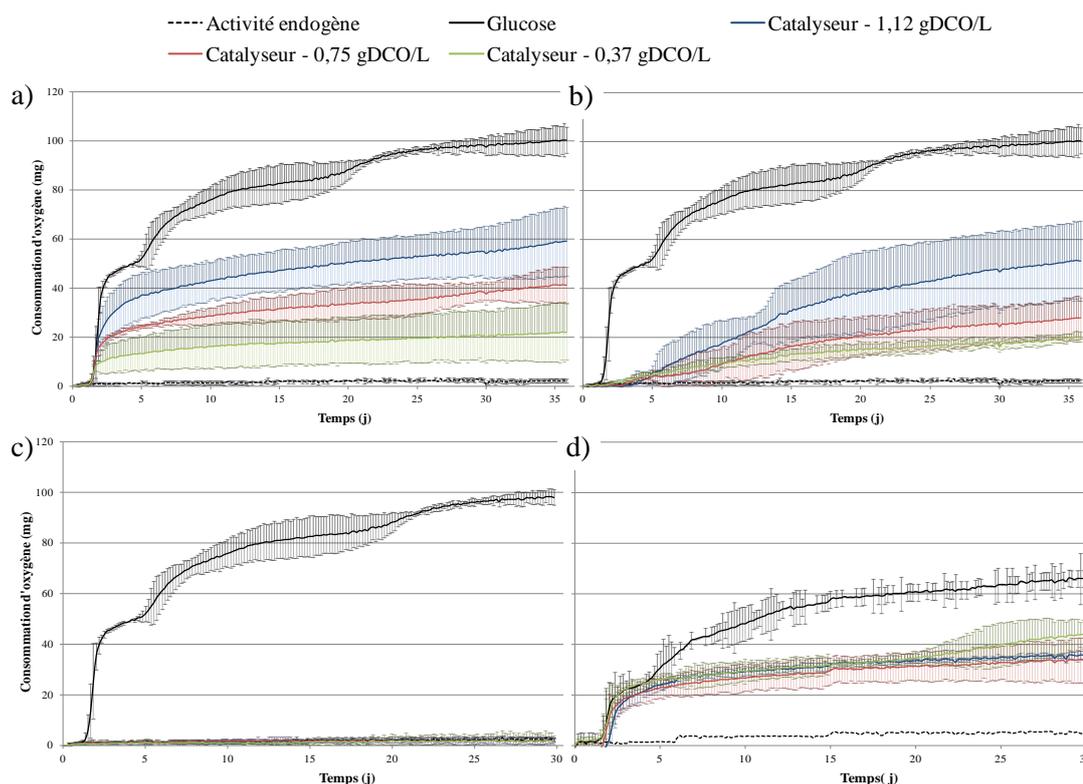


Fig. 72 - Consommation d'oxygène lors des tests de biodégradation aérobie des catalyseurs à 3 concentration différentes (20 °C, inoculum : boue de bassin d'aération de station d'épuration) : a) DLDBE ; b) Zn(UDD)₂ ; c) Cy₂G ; d) Cy₂G + glucose

L'activité du consortium en présence de Cy₂G (Figure 72 c) est inexistante et là encore, la variation de concentrations ne modifie pas le comportement des micro-organismes face à cette molécule. Ces résultats indiquent donc que ce catalyseur n'est absolument pas utilisé comme source de carbone dans les conditions testées.

3.1.2.2 - Cy₂G avec co-substrat

Les résultats précédents montrent que la Cy₂G n'est pas utilisée comme source primaire de carbone. Afin de vérifier que ce n'est pas son caractère basique qui a modifié les conditions physico-chimiques des milieux DBO (et que le pouvoir tampon de ces derniers est trop faible), les pH sont mesurés en fin d'expérience. Celui de l'activité endogène est de 7,55 et ceux des essais avec 0,37, 0,75 et 1,12 g_{DCO}.L⁻¹ de Cy₂G sont respectivement de 7,63, 7,77 et 7,92. Ces écarts sont considérés comme faibles et non significatifs.

Par conséquent, et afin d'évaluer la toxicité du catalyseur sur le consortium aérobie, du glucose (un substrat facilement assimilable) est ajouté dans les essais précédents (0,56 g_{DCO}.L⁻¹, soit la consommation de la moitié de l'oxygène du ciel gazeux du bioréacteur pour un substrat totalement biodégradable). Il est également introduit dans deux replicats des essais « activité endogène » pour servir de témoins positifs (le 3^{ème} est conservé tel quel).

Les courbes de consommation d'oxygène obtenues sont données sur la figure 72 d. L'intervalle de confiance de l'activité endogène n'y est pas indiqué, puisqu'il n'y a plus qu'un seul replicat. Les résultats indiquent que, quelle que soit la concentration de Cy_2G ajoutée, l'activité microbienne redémarre en même temps (environ 2 jours) que les témoins d'activité (activité endogène + glucose). Cependant, les consommations d'oxygène sont plus faibles. En considérant que seul le glucose est dégradé, les pourcentages de biodégradation du substrat sont 109 ± 13 , 69 ± 9 , 51 ± 16 et 54 ± 2 , respectivement pour le témoin d'activité « glucose », et les essais avec 0,37, 0,75 et 1,12 $g_{DCO}.L^{-1}$ de Cy_2G .

Ces résultats montrent que le consortium est actif et qu'il utilise massivement le glucose (biodégradation de 100 %). Ils enseignent également qu'en présence du dérivé de guanidine, l'activité est certes répartie, mais que cette molécule perturbe l'activité microbienne (biodégradation du glucose inférieure à 70 %). Sans prendre en compte l'essai avec 0,75 $g_{DCO}.L^{-1}$ (grand intervalle de confiance), il est possible de constater que plus la concentration de ce catalyseur est élevée, plus l'assimilation du glucose par les micro-organismes est difficile.

Par conséquent, en aérobiose, la Cy_2G n'est pas biocide mais perturbe nettement le consortium.

3.1.2.3 - Influence des catalyseurs sur la flore bactérienne

i - Profil PCR-DGGE

Des profils PCR-DGGE eubactériens sont effectués sur les essais DBO, c'est-à-dire sur les 3 concentrations de catalyseurs (avec DLDBE et $Zn(UDD)_2$ seul et Cy_2G en présence de glucose comme co-substrat). L'ADN extrait et amplifié de l'activité endogène et du témoin « glucose » migre également en même temps. La figure 73 présente la photographie du gel obtenu, mais aussi le dendrogramme indiquant les indices de similarité.

Dans un premier temps, il est important de constater que les profils bactériens sont clairement différents en fonction du catalyseur introduit (quelles que soient les concentrations ajoutées). Ils sont également distincts des deux témoins (puits 1 et 2). Ces derniers ont 47 % de similarité entre eux et moins de 35 % avec les autres échantillons.

Il faut noter que la diversité des essais avec supplémentation en glucose en présence de Cy_2G (puits 6 à 8), est très éloignée de celle du témoin glucose (puits 1). Le catalyseur a donc plus d'impact sur les populations microbiennes que la présence de sucre. Ce résultat est à mettre en parallèle avec les conclusions faites pour les tests DBO des élastomères silicones avec glucose : dans ce cas là, c'est la source de carbone facilement assimilable qui modifie le plus la diversité (cf. chapitre 3 partie 3.2.1.1).

Dans un second temps, il est possible de remarquer que le DLDBE (puits 3 à 5) a le moins d'impact sur la flore bactérienne, par rapport aux deux autres catalyseurs. Le profil est assez proche de celui du glucose (puits 1), avec une espèce très majoritaire. L'augmentation de la concentration ne modifie pas fondamentalement la diversité.

Avec $Zn(UDD)_2$ (puits 9 à 11), 7 espèces se sont clairement développées, établissant une communauté très caractéristique. La concentration semble jouer sur la prépondérance de ces espèces, avec deux profils rigoureusement identiques à partir de 0,75 $g_{DCO}.L^{-1}$.

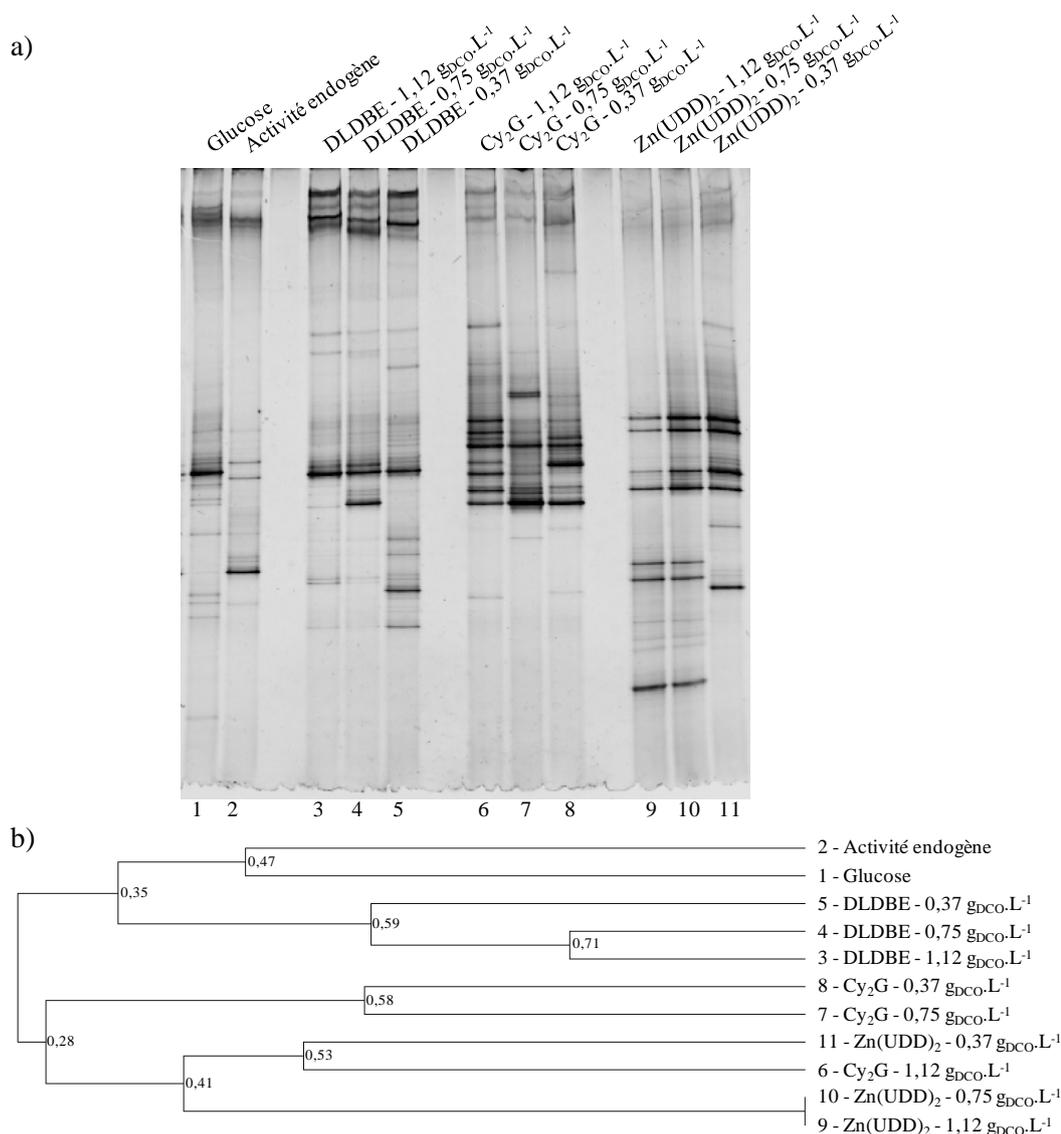


Fig. 73 - Analyses PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des essais de biodégradation aérobie des catalyseurs (DLDBE et Zn(UDD)₂ seuls, et Cy₂G avec co-substrat) à 3 concentrations différentes : a) Photographie du gel DGGE ; b) Dendrogramme

Enfin, avec Cy₂G, de nombreuses bandes sont visibles, avec une absence d'espèce à fort taux de bases G et C. La bactérie prédominante dans le témoin glucose est aussi présente dans l'essai avec la concentration de Cy₂G la plus faible. Ainsi, il semble que plus la quantité de catalyseur augmente plus cette espèce cède la place à d'autres, faisant augmenter la diversité.

ii - Lien avec les tests DBO

Ces empreintes moléculaires n'ont de sens que si elles sont mises en lien avec les résultats des tests DBO :

- Pour DLDBE et Zn(UDD)₂, les pourcentages de biodégradation sont proches, quelle que soit la quantité introduite. Des espèces très particulières et peu nombreuses s'adaptent à la présence du xénobiotique et ce sont les mêmes pour l'ensemble des concentrations.

▪ Pour Cy_2G , les milieux sont très fortement perturbés : aucune bactérie n'arrive à dégrader le catalyseur, et donc aucune espèce ne devient majoritaire. Le développement de la souche prépondérante en présence de glucose est ralenti, quand la concentration de ce composé augmente. Les autres espèces qui résistent mieux à ce type de xénobiotique prennent sa place et peuvent utiliser le sucre comme source de carbone. Par conséquent, plus la quantité de Cy_2G augmente plus il y a de diversité, mais la respiration diminue à cause de la perturbation du milieu par la molécule.

iii - Identification d'espèces et lien avec les catalyseurs

Afin d'évaluer l'influence des catalyseurs sur les espèces présentes dans le consortium aérobie, plusieurs bandes sont séquencées (cf. chapitre 2 partie 3.3.2.2). Il faut noter que l'identification n'est pas faite directement sur le gel présenté sur la figure 73, mais la similarité des profils PCR-DGGE permet de replacer les bactéries identifiées sur une représentation schématique du gel (Figure 74). Il est rappelé ici que des différentes empreintes moléculaires de réplicats totaux (de l'essai DBO jusqu'à la DGGE) sont réalisées, montrant la robustesse de la chaîne analytique utilisée (cf. annexe 5).

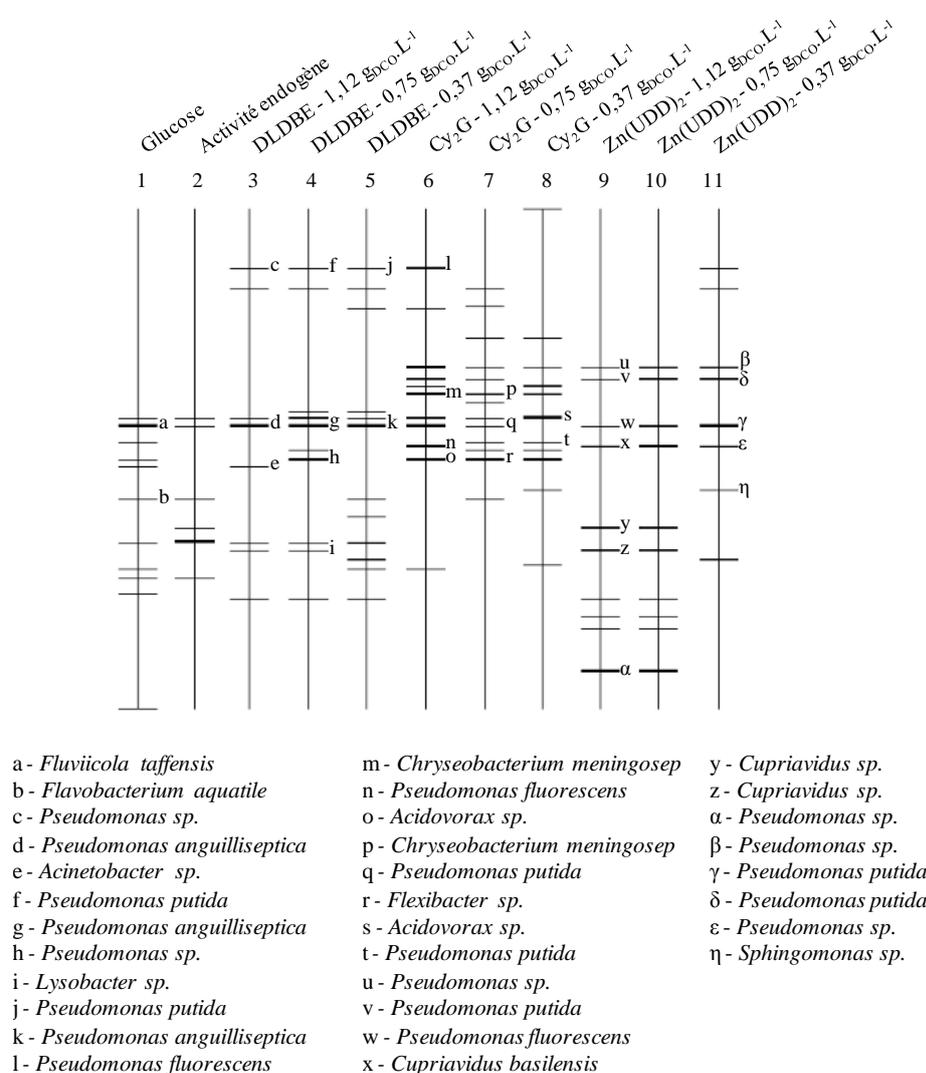


Fig. 74 - Identification des espèces bactériennes majoritaires des essais de biodégradation aérobie des catalyseurs de polycondensation DLDBE, Zn(UDD)₂ (seuls) et Cy₂G (en présence de glucose)

2 espèces appartenant au phylum *Bacteroidetes* sont identifiées dans le témoin glucose (puits 1). *Fluviicola taffensis*, bactérie prépondérante dans le témoin glucose des essais de dégradation aérobie des élastomères silicones, est retrouvée. Comme cela a été constaté auparavant, le genre *Pseudomonas* est très majoritaire, s'expliquant par son omniprésence dans les eaux usées et sa capacité d'adaptation extraordinaire.

Le séquençage indique également que l'espèce majoritaire dans les essais avec DLDBE (puits 3 à 5) n'est pas identique à celle du témoin glucose, puisqu'il s'agit de *Pseudomonas anguilliseptica* et non *Flavobacterium aquatile*. Les *Pseudomonas*, *Acinetobacter* et *Lysobacter* mises en évidence dans ces échantillons appartiennent toute à la classe des *Gammaproteobacteria* (phylum *Proteobacteria*). Il est difficile de faire un lien entre ces espèces et le catalyseur, d'autant plus qu'il est fort probable que ce soit la partie acide laurique qui soit dégradée (au vu des pourcentages de biodégradation) et non le butylétain. Il est simplement possible de dire que *Pseudomonas putida* et *Acinetobacter sp.* sont identifiées comme résistantes au tributylétain [Cruz *et al.* '07].

Pour $Zn(UDD)_2$ (puits 9 à 11), les eubactéries appartiennent également au phylum *Proteobacteria*, mais à des classes un peu plus diversifiées : aux *Alpha-*, *Beta-* et *Gammaproteobacteria*. Majoritairement se sont des *Pseudomonas*, mais également des *Cupriavidus* et une *Sphingomonas* lorsque la concentration de catalyseur est la plus faible. Ces 3 genres sont connus dans la littérature comme étant résistants aux métaux lourds comme le zinc [Diels *et al.* '09 ; Jackson *et al.* '12].

Les phylums présents dans les essais avec Cy_2G (puits 6 à 8) sont plus variés (*Proteobacteria* et *Bacteroidetes*), indiquant qu'aucun groupe de bactéries ne prend le dessus sur les autres (ce qui confirme les résultats décrits précédemment). Les espèces appartiennent aux genres *Pseudomonas* mais également *Acidovorax*, *Flexibacter* et *Chryseobacterium*.

3.1.3 - Anaérobiose

3.1.3.1 - Biodégradation des catalyseurs

Des expériences similaires aux tests DBO sont mises en place en anaérobiose avec des essais BMP. Le tableau 45 rassemble les quantités introduites mais également les productions de biogaz et de méthane, et les pourcentages de biodégradation obtenus pour les 3 catalyseurs, après 45 jours. Il faut noter qu'une seule concentration est testée pour $Zn(UDD)_2$. La figure 75 donne un exemple de courbes de production de méthane, en présence de DLDBE.

Les témoins permettent de valider la série d'expériences (avec une transformation de 70 % du glucose). Les résultats sont similaires à ceux observés en aérobie, mais avec des biodégradations moins importantes. En effet, des comportements totalement différents en fonction du catalyseur introduit sont, là aussi, mis en évidence :

- **Le DLDBE est biodégradé de façon importante** (entre 36 et 40 %) quelque soit la concentration, sans effet inhibiteur de ce paramètre (les intervalles de confiance se recoupent).

- Le Zn(UDD)_2 est également utilisé par les micro-organismes pour produire du biogaz, mais avec une biodégradation (10 %) moins élevée que celles du DLDBE en anaérobiose et du Zn(UDD)_2 en aérobiose.
- La Cy_2G n'est toujours pas consommée par le consortium. Elle perturbe même assez fortement le milieu, puisque la production de biogaz est bien inférieure à celle de l'activité endogène (environ 5 fois plus faible). Il semble, de plus, que dans le cas de ce catalyseur, plus la quantité introduite est importante plus l'activité est faible.

Tableau 45 - Tests de biodégradation anaérobie des catalyseurs de polycondensation : DCO ($\text{g.g}_{\text{MV}}^{-1}$) introduites et productions de biogaz et de méthane (NmL) et biodégradation (%) obtenus après 45 jours

Substrat	DCO introduite	Production de biogaz	Production de méthane	Biodégradation
Activité endogène	-	100	86	-
Glucose	0,75	1567	912	70 ± 1
DLDBE	0,75	943	736	40 ± 4
	0,5	649	534	39 ± 4
	0,25	351	299	36 ± 3
Cy_2G	0,75	10	5 ± 1	-
	0,5	12	5 ± 1	-
	0,25	20	12 ± 2	-
Zn(UDD)_2	0,25	167	120	10 ± 5

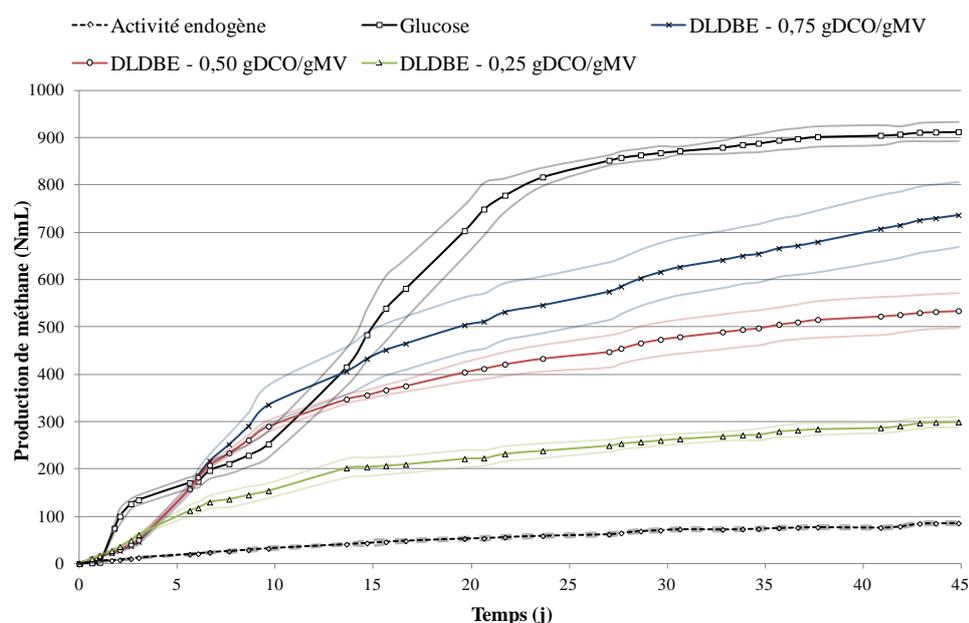


Fig. 75 - Production de méthane lors des tests de biodégradation anaérobie du DLDBE à 3 concentrations différentes (35 °C, inoculum : digestat de boues de station d'épuration) (les intervalles de confiance sont matérialisés par des traits continus de même couleur que la courbe correspondante)

3.1.3.2 - Cy_2G avec co-substrat

Les pH sont également mesurés en fin d'expérience dans les milieux BMP avec Cy_2G , afin de déterminer si l'arrêt de l'activité microbienne n'est pas dû à un changement radical de conditions. Ils sont de 7,63 dans les échantillons « activité endogène », et de 7,82, 7,98 et 8,09 respectivement dans les essais avec 0,25, 0,5 et 0,75 $g_{DCO}.g_{MV}^{-1}$. Comme pour l'aérobiose, cette évolution n'est pas très importante.

Il faut noter que l'absence de production de biogaz ne veut pas forcément dire que le catalyseur n'est pas biodégradé, mais simplement que le processus métabolique est interrompu. Comme pour les tests DBO, du glucose ($0,37 g_{DCO}.g_{MV}^{-1}$) est introduit dans les essais contenant Cy_2G , afin de vérifier que la flore reste intacte (2 témoins d'activité endogène sont supplémentés de la même manière).

Après 18 jours d'expériences, les résultats obtenus montrent une activité endogène très faible (production de biogaz autour de 26 NmL), avec un gaz pratiquement composé exclusivement de méthane et un consortium toujours actif (750 et 416 NmL respectivement de biogaz et de méthane, correspondant à une biodégradation du glucose de 69 %). Le taux de biodégradation du sucre est identique à celui des essais précédents.

Dans les bioréacteurs contenant initialement 0,5 et 0,75 $g_{DCO}.g_{MV}^{-1}$ de Cy_2G , l'activité microbienne ne reprend pas, et ceci pour les 3 réplicats. Pour ceux avec la concentration en catalyseur la plus faible ($0,25 g_{DCO}.g_{MV}^{-1}$), une production de biogaz est mesurée seulement dans deux des triplicats. Il semble donc que $0,20 g.L^{-1}$ soit une concentration limite à partir de laquelle le consortium anaérobie est trop perturbé pour être actif. Cependant, même si il y a une reprise de l'activité, elle n'est pas normale. En effet, la biodégradation du glucose est seulement de 13 % et 18 % (contre 69 % pour le témoin), avec une production de méthane nulle (inférieure à 2 NmL pour respectivement 163 et 210 NmL de biogaz). Ceci indique que la méthanogénèse est bloquée. Les eubactéries semblent résister beaucoup mieux au dérivé de guanidine que les archaebactéries (responsable de cette dernière étape de la méthanisation).

3.1.3.3 - Influence des catalyseurs sur la flore bactérienne

Les profils PCR-DGGE des essais décrits ci-dessus sont réalisés pour les eubactéries, mais aussi avec deux types d'amorces pour les archaebactéries, ARC et *mcrA*, spécifiques aux méthanogènes (cf. chapitre 2 partie 3.3.2.2). Ce profil *mcrA* n'est pas présenté ici, car aucune différence de diversité n'est constatée. Pourtant, il vient d'être dit que le groupe des méthanogènes est très impacté par la présence de Cy_2G . Des variations d'espèces devraient donc être observées. Ceci peut s'expliquer par le fait que la DGGE prend aussi en compte les micro-organismes en latence ou mort.

i - Profil eubactérien

La figure 76 donne le profil des eubactéries à la fin des tests BMP. Il faut noter que les puits 6 à 8 correspondent aux échantillons « Cy_2G + glucose ».

Les profils sont très similaires les uns des autres, surtout entre l'activité endogène (puits 1), et les essais supplémentés en DLDBE (puits 3 à 5), en glucose (puits 2) (même si une bande est plus intense) et en $Zn(UDD)_2$. Ces résultats permettent de conclure que

malgré une production de biogaz (et donc une dégradation des catalyseurs), les communautés eubactériennes restent inchangées. La présence des deux catalyseurs organométalliques n'influence donc pas les bactéries majoritaires de l'inoculum anaérobie.

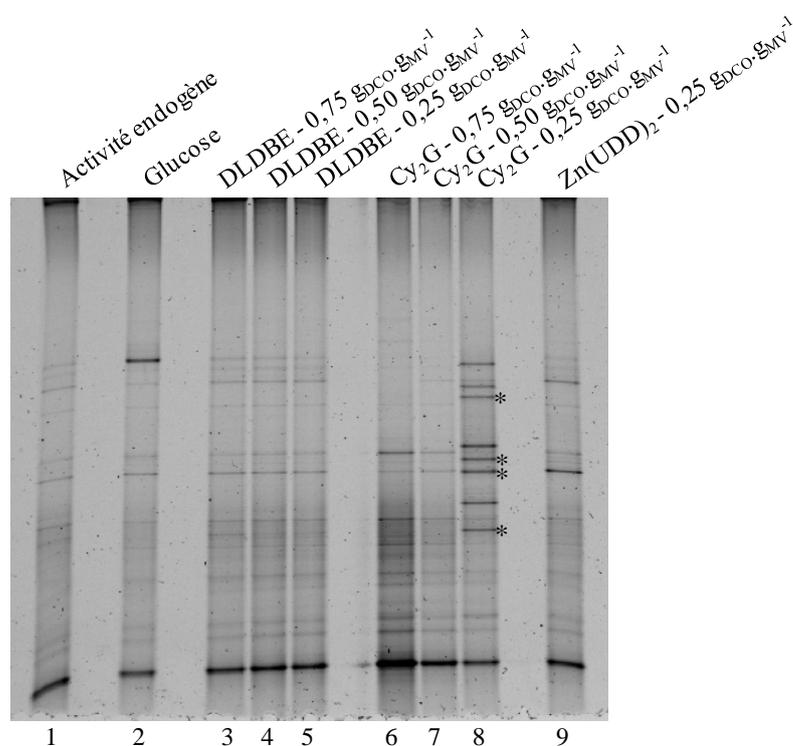


Fig. 76 - Analyses PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des eubactéries des essais de biodégradation anaérobie des catalyseurs (DLDBE et $Zn(UDD)_2$ seuls, et Cy_2G avec co-substrat) à 3 concentrations différentes

Les 3 profils les plus différents correspondent aux échantillons « Cy_2G + glucose » (puits 6 à 8) et principalement celui contenant la concentration en catalyseur la plus faible (puits 8). Avec 0,50 et 0,75 $g_{DCO}.g_{MV}^{-1}$ de Cy_2G (puits 6 et 7), la diversité est similaire et proche de celle des témoins, à l'exception des bandes pauvres en bases G et C. Cette ressemblance peut s'expliquer par un comportement identique du consortium pour ces deux concentrations lors des tests BMP, avec une absence d'activité sans et avec co-substrat. Les bactéries retrouvées sont proches de celle de la boue initiale et donc du profil de l'activité endogène.

La nouvelle répartition d'espèces dans le puits 8 ($Cy_2G - 0,25 g_{DCO}.g_{MV}^{-1}$) s'explique par la consommation du glucose en présence du catalyseur. Seules les bactéries capables de résister à ce nouvel environnement se sont développées, impliquant une diversité des communautés bien différente.

Après séquençage, il est déterminé que les espèces appartiennent aux mêmes familles que lors des tests BMP avec les élastomères silicones (cf. chapitre 3 partie 3.2.2.2). Cependant dans l'essai précédemment décrit, le genre *Citrobacter* se développe fortement (bandes marquées d'un astérisque sur la figure 76). Aucun lien direct n'a pu être établi entre le catalyseur Cy_2G et ce genre bactérien.

ii - Profil archaébactérien

Les populations d'archaébactéries sont identiques pour les échantillons « activité endogène », « glucose », « Zn(UDD)₂ » et « DLDBE ». Là encore, seule la présence du catalyseur organique fait évoluer ces micro-organismes. Comme l'illustre la figure 77, 3 bandes majeures (a, b et c) ont disparues, quelle que soit la concentration introduite. 2 de ces 3 espèces (a et b) correspondent à des *Methanosaeta concilii*. Cette espèce méthanogène est sans doute plus affectée par la présence de Cy₂G.



Fig. 77 - Profils PCR-DGGE types (gradient de dénaturant 30-60 %) des archaébactéries des essais de biodégradation anaérobie des catalyseurs

3.2 - Isolement de micro-organismes

3.2.1 - Sélection de souche

Comme lors des tests de biodégradation des siloxanes, des souches pures de micro-organismes sont isolées, afin d'étudier leur comportement vis-à-vis des catalyseurs de polycondensation. Ainsi, lors des essais DBO avec Zn(UDD)₂, un développement filamenteux très important est observé. Après isolement sur milieu LB liquide puis solide, ces filaments sont identifiés comme appartenant à une moisissure, *Fusarium sp.*

Par conséquent des essais DBO sur souche pure sont mis en place pour vérifier le potentiel d'utilisation de Zn(UDD)₂ comme source de carbone par ce champignon.

3.2.2 - Biodégradation de Zn(UDD)₂ par *Fusarium sp.*

50 mg (91 mg_{DCO} soit 0,91 mg_{DCO}.L⁻¹) de Zn(UDD)₂ sont introduits par pipetage dans les bioréacteurs. Les milieux sont inoculés avec *Fusarium sp.* (2 mL dans 100 mL) préalablement cultivé en LB liquide et lavé 2 fois avec le milieu minimal DBO. Comme le

catalyseur est un liquide visqueux, des imprécisions assez élevées sur les volumes sont inévitables. C'est pour cette raison que les 3 réplicats sont représentés sur la figure 78, sans faire de moyenne. La série est validée car la stérilité est conservée dans les témoins « glucose sans inoculum ».

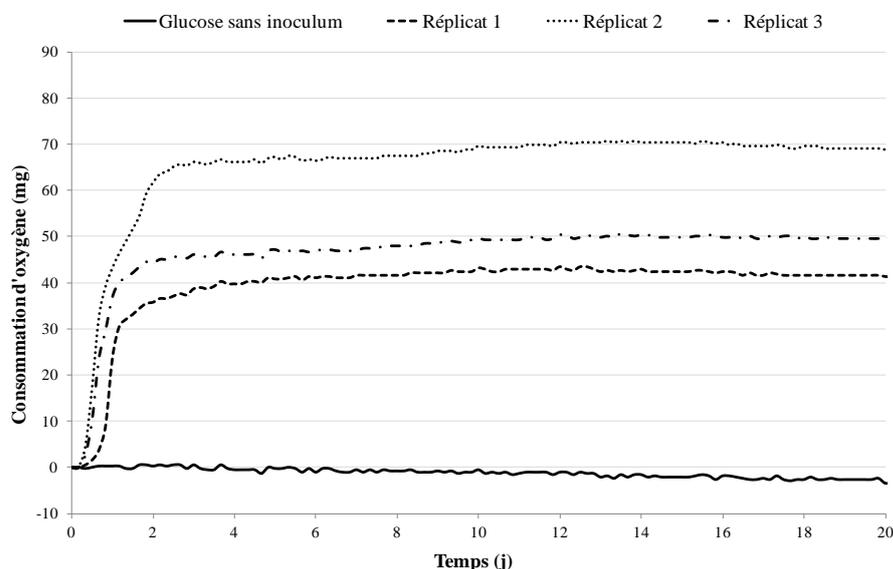


Fig. 78 - Courbes de consommation d'oxygène lors des tests de biodégradation aérobie (20 °C, inoculum : *Fusarium sp.*) de $Zn(UDD)_2$ à $0,91 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{L}^{-1}$

Les résultats indiquent clairement que le catalyseur est assimilé rapidement par la moisissure pour les trois réplicats (temps de latence inférieur à une journée). La biodégradation se situe aux alentours de 48, 57 et 78 %. On retrouve des taux de dégradation proches (voire plus élevés) que ceux déterminés lors des tests DBO avec le consortium aérobie (entre 35 et 49 %).

En conclusion, le *Fusarium sp.* isolé est bien un consommateur primaire du catalyseur à base de zinc.

3.3 - Bilan

Les expériences de biodégradation des catalyseurs purs montrent deux comportements distincts :

- Les organométalliques (DLDBE et $Zn(UDD)_2$) sont utilisés comme source de carbone par les micro-organismes aussi bien en aérobose qu'en anaérobose. Les pourcentages de biodégradation sont inférieurs dans le second cas. Aucun effet biocide sur les consortiums microbiens testés n'a été constaté aux concentrations testées. D'autre part, une moisissure appartenant au genre *Fusarium* est identifiée comme étant capable d'assimiler le $Zn(UDD)_2$ comme source primaire de carbone. Les dégradations observées proviennent en totalité de la dicétone UDD pour $Zn(UDD)_2$ et au moins en grande partie de l'acide laurique pour DLDBE (car plus de la moitié des carbones sont transformés en CO_2). Pour

rappel, il a déjà été démontré que les groupements butyles des dialkylétains sont dégradés par les micro-organismes en aérobiose [Stasinakis *et al.* '05].

- Le dérivé de guanidine (Cy₂G) quant à lui, n'est pas du tout biodégradable dans les deux conditions testées. Il perturbe même légèrement le consortium aérobie, et de façon plus importante l'anaérobie, dont l'activité est stoppée au dessus de 0,20 g.L⁻¹.

Les analyses PCR-DGGE montrent que les 3 catalyseurs ont un fort impact sur la diversité bactérienne en aérobiose, mais qu'une faible concentration de Cy₂G modifie la répartition des espèces en anaérobiose, aussi bien pour les eubactéries que pour les archaebactéries. Les *Citrobacter* semblent être un genre plutôt favorisé en sa présence.

Ces résultats prouvent clairement que, même si un composé est largement décrit comme toxique pour les organismes supérieurs et qu'il est classé CMR pour les humains, ceci ne présage en rien de son devenir dans l'environnement et de sa dégradation par les micro-organismes.

L'essentiel :

- Mise en évidence de la biodégradation de DLDBE en aérobiose (de 51 à 54 %) et en anaérobiose (de 36 à 40 %).
- Mise en évidence de la biodégradation de Zn(UDD)₂ en aérobiose (de 49 à 35 %) et en anaérobiose (10 %). *Fusarium sp.* utilise ce catalyseur comme source primaire de carbone.
- Absence de biodégradation de Cy₂G en aérobiose et anaérobiose et perturbation importante du consortium anaérobie.

4 - Sorption de Cy_2G sur les matières en suspension

Les résultats précédents montrent une Cy_2G (composé soluble dans l'eau) très fortement relarguée des élastomères silicones, mais qui n'est ni consommée en aérobiose ni en anaérobiose. Par conséquent, elle va se trouver facilement en station d'épuration, sans être éliminée par voie biologique (cf. chapitre 1 partie 3.1.1.1). Afin de savoir si elle est rejetée dans le milieu naturel avec les effluents, il est nécessaire de réaliser des tests de sorption sur les matières en suspension (sur boues biologiques dans le cas présent), éliminées lors du traitement primaire des eaux usées.

4.1 - Mise en œuvre

Les phénomènes de biosorption sont des processus physico-chimiques mêlant adsorption et absorption par les micro-organismes et permettant d'abattre une grande partie de la matière organique dissoute dans l'eau. Deux mécanismes sont impliqués : l'adsorption du composé organique sur la surface de la boue et une partition de la molécule (directement liée au $\log K_{ow}$; cf. annexe 2) entre la phase aqueuse et la matière organique des micro-organismes (vivants et morts) par diffusion [Wang *et al.* '93]. Ce phénomène est très important dans la rétention de métaux lourds et de polluants organiques, dont notamment des colorants [Aksu '05 ; Gadd '09].

Dans un premier temps, un test préliminaire est mis en place avec une concentration importante de Cy_2G (200 mg.L⁻¹). La boue biologique correspond à celle ayant servi à inoculer les tests DBO (STEP1), et le milieu est agité par bullage d'air (mode d'agitation plus représentatif des bassins d'aération de stations d'épuration). Dans un second temps, des expériences en triplicats sont mises en œuvre à 20°C sous agitation magnétique, avec des concentrations plus faibles (0,75, 2 et 5 mg.L⁻¹). Les quantités de catalyseur biosorbées sont déterminées par HPLC-UV après filtration à 0,22 μ m. En parallèle, une série de blancs est réalisée avec les mêmes concentrations introduites mais dans de l'eau déminéralisée.

Ces expériences ne sont pas effectuées avec les autres catalyseurs, car leur très faible solubilité dans l'eau empêche d'obtenir un milieu homogène.

4.2 - Résultats et interprétation

4.2.1 - Test préliminaire

Le test préliminaire permet d'appréhender le comportement de la boue face à une concentration élevée de Cy_2G . Le milieu initial est assez homogène avec de nombreuses particules en suspension. La figure 79 est une photographie de la boue, 2 heures après l'ajout du catalyseur. Ce dernier a un fort impact sur le milieu, qui se décompose en trois phases très distinctes : une phase solide qui a coagulé, une phase aqueuse, nettoyée des particules en suspension et une phase volumineuse de type mousse.

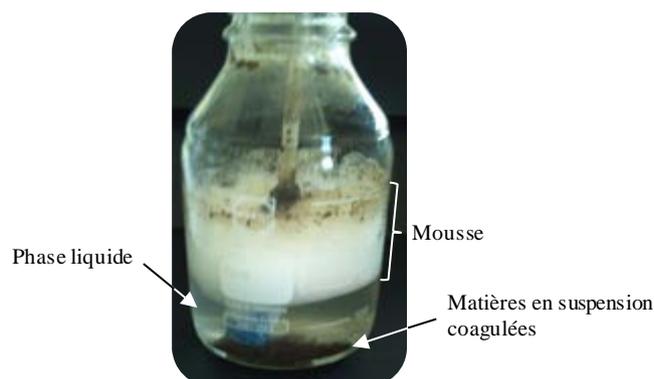


Fig. 79 - Photographie de la boue activée STEP1 après ajout de 200 mg.L^{-1} de Cy_2G (agitation par bullage d'air pendant 2 heures)

Cette coagulation est explicable par la structure même du catalyseur, qui dans l'eau est sous forme de cation guanidinium. Les colloïdes sont chargés négativement en surface (par la présence entre autre de groupes chimiques alcools et carboxyliques), les empêchant d'atteindre une taille suffisante pour être décantables, par répulsion mutuelle [Mouchet '00]. La présence de ce sel neutralise ces charges, permettant ainsi la formation de particules de plus grandes tailles. Certains coagulants organiques contenant des amines quaternaires sont d'ailleurs utilisés dans les stations d'épuration [Mouchet '00].

4.2.2 - Biosorption

Les concentrations de Cy_2G en phase aqueuse au cours du temps sont présentées sur la figure 80. La figure 80 a correspond aux blancs d'expérience, c'est-à-dire à Cy_2G dans l'eau déminéralisée et la figure 80 b, au catalyseur dans la boue biologique.

Ces résultats montrent que la répartition de la molécule entre phases solide et liquide est rapidement à l'équilibre ($< 10 \text{ h}$). Ils prouvent également qu'à des concentrations inférieures ou égales à 2 mg.L^{-1} , le catalyseur est totalement biosorbé, malgré sa très grande solubilité en phase aqueuse (les courbes $0,75$ et 2 mg.L^{-1} de Cy_2G en présence de boue sont confondues). Lors de l'ajout de 5 mg.L^{-1} , entre $0,75$ et 1 mg.L^{-1} de la molécule reste en solution (soit une sorption comprise entre 4 et $4,25 \text{ mg.L}^{-1}$).

Il faut noter que les concentrations retrouvées dans les blancs d'expériences sont légèrement inférieures aux valeurs introduites. Ceci peut s'expliquer pour une légère adsorption de Cy_2G sur les parois de la bouteille et sur l'agitateur. Il est intéressant de constater que dans un premier temps la concentration en solution diminue plus fortement, avant la mise en place de l'équilibre (après environ 40 h).

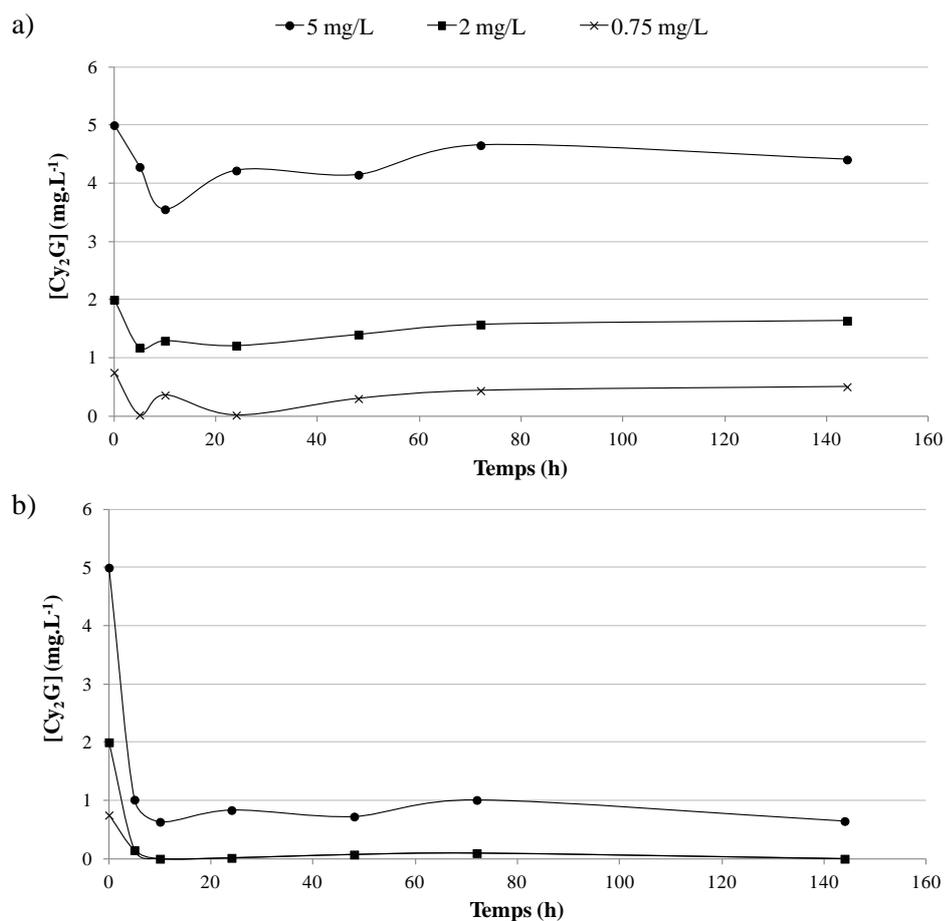


Fig. 80 - Evolution au cours du temps de la concentration en phase aqueuse de Cy₂G à 5, 2 et 0,75 mg.L⁻¹ : a) Dans l'eau déminéralisée ; b) Dans la boue biologique

4.3 - Bilan

Les tests réalisés dans cette partie indiquent que malgré la grande solubilité de Cy₂G dans l'eau (8,1 g.L⁻¹) et un log K_{ow} assez faible (1,78 [Bluestar '12]), cette molécule est fortement biosorbée. Le caractère cationique de la molécule aux pH environnementaux peut modifier complètement son comportement dans les filières de traitements des déchets.

Ainsi, les expériences de mise en contact dans l'eau déminéralisée montrent une mobilité qui peut se révéler bien différente en conditions réelles, et en particulier en présence de matières en suspension

L'essentiel :

- Biosorption totale de Cy₂G sur boue activée jusqu'à des concentrations voisines de 2 mg.L⁻¹.

5 - Conclusions et perspectives

Ce deuxième chapitre de résultats, consacré au devenir des catalyseurs de polycondensation des élastomères silicones, a permis d'étudier la mobilité des molécules dans différentes conditions physico-chimiques, leurs produits de dégradation, leur biodégradation, ainsi que leur impact sur les flores microbiennes. D'autre part, il a mis en évidence les phénomènes de biosorption de Cy₂G. Ainsi, il a été montré que les catalyseurs organométalliques ont un comportement semblable, aussi bien face à la dégradation physico-chimique que biologique. Le dérivé de guanidine se conduit très différemment.

Les protocoles expérimentaux et techniques analytiques employés ont donc permis de répondre à de nombreuses questions concernant les étapes 1, 4 et 6 des processus de dégradation envisagés (Figure 28, chapitre 2).

Cependant, de nombreux points restent encore à approfondir, comme entre autres :

- L'étude de la stabilité de Cy₂G en milieu aqueux.
- L'identification des produits de dégradation par GC-MS de DLDBE et Zn(UDD)₂, lorsqu'ils sont fortement relargués en phase aqueuse.

Il serait également intéressant d'approfondir l'influence du paramètre « température ». Comme cela a été indiqué dans la partie 1.2.1.1 du chapitre 2, les élastomères sont peu soumis à des variations importantes de température lorsqu'ils sont déposés en décharge. L'augmentation de quelques degrés due à la dégradation de la matière organique, n'a sans doute que peu d'effet sur la dépolymérisation de la matrice silicone (très stable sur une large gamme de températures). En revanche, ce paramètre peut influencer fortement les phénomènes d'adsorption (aussi bien des catalyseurs que des siloxanes, sous-produits des élastomères), les solubilisations, ainsi que les cinétiques de dégradation.

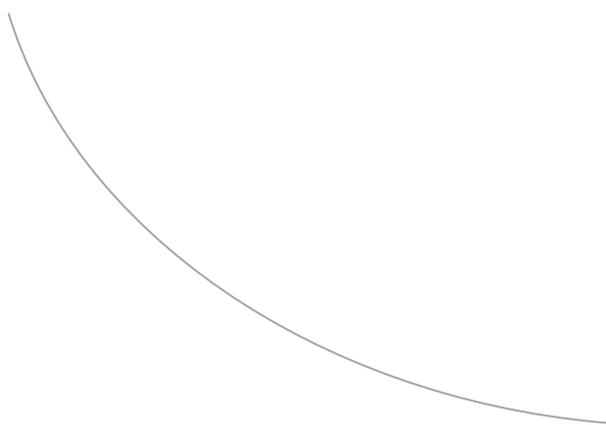
Enfin, il semble nécessaire de préciser que les expériences mises en œuvre ont pour objectif d'accélérer et de « modéliser » les mécanismes d'hydrolyse, en introduisant les élastomères dans une phase aqueuse. Il est bien évident que, dans un massif de déchets, la teneur en eau est un facteur essentiel, difficilement maîtrisable. L'étude de ce paramètre sur la dégradation bio-physico-chimique des matériaux silicone pourrait être intéressante.

Un des principaux objectifs du travail présenté ici est donc en partie atteint, à savoir l'étude du comportement des catalyseurs dans l'environnement. Il est maintenant possible d'extrapoler les résultats obtenus aux filières de traitement des déchets.

CHAPITRE 5



Bilan sur la dégradation
des élastomères silicones
Réflexion sur leur
comportement dans les filières
de traitement des déchets



pages 245 à 263



>Bilan sur la dégradation des élastomères silicones - Réflexion sur leur comportement dans les filières de traitement des déchets

1 - Dégradation de l'élastomère : lien avec le catalyseur.....	246
1.1 - Dégradation physico-chimique.....	246
1.2 - Dégradation biologique	247
1.3 - Signature de l'élastomère sur les populations bactériennes	248
2 - Comportement potentiel des élastomères dans les filières de traitement	251
2.1 - Processus de dégradation des élastomères.....	251
2.2 - Comportement et impact des catalyseurs dans les filières de traitement.....	253
2.3 - Comportement et impact potentiel des siloxanes dans les filières de traitement.	255
2.4 - Bilan	257
3 - Analyse environnementale du changement de catalyseur.....	259
3.1 - Les outils d'analyse environnementale.....	259
3.2 - Intérêt d'un changement de catalyseur d'un point de vue toxicologique	260
3.3 - Intérêt d'un changement de catalyseur d'un point de vue environnemental	261
3.4 - Conclusion.....	263

L'objectif ici est de mettre en lien les résultats obtenus sur la dégradation des élastomères et sur l'étude des catalyseurs de polycondensation, exposés séparément dans les deux chapitres précédents. Il s'agit ainsi d'apporter des hypothèses sur le comportement des élastomères silicones dans les filières de traitement des déchets en fonction du catalyseur et de résumer les processus de dégradation de ces matériaux et le devenir de leurs produits de dégradation dans l'environnement.

Enfin, et avant de conclure, ce chapitre est également l'occasion d'identifier les principaux apports du changement de catalyseur de polycondensation et du remplacement du catalyseur à base d'étain.

1 - Dégradation de l'élastomère : lien avec le catalyseur

Les chapitres précédents se sont attachés à présenter les résultats en essayant, pour plus de clarté, de séparer la dégradation de l'élastomère silicone, du devenir du catalyseur de polycondensation. Cependant, les phénomènes observés sont très imbriqués les uns aux autres, et il est toujours difficile de dissocier l'effet du catalyseur sur la structure du réseau élastomérique, mais également à l'inverse, de la structure du réseau élastomérique sur le comportement du catalyseur. D'autre part, les impacts mesurés sur les milieux environnants (principalement biologiques) ne peuvent pas toujours être facilement attribués à l'un ou à l'autre. Il n'est malheureusement pas possible, par exemple, de faire des blancs d'élastomères sans catalyseur, pour étudier l'effet de l'empâtage seul sur la biodégradation.

Par conséquent, cette première partie a pour objectifs de lier les deux chapitres précédents entre eux, aussi bien sur la dégradation physico-chimique que biologique mais aussi sur l'impact des élastomères vis-à-vis de la flore bactérienne.

1.1 - Dégradation physico-chimique

Le tableau 46 met en lien la résistance de l'élastomère face à la dégradation et la mobilité du catalyseur vers le milieu extérieur, principalement dans l'eau déminéralisée. Il s'agit d'une appréciation comparative (et relative) fondée sur l'ensemble des expériences et résultats présentés précédemment.

Tableau 46 - Parallèle entre résistance de la matrice silicone à l'hydrolyse et mobilité du catalyseur pour l'ensemble des élastomères étudiés

Elastomère	Résistance de la matrice	Mobilité du catalyseur
RTV-1 DLDBE	-	--
RTV-1 Cy ₂ G	+	++
RTV-2 DLDBE chargé	-	--
RTV-2 DLDBE non-chargé	-	-
RTV-2 Cy ₂ G chargé	-	+
RTV-2 Cy ₂ G non-chargé	+	++
RTV-2 Zn(UDD) ₂ chargé	-	-

L'ensemble des résultats rapportés suggèrent que la nature chimique du catalyseur de polycondensation a une influence sur son comportement dans l'élastomère mais a également un fort impact sur la structure du réseau :

- En RTV-2, DLDBE crée un réseau différent de celui de Cy_2G et $Zn(UDD)_2$, puisque les sous-produits d'hydrolyse de la matrice silicone ont un caractère beaucoup plus organique que ceux formés par les élastomères réticulés avec les deux autres catalyseurs (rapport Si/C proche de 0,5 dans le premier cas et largement supérieur dans le second).

- En RTV-1, Cy_2G engendre des liaisons siloxanes bien plus nombreuses comparativement à DLDBE (car le réseau est beaucoup plus résistant à l'hydrolyse), mais son activité catalytique semble être très dépendante de la présence de charges. En effet, en RTV-2, leur absence génère un réseau plus solide.

Il est nécessaire de mettre en relation cette dernière remarque avec la mobilité du catalyseur. En effet, il a été montré que Cy_2G reste piégée dans le réseau en présence de charges. Le devenir de ce composé est donc directement corrélé aux propriétés intrinsèques du matériau (et dans une moindre mesure, aux conditions extérieures). Il est fort probable qu'avant la réticulation, une partie de Cy_2G ait perdu son pouvoir catalytique, probablement par adsorption sur les charges. Il est donc conseillé au formateur de porter une attention particulière à la composition de l'empâtage, pour faire varier la résistance de l'élastomère face à l'hydrolyse (en essayant, bien entendu, de garder les mêmes propriétés élastiques).

- $Zn(UDD)_2$ crée un réseau beaucoup plus proche structurellement de l'élastomère RTV-2 Cy_2G , alors que sa mobilité est similaire à celle de DLDBE.

1.2 - Dégradation biologique

1.2.1 - Biodégradation des élastomères silicones en aérobiose

Les tests DBO en présence des 5 élastomères étudiés (sans co-substrat) ont montré une respiration du consortium aérobie pour les matériaux réticulés avec le DLDBE et le $Zn(UDD)_2$ (et quel que soit l'empâtage) (cf. chapitre 3 partie 3.1.1). Il a alors été émise l'hypothèse que cela venait probablement de la biodégradation des catalyseurs. Ceci semble être confirmé par les résultats de la partie 3.1.2.1 du chapitre 4, qui ont montré une biodégradation de DLDBE et $Zn(UDD)_2$ en aérobiose. Cy_2G n'est pas utilisée comme source de carbone dans ces conditions, et aucune respiration n'est observée lors des expériences DBO faites avec les élastomères réticulés avec ce composé.

En résumé, il a été observé que :

- Il existe une différence de respiration du consortium aérobie en fonction du catalyseur et ceci, quel que soit l'empâtage.
- Les chaînes PDMS en tant que telles se sont pas dégradées. Il y a encore moins de probabilité qu'un réseau silicone réticulé soit utilisé comme source de carbone.
- Les respirations constatées lors de l'ajout des élastomères correspondent aux échantillons contenant les catalyseurs biodégradables.

Ce faisceau de résultats montre que malgré une très faible mobilité des catalyseurs organométalliques hors des matériaux silicones, ils sont biodisponibles et biodégradés par les micro-organismes. En conclusion, la mobilité vers le milieu extérieur n'est pas un critère qui influence la biodisponibilité d'une molécule.

Les vitesses de biodégradation des catalyseurs organométalliques sont relativement rapides : les micro-organismes ont facilement accès à ces molécules. Un des paramètres pouvant jouer un rôle déterminant dans ce phénomène est le gonflement des élastomères silicones en présence d'eau (toujours constaté mais jamais quantifié). La pénétration du milieu aqueux dans le réseau peut être un moyen de faciliter l'implantation de micro-organismes. Aucune donnée n'a été trouvée à ce sujet dans la littérature, mais il faut noter que ces matériaux sont souvent utilisés comme couche antisalissure (« antifouling »), car ils limitent l'adhérence d'organismes vivants. Cependant, leur colonisation par des biofilms est déjà décrite [Wallström et Karlsson '04].

1.2.2 - Diminution de l'activité anaérobie en présence de Cy₂G

Les tests de biodégradation des 5 élastomères en anaérobiose avec co-substrat ont montré que l'activité microbienne diminue légèrement en présence de l'élastomère RTV-1 Cy₂G (Figure 54, chapitre 3). Ce résultat semble logique au vu des conclusions tirées des expériences sur la mobilité des catalyseurs (cf. chapitre 4 partie 2.1), à savoir une extraction importante du catalyseur, quelles que soient les conditions physico-chimiques externes.

Une extraction de 70 % de la Cy₂G du matériau correspond à une concentration dans le milieu BMP de 26 mg.L⁻¹ de catalyseur. Or les essais de biodégradation ont montré une forte perturbation du consortium avec cette molécule à des teneurs autour de 200 mg.L⁻¹ (soit 7,7 fois supérieure). Cette quantité relarguée peut donc expliquer le ralentissement de l'activité observée en présence de l'élastomère RTV-1 Cy₂G en anaérobiose.

1.3 - Signature de l'élastomère sur les populations bactériennes

Au cours de cette étude, il a été montré que les élastomères, les siloxanes et les catalyseurs ont un impact sur la flore bactérienne, qu'il y ait biodégradation ou non. L'objectif ici est de comparer les gels PCR-DGGE afin de lier les profils bactériens obtenus avec les élastomères silicones et ceux des catalyseurs correspondants ou des produits de dégradation siloxaniques. Cette comparaison n'est faite qu'en aérobiose, car la modification de diversité est beaucoup moins marquée en anaérobiose. La figure 81 reprend 3 gels DGGE déjà présentés, c'est-à-dire celui des 5 élastomères en présence de glucose (a), celui des catalyseurs (seuls pour DLDBE et Zn(UDD)₂ et avec glucose pour Cy₂G) (b) et celui des deux principaux siloxanes identifiés dans les solutions de mise en contact, le DMSD et le D₄ en présence de glucose (c).

Avant de commencer l'analyse de cette figure, il est nécessaire de préciser que la comparaison entre gels est toujours difficile et n'est pas immédiate. En effet, le gradient de dénaturation est fait manuellement, entraînant une différence de hauteur pour une même concentration de dénaturants mais également une distorsion dans le gel (la distance entre deux quantités identiques de dénaturants n'est pas constante). De plus, le gel (c) possède un gradient plus faible (40-60 %, au lieu de 30-60 %), créant un espacement plus important entre les bandes. Cependant, des comparaisons d'espèces majoritaires sont possibles. Pour une lecture plus simple, la bande la plus intense du glucose (puits 2, 8 et 14) est placée au même niveau pour les 3 gels (ligne horizontale en pointillés sur la figure 81).

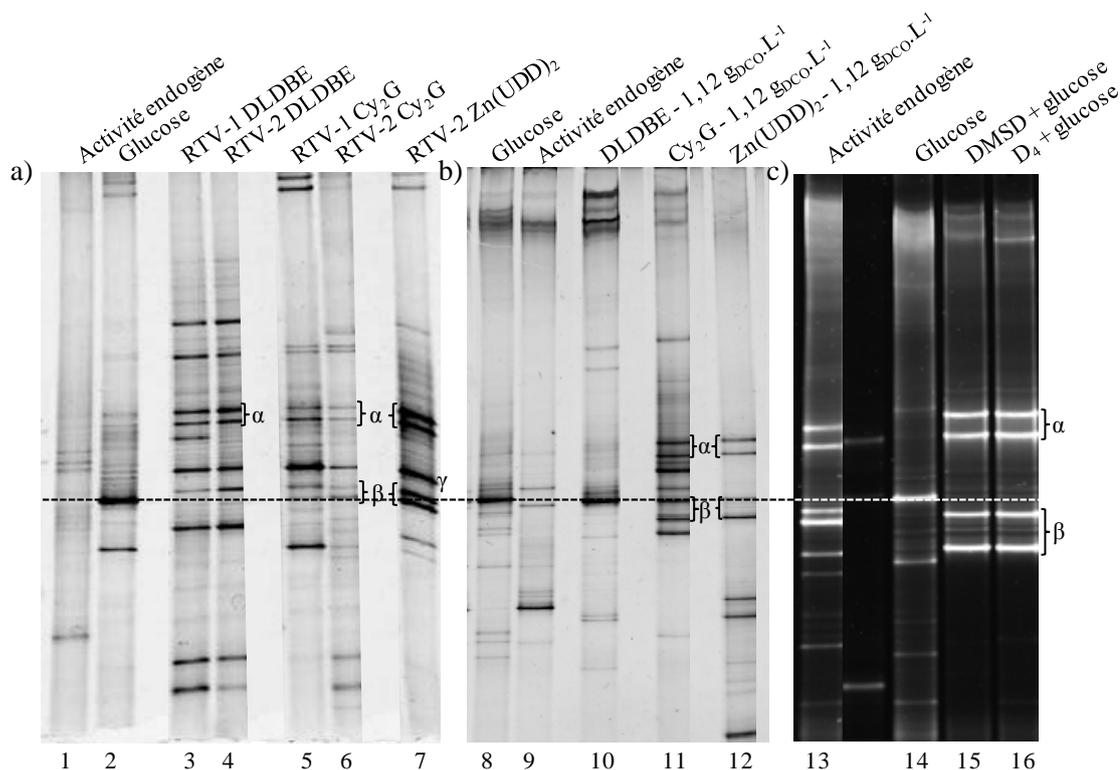


Fig. 81 - Gel PCR-DGGE des essais de biodégradation aérobie : a) Des 5 élastomères étudiés en présence de glucose (gradient de dénaturant 30-60 %) ; b) Des 3 catalyseurs à $1,12 \text{ g}_{\text{DCO}} \cdot \text{L}^{-1}$ (seuls pour DLDBE et $\text{Zn}(\text{UDD})_2$ et avec glucose pour Cy_2G) (gradient de dénaturant 30-60 %) ; c) Des siloxanes DMSD et D_4 en présence de glucose (gradient de dénaturant 40-60 %) (bande la plus intense des témoins « glucose » repérée par une ligne horizontale en pointillés)

Cette comparaison permet de tirer les conclusions suivantes :

- Pour DLDBE, les profils entre élastomères (puits 3 et 4) et catalyseur (puits 10) sont radicalement différents. Ceci indique que malgré la respiration observée avec les élastomères réticulés avec le dibutylétain, le matériau silicone conduit à des changements de diversité bactérienne qui ne sont pas induits exclusivement par le catalyseur. Ceci s'explique sans doute par des effets de concentrations.
- Pour Cy_2G , la diversité est assez similaire entre le matériau (puits 5 et 6) et le catalyseur (puits 11), surtout pour RTV-1. Même si un co-substrat est présent dans les deux cas, il semble donc que le dérivé de guanidine impacte la flore bactérienne lorsqu'elle est contenue dans l'élastomère, en créant une diversité bactérienne caractéristique.
- Pour $\text{Zn}(\text{UDD})_2$, un profil PCR-DGGE très proche entre l'élastomère (puits 7) et le catalyseur (puits 12) est observé. Cependant lorsqu'il est comparé à celui des essais de biodégradation des siloxanes en co-substrat, 4 des 5 bandes très intenses du puits 7 y sont également présentes (4 *Pseudomonas* identifiées sur la figure 81 par les lettres α et β). Comme ces bandes sont également retrouvées dans d'autres essais avec (puits 11) et sans glucose (puits 12), il semble que l'introduction d'un xénobiotique en concentration importante favorise ce genre, qui possède une forte capacité d'adaptation [Timmis '02]. Cependant l'introduction de l'élastomère a permis le développement de l'espèce γ (puits 7),

qui n'est pas mise en évidence dans le puits 12. Le matériau a donc un impact sur la diversité qui n'est pas exclusivement dû au catalyseur.

En conclusion, **dans certaines conditions, le catalyseur de polycondensation contenu dans les élastomères impacte la diversité microbienne.** Mais l'étude de la diversité est très complexe, et le développement d'une famille de micro-organismes est sans doute lié à bien d'autres paramètres qu'à l'ajout des composés étudiés. Ainsi la concentration des matériaux, la disponibilité de l'oxygène, la capacité d'adhésion sur les supports..., sont autant de paramètres qui peuvent impacter les communautés microbiennes.

2 - Comportement potentiel des élastomères dans les filières de traitement

La méthodologie mise en place avec la combinaison d'expériences physico-chimiques et biologiques avait pour ambition d'établir le comportement des élastomères silicones dans les filières de traitement des déchets, et principalement en ISDND. Ainsi, cette partie rassemble l'ensemble des résultats obtenus pour préciser les processus de dégradation et les principaux paramètres qui pourraient entrer en jeu.

2.1 - Processus de dégradation des élastomères

L'ensemble des expériences réalisées mettent en évidence deux éléments principaux :

- Dans l'environnement, la dégradation de l'élastomère silicone suit le même processus que celle des polymères fluides.
- Le catalyseur de polycondensation semble avoir un rôle déterminant dans l'évolution de ce type de matériau dans les filières de traitement des déchets.

2.1.1 - L'élastomère, un silicone comme les autres

Comme cela a été indiqué dans le chapitre 1, la dégradation des PDMS fluides se déroule en deux phases : une dépolymérisation puis une dégradation biologique (entre autres) des sous-produits. Les résultats présentés ici indiquent que l'élastomère suit le même chemin, avec quelques spécificités qui sont propres à sa composition et à sa nature chimique.

2.1.1.1 - Première étape du processus de dégradation : la dépolymérisation

Les expériences de dégradation chimique mettent clairement en évidence que, dans n'importe quel milieu aqueux, une quantité importante de silicium provenant de la dépolymérisation de la matrice silicone se retrouve en solution. **Comme pour les PDMS classiques, les sous-produits sont principalement du DMSD, des oligomères siloxanediols de petite taille, ainsi que des cycliques (formés par recondensation).** Dans les lixiviats d'ISDND, des siloxanediols (HOD_3OH et HOD_4OH) sont détectés [Badoil et Benanou '09]. La dégradation chimique des élastomères silicones participent donc à la présence de ces composés dans ces milieux environnementaux.

Comme il s'agit d'un matériau solide et plus complexe que des huiles PDMS, l'élastomère est moins sensible aux variations chimiques externes (pH, force ionique, présence de cations ...). En revanche, ce matériau fait l'objet dans certains cas (en RTV-2 avec Cy_2G et $\text{Zn}(\text{UDD})_2$) d'une déstructuration rapide, en plus de l'hydrolyse des liaisons siloxanes.

La matrice silicone semble être une « gangue » inerte biologiquement, retenant peu les catalyseurs de polycondensation (car accessibles aux micro-organismes). Elle peut cependant servir de support au développement d'espèces bactériennes, comme cela est sans doute le cas en anaérobiose en RTV-2.

2.1.1.2 - Deuxième étape du processus de dégradation

Les expériences de biodégradation des sous-produits de l'hydrolyse des élastomères ont montré qu'ils peuvent être utilisés comme source de carbone par les micro-organismes. Ceci se déroule aussi bien en aérobiose qu'en anaérobiose pour le DMSD. Par conséquent, une partie de la deuxième étape de la dégradation des élastomères est bien biotique. **L'hydrolyse chimique engendre des sous-produits, qui sont ensuite métabolisés par les micro-organismes.** Cette biodégradation passe forcément par une déméthylation, qui peut former, si elle est complète, de l'acide silicique Si(OH)_4 très réactif et aboutir à des silicates [Sabourin *et al.* '99].

Des différences sont cependant observées en aérobiose et en anaérobiose concernant le D_4 . Elles peuvent se justifier par le fait que les silicones sont des molécules totalement anthropiques et que les temps d'adaptation métaboliques peuvent être différents selon les consortiums microbiens.

L'identification de produits cycliques volatils après hydrolyse chimique indique qu'en ISDND, la dégradation des élastomères participe à la formation de COVSi , présents dans le biogaz. Ainsi, les expériences mises en place prouvent que l'introduction de ces matériaux en décharge contribue en partie au problème de valorisation du CH_4 en énergie électrique (cf. chapitre 1 partie 3.3.2.2), avec formation de dépôts de silice dans les moteurs de valorisation.

Une partie de la deuxième étape est abiotique et les COVSi issus de la dégradation des élastomères hors décharge peuvent subir une photodégradation dans l'atmosphère (cf. chapitre 1 partie 3.2.1.2).

2.1.2 - Le catalyseur : un élément clé dans le devenir de l'élastomère silicone

Comme cela vient d'être évoqué, les élastomères silicones ont un comportement environnemental très proche de celui des PDMS fluides. Cependant, le catalyseur est un élément clé qui influe, non pas sur le devenir final de ces matériaux, mais sur la chronologie des étapes de dégradation (sur les vitesses, sur la nature des produits relargués).

En effet, les expériences d'hydrolyse ont montré qu'en RTV-1 (c'est-à-dire à empâtage constant), la Cy_2G forme un réseau beaucoup plus résistant qu'avec le DLDBE, pour des propriétés de dureté à peu près identiques. En RTV-2, les différences observées se situent au niveau des composés relargués, indiquant que les processus de réticulation sont différents. En effet, avec les élastomères formés à partir de Cy_2G et Zn(UDD)_2 , les sous-produits ne sont pas exclusivement des siloxanes (mais aussi des composés avec un caractère beaucoup plus inorganique). Il semble que les réseaux élastomériques ont des structures bien différentes (avec Cy_2G formant des nœuds siloxanes plus nombreux en l'absence de charge) et il serait, par conséquent, intéressant de les caractériser plus finement en fonction du catalyseur employé.

2.2 - Comportement et impact des catalyseurs dans les filières de traitement

2.2.1 - Paramètres influençant le devenir des catalyseurs

L'ensemble des expériences montrent qu'aucun des catalyseurs étudiés ne reste emprisonné dans l'élastomère et qu'ils ont tous un impact sur le milieu environnant. En effet, dans tous les cas, certaines conditions physico-chimiques (plus ou moins spécifiques) ont entraîné une forte mobilité de ces composés et de plus, lorsqu'ils sont biodégradables, ils sont directement biodisponibles pour les micro-organismes. D'autre part, l'hydrolyse des élastomères implique que tôt ou tard, ils sont relargués dans le milieu.

Trois paramètres influencent fortement le comportement des catalyseurs dans les filières de traitement des déchets :

- Leurs propriétés éco-pertinentes (cf. annexe 2) dont principalement la solubilité dans l'eau et le $\log K_{ow}$ (permettant d'estimer le comportement de sorption sur les matières en suspension).
- Les caractéristiques physico-chimiques du milieu environnant.
- Mais aussi, et cela est plus étonnant, la structure même de l'élastomère silicone avec la présence de charges (et sans doute en fonction de la nature de ces dernières).

2.2.2 - Classification des catalyseurs étudiés

Les 3 catalyseurs de cette étude peuvent être classés en deux catégories par rapport à leur comportement dans l'environnement : les organométalliques et le catalyseur organique.

2.2.2.1 - Les catalyseurs organométalliques : DLDBE et $Zn(UDD)_2$

Au cours de ces travaux, il n'a pas pu être démontré que les deux catalyseurs organométalliques subissent des modifications chimiques au cours de la réticulation. Comme pour le DLDBE, il est tout à fait probable qu'une hydrolyse du $Zn(UDD)_2$ se produise. Cependant, ce manque d'information n'empêche pas de conclure en partie sur le devenir du catalyseur ou de leurs sous-produits.

Dès l'entrée des élastomères en installation de stockage (phase aérobie), une partie des catalyseurs peut subir une dégradation biologique. Globalement, la lixiviation des déchets n'entraîne pas ou peu l'élément métallique vers le milieu environnant. Cependant, dans certaines conditions chimiques, une mobilité importante de ces composés peut être engendrée (comme en milieux oxydant ou acide).

Si la partie organique des catalyseurs est relarguée, deux phénomènes se produisent alors : une biodégradation partielle (mise en évidence en aérobiose et en anaérobiose) ou une adsorption sur les MES (Matières En Suspension) ($\log K_{ow}$ de 4,6 pour l'acide laurique [Merck '10a] et de 3 pour la 2,4-undécanedione (calculé avec le logiciel EPISuite)). Il faut d'ailleurs noter que l'élastomère silicone agit comme une MES.

Par conséquent, il serait intéressant d'identifier clairement la structure chimique des catalyseurs organométalliques après réticulation, afin d'étudier la biodégradation des composés en question.

2.2.2.2 - Le catalyseur organique : Cy₂G

Le type d'applications des élastomères réticulés avec Cy₂G peut déjà influencer sur le devenir de la molécule. Ainsi, si le matériau est soumis à de nombreuses lixiviations au cours de sa vie (comme pour un joint de baignoire, de fenêtre...), le catalyseur sort rapidement de la matrice, pour se retrouver dans les réseaux d'assainissement. A l'air libre, il a d'ailleurs été observé qu'un halo, créé sans doute par des interactions ion guanidinium/milieu extérieur (par la vapeur d'eau...), apparaît autour de l'élastomère [Bluestar '12].

En milieu aqueux, l'hydrolyse de la molécule donne des composés du type DCC (N,N'-dicyclohexylcarbodiimide), DCU (N,N'-dicyclohexylurée) et isocyanate de cyclohexyle, en fonction des temps de séjour. Même si elle a un caractère hydrophile (solubilité importante et log K_{ow} médian de 1,78), sa forme cationique aux pH environnementaux implique qu'elle s'adsorbe totalement sur les matières en suspension (jusqu'à des concentrations en solution de plus de 2 mg.L⁻¹). La faible concentration (par dilution) de ce catalyseur dans les réseaux ne devrait pas entraîner de perturbation majeure sur les capacités épuratoires des micro-organismes. En effet, les tests de biodégradation aérobie ont montré que l'activité biologique reprend après ajout de glucose.

En ISDND en revanche, des « poches » d'élastomères réticulés avec Cy₂G peuvent engendrer localement des concentrations élevées du dérivé de guanidine, modifiant le fonctionnement du consortium anaérobie. Des traces de ce catalyseur peuvent être présentes dans les lixiviats, et les sous-produits d'hydrolyse sont susceptibles d'augmenter les concentrations déjà analysées en ISDND d'isocyanate de cyclohexyle et de dicyclohexylurée [Benfenati *et al.* '03].

Il semble important d'indiquer que le co-catalyseur organique du Zn(UDD)₂, la N,N'-diméthéthylènediamine, suit un chemin assez similaire, avec une forte mobilité dans le réseau élastomérique. Il est soluble dans l'eau mais contrairement à Cy₂G, il a un très faible log K_{ow} (-0,62) [Merck '10c]. Il serait intéressant de faire des tests de biodégradation de cette molécule.

2.2.3 - Potentiel de biodégradation des catalyseurs et structure chimique

Dans une optique d'éco-conception du catalyseur, il est possible d'anticiper en partie le comportement de la molécule dans l'environnement en étudiant sa structure chimique. Ces prédictions sont d'ailleurs formalisées par des logiciels avec plus ou moins de succès (par exemple par Chemspider, EPISuite...). La biodégradation est cependant difficile à prévoir, même si des groupements ou atomes sont classiquement à proscrire (comme CF₃, les aromatiques halogénés...).

A posteriori, il est plus facile de justifier les dégradations biologiques observées. Ainsi, pour les trois catalyseurs étudiés ici, les éléments de la littérature expliquant le comportement des micro-organismes face à ces composés sont les suivants :

- L'acide laurique (ou dodécanoïque) formée à partir de l'hydrolyse du DLDBE est un acide gras saturé à chaîne de taille moyenne, classiquement retrouvé après la première étape d'hydrolyse de la respiration aérobie et anaérobie des lipides [Hwu et Lettinga '97 ;

Prescott *et al.* '10]. En anaérobiose, il est classiquement dégradé par β -oxydation, mais à des concentrations importantes, il inhibe les archaebactéries méthanogènes acétoclastes [Koster et Cramer '87].

- Plusieurs enzymes (dont les β -Dicétone hydrolases) sont connues pour oxyder en position α les β -dicétones comme celle du Zn(UDD)₂ [Grogan '02], formant potentiellement de l'acide octanoïque et de l'acétone ou de l'acide acétique (substrat principal en anaérobiose) et de la 2-nonanone.

- Enfin, l'absence de dégradation de Cy₂G est imputable au groupe guanidino, qui, aux pH environnementaux est sous forme cationique. Le processus est alors le même que celui observé lors des tests de biosorption de cette molécule, à savoir une adsorption sur les parois cellulaires des micro-organismes, chargées négativement [Gilbert et Moore '05]. Les parois cytoplasmiques sont alors endommagées et deviennent perméables [Denyer et Stewart '98]. Certains sels de guanidine poly-substitués sont d'ailleurs brevetés comme étant des micro-biocides [Fyles et Rowe '02].

2.3 - Comportement et impact potentiel des siloxanes dans les filières de traitement

Le comportement des siloxanes dans l'environnement (dans les filières de traitement des déchets) est assez longuement décrit dans le chapitre 1 (cf. chapitre 1 partie 3.3). L'objectif ici n'est pas de répéter les informations qui y sont développées, mais de les compléter. En effet, les expériences réalisées dans cette étude ont montré que la biodégradation du DMSD et du D₄ en aérobie, comme celle du DMSD en anaérobiose, sont à prendre en compte dans la fin de vie des silicones. Pour le D₄, il est bien évident qu'il y a une compétition entre volatilisation et biodégradation.

D'autre part, l'ensemble des tests de biodégradation met en évidence un comportement différent des micro-organismes face à la fonction chimique diméthylsiloxane (-Si(CH₃)₂O-), selon la nature des silicones. Les groupements méthyles du DMSD et du D₄ sont utilisés comme source de carbone, contrairement à ceux des PDMS classiques. Ces différences de biodisponibilité des CH₃ peuvent s'expliquer à la fois par les caractéristiques physico-chimiques et par la structure chimique des silicones, décrites ci-dessous.

2.3.1.1 - Propriétés physico-chimiques des silicones et biodisponibilité

Les propriétés physico-chimiques des silicones varient en fonction du nombre de motifs siloxaniques. La solubilité dans l'eau diminue lorsque la taille de la molécule augmente. Ces deux paramètres peuvent jouer un rôle important sur la biodisponibilité des substrats.

En effet, les micro-organismes rentrent plus facilement en contact avec une molécule soluble dans l'eau (les cinétiques de transport par diffusion et convection sont améliorées) et peuvent donc la dégrader plus rapidement. Ceci expliquerait pourquoi le DMSD (très soluble dans l'eau) et le D₄ (solubilité faible mais non négligeable selon le tableau 33 du chapitre 3) sont utilisés comme source de carbone par rapport au PDMS.

Cette très faible solubilité dans l'eau des PDMS fluides et le caractère hydrophobe des méthyles engendrent une perte de biodisponibilité et ceci en fonction de la

concentration de l'huile selon Kim *et al.* (2008). En effet, comme le montre la figure 82, les CH₃ se positionnent dans la grande majorité des cas dans la phase gazeuse (et donc sont inaccessibles aux micro-organismes).

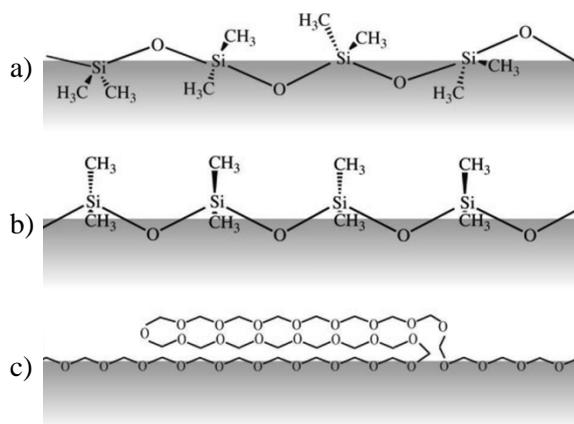


Fig. 82 - Modèles de conformation de la chaîne PDMS à l'interface air/eau en fonction de la concentration (de A la moins concentrée à C la plus concentrée) : a) Rotation aléatoire des chaînes ; b) Monocouche avec un méthyle normal à la surface et l'autre proche de la surface ; c) Monocouche avec superposition de couches horizontales ; adaptée de [Kim *et al.* '08]

Enfin, la taille des molécules peut être un paramètre déterminant dans leur assimilation. En effet, les macromolécules traversent difficilement les parois cellulaires par rapport aux plus petites. Pour les assimiler, les micro-organismes sont obligés de produire des enzymes extracellulaires pour effectuer un premier « découpage » moléculaire. Ici, ce phénomène n'est sans doute pas envisageable car les molécules présentes sont totalement anthropiques.

2.3.1.2 - Structure chimique des silicones et biodisponibilité

Outre les propriétés physico-chimiques des substrats, la structure chimique des silicones peut avoir une influence sur la biodisponibilité des groupements méthyles, par la conformation des molécules, les longueurs des liaisons chimiques et les angles entre celles-ci.

Le tableau 47 indique les principales caractéristiques structurales des PDMS fluides, du D₄ et du DMSD. Il ressort de ces données que la biodégradation est plus importante lorsque la longueur de la liaison Si-C (appelée *d* sur la figure 83) diminue et que l'angle C-Si-C augmente (appelé θ sur la figure 83). Ceci sous-tendrait que si les méthyles sont trop proches l'un de l'autre, l'attaque microbienne est plus difficile.

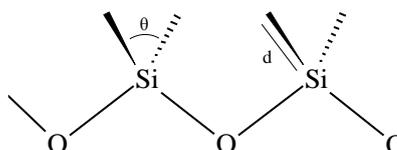


Fig. 83 - Structure chimique des silicones (*d* : longueur de la liaison Si-C ; θ : angle C-Si-C)

Tableau 47 - Longueur des liaisons chimiques et angle entre les différents atomes des PDMS fluides, D₄ et DMSD

Caractéristique	PDMS		DMSD	
	[Bahar <i>et al.</i> '91]	[Ortega <i>et al.</i> '12]	[Oberhammer <i>et al.</i> '73]	
Liaison (Å)	Si-C	1,90	1,84	1,87
	Si-O	1,63	1,62	1,67
	C-H	1,10	1,09	0,96
Angle (°C)	O-Si-O	110	110,0	111,0
	Si-O-Si	145	144,8	-
	C-Si-C	109,5	111,2	113,9

Il faut noter que la liaison Si-O est la plus longue pour le DMSD, à cause de la formation de liaisons hydrogène, d'une part avec les autres molécules de DMSD et d'autre part, avec les molécules d'eau.

2.4 - Bilan

La figure 84 résume l'ensemble des résultats obtenus sur la fin de vie des élastomères silicones. Ce synoptique reprend la figure 28 (chapitre 2), qui expose les processus et mécanismes de dégradation bio-physico-chimiques envisagés au début de cette étude. Il n'est pas exhaustif, car seuls les sous-produits clairement identifiés y figurent. Ainsi, par exemple, lors des biodégradations, il est bien évident que des métabolites autres que du CO₂ et du CH₄ sont également formés.

Il semble important de préciser que la description de la dégradation des élastomères en deux étapes successives (la première abiotique, et la seconde majoritairement biotique) permet de bien schématiser leur devenir dans l'environnement. Mais d'une part, elle n'est pas tout à fait exacte (car une respiration microbienne est observée dès l'introduction des matériaux dans le consortium aérobie) et surtout elle passe sous silence les impacts engendrés par ces matériaux sur les micro-organismes. Comme cela a été prouvé, l'introduction d'élastomères silicones, des catalyseurs et de différents siloxanes font évoluer les consortiums bactériens.

3 - Analyse environnementale du changement de catalyseur

Trouver une solution de remplacement au dibutylétain, catalyseur de polycondensation très utilisé dans l'industrie du silicone, demande aux industriels de relever de nombreux défis : des défis d'activités catalytiques, de coûts et bien entendu d'innocuité pour les consommateurs, les fabricants et pour l'environnement. L'objectif ici est donc de prendre un peu de recul sur les travaux entrepris et de donner des éléments de comparaison entre l'ancien et les nouveaux catalyseurs.

3.1 - Les outils d'analyse environnementale

Il existe de nombreux outils d'analyse environnementale qui permettent de comparer des procédés ou des produits, pour amener à une prise de décision des autorités, des industriels, des consommateurs.... L'Analyse de Cycle de Vie (ACV) est la plus connue, mais il en existe d'autres comme l'Analyse de Flux de Substance (AFS), de Matière (AFM), l'Etude d'Impact Environnemental (EIE), le Bilan Carbone (BC) et l'Analyse de Risques (AR). Ils sont tous différents et ont des spécificités quant aux objets d'études, aux échelles observées et aux effets pris en compte [Jolliet *et al.* '10].

Dans le cas présent, l'AR paraît être l'outil le mieux adapté pour comparer les apports du changement de catalyseur de polycondensation sur l'environnement (c'est d'ailleurs sur une analyse de risque que s'est basée l'Union Européenne pour réglementer les dibutylétains). En effet, elle permet d'évaluer le risque (éco)toxicologique de substances chimiques. Elle considère les transferts de polluants entre l'air, l'eau, le sol et les aliments et utilise des modèles « dose-réponse » pour évaluer l'impact des molécules auxquelles sont exposés les hommes et les écosystèmes [Jolliet *et al.* '10].

Pour cela, l'AR s'appuie principalement sur deux éléments :

- Des données (éco)toxicologiques, obtenues par des tests normalisés. Pour les nouvelles substances (et en fonction des quantités produites), ces essais sont systématiquement effectués, depuis l'instauration du règlement REACH dans l'Union Européenne (cf. annexe 1).
- La mise en place de scénarios d'utilisation (ou de fin de vie) et l'évaluation du comportement des molécules dans l'environnement par l'analyse des propriétés éco-pertinentes. Quand des données expérimentales (comme les coefficients de diffusion, les quantités relarguées, les temps de demi-vie...) sont disponibles, elles sont également prises en compte. Plus elles sont nombreuses, plus les analyses de risques sont robustes. Le travail réalisé dans cette étude (avec la méthodologie pluridisciplinaire mise en place) s'inscrit dans ce cadre là, en apportant des éléments venant en appui des propriétés éco-pertinentes.

Les analyses de risques sont un travail très spécifique qui demande beaucoup de recul et qui est difficilement réalisable en totalité dans le cas présent. Cependant l'objectif est de donner ici quelques éléments pour appréhender le bénéfice du changement de catalyseur.

3.2 - Intérêt d'un changement de catalyseur d'un point de vue toxicologique

3.2.1 - Comparaison de la toxicité de DLDBE et Cy₂G

La figure 85 donne une comparaison toxicologique entre DLDBE et Cy₂G (molécule la plus avancée dans le processus de substitution du catalyseur organostannique).

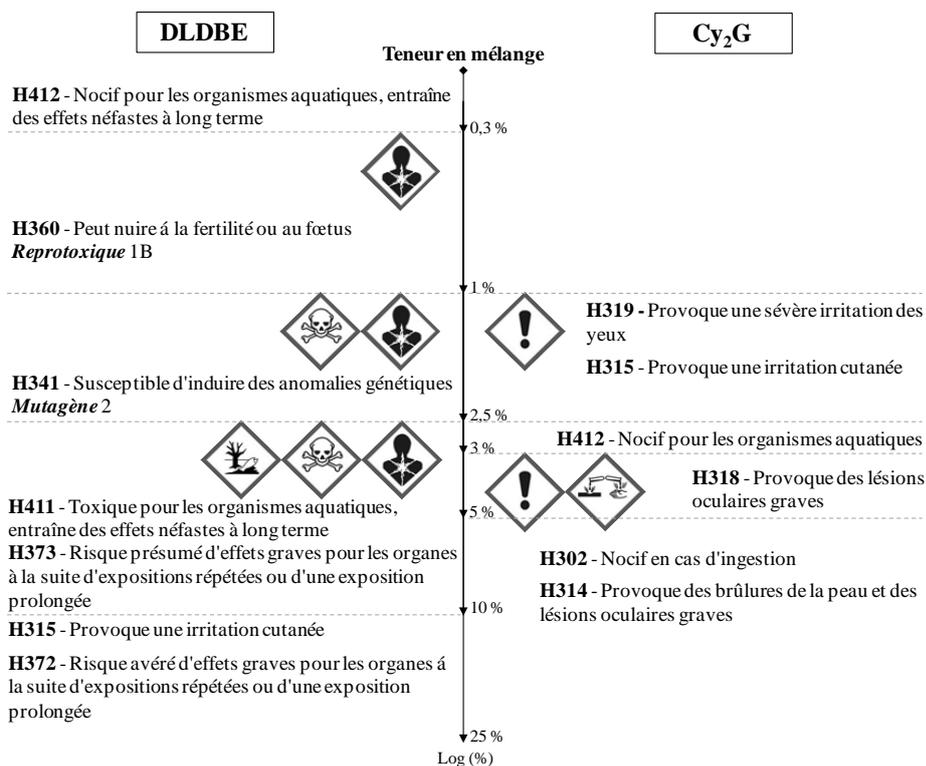


Fig. 85 - Comparaison de la toxicité de DLDBE et Cy₂G en fonction de leur teneur en mélange [Bluestar '12] (les phrases de danger H sont conservées ou aggravées lorsque la concentration de la molécule augmente)

Très rapidement (pour des pourcentages supérieur à 0,3 %), le DLDBE « nuit gravement à la santé » et est classé reprotoxique 1B. Au-dessus de 1 %, il devient mutagène 2 et au-delà de 2,5 %, toxique (et non plus nocif) pour les organismes aquatiques. La Cy₂G, quant à elle, « altère la santé » seulement à partir de 1 % en mélange, en créant des irritations des yeux et de la peau. Au-dessus de 2,5 %, elle devient nocive pour les organismes aquatiques. Ces dangers sont sans commune mesure avec ceux induits par le DLDBE.

La teneur dans les matériaux RTV-1 commercialisés se situe autour de 0,1% pour DLDBE et de 0,2 % pour la Cy₂G. A ces concentrations, l'organostannique est déjà nocif pour les organismes aquatiques. En RTV-2, la réglementation implique de prendre en compte non pas le produit fini, mais les deux composants (A et B) séparément. Dans la partie B, les teneurs en catalyseurs peuvent atteindre 2,5 %. A ces concentrations, le

dibutylétain est toxique et « nuit gravement à la santé », alors que le catalyseur organique est simplement nocif.

Par conséquent, le remplacement du catalyseur à base d'étain par des dérivés de guanidine atteint l'objectif principal fixé, à savoir celui de limiter la dangerosité des produits, tout en gardant une activité catalytique comparable.

3.2.2 - Comparaison de la toxicité du DLDBE et des sous-produits de Cy₂G

L'étude réalisée ici apporte des informations complémentaires quant au devenir des catalyseurs dans l'environnement. Cy₂G s'hydrolyse en DCC (N,N'-dicyclohexylcarbodiimide), DCU (N,N'-dicyclohexylurée) et isocyanate de cyclohexyle. Il est donc nécessaire d'exposer ici leurs principales données toxicologiques. A noter qu'il y a des sous-produits non identifiés dans ces solutions de mise en contact et dont la dangerosité ne peut être estimée.

Sur les trois produits de dégradation détectés, seul l'isocyanate de cyclohexyle peut poser des problèmes. En effet, il est toxique, considéré comme polluant et peut nuire gravement à la santé [Merck '11c]. La DCC est toxique [Merck '12], alors que la DCU n'est que nocive [Sigma-Aldrich '11]. Cette dernière est inoffensive et selon la réglementation REACH, elle ne nécessite pas de fiche de données de sécurité pour être commercialisée [Merck '11a]. Aucun de ces trois produits n'est classé CMR.

L'isocyanate de cyclohexyle est biodégradable en aérobiose à 75 %, mais il semble qu'en milieu aqueux, il s'hydrolyse très rapidement en cyclohexylamine [EPA '10]. Ce composé est CMR (reprotoxique 2) car « susceptible de nuire à la fertilité » [Merck '10b]. Les analyses GC-MS faites dans cette étude n'ont pas mis en évidence sa formation et ne permettent donc pas de confirmer cette information.

L'ensemble de ces informations indiquent que les sous-produits d'hydrolyse de Cy₂G sont peu dangereux par rapport au DLDBE.

3.3 - Intérêt d'un changement de catalyseur d'un point de vue environnemental

3.3.1 - Comparaison des propriétés éco-pertinentes

Le tableau 48 compare les propriétés éco-pertinentes (cf. annexe 2) des deux catalyseurs étudiés (DLDBE et Cy₂G).

La solubilité dans l'eau, le coefficient de partage octanol/eau (Log K_{ow}) et la pression de vapeur sont très souvent utilisés pour déterminer le comportement d'une molécule dans l'environnement. En se contentant de comparer simplement ces données (comme cela est trop souvent fait), les conclusions tirées sont les suivantes :

- Les phénomènes de volatilisation sont négligeables (à titre de comparaison, la pression de vapeur du D₄ est de 222,6 Pa).
- Le DLDBE est très peu soluble et mobile, car il s'adsorbe sur les matières en suspension (Log K_{ow} élevé).

- La solubilité de Cy₂G et son Log K_{ow} médian implique une mobilité beaucoup plus grande dans l'environnement.

Tableau 48 - Comparaison des propriétés éco-pertinentes de l'ancien catalyseur, le DLDBE, avec le nouveau, la Cy₂G

Caractéristique	Unité	DLDBE [Merck '11b]	Cy ₂ G [Bluestar '12]
Température de fusion	°C	25-27	-58,3
Température d'ébullition	°C	> 250	235,3
Densité (20 °C)	-	1,05	0,934
Solubilité dans l'eau	g.L ⁻¹	< 0,1	8,1
Log K _{ow}	-	3,12	1,78
Point éclair	°C	149	113,4
Pression de vapeur (25 °C)	Pa	< 0,01	6,4 10 ⁻³
Température d'autoignition	°C	> 200	278

La comparaison de ces données suggère que les dérivés de guanidine sont plus mobiles que les dérivés d'étain. De nombreux milieux environnementaux seront donc potentiellement impactés par cette famille de composés, mais la pollution sera plus diffuse, avec des effets de dilution. Les dérivés d'étain seront beaucoup plus concentrés dans des zones précises (effet de « pépite ») et surtout plus bioaccumulables (Log K_{ow} élevé).

3.3.2 - Informations apportées par cette étude

L'étude réalisée ici a permis d'obtenir des informations (difficilement anticipables par la simple étude des données éco-pertinentes) sur la mobilité des catalyseurs dans l'environnement, ainsi que de déterminer leur impact sur des consortiums microbiens impliqués dans les processus de traitement des déchets.

3.3.2.1 - Mobilité des catalyseurs

Cette étude indique qu'il faut tenir compte du fait que :

- Le DLDBE évolue lors de la réticulation, contrairement à Cy₂G. Il serait donc plus juste de comparer les produits d'hydrolyse de l'organostannique (qui n'ont pas pu être identifiés dans le cas présent) avec Cy₂G.
- Aux pH environnementaux, Cy₂G est sous forme cationique et s'adsorbe fortement sur les matières en suspension.
- En conditions plus proches de la réalité (dans un lixiviat de décharge), les quantités relargués d'étain sont plus importantes que celle du dérivé de guanidine.

Ainsi, dans l'environnement, ces deux catalyseurs semblent avoir des comportements face à la mobilité assez similaires.

3.3.2.2 - Impact sur les consortiums microbiens

Si Cy₂G s'avère beaucoup moins toxique que DLDBE sur les organismes supérieurs, l'étude réalisée ici met en évidence que les deux catalyseurs ont un comportement totalement différent vis-à-vis des micro-organismes. Le DLDBE est biodégradé alors que la Cy₂G perturbe les métabolismes (même aux concentrations présentes dans l'élastomère).

Par conséquent, le changement de catalyseur peut déstabiliser les consortiums microbiens dans les filières de traitement de déchets.

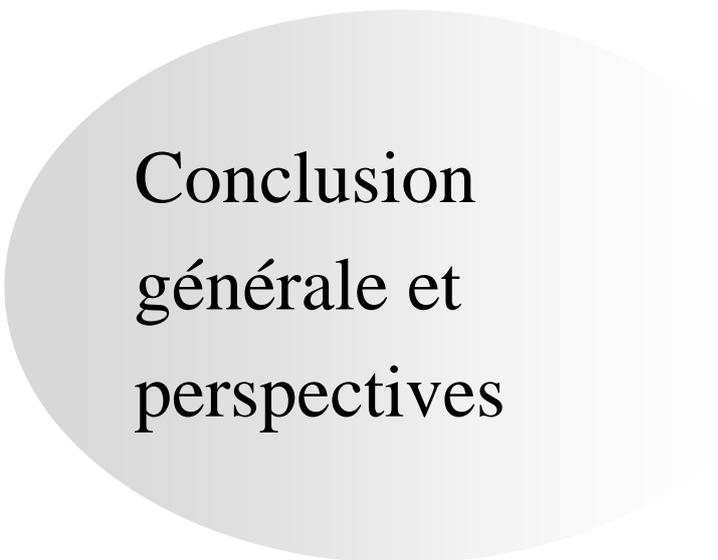
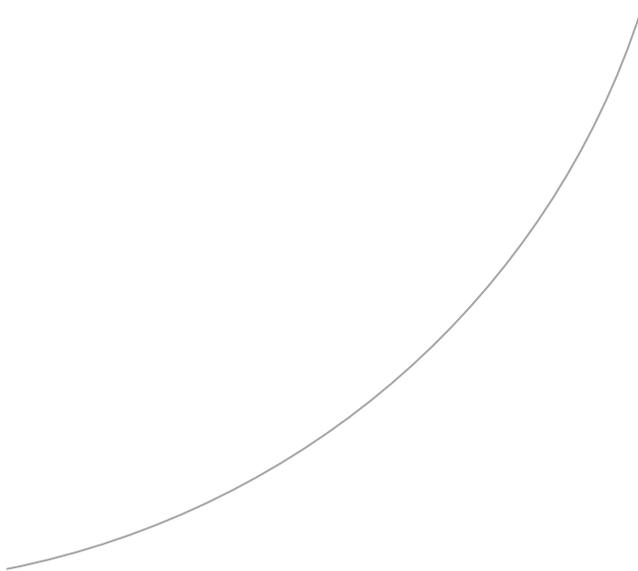
Cependant, il faut toujours garder en tête deux éléments :

- Les micro-organismes forment des composés volatils à partir des organostanniques (du type méthylétain).
- L'ajout volontaire de biocides dans les élastomères a sans doute beaucoup plus d'impact sur les populations microbiennes que ne pourra en avoir le dérivé de guanidine.

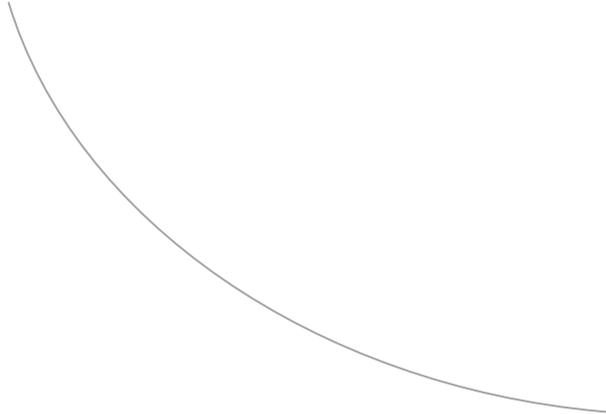
3.4 - Conclusion

La méthodologie combinant les approches physico-chimiques et biologiques a permis de mettre en évidence des éléments impossibles à anticiper avec la simple étude des données éco-pertinentes. Elle apporte donc des éléments utiles à la réalisation d'une analyse de risques.

D'autres aspects plus généraux (ne se limitant pas simplement aux études toxicologiques) peuvent être également pris en compte dans l'amélioration engendrée par le remplacement des dialkylétains par des dérivés de guanidine : les catalyseurs organométalliques participent à la dispersion irrémédiable d'éléments métalliques dans l'environnement. Dans le cas présent, le remplacement des dibutylétains par Cy₂G permettrait d'éviter la dispersion d'entre 15 et 20 tonnes de Sn pur par an, au niveau mondial.



Conclusion générale et perspectives



pages 267 à 268



> Conclusion générale et perspectives

Le développement du marché des élastomères silicones et l'évolution de la réglementation européenne concernant les principaux catalyseurs de polycondensation amène à s'interroger sur le devenir de ces matériaux en fin de vie. Le projet Ecomat a fait émerger des solutions crédibles de remplacement des organostanniques, dont le comportement environnemental a pu être testé dans cette étude.

La méthodologie mise en place, alliant expériences physico-chimiques et biologiques, montre tout son intérêt pour atteindre les objectifs fixés. En effet, elle a permis de répondre en grande partie aux questions posées, à savoir la mise en évidence des principaux paramètres influençant la dégradation des élastomères silicones dans l'environnement et de l'importance du catalyseur de polycondensation dans ces processus. Elle a également apporté de nombreux éléments de comparaison entre les nouveaux catalyseurs développés et le dialkylétain de référence. D'autre part, la prise en compte des impacts sur les processus biologiques impliqués dans les filières de traitement des déchets et sur la diversité des communautés microbiennes est un élément nouveau pour ce type de matériaux. Ainsi, les grands mécanismes de dégradation, et le comportement des élastomères dans l'environnement ont pu être établis, au même titre que ceux déjà déterminés pour des silicones moins réticulés que sont les PDMS fluides.

Même si les nouveaux catalyseurs ne sont jamais mis sur le marché (car toujours en phase de développement), le travail réalisé est une étape importante dans la compréhension des mécanismes environnementaux de dégradation et une avancée significative au vu de la faiblesse de l'état de l'art sur la fin de vie de ce type de matériaux. Cependant, il est évident que la simplification des élastomères testés, la multiplicité de leurs applications et la complexité des mécanismes de dégradation impliquent qu'il ne s'agit que d'un travail exploratoire qui laisse en suspend un certain nombre de questions.

La combinaison d'expériences physico-chimiques et biologiques à des échelles macroscopiques et microscopiques montre son intérêt dans l'étude du comportement de déchets dans l'environnement. Cette démarche pluridisciplinaire (nécessitant des efforts de compréhension et de communication entre domaines scientifiques) permet d'expliquer certains phénomènes observés et d'obtenir de nombreuses données, indispensables à la réalisation d'analyses de risques ou de cycle de vie robustes. La méthodologie mise en place pourrait servir d'exemple pour l'étude d'autres types de déchets solides.

Les résultats obtenus ici doivent permettre aux industriels de mieux anticiper le comportement de leurs catalyseurs dans l'environnement, pour en diminuer les impacts. Cependant l'ensemble de la démarche mise en œuvre doit être poursuivie sur d'autres charges et adjuvants (comme les biocides par exemple), qui peuvent potentiellement jouer un rôle important dans le devenir des élastomères dans les filières de traitement des déchets.

Enfin, les expériences d'identification d'espèces mises en place dans cette étude n'en sont qu'à leurs prémices. Il semble indispensable de continuer les recherches dans cette direction. En effet, le bouleversement actuel que représente le développement des NGS (Nouvelle Génération de Séquençage) en biologie, aussi bien sur les métagénomes (ensemble des génomes des populations bactériennes d'un milieu donné) que les métatranscriptomes (ensemble des gènes exprimés d'un consortium donné), laisse imaginer la possibilité de sélectionner des espèces ou d'identifier des gènes capables de dégrader les groupements chimiques diméthylsiloxanes. L'objectif à long terme pourrait être de développer des bioprocédés plus environnementalement acceptables (alternatifs à la chimie lourde), pour recycler en partie certains silicones. Il s'agit là d'un véritable challenge scientifique et technique, tout particulièrement du fait que les silicones sont des molécules totalement anthropiques, dotées d'une liaison Si-O particulièrement stable.

Le travail qui vient d'être exposé ouvre modestement le champ de recherches pluridisciplinaires avec des visées scientifiques, industrielles,... et environnementales.

> Références bibliographiques

A

- ABALOS M., BAYONA J.-M., COMPANO R., GRANADOS M., LEAL C., PRAT M.-D. Analytical procedures for the determination of organotin compounds in sediment and biota: a critical review. *Journal of Chromatography A*, **1997**, vol. 788, n°1-2, pp. 1-49.
- ACCETTOLA F., GUEBITZ G., SCHOEFTNER R. Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **2008**, vol. 10, n°2, pp. 211-218.
- ACMITE, World silicone market: markets, products, applications, innovations, chances & risks, competition, prospects to 2015. Ratingen : Acmite Market Intelligence, **2009**, 212 p.
- ADEME, Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. Gérer le gaz de décharge : techniques et recommandations. Angers : ADEME, **2001**, 145 p. (Connaître pour agir) ISBN 2-86817-581-3
- AFNOR, Agence Française de NORmalisation. Qualité du sol : dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire). NF ISO 10694 X 31-409. Paris : AFNOR, **1995**.
- AFNOR, Agence Française de NORmalisation. Analyse de l'eau : ligne directrice pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD). NF EN 1484 T 90-102. Paris : AFNOR, **1997**.
- AFNOR, Agence Française de NORmalisation. Qualité de l'eau : détermination de 33 éléments par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES). NF EN 11885 T 90-136. Paris : AFNOR, **1998a**.
- AFNOR, Agence Française de NORmalisation. Qualité de l'eau : détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn) : partie 1 : méthode par dilution et ensemencement avec apport d'allylthio-urée. NF EN 1899 T 90-103-1. Paris : AFNOR, **1998b**.
- AFNOR, Agence Française de NORmalisation. Qualité de l'eau : détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn) : partie 2 : méthode pour les échantillons non dilués. NF EN 1899 T 90-103-2. Paris : AFNOR, **1998c**.
- AFNOR, Agence Française de NORmalisation. Qualité de l'eau : Evaluation de la biodégradabilité anaérobie "ultime" des composés organiques dans les boues de digesteurs : méthode par mesurage de la production de biogaz. NF EN ISO 11734 T 90-324. Paris : AFNOR, **1998d**.
- AFNOR, Agence Française de NORmalisation. Qualité du sol : dosage du carbone par oxydation sulfochromique. NF ISO 14235 X 31-419. Paris : AFNOR, **1998e**.
- AIRTOXICS, Air Toxics Ltd. Siloxanes by GC/MS: introducing the Air Toxics Ltd. Method [*en ligne*]. *In the Air*, **2002**, vol. 7, n°1, pp. 1-8. Disponible sur : <www.airtoxics.com/literature/inair_v7_01.pdf>, consulté le 28 juin 2012.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, **2005**, vol. 40, n°3-4, pp. 997-1026.

- ALEXANDER G.B., HESTON W.M., ILER R.K. The solubility of amorphous silica in water. *The Journal of Physical Chemistry*, **1954**, vol. 58, n° 6, pp. 453-455.
- ALLEN R.B., KOCHS P., CHANDRA G. Industrial organosilicon materials: their environmental entry and predicted fate. In : CHANDRA G. Organosilicon materials. Berlin : Springer, **1997**, 324 p. (The handbook of environmental chemistry, 3, Anthropogenic compounds part H) ISBN 3-540-62604-2
- ALLESTON D.L., DAVIES A.G., HANCOCK M. 1098: organotin chemistry: part III: intermediates and products in the hydrolysis of dialkyltin(IV) compounds. *Journal of the Chemical Society (resumed)*, **1964**, pp. 5744-5748.
- ALTSHULER M.L. PCR troubleshooting: the essential guide. Norfolk : Caister Academic Press, **2006**, 80 p. ISBN 1-904455-07-7
- ANDERSON C., HOCHGESCHWENDER K., WEIDEMANN H., WILMES R. Studies of the oxidative photoinduced degradation of silicones in the aquatic environment. *Chemosphere*, **1987**, vol. 16, n°10-12, pp. 2567-2577.
- ANSES, Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. Classification : un classement CMR européen harmonisé [en ligne]. **2008**. Disponible sur : <www.substitution-cmr.fr/index.php?id=15>, consulté le 28 juin 2012.
- ANTIZAR-LADISLAO B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment: a review. *Environment International*, **2008**, vol. 34, n°2, pp. 292-308.
- ARAMBARRI I., GARCIA R., MILLAN E. Assessment of tin and butyltin species in estuarine superficial sediments from Gipuzkoa, Spain. *Chemosphere*, **2003**, vol. 51, n°8, pp. 643-649.
- ARPINO P. Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse : partie 1. In : Techniques d'analyse - Techniques de l'Ingénieur, vol. P1490. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2007**, pp. 1-18.
- ATKINSON R. Kinetics of the gas-phase reactions of a series of organosilicon compounds with hydroxyl and nitrate (NO₃) radicals and ozone at 297±2 K. *Environmental Science & Technology*, **1991**, vol. 25, n°5, pp. 863-866.

B

- BADOIL L., BENANOU D. Characterization of volatile and semivolatile compounds in waste landfill leachates using stir bar sorptive extraction - GC/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2009**, vol. 393, n°3, pp. 1043-1054.
- BAHAR I., ZUNIGA I., DODGE R., MATTICE W.L. Conformational statistics of poly(dimethylsiloxane): Probability distribution of rotational isomers from molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, **1991**, vol. 24, n°10, pp. 2986-2992.
- BAKER G.C., SMITH J.J., COWAN D.A. Review and re-analysis of domain-specific 16S primers. *Journal of Microbiological Methods*, **2003**, vol. 55, n°3, pp. 541-555.
- BAKER J.R., MILKE M.W., MIHELICIC J.R. Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals. *Water Research*, **1999**, vol.33, n°2, pp. 327-334.
- BALTICUNIV, The Baltic University. Chapter 12: metal flows and environmental impact [en ligne]. **2005**. Disponible sur : <www.balticuniv.uu.se/environmentalscience/ch12/chapter12_g.htm>, consulté le 28 juin 2012.

- BARRANDON G., BLANC D., MALIVERNEY C., PARISOT H. Composés à structure guanidine et leurs utilisations comme catalyseurs de polycondensation d'organopolysiloxanes. *Brevet Bluestar Silicones France* WO/2009/118307 A2, 1^{er} octobre **2009**.
- BASSINDALE A.R., GLYNN S.J., TAYLOR P.G. Reaction mechanisms of nucleophilic attack at silicon. *In* : RAPPOPORT Z., APELOIG Y. The chemistry of organic silicon compounds. Chichester, New York : Wiley, **1998**, 855 p. (Vol. 2) ISBN 0-471-96757-2
- BAUD-GRASSET F., PALLA J.C. Polyorganosiloxane biodegradation method using a microscopic fungus and screening method. *Brevet Rhône Poulenc Chimie* WO/1996/034986, 7 novembre **1996**.
- BELORGEY G., SAUVER G. Organosiloxane block and graft copolymers. *In* : JONES R.G., ANDO W., CHOJNOWSKI J. Silicon-containing polymers: the science and technology of their synthesis and applications. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, **2000**, 768 p. ISBN 0-412-83110-4
- BELOT V., CORRIU R.J.P., LECLERCQ D., MUTIN P.H., VIOUX A. Thermal redistribution reactions in crosslinked polysiloxanes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1992**, vol. 30, n°4, pp. 613-623.
- BENFENATI E., PORAZZI E., BAGNATI R., FORNER F., PARDO MARTINEZ M., MARIANI G., FANELLI R. Organic tracers identification as a convenient strategy in industrial landfills monitoring. *Chemosphere*, **2003**, vol. 51, n°8, pp. 677-683.
- BERG M., ARNOLD C.G., MULLER S.R., MUHLEMANN J., SCHWARZENBACH R.P. Sorption and desorption behavior of organotin compounds in sediment-pore water systems. *Environmental Science & Technology*, **2001**, vol. 35, n°15, pp. 3151-3157.
- BERNET N., BUFFIERE P. Caractérisation de la mise en œuvre de la méthanisation. *In* : MOLETTA R. La méthanisation. Paris : Tec & doc Lavoisier, **2008**, 532 p. ISBN 978-2-7430-1036-2
- BIRON M. Silicones ou siloxanes : structure et propriétés. *In* : Matériaux fonctionnels - Techniques de l'Ingénieur, vol. N2880. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2007**, pp. 1-16.
- BISCHOFF R., CRAY S.E. Polysiloxanes in macromolecular architecture. *Progress in Polymer Science*, **1999**, vol. 24, n°2, pp. 185-219.
- BLEAM W.F. Soil and environmental chemistry. Burlington : Academic Press, **2012**, 478 p. ISBN 978-0-12-4157972
- BLUESTAR, Bluestar Silicones France. Communication personnelle. **2012**.
- BOEGLIN J.-C. Traitements biologiques des eaux résiduaires. *In* : Bioprocédés - Techniques de l'Ingénieur, vol. J3942. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **1998**, pp. 1-28.
- BONNAFOUS E. Mise au point de méthodes de suivi du silicium organique dans les réseaux d'assainissement du Grand Lyon et validation d'une méthode d'évaluation de la dégradation des silicones. *Rapport de stage*, master recherche SEIU. Lyon : Insa de Lyon - Université de Lyon, **2009**, 63 p.
- BROOKE D.N., CROOKES M.J., GRAY D., ROBERTSON S. Environmental risk assessment report: octamethylcyclotetrasiloxane. Bristol : UK Environment Agency, **2009**, 201 p. ISBN 978-1-84911-029-7
- BUCH R.R., INGEBRIGTSON D.N. Rearrangement of poly(dimethylsiloxane) fluids on soil. *Environmental Science & Technology*, **1979**, vol. 13, n°6, pp. 676-679.
- BUCH R.R., LANE T.H., ANNELIN R.B., FRYE C.L. Photolytic oxidative demethylation of aqueous dimethylsiloxanols. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1984**, vol. 3, n°2, pp. 215-222.
- BUSTARD M.T., McEVOY E.M., GOODWIN J.A.S., BURGESS J.G., WRIGHT P.C. Biodegradation of propanol and isopropanol by a mixed microbial consortium. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2000**, vol. 54, n°3, pp. 424-431.

BUSWELL A.M., MUELLER H.F. Mechanism of methane fermentation. *Industrial & Engineering Chemistry*, **1952**, vol. 44, n°3, pp. 550-552.

C

- CAMINO G., LOMAKIN S.M., LAZZARI M. Polydimethylsiloxane thermal degradation: Kinetic aspects. *Polymer*, **2001**, vol. 42, n°6, pp. 2395-2402.
- CANDUSSIO A., AMANN M., WICH G. Method for effecting the anaerobic biological decomposition of organosiloxanes. *Brevet Wacker Chemie AG US/2007/0178577 A1*, 2 août **2007**.
- CARETTE L. Généralités sur les adjuvants. *In : Plastiques et composites - Techniques de l'Ingénieur*, vol. A3230. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **1993**, pp. 1-3.
- CARETTE L., POUCHOL J.-M. SiliconesSI. *In : Plastiques et composites - Techniques de l'Ingénieur*, vol. A3475. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **1995**, pp. 1-18.
- CARPENTER J.C., CELLA J.A., DORN S.B. Study of the degradation of polydimethylsiloxanes on soil. *Environmental Science & Technology*, **1995**, vol. 29, n°4, pp. 864-868.
- CARPENTER J.C., GERHARDS R. Methods for the extraction and detection of trace organosilicon materials in environmental samples. *In : CHANDRA G. Organosilicon materials*. Berlin : Springer, **1997**, 324 p. (The handbook of environmental chemistry, 3, Anthropogenic compounds part H) ISBN 3-540-62604-2
- CARVALHO P., RODRIGUES P., BASTO M., VASCONCELOS M. Butyltin levels in several Portuguese coastal areas. *Environmental Monitoring and Assessment*, **2009**, vol. 159, n°1, pp. 183-190.
- CASES I., De LORENZO V. The grammar of (micro)biological diversity. *Environmental Microbiology*, **2002**, vol. 4, n°11, pp. 623-627.
- CAUDE M., JARDY A. Chromatographie en phase liquide : théorie et méthodes de séparation. *In : Techniques d'analyse - Techniques de l'Ingénieur*, vol. P1455. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **1994**, pp. 1-47.
- CE, Commission Européenne. Directive 92/32/CEE du Conseil du 30 avril 1992 portant septième modification de la directive 67/548/CEE concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses. *Journal officiel*, n°L154, 5 juin **1992**, pp. 1-29.
- CE, Commission Européenne. Directive 2001/59/CE de la Commission du 6 août 2001 portant vingt-huitième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses. *Journal officiel*, n°L225, 21 août **2001**, pp. 1-333.
- CE, Commission Européenne. Directive 2008/58/CE de la Commission du 21 août 2008 portant trentième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses *Journal officiel*, n°L246, 15 septembre **2008**, pp. 1-191.
- CE, Commission Européenne. Décision de la Commission du 28 mai 2009 modifiant la directive 76/769/CEE du Conseil, en ce qui concerne la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi des composés organostanniques, en vue d'adapter son annexe I au progrès technique. *Journal officiel*, n°L138, 4 juin **2009**, pp. 11-13.

- CE, Commission Européenne. Chemicals: CLP legislation, guidance and archives [en ligne]. **2012a**. Disponible sur : <ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/documents/classification/index_en.htm>, consulté le 28 juin 2012.
- CE, Commission Européenne. Produits chimiques : REACH : enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques [en ligne]. **2012b**. Disponible sur : <ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_fr.htm>, consulté le 28 juin 2012.
- CES, Centre Européen des Silicones. Environmental fate and effects of polydimethylsiloxanes [en ligne]. **1999**. Disponible sur : <www.utilx.com/_filelib/FileCabinet/2011/About/UtilX/MSDS/Environmental_Fate_and_Effects_of_Polydimethylsiloxane.pdf>, consulté le 28 juin 2012.
- CES, Centre Européen des Silicones. Chemical reactions on the "finished" silicone: crosslinking and modification of silicones [en ligne]. **2010**. Disponible sur : <www.silicones-science.com/chemistry/chemical-reactions-on-the-finished-silicone>, consulté le 28 juin 2012.
- CHANDRA G., MAXIM L.D., SAWANO T. The silicone industry and its environmental impact. In : CHANDRA G. Organosilicon materials. Berlin : Springer, **1997**, 324 p. (The handbook of environmental chemistry, 3, Anthropogenic compounds part H) ISBN 3-540-62604-2
- CHANG C.-L., DON T.-M., LEE H.S.-J., SHA Y.-O. Studies on the aminolysis of RTV silicone rubber and modifications of degradation products. *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, vol. 85, n°1, pp. 769-777.
- CHANG C.L., LIN Y.K. Competition of aminolysis and alcoholysis in nucleophilic cleavage of a model compound for polysiloxane networks. *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, vol. 87, n°2, pp. 207-211.
- CHOI M., MOON H.-B., YU J., EOM J.-Y., CHOI H.-G. Temporal trend of butyltins in seawater, sediments, and mussels from Busan harbor of Korea between 2002 and 2007: tracking the effectiveness of tributyltin regulation. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **2010**, vol. 58, n°2, pp. 394-402.
- CHOTTIER C. Composés organiques volatils du silicium et sulfure d'hydrogène : analyse, traitement, impact sur la valorisation des biogaz. *Thèse*, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon. Lyon : Insa de Lyon - Université de Lyon, **2011**, 258 p.
- CIMA F., CRAIG P.J., HARRINGTON C. Organotin compounds in the environment. In : CRAIG P.J. Organometallic compounds in the environment. 2nd Ed. Chichester : John Wiley, **2003**, 415 p. ISBN 0-471-89993-3
- CLARSON S.J. Depolymerization, degradation and thermal properties of siloxane polymers. In : CLARSON, S.J., SEMLYEN J.A. Siloxane polymers. Englewood Cliffs NJ : Prentice Hall, **1993**, 673 p. (Polymer science and technology series) ISBN 0-13-816315-4
- CONNON S.A., GIOVANNONI S.J. High-throughput methods for culturing microorganisms in very-low-nutrient media yield diverse new marine isolates. *Applied and Environmental Microbiology*, **2002**, vol. 68, n°8, pp.3878-3885.
- COONEY J. Organotin compounds and aquatic bacteria: a review. *Helgoland Marine Research*, **1995**, vol. 49, n°1, pp. 663-677.
- CRANK J. The mathematics of diffusion. 2nd Ed. Oxford : Clarendon Press, **1975**, 414 p. ISBN 00-19-853344-6
- CREST M., CHOTTIER C., CAMACHO P., OHANNESSIAN A., CHATAIN V., GERMAIN P. Comparison of two analytical methods to quantify organo silicon (VOSiC) contents in landfill biogas. In : Proceedings Sardinia, 12th International Waste Management and Landfill Symposium, octobre **2009**, Cagliari, Italie.

- CRUZ A., CAETANO T., SUZUKI S., MENDO S. *Aeromonas veronii*, a tributyltin (TBT)-degrading bacterium isolated from an estuarine environment, Ria de Aveiro in Portugal. *Marine Environmental Research*, **2007**, vol. 64, n°5, pp. 639-650.
- CYPRYK M., APELOIG Y. Mechanism of the acid-catalyzed Si-O bond cleavage in siloxanes and siloxanols: a theoretical study. *Organometallics*, **2002**, vol. 21, n°11, pp. 2165-2175.

D

- DANIEL B. Microbial degradation of bis(tributyltin) oxide. *Chemosphere*, **1981**, vol. 10, n°10, pp.1145-1154.
- DAVIES A.G. Organotin chemistry. 2nd Ed. Weinheim : Wiley-Vch, **2004**, 426 p. ISBN 3-527-31023-1
- De BUYL F. Silicone sealants and structural adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2001**, vol. 21, n°5, pp. 411-422.
- De BUYL F., HOCHEREAU D., DESCAMPS P., LEEMPOEL P. Les mastics siliconés : formulation et performances. *In* : LANTERI P., BORDES C. Formulation des composés siliconés et fluorés. Les Ulis : EDP sciences, **2004**, 214 p. (Cahiers de formulation) ISBN 2-86883-770-0
- De CARVALHO OLIVEIRA R., SANTELLI R.E. Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: a review. *Talanta*, **2010**, vol. 82, n°1, pp. 9-24.
- DENYER S.P., STEWART, G.S.A.B. Mechanisms of action of disinfectants. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **1998**, vol. 41, n°3-4, pp. 261-268.
- DESHPANDE G., REZAC M.E. Kinetic aspects of the thermal degradation of poly(dimethylsiloxane) and poly(dimethyldiphenylsiloxane). *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, vol. 76, n°1, pp. 17-24.
- DEWIL R., APPELS L., BAEYENS J. Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy Conversion and Management*, **2006**, vol. 47, n°13-14, pp. 1711-1722.
- Di BENEDETTO D., BREUIL P. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible. *In* : Techniques d'analyse - Techniques de l'Ingénieur, vol. P2795v2. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2007**, pp. 1-20.
- DIELS L., Van ROY S., TAGHAVI S., VAN HOUDT R. From industrial sites to environmental applications with *Cupriavidus metallidurans*. *Antonie van Leeuwenhoek*, **2009**, vol. 96, n°2, pp. 247-258.
- DING S.H., LIU D.Z. Durability evaluation of building sealants by accelerated weathering and thermal analysis. *Construction and Building Materials*, **2006**, vol. 20, n°10, pp. 878-881.
- DOWCORNING, Dow Corning Corporation. Silicone chemistry overview [en ligne]. **1997**. Disponible sur : <www.dowcorning.com/content/publishedlit/51-960A-01.pdf>, consulté le 28 juin 2012.
- DOWCORNING, Dow Corning Corporation. Degradability vs. biodegradability [en ligne]. **1998a**. Disponible sur : <www.dowcorning.com/content/publishedlit/01-1127.pdf>, consulté le 28 juin 2012.
- DOWCORNING, Dow Corning Corporation. Degradation of silicone polymers in nature [en ligne]. **1998b**. Disponible sur : <www.dowcorning.com/content/publishedlit/01-1113-01.pdf>, consulté le 28 juin 2012.
- DOWCORNING, Dow Corning Corporation. Polydimethylsiloxanes do not bioaccumulate [en ligne]. **1999**. Disponible sur : <www.dowcorning.com/content/publishedlit/01-1128-01.pdf>, consulté le 28 juin 2012.

- DUBEY S.K., ROY U. Review: biodegradation of tributyltins (organotins) by marine bacteria. *Applied Organometallic Chemistry*, **2003**, vol. 17, n°1, pp. 3-8.
- DUFF D.W., MACIEL G.E. Monitoring postcure reaction chemistry of residual isocyanate in 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) based isocyanurate resins by nitrogen-15 and carbon-13 CP/MAS NMR. *Macromolecules*, **1991**, vol. 24, n°2, pp. 387-397.
- DVORNIC P.R. Thermal properties of polysiloxanes. In : JONES R.G., WARTARU A., CHOJNOWSKI J. Silicon-containing polymers: the science and technology of their synthesis and applications. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, **2000**, 768 p. ISBN 0-412-83110-4

E - F

- EC, Environment Canada. Risk management scope for cyclotetrasiloxane, octamethyl-(D4), cyclopentasiloxane, decamethyl-(D5), cyclohexasiloxane, dodecamethyl-(D6) [en ligne]. **2008a**. Disponible sur : <www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/challenge/batch2/batch2_siloxanes_rms_en.pdf>, consulté le 28 juin 2012.
- EC, Environment Canada. Screening assessment for the challenge: decamethylcyclopentasiloxane (D5) [en ligne]. **2008b**. Disponible sur : <www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=13CC261E-1>, consulté le 28 juin 2012.
- EC, Environment Canada. Screening assessment for the challenge: octamethylcyclotetrasiloxane (D4) [en ligne]. **2008c**. Disponible sur : <www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/challenge/batch2/batch2_556-67-2.cfm>, consulté le 28 juin 2012.
- ECKENFELDER W.W. Industrial water pollution control. Boston, Burr Ridge, Dubuque : McGraw-Hill, **1999**, 584 p. (McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering) ISBN 0-07-039364-8
- EFSA, European Food Safety Authority. Opinion of the scientific panel on contamination in the food chain on a request from the Commission to assess the health risks to consumers associated with exposure to organotins in foodstuffs. *The EFSA Journal*, **2004**, vol. 102, pp. 1-119.
- ELENI P.N., KROKIDA M.K., POLYZOIS G.L., CHARITIDIS C.A., KOUMOULOS E.P., TSIKOURKITOUDI V.P., ZIOMAS I. Mechanical behaviour of a polydimethylsiloxane elastomer after outdoor weathering in two different weathering locations. *Polymer Degradation and Stability*, **2011**, vol. 96, n°4, pp. 470-476.
- EPA, US Environmental Protection Agency. Screening-level hazard characterization: cyclohexyl isocyanate, cyclohexanamine [en ligne]. **2010**. Disponible sur : <www.epa.gov/chemrtk/hpvis/hazchar/3173533_Cyclohexyl_isocyanate_December_2010.pdf>, consulté le 29 juin 2012.
- ETINSA, European TIN Stabilisers Association. Dibutyltin concentration in preparations. *Lettre d'A. Cavallero à l'« European Chemicals Bureau »*, 7 septembre **2006**.
- EVANS C.J., KARPEL S. Organotin compounds in modern technology. Amsterdam, Oxford, New York : Elsevier, **1985**, 279 p. (Journal of organometallic chemistry library) ISBN 0-444-41445-2
- FENDINGER N.J., LEHMANN R.G., MIHAICH E.M. Polydimethylsiloxane. In : CHANDRA G. Organosilicon materials. Berlin : Springer, **1997a**, 324 p. (The handbook of environmental chemistry, 3, Anthropogenic compounds part H) ISBN 3-540-62604-2
- FENDINGER N.J., McAVOY D.C., ECKHOFF W.S., PRICE B.B. Environmental occurrence of polydimethylsiloxane. *Environmental Science & Technology*, **1997b**, vol. 31, n°5, pp. 1555-1563.

- FENT K. Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. *Science of The Total Environment*, **1996**, vol. 185, n°1-3, pp.151-159.
- FLOYD D.T. Silicone surfactants: applications in the personal care industry. In : HILL R.M. Silicone surfactants. New York : Marcel Dekker, **1999**, 360 p. (Surfactant science series) ISBN 0-8247-0010-4
- FYLES T, ROWE R. Microbiocidal properties of poly-substituted guanidinium salts. *Brevet RhoCraft Research Development Ltd US/2002/0177627 A1*, 28 novembre **2002**.

G

- GADD G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2009**, vol. 84, n°1, pp. 13-28.
- GAJDA T., SIPOS P., GAMSJAGER H. The standard electrode potential of the $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ couple revisited. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, **2009**, vol. 140, n°11, pp. 1293-1303.
- GAMSJAGER H. The $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ redox couple, a neglected problem in aqueous tin chemistry [en ligne]. Leoben : Montanuniversität Leoben, **2010**, 5 p. Disponible sur : <online.unileoben.ac.at/mu_online/voe_main2.getVollText?pDocumentNr=32742&pCurrPk=22985>, consulté le 29 juin 2012.
- GARG A., ANTON-MARTIN R., GARCIA-LUQUE E., RIBA I., DELVALLS T. Distribution of butyltins (TBT, DBT, MBT) in sediments of Gulf of Cádiz (Spain) and its bioaccumulation in the clam *Ruditapes philippinarum*. *Ecotoxicology*, **2009**, vol. 18, n°8, pp. 1029-1035.
- GERMAIN P., DUMONT N., CHATAIN V. Quantification of total silicon in biogas. *Brevet Institut National des Sciences Appliquées WO/2006/129007*, 7 décembre **2006**.
- GHOSH A., RAJEEV R.S., BHATTACHARYA A.K., BHOWMICK A.K., DE S.K. Recycling of silicone rubber waste: effect of ground silicone rubber vulcanizate powder on the properties of silicone rubber. *Polymer Engineering & Science*, **2003**, vol. 43, n°2, pp. 279-296.
- GIBELLO A., Del MAR BLANCO M., DOMINGUEZ L., FERNANDEZ-GARAYZABAL J.F. Utilización de la PCR para el diagnóstico en Ictiopatología [en ligne]. **2001**. Disponible sur : <www.revistaaquatic.com/aquatic/art.asp?t=h&c=130>, consulté le 28 juin 2012.
- GILBERT P., MOORE L.E. Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet. *Journal of Applied Microbiology*, **2005**, vol. 99, n°4, pp. 703-715.
- GODON J.-J. Aspects biochimiques et microbiologiques de la méthanisation. In : MOLETTA R. La méthanisation. Paris : Tec & doc Lavoisier, **2008**, 532 p. ISBN 978-2-7430-1036-2
- GOULLIARD S., LEGENDRE A. Déchets ménagers. Paris : Economica, **2003**, 246 p. (Collection écologie, environnement industriel et développement soutenable) ISBN 2-7178-4711-1
- GRAIVER D., FARMINER K.W., NARAYAN R. A review of the fate and effects of silicones in the environment. *Journal of Polymers and the Environment*, **2003**, vol. 11, n°4, pp. 129-136.
- GRAMBOW C., WEISS S., YOUNGMAN R., ANTELMANN B., MERTSCHENK B., DTENGELE K.-P. Guanidine and derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2001**, vol. 16, pp. 73-85.
- GROGAN G. β -Diketone hydrolases. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2002**, vol. 19-20, pp. 73-82.

- GRUMPING R., MICHALKE K., HIRNER A.V., HENSEL R. Microbial degradation of octamethylcyclotetrasiloxane. *Applied and Environmental Microbiology*, **1999**, vol. 65, n°5, pp. 2276-2278.
- GRUMPING R., MIKOLAJCZAK D., HIRNER A.V. Determination of trimethylsilanol in the environment by LT-GC/ICP-OES and GC-MS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **1998**, vol. 361, n°2, pp.133-139.

H

- HAGMANN M., HEIMBRAND E., HENTSCHEL P. Determination of siloxanes in biogas from landfills and sewage treatment plants. *In : Proceedings Sardinia, 7th International Waste Management and Landfill Symposium*, octobre **1999**, Cagliari, Italie.
- HAMELINK J.L., SIMON P.B., SILBERHORN E.M. Henry's law constant, volatilization rate, and aquatic half-life of octamethylcyclotetrasiloxane. *Environmental Science & Technology*, **1996**, vol. 30, n°6, pp.1946-1952.
- HAMILTON R. Hydrolysis of silicone polymers in aqueous systems. *Rapport de stage*, master of science. Ontario : Lakehead University, **2002**, 72 p.
- HANU L.G., SIMON G.P., CHENG Y.B. Thermal stability and flammability of silicone polymer composites. *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, vol. 91, n°6, pp. 1373-1379.
- HIRNER A.V., FLASSBECK D., GRUEMPING R. Organosilicon compounds in the environment. *In : CRAIG P.J. Organometallic compounds in the environment. 2nd Ed.* Chichester : John Wiley, **2003**, 415 p. ISBN 0-471-89993-3
- HO T.D. Molecular vibration frequency assignment of dimethylsilanediol. *Applied Spectroscopy*, **1986**, vol. 40, n°1, pp. 29-35.
- HOBBS E.J., KEPLINGER M.L., CALANDRA J.C. Toxicity of polydimethylsiloxanes in certain environmental systems. *Environmental Research*, **1975**, vol. 10, n°3, pp. 397-406.
- HOBSON J.F., ATKINSON R., CARTER W.P.L. Volatile methylsiloxanes. *In : CHANDRA G. Organosilicon materials.* Berlin : Springer, **1997**, 324 p. (The handbook of environmental chemistry, 3, Anthropogenic compounds part H) ISBN 3-540-62604-2
- HOCH M. Organotin compounds in the environment: an overview. *Applied Geochemistry*, **2001**, vol. 16, n°7-8, pp. 719-743.
- HOCH M., ALONSO-AZCARATE J., LISCHICK M. Assessment of adsorption behavior of dibutyltin (DBT) to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT). *Environmental Pollution*, **2003**, vol. 123, n°2, pp. 217-227.
- HUANG J.-H., KLEMM O. Atmospheric speciation of ionic organotin, organolead and organomercury compounds in NE Bavaria (Germany). *Atmospheric Environment*, **2004**, vol. 38, n°30, pp. 5013-5023.
- HUANG J.H., MATZNER E. Adsorption and desorption of organotin compounds in organic and mineral soils. *European Journal of Soil Science*, **2004**, vol. 55, n°4, pp. 693-698.
- HUANG J.-H., SCHWESIG D., MATZNER E. Organotin compounds in precipitation, fog and soils of a forested ecosystem in Germany. *Environmental Pollution*, **2004**, vol. 130, n°2, pp. 177-186.
- HUANG W., IKEDA Y., OKU A. Recovery of monomers and fillers from high-temperature-vulcanized silicone rubbers: combined effects of solvent, base and fillers. *Polymer*, **2002**, vol. 43, n°26, pp. 7295-7300.

- HWU C.-S., LETTINGA G. Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges. *Enzyme and Microbial Technology*, **1997**, vol. 21, n°4, pp. 297-301.
- HYDE J.F. Silanol derivatives of the dimethyl substituted organosilicon compounds. *Journal of the American Chemical Society*, **1953**, vol. 75, n°9, pp. 2166-2167.

I - J

- INFODYNE. 2009, vers une nouvelle classification et un nouvel étiquetage des produits chimiques [*en ligne*]. **2009**. Disponible sur : <www.infodyne.fr/fr/dernieres-news/2009-vers-une-nouvelle-classification-et-un-nouvel-etiquetage-des-produits-chimiques.html>, consulté le 29 juin 2012.
- INRS, Institut National de Recherche et de Sécurité. Décaméthylcyclopentasiloxane. *In* : Fiche toxicologique. Paris : INRS, **2008a**, n°272, pp.1-8.
- INRS, Institut National de Recherche et de Sécurité. Octaméthylcyclotétrasiloxane. *In* : Fiche toxicologique. Paris : INRS, **2008b**, n°271, pp.1-8.
- IPCS, International Programme on Chemical Safety. Tin and organotin compounds: a preliminary review. Genève : WHO, **1980**. Disponible sur : <www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc015.htm>, consulté le 29 juin 2012. ISBN 92-4-154075-3
- IPCS, International Programme on Chemical Safety. Titanium. Genève : WHO, **1982**. Disponible sur : <www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc24.htm>, consulté le 29 juin 2012. ISBN 92-4-154084-2
- IPCS, International Programme on Chemical Safety. Platinum. Genève : WHO, **1991**. Disponible sur : <www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc125.htm>, consulté le 29 juin 2012. ISBN 92-4-157125
- IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry. Silanols [*en ligne*]. *In* : Compendium of chemical terminology. 2nd Ed (the "Gold Book"). Oxford : Blackwell Scientific Publications, **1997a**. Disponible sur : <goldbook.iupac.org/S05664.html>, consulté le 28 juin 2012. ISBN 0-9678550-9-8
- IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry. Silicones [*en ligne*]. *In* : Compendium of chemical terminology. 2nd Ed (the "Gold Book"). Oxford : Blackwell Scientific Publications, **1997b**. Disponible sur : <goldbook.iupac.org/S05670.html>, consulté le 28 juin 2012. ISBN 0-9678550-9-8
- JACKSON V., PULSE A., ODENDAAL J., KHAN S., KHAN W. Identification of metal-tolerant organisms isolated from the Plankenburg River, Western Cape, South Africa [*en ligne*]. *Water SA*, **2012**, vol. 38, n°1, pp. 29-38. Disponible sur : <www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1816-79502012000100005&lng=en&nrm=iso>, consulté le 29 juin 2012.
- JERSCHOW P. Silicone elastomers. Shropshire : Rapra Technology Limited, **2001**, 174 p. (Rapra Review Report, vol. 12, n°5) ISBN 1-85957-297-9
- JOLLIET O., SAADE M., CRETTEZ P., SHAKED S. Analyse du cycle de vie : comprendre et réaliser un écobilan. 2nd Ed. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, **2010**, 302 p. (Science & ingénierie de l'environnement) ISBN 978-2-88074-886-9
- JOVANOVIC J.D., GOVEDARICA M.N., DVORNIC P.R., POPOVIC I.G. The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes. *Polymer Degradation and Stability*, **1998**, vol. 61, n°1, pp. 87-93.
- JUOTTONEN H., GALAND P.E., YRJALA K. Detection of methanogenic Archaea in peat: comparison of PCR primers targeting the mcrA gene. *Research in Microbiology*, **2006**, vol. 157, n°10, pp. 914-921.

K

- KAJ L., ANDERSSON J., COUSIN A.P., REMBERGER M., BRORSTROM-LUNDEN E, CATO I. Results from the Swedish national screening programme 2004, Subreport 4: Siloxanes. Stockholm : IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd, **2005**, 42 p.
- KALA S.V., LYKISSA E.D., LEOVITZ R.M. Detection and characterization of poly(dimethylsiloxane)s in biological tissues by GC/AED and GC/MS. *Analytical Chemistry*, **1997**, vol. 69, n°7, pp. 1267-1272.
- KANE S.R., CHAKICHERLA A.Y., CHAIN P.S.G., SCHMIDT R., SHIN M.W., LEGLER T.C., SCOW K.M., LARIMER F.W., LUCAS S.M., RICHARDSON P.M., HRISTOVA K.R.. Whole-genome analysis of the methyl tert-butyl ether-degrading beta-Proteobacterium *Methylibium petroleiphilum* PM1. *Journal of Bacteriology*, **2007**, vol. 189, n°5, pp. 1931-1945.
- KENNAN J.J., McCANN BREEN L.L., LANE T.H., TAYLOR R.B. Methods for detecting silicones in biological matrixes. *Analytical Chemistry*, **1999**, vol. 71, n°15, pp. 3054-3060.
- KIERKEGAARD A., ADOLFSSON-ERICI M., McLACHLAN M.S. Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in biota with a purge and trap method. *Analytical Chemistry*, **2010**, vol. 82, n°22, pp. 9573-9578.
- KIM C., GURAU M.C., CREMER P.S., YU H. Chain conformation of poly(dimethylsiloxane) at the air/water interface by sum frequency generation. *Langmuir*, **2008**, vol. 24, n°18, pp. 10155-10160.
- KIM Y.M, FARRAH S., BANEY R.H. Silanol: a novel class of antimicrobial agent. *Electronic Journal of Biotechnology*, **2006**, vol. 9, n°2, pp. 176-180.
- KIM Y.M, FARRAH S., BANEY R.H. Membrane damage of bacteria by silanols treatment. *Electronic Journal of Biotechnology*, **2007**, vol. 10, n°2, pp. 252-259.
- KOSTER I.W., CRAMER A. Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids. *Applied and Environmental Microbiology*, **1987**, vol. 53, n°2, pp. 403-409.

L

- LABOURIAU A., COX J.D., SCHOONOVER J.R., PATTERSON B.M., HAVRILLA G.J., STEPHENS T., TAYLOR D. Mössbauer, NMR and ATR-FTIR spectroscopic investigation of degradation in RTV siloxane foams. *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, vol. 92, n°3, pp. 414-424.
- LABOURIAU A., TAYLOR D., STEPHENS T.S., PASTERNAK M. Mössbauer and NMR characterization of tin octoate: neat and residues in RTV foams. *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, vol. 91, n°8, pp. 1896-1902.
- LACOSTE J., ISRAELI Y., LEMAIRE J. Photoaging of substituted and unsubstituted silicones. *In* : CLOUGH R.L., BILLINGHAM N.C., GILLEN K.T. Polymer durability: degradation, stabilization, and lifetime prediction. Washington : American Chemical Society, **1996**, 712 p. (Advances in chemistry series) ISBN 0-8412-3134-6
- LASSEN C., HANSEN C.L., MIKKELSEN S.H., MAA J. Siloxanes: consumption, toxicity and alternatives [en ligne]. Danish Ministry of the Environment, Environmental Project 1031/2005, **2005**, 111 p. Disponible sur : <www2.mst.dk/udgiv/publications/2005/87-7614-756-8/pdf/87-7614-757-6.pdf>, consulté le 29 juin 2012.

- LEHMANN R.G., FRYE C.L., TOLLE D.A., ZWICK T.C. Fate of sludge-applied silicones in agricultural soil microcosms. *Water, Air, & Soil Pollution*, **1996**, vol. 87, n°1, pp. 231-243.
- LEHMANN R.G., MILLER J.R. Volatilization and sorption of dimethylsilanediol in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1996**, vol. 15, n°9, pp. 1455-1460.
- LEHMANN R.G., MILLER J.R., COLLINS H.P. Microbial degradation of dimethylsilanediol in soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, **1998a**, vol. 106, n°1, pp. 111-122.
- LEHMANN R.G., MILLER J.R., KOZERSKI G.E. Degradation of silicone polymer in a field soil under natural conditions. *Chemosphere*, **2000**, vol. 41, n°5, pp. 743-749.
- LEHMANN R.G., MILLER J.R., XU S., SINGH U.B., REECE C.F. Degradation of silicone polymer at different soil moistures. *Environmental Science & Technology*, **1998b**, vol. 32, n°9, pp. 1260-1264.
- LEHMANN R.G., VARAPRATH S., ANNELIN R.B., ARNDT J.L. Degradation of silicone polymer in a variety of soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1995**, vol. 14, n°8, pp. 1299-1305.
- LEHMANN R.G., VARAPRATH S., FRYE C.L. Degradation of silicone polymers in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1994a**, vol. 13, n°7, pp. 1061-1064.
- LEHMANN R.G., VARAPRATH S., FRYE C.L. Fate of silicone degradation products (silanols) in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1994b**, vol. 13, n°11, pp. 1753-1759.
- LEWICKI J.P., LIGGAT J.J., PETHRICK R.A., PATEL M., RHONEY I. Investigating the ageing behavior of polysiloxane nanocomposites by degradative thermal analysis. *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, vol. 93, n°1, pp. 158-168.
- LUKASIAK J., DOROSZ A., PROKOPOWICZ M., ROSCISZEWSKI P., FALKIEWICZ B. Biodegradation of silicones (organosiloxanes). *Biopolymers Online*, **2005**.
- LUTON P.E., WAYNE J.M., SHARP R.J., RILEY P.W. The mcrA gene as an alternative to 16S rRNA in the phylogenetic analysis of methanogen populations in landfill. *Microbiology*, **2002**, vol. 148, n°11, pp. 3521-3530.

M

- MAGGI P., ALZIEU C. Etude de la nocivité d'huiles polydiméthylsiloxane à l'égard d'organismes marins. *Science et Pêche*, **1977**, vol. 269, pp. 1-3.
- MALCOLM K., WOOLFSON D., RUSSELL J., TALLON P., McAULEY L., CRAIG D. Influence of silicone elastomer solubility and diffusivity on the in vitro release of drugs from intravaginal rings. *Journal of Controlled Release*, **2003**, vol. 90, n°2, pp. 217-225.
- MALIVERNEY C., BLANC D., FERHAT R. Composition organopolysiloxanique vulcanisable à température ambiante en élastomère et nouveaux catalyseurs de polycondensation d'organopolysiloxanes. *Brevet Bluestar Silicones France WO/2009/103894 A1*, 27 août **2009**.
- MALIVERNEY C., SAINT-JALMES L. Composition organopolysiloxanique vulcanisable à température ambiante en élastomère et nouveaux catalyseurs de polycondensation d'organopolysiloxanes. *Brevet Bluestar Silicones France WO/2009/106724 A1*, 3 septembre **2009**.
- MAZZONI S.M., ROY S., GRIGORAS S. Eco-relevant properties of selected organosilicon materials. *In* : CHANDRA G. Organosilicon materials. Berlin : Springer, **1997**, 324 p. (The handbook of environmental chemistry, 3, Anthropogenic compounds part H) ISBN 3-540-62604-2
- McBEAN E.A. Siloxanes in biogases from landfills and wastewater digesters. *Canadian Journal of Civil Engineering*, **2008**, vol. 35, n°4, pp. 431-436.

- McMAHON K.D., STROOT P.G., MACKIE R.I., RASKIN L. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions: II: microbial population dynamics. *Water Research*, 35, **2001**, vol. 35, n°7, pp. 1817-1827.
- MERCK. Acide laurique pour la synthèse. *In* : Fiche de données de sécurité, version 4.1. Darmstadt : Merck KGaA, **2010a**, pp.1-9.
- MERCK. Cyclohexylamine pour la synthèse. *In* : Fiche de données de sécurité, version 8.7. Darmstadt : Merck KGaA, **2010b**, pp.1-11.
- MERCK. N,N'-Diméthyléthylènediamine pour la synthèse. *In* : Fiche de données de sécurité, version 2.3. Darmstadt : Merck KGaA, **2010c**, pp.1-9.
- MERCK. 1,3-Dicyclohexylurée pour la synthèse. *In* : Fiche de données de sécurité. Darmstadt : Merck KGaA, **2011a**, pp.1-1.
- MERCK. Dibutyltin dilaurate for synthesis. *In* : Safety data sheet, version 10.9. Darmstadt : Merck KGaA, **2011b**, pp.1-10.
- MERCK. Cyclohexylisocyanate pour la synthèse. *In* : Fiche de données de sécurité, version 9. Darmstadt : Merck KGaA, **2011c**, pp.1-12.
- MERCK. N,N'-Dicyclohexyle carbodiimide pour la synthèse. *In* : Fiche de données de sécurité, version 10.9. Darmstadt : Merck KGaA, **2012**, pp.1-11.
- MERSIOWSKY I., BRANDSCH R., EJLERTSSON J. Screening for organotin compounds in European landfill leachates. *Journal of Environmental Quality*, **2001**, vol. 30, n°5, pp. 1604-1611.
- MICHALZIK B., ILGEN G., HERTEL F., HANTSCH S., BILITEWSKI B. Emissions of organo-metal compounds via the leachate and gas pathway from two differently pre-treated municipal waste materials: a landfill reactor study. *Waste Management*, **2007**, vol. 27, n°4, pp. 497-509.
- MOLETTA R. Méthanisation de la biomasse. *In* : Bioprocédés - Techniques de l'Ingénieur, vol. BIO5100. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2008**, pp. 1-21.
- MOLLOY K.C. Organometallic compounds of tetravalent tin. *In* : SMITH P.J. Chemistry of tin. 2nd Ed. London, New York : Blackie Academic & Professional, **1998**, 578 p. ISBN 0-7514-0385-7
- MONAGLE J.J., CAMPBELL T.W., McSHANE H.F. Carbodiimides: II: mechanism of the catalytic formation from isocyanates. *Journal of the American Chemical Society*, **1962**, vol. 84, n°22, pp. 4288-4295.
- MONEGIER B. Electrospray. *In* : Techniques d'analyse - Techniques de l'Ingénieur, vol. PE3350. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **1997**, pp. 1-7.
- MORABITO R., MASSANISSO P., QUEVAUVILLER P. Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2000**, vol. 19, n°2-3, pp. 113-119.
- MOUCHET P. Traitement des eaux avant utilisation : matières particulaires. *In* : Environnement - Techniques de l'Ingénieur, vol. G1170. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2000**, pp. 1-19.
- MOUDILOU E. Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires. *Thèse*, Ecole Doctorale Matériaux minéraux. Orléans : Université d'Orléans, **2000**, 218 p.
- MUELLER J.A., Di TORO D.M., MAIELLO J.A. Fate of octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) in the atmosphere and in sewage treatment plants as an estimation of aquatic exposure. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1995**, vol. 14, n°10, pp. 1657-1666.
- MUYZER G., SMALLA K. Application of denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) and temperature gradient gel electrophoresis (TGGE) in microbial ecology. *Antonie van Leeuwenhoek*, **1998**, vol. 73, n°1, pp. 127-141.

N - O

- NAKAJIMA N., IKADA Y. Mechanism of amide formation by carbodiimide for bioconjugation in aqueous media. *Bioconjugate Chemistry*, **1995**, vol. 6, n°1, pp. 123-130.
- NAUDIN C.-A., CLOZZA C. Charges. *In* : Plastiques et composites - Techniques de l'Ingénieur, vol. A3220. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **1987**, pp. 1-11.
- NAVEA J.G., YOUNG M.A., XU S., GRASSIAN V.H., STANIER C.O. The atmospheric lifetimes and concentrations of cyclic methylsiloxanes octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5) and the influence of heterogeneous uptake. *Atmospheric Environment*, **2011**, vol. 45, n°18, pp. 3181-3191.
- NAVIO J.A., MARCHENA F.J., CERRILLOS C., PABLOS F. UV photolytic degradation of butyltin chlorides in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1993**, vol. 71, n°1, pp. 97-102.
- NEMANIC M.T., MILACIC R., SCANCAR J. A survey of organotin compounds in the Northern Adriatic Sea. *Water, Air, & Soil Pollution*, **2009**, vol. 196, n°1, pp. 211-224.
- NJDHSS, New Jersey Department of Health and Senior Services. Hazardous substance fact sheet: N-Methylbutylamine [en ligne]. Trenton : NJDHSS, **2002**, 6 p. Disponible sur : <nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1401.pdf>, consulté le 29 juin 2012.
- OBERHAMMER H., ZEIL W., FOGARASI G. The molecular structure of cyclic methylsiloxanes. *Journal of Molecular Structure*, **1973**, vol. 18, n°2, pp. 309-318.
- OCDE, Organisation de Coopération et de Développement Economiques. Ligne directrice de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, section 3 : essai n°301, biodégradabilité facile. Paris : OCDE, **1992**.
- OHANNESSIAN A. Composés organiques volatils du silicium : un frein à la valorisation énergétique des biogaz. *Thèse*, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon. Lyon : Insa de Lyon - Université de Lyon, **2008**, 244 p.
- OKAMOTO M., SUZUKI S., SUZUKI E. Polysiloxane depolymerization with dimethyl carbonate using alkali metal halide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **2004**, vol. 261, n°2, pp. 239-245.
- OLDFIELD D., SYME T. Long term natural ageing of silicone elastomers. *Polymer Testing*, **1996**, vol. 15, n°2, pp. 115-128.
- ORTEGA P.G.R., MONTEJO M., INGRAIN A.M., MARQUEZ F., GONZALEZ, J.J.L. Dimethylsilanediol: structure and vibrational spectra by IR and Raman spectroscopies and quantum chemical calculations. *Vibrational Spectroscopy*, **2012**, vol. 58, pp. 79-96.

P

- PAQUIEN J.-N. Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice. *Thèse*, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon. Lyon : Insa de Lyon - Université de Lyon, **2003**, 270 p.
- PARFAIT B., VIDAUD D. Analyse des acides nucléiques. *In* : Bioprocédés - Techniques de l'Ingénieur, vol. P3315. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2002**, pp. 1-16.
- PATEL M., BLACK S., MURPHY J. Aging complexities induced by the organotin catalyst in foamed polysiloxane elastomers. *In* : CELINA M.C., ASSINK R.A. Polymer durability and radiation effects.

- Washington : American Chemical Society, **2008**, 366 p. (ACS symposium series) ISBN 978-0-8412-6952-1
- PATEL M., SKINNER A.R. Thermal ageing studies on room-temperature vulcanised polysiloxane rubbers. *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, vol. 73, n°3, pp. 399-402.
- PATEL M., SKINNER A.R., CHAUDHRY A., BILLINGHAM N.C., MAHIEU B. Impact of thermal ageing on the tin catalyst species in room temperature vulcanised polysiloxane rubbers. *Polymer Degradation and Stability*, **2004a**, vol. 83, n°1, pp. 157-161.
- PATEL M., SOAMES M., SKINNER A.R., STEPHENS T.S. Stress relaxation and thermogravimetric studies on room temperature vulcanised polysiloxane rubbers. *Polymer Degradation and Stability*, **2004b**, vol. 83, n°1, pp. 111-116.
- PELLENBARG R.E., CARHART H.W. Bioturbation recorded by a sedimentary siloxane horizon. *Applied Organometallic Chemistry*, **1990**, vol. 4, n°2, pp. 177-180.
- PINEL-RAFFAITIN P., AMOUROUX D., LEHECHO I., RODRIGUEZ-GONZALEZ P., POTIN-GAUTIER M. Occurrence and distribution of organotin compounds in leachates and biogases from municipal landfills. *Water Research*, **2008**, vol. 42, n°4-5, pp. 987-996.
- PLATZER N., DALLERY L. Résonance magnétique nucléaire : aspects théoriques. *In* : Techniques d'analyse - Techniques de l'Ingénieur, vol. P2880. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2006**, pp. 1-24.
- PLE G., GROSU I., MAGER S., DARABANTU M. Résonance magnétique nucléaire appliquée à l'analyse structurale de composés organiques. Mont-Saint-Aignan : Publications de l'Université de Rouen, **1999**, 254 p. ISBN 2-87775-244-5
- POLMANTEER K.E. Advances in silicone rubber technology: part 1. *In* : BHOWMICK A.K., STEPHENS H.L. Handbook of elastomers. 2nd Ed. New York : Marcel Dekker, **2001**, 922 p. ISBN 0-8247-0383-9
- PRESCOTT L.M., HARLEY J.P., KLEIN D.A. Microbiologie. Traduction : DUSART J., COYETTE J., 3^{ème} Ed. Bruxelles : De Boeck, **2010**, 1088 p. ISBN 978-2-8041-6012-8

R

- READER S., PELLETIER E. Biosorption and degradation of butyltin compounds by the marine diatom *Skeletonema costatum* and the associated bacterial community at low temperature. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **1992**, vol. 48, n°4, pp. 599-607.
- RHODIA. Rhodorsil huile 47V 000. *In* : Fiche de données de sécurité, version 4. Lyon : Rhodia Silicones, **2005a**, pp.1-8.
- RHODIA. Rhodorsil huile 48V750. *In* : Fiche de données de sécurité, version 4. Lyon : Rhodia Silicones, **2005b**, pp.1-7.
- RHODIA. Tétramère D4. *In* : Fiche de données de sécurité, version 6. Lyon : Rhodia Silicones, **2005c**, pp.1-7.
- RODRIGUEZ J.G., BORJA A., FRANCO J., GARCIA ALONSO J.I., GARMENDIA J.M., MUXIKA I., SARRIEGO C., VALENCIA V. Imposex and butyltin body burden in *Nassarius nitidus* (Jeffreys, 1867), in coastal waters within the Basque Country (northern Spain). *Science of The Total Environment*, **2009**, vol. 407, n°14, pp. 4333-4339.
- ROHM&HAAS, Rohm and Haas Company. Comments on ECB classification proposal for organotins. *Lettre de P. Wetterwald à I. Langezaal*, 25 juillet **2005**.

- ROSCISZEWSKI P., LUKASIAK J., DOROSZ A., GALINSKI J., SZPONAR M. Biodegradation of polyorganosiloxanes. *Macromolecular Symposia*, **1998**, vol. 130, n°1, pp. 337-346.
- ROUSSEL J.-C. Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire. *In* : Techniques d'analyse - Techniques de l'Ingénieur, vol. P2880. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **1996**, pp. 1-23.
- RPA, Risk & Policy Analysts. Assessment of the risks to health and the environment posed by use of organostannic compounds (excluding use as a biocide in antifouling paints) and a description of the economic profile of the industry. Final report prepared for European Commission Directorate General Enterprise. Norfolk : Risk & Policy Analysts Limited, **2002**, 521 p.
- RPA, Risk & Policy Analysts. Risk assessment studies on targeted consumer applications of certain organotin compounds. Final report prepared for the European Commission. Norfolk : Risk & Policy Analysts Limited, **2005**, 174 p.
- RPA, Risk & Policy Analysts. Impacts assessment of potential restrictions on the marketing and use of certain organotin compounds. Final report prepared for European Commission Directorate General Enterprise and Industry. Norfolk : Risk & Policy Analysts Limited, **2007**, 214 p.
- RUDEL H. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2003**, vol. 56, n°1, pp. 180-189.

S

- SABOURIN C.L., CARPENTER J.C., LEIB T.K., SPIVACK J.L. Biodegradation of dimethylsilanediol in soils. *Applied and Environmental Microbiology*, **1996**, vol. 62, n°12, pp. 4352-4360.
- SABOURIN C.L., CARPENTER J.C., LEIB T.K., SPIVACK J.L. Mineralization of dimethylsilanediol by microorganisms isolated from soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1999**, vol. 18, n°9, pp. 1913-1919.
- SAKULTANTIMETHA A., KEENAN H.E., BEATTIE T.K., ASPRAY T.J., BANGKEDPHOL S., SONGSASEN A. Acceleration of tributyltin biodegradation by sediment microorganisms under optimized environmental conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2010**, vol. 64, n°6, pp. 467-473.
- SAUER R.O. Nomenclature of organosilicon compounds. *Journal of Chemical Education*, **1944**, vol. 21, n°6, p. 303.
- SCHAMSCHURIN A., UHRIG D., FISHER M., CLARKE S., MATISONS J. The synthesis and characterisation of novel dimethyl- and diphenyl-silanediolates. *Silicon Chemistry*, **2008**, vol. 3, n°6, pp. 313-325.
- SCHER, The Scientific Committee on Health and Environmental Risks. Revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of the four organotin compounds TBT, DBT, DOT and TPT [*en ligne*]. **2006**. Disponible sur : <ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scher/docs/scher_o_047.pdf>, consulté le 28 juin 2012.
- SCHIAVON M.A., REDONDO S.U.A., PINA S.R.O., YOSHIDA I.V.P. Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2002**, vol. 304, n°1-3, pp. 92-100.
- SCHORSCH G. Silicones et composés fluorés : des produits aux propriétés d'usage. *In* : LANTERI P., BORDES C. Formulation des composés silicés et fluorés. Les Ulis : EDP sciences, **2004**, 214 p. (Cahiers de formulation) ISBN 2-86883-770-0

- SCHWEIGKOFER M., NIESSNER R. Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis. *Environmental Science & Technology*, **1999**, vol. 33, n°20, pp. 3680-3685.
- SERANI A., CANSELI F. Caractérisation des déchets. In : MOLETTA R. Le traitement des déchets. Paris : Tec & doc Lavoisier, **2009**, 685 p. ISBN 978-2-7430-1108-6
- SHIM S.E., YASHIN V.V., ISAYEV A.I. Environmentally-friendly physico-chemical rapid ultrasonic recycling of fumed silica-filled poly(dimethylsiloxane) vulcanizate. *Green Chemistry*, **2004**, vol. 6, n°6, pp. 291-294.
- SIGMA-ALDRICH. N,N'-Dicyclohexylurée. In : Fiche de données de sécurité, version 4.3. Saint Quentin Fallavier : Sigma-Aldrich Chimie, **2011**, pp.1-7.
- SMEDES F., De JONG A.S., DAVIES I.M. Determination of (mono-, di- and) tributyltin in sediments: analytical methods. *Journal of Environmental Monitoring*, **2000**, vol. 2, n°6, pp. 541-549.
- SMITH D.M., LEHMANN R.G., NARAYAN R., KOZERSKI G.E., MILLER J.R. Fate and effects of silicone polymer during the composting process. *Compost Science and Utilization*, **1998**, vol. 6, n°2, pp. 6-12.
- SOMMERLADE R., PARLAR H., WROBEL D., KOCHS P. Product analysis and kinetics of the gas-phase reactions of selected organosilicon compounds with OH radicals using a smog chamber-mass spectrometer system. *Environmental Science & Technology*, **1993**, vol. 27, n°12, pp. 2435-2440.
- SPARHAM C., VAN EGMOND R., O'CONNOR S., HASTIE C., WHELAN M., KANDA R., FRANKLIN O. Determination of decamethylcyclopentasiloxane in river water and final effluent by headspace gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **2008**, vol. 1212, n°1-2, pp. 124-129.
- SPIVACK J., DORN S.B. Hydrolysis of oligodimethylsiloxane- α,ω -diols and the position of hydrolytic equilibrium. *Environmental Science & Technology*, **1994**, vol. 28, n°13, pp. 2345-2352.
- SPIVACK J.L., POHL E.R., KOCHS P. Organoalkoxysilanes, organosilanols, and organosiloxanols. In : CHANDRA G. Organosilicon materials. Berlin : Springer, **1997**, 324 p. (The handbook of environmental chemistry, 3, Anthropogenic compounds part H) ISBN 3-540-62604-2
- STASINAKIS A.S., THOMAIDIS N.S., NIKOLAOU A., KANTIFES A. Aerobic biodegradation of organotin compounds in activated sludge batch reactors. *Environmental Pollution*, **2005**, vol. 134, n°3, pp. 431-438.
- STEVENS C. Environmental degradation pathways for the breakdown of polydimethylsiloxanes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1998**, vol. 69, n°3, pp. 203-207.
- STEVENS C., POWELL D.E., MAKELA P., KARMAN C. Fate and effects of polydimethylsiloxane (PDMS) in marine environments. *Marine Pollution Bulletin*, **2001**, vol. 42, n°7, pp. 536-543.
- STEVENSON I., DAVID L., GAUTHIER C., ARAMBOURG L., DAVENAS J., VIGIER G. Influence of SiO₂ fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers. *Polymer*, **2001**, vol. 42, n°22, pp. 9287-9292.
- SUDARSANAN V. Synthesis of ¹⁴C-labeled cyclic and linear siloxanes. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1999**, vol. 572, n°1, pp. 37-47.

T

- TAKUWA Y., MATSUMOTO T., OSHITA K., TAKAOKA M., MORISAWA S., TAKEDA N. Characterization of trace constituents in landfill gas and a comparison of sites in Asia. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **2009**, vol. 11, n°4, pp. 305-311.
- TANAKA M., TAKAHASHI K. The identification and characterization of silicate complexes in calcium chloride solution using fast atom bombardment mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **2000**, vol. 411, n°1-2, pp 109-119.
- TATLOCK W.S., ROCHOW E.G. The action of strong base on hexamethyldisiloxane. *Journal of the American Chemical Society*, **1950**, vol. 72, n°1, pp. 528-530.
- THOMAS T.R. Cross-linking of polydimethylsiloxanes. In : CLARSON, S.J., SEMLYEN J.A. Siloxane polymers. Englewood Cliffs NJ : Prentice Hall, **1993**, 673 p. (Polymer science and technology series) ISBN 0-13-816315-4
- TIMMIS K.N. Pseudomonas putida: a cosmopolitan opportunist par excellence. *Environmental Microbiology*, **2002**, vol. 4, n°12, pp. 779-781.
- TOBIAS R.S., FARRER H.N., HUGHES M.B., NEVETT B.A. Hydrolysis of the aquo ions R_3Sn^+ and R_2Sn^+ : steric effects on the dissociation of aquo acids. *Inorganic Chemistry*, **1966**, vol. 5, n°11, pp. 2052-2055.
- TORSVIK V., DAAE F.L., SANDAA R.-A., OVREAS L. Novel techniques for analysing microbial diversity in natural and perturbed environments. *Journal of Biotechnology*, **1998**, vol. 64, n°1, pp. 53-62.
- TSANG C.K., LAU P.S., TAM N.F.Y., WONG Y.S. Biodegradation capacity of tributyltin by two *Chlorella* species. *Environmental Pollution*, **1999**, vol. 105, n°3, pp. 289-297.
- TURQ P., SIMONIN J.-P. Mesure des coefficients de diffusion. In : Techniques d'analyse - Techniques de l'Ingénieur, vol. P1515. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **1990**, pp. 1-17.

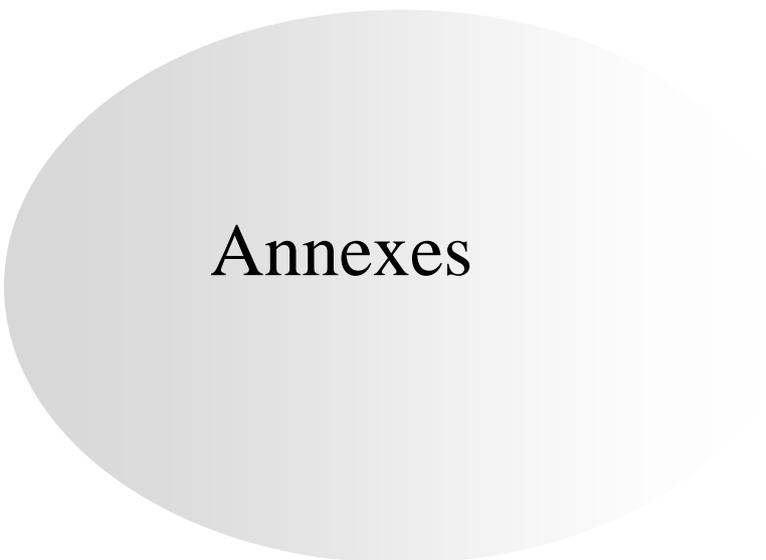
U - V

- Van DER WEIJ F.W. The action of tin compounds in condensation-type RTV silicone rubbers. *Die Makromolekulare Chemie*, **1980**, vol. 181, n°12, pp. 2541-2548.
- VARAPRATH S., CAO L. Efficient solid-phase extraction procedures for organosiloxanes and silanols from aqueous and biological matrices. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, **2000**, vol. 23, n°10, pp. 1539-1553.
- VARAPRATH S., LEHMANN R. Speciation and quantitation of degradation products of silicones (silane/siloxane diols) by gas chromatography-mass spectrometry and stability of dimethylsilanediol. *Journal of Polymers and the Environment*, **1997**, vol. 5, n°1, pp. 17-31.
- VARAPRATH S., STUTTS D., KOZERSKI G. A primer on the analytical aspects of silicones at trace levels—challenges and artifacts: a review. *Silicon Chemistry*, **2006**, vol. 3, n°1, pp. 79-102.
- VERDU J. Vieillessement chimique des plastiques : aspects généraux. In : Plastiques et composites - Techniques de l'Ingénieur, vol. AM3151. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2002**, pp. 1-14.
- VISSER S.A., HEWITT C.E., BINGA T.D. Stability of filled poly(dimethylsiloxane) and poly(diphenylsiloxane-co-dimethylsiloxane) elastomers to cyclic stress at elevated temperature. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1996**, vol. 34, n°9, pp. 1679-1689.

VOULVOULIS N., LESTER J.N. Fate of organotins in sewage sludge during anaerobic digestion. *Science of The Total Environment*, **2006**, vol. 371, n°1-3, pp. 373-382.

W - X - Y

- WAGNER M., LOY A. Bacterial community composition and function in sewage treatment systems. *Current Opinion in Biotechnology*, **2002**, vol. 13, n°3, pp. 218-227.
- WALLSTROM S., KARLSSON S. Biofilms on silicone rubber insulators; microbial composition and diagnostics of removal by use of ESEM/EDS: composition of biofilms infecting silicone rubber insulators. *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, vol. 85, n°2, pp. 841-846.
- WANG L., GOVIND R., DOBBS R.A. Sorption of toxic organic compounds on wastewater solids: mechanism and modeling. *Environmental Science & Technology*, **1993**, vol. 27, n°1, pp. 152-158.
- WATTS R.J., KONG S., HALING C.S., GEARHART L., FRYE C.L., VIGON B.W. Fate and effects of polydimethylsiloxanes on pilot and bench-top activated sludge reactors and anaerobic/aerobic digesters. *Water Research*, **1995**, vol. 29, n°10, pp. 2405-2411.
- WHELESS E., JEFFREY P. Siloxanes in landfill and digester gas update [en ligne]. **2004**. Disponible sur : <www.scsengineers.com/Papers/Pierce_2004Siloxanes_Update_Paper.pdf>, consulté le 9 juin 2012.
- WHO, World Health Organization. Mono- and disubstituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds. Concise International Chemical Assessment Document 73. Genève : WHO Press, **2006**, 73 p.
- XU S. Hydrolysis of poly(dimethylsiloxanes) on clay minerals as influenced by exchangeable cations and moisture. *Environmental Science & Technology*, **1998**, vol. 32, n°20, pp. 3162-3168.
- XU S., LEHMANN R.G., MILLER J.R., CHANDRA G. Degradation of polydimethylsiloxanes (silicones) as influenced by clay minerals. *Environmental Science & Technology*, **1998**, vol. 32, n°9, pp. 1199-1206.
- YANG R., CAO D., ZHOU Q., WANG Y., JIANG G. Distribution and temporal trends of butyltins monitored by molluscs along the Chinese Bohai coast from 2002 to 2005. *Environment International*, **2008**, vol. 34, n°6, pp. 804-810.
- YU Y., LEE C., HWANG S. Analysis of community structures in anaerobic processes using quantitative real-time PCR method. *Water Science & Technology*, **2005**, vol. 52, n°1-2, pp. 85-91.
- ZANON F., RADO N., CENTANNI E., ZHAROVA N., PAVONI B. Time trend of butyl- and phenyl-tin contamination in organisms of the Lagoon of Venice (1999-2003). *Environmental Monitoring and Assessment*, **2009**, vol. 152, n°1, pp. 35-45.
- ZARGHI A., KAKHGIN S., HADIPOOR A., DARAEI B., DADRAS O.G., HEDAYATI M. Design and synthesis of 1,3-diaryllurea derivatives as selective cyclooxygenase (COX-2) inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2008**, vol. 18, n°4, pp. 1336-1339.



Annexes

pages 291 à 302



> Annexes

1 - Classification, emballage et étiquetage des substances dangereuses.....	292
1.1 - Objectifs et fonctionnement de la directive 67/548/CEE	292
1.2 - Classification CMR	292
2 - Propriétés éco-pertinentes	294
2.1 - Propriétés physico-chimiques.....	294
2.2 - Coefficients de partage	294
3 - Analyse du silicium en solution	296
3.1 - Objectif et mise en œuvre.....	296
3.2 - Comparaison de l'efficacité deux types de minéralisation	296
3.3 - Effet de la concentration sur l'efficacité de la minéralisation	297
3.4 - Minéralisation de solution de mise en contact d'élastomères silicones.....	298
3.5 - Conclusion.....	298
4 - Exemples de chromatogrammes obtenus en HPLC-UV	299
4.1 - Cy ₂ G dans une boue activée	299
4.2 - Cy ₂ G dans un lixiviat.....	299
5 - Validation de la PCR-DGGE.....	300
5.1 - Répétabilité de la PCR-DGGE	300
5.2 - Séquençage et identification d'espèces	301
6 - Gels PCR-DGGE des essais BMP des solutions de lixiviation.....	302

1 - Classification, emballage et étiquetage des substances dangereuses

1.1 - Objectifs et fonctionnement de la directive 67/548/CEE

L'Annexe I de la directive 67/548/CEE contient la liste des substances dangereuses, ainsi que des spécifications de classification et d'étiquetage pour chacune d'elles. Elle officialise le classement CMR (Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique) d'une molécule. Cette liste est actualisée pour inclure de nouvelles substances : il s'agit des Adaptation au Progrès Technique (APT) [Infodyne '09]. Les 30 (2008/58/CE) et 31^{èmes} (2009/2/CE) APT de la directive, respectivement publiées le 21 août 2008 et le 15 janvier 2009, sont applicables à partir du 1^{er} juin 2009.

Cependant, l'entrée en vigueur, le 20 janvier 2009, du règlement 1272/2008, dit règlement CLP (Classification, Labelling and Packaging) qui abroge la directive 67/548/CEE, a retardé la publication de ces adaptations au progrès. Les 30 et 31^{èmes} ATP ont été entièrement repris par le 1^{er} ATP du nouveau règlement CLP, le 25 septembre 2009 [CE '12a]. Ce dernier rentre directement en application sans transcription en droit national (car c'est un règlement).

Le CLP prend en compte le nouveau système international de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques, appelé Système Général Harmonisé (GHS : Globally Harmonised System) de classification et d'étiquetage. Il doit faciliter le commerce et participer à l'effort global de protection des hommes et de l'environnement des substances chimiques dangereuses. Ce nouveau règlement doit venir en complément de REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemical substances) [CE, '12b]. Il a pour conséquence de faire apparaître progressivement une nouvelle signalétique sur les étiquettes des produits chimiques : nouveaux pictogrammes de danger, mentions de danger (phrase H), conseil de prudence (phrase P) et mentions d'avertissement [Infodyne '09]. Par ailleurs, il remplace les catégories CMR 1,2 et 3 (cf. partie 1.2) respectivement par 1A, 1B et 2 [Anses, '08]. Les acteurs du secteur ont jusqu'au 1^{er} décembre 2010 pour se conformer aux nouvelles règles pour les substances et jusqu'au 1^{er} juin 2015 pour les mélanges. Ils sont cependant fortement incités à s'harmoniser avant cette date.

1.2 - Classification CMR

La réglementation pré-existante distingue trois catégories de composés CMR en fonction du degré de connaissances et de certitudes sur la substance ou la préparation [Anses '08] :

- Catégorie 1A : substances et préparations connues pour être CMR pour l'homme.
- Catégorie 1B : substances et préparations pour lesquelles il existe une forte présomption que l'exposition de l'homme à ces composés provoque ou augmente la fréquence d'apparition des effets CMR.

- Catégorie 2 : substances et préparations préoccupantes pour l'homme en raison d'effets CMR possibles mais pour lesquelles les informations disponibles sont insuffisantes pour les classer dans la catégorie 1B.

L'introduction d'une substance dans la première catégorie repose sur des données épidémiologiques. En ce qui concerne les catégories 1B et 2, elle s'effectue essentiellement à partir de résultats expérimentaux sur des animaux.

Dans les directives européennes, les termes cancérigène, mutagène et reprotoxique sont définis de la façon suivante [CE, '92] :

- Un composé cancérigène est une substance qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peut produire le cancer ou en augmenter la fréquence.
- Un composé mutagène est une substance qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peut produire des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter la fréquence.
- Un composé toxique pour la reproduction est une substance qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peut produire ou augmenter la fréquence d'effets nocifs non-héréditaires dans la progéniture ou porter atteinte aux fonctions ou capacités reproductives mâles ou femelles.

2 - Propriétés éco-pertinentes

2.1 - Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des composés (très souvent dépendantes de la température) peuvent être classées en trois catégories [Mazzoni *et al.* '97] :

- Les propriétés du matériau pur : densité, température d'ébullition, masse molaire et pression de vapeur saturante.
- Les propriétés déterminant le comportement du matériau lorsqu'il est en mélange : solubilité dans l'eau, coefficient de partage octanol/eau par exemple.
- Les propriétés qui déterminent directement le devenir (ou la répartition) du composé dans l'environnement (dans l'air, l'eau, le sol et les milieux biologiques). Ces propriétés dites « éco-pertinentes » sont souvent dépendantes des deux autres catégories. Il s'agit principalement de données thermodynamiques (comme la constante de Henry), de paramètres de transport et de réaction de dégradation.

2.2 - Coefficients de partage

Les coefficients de partage caractérisent la répartition d'un composé dans les quatre compartiments environnementaux : eau, air, sol et biosphère (Figure 86). Les trois coefficients primaires sont la constante de Henry (K_H), le facteur de bioconcentration (K_B) ou BCF (BioConcentration Factor) et le coefficient de partage sol/eau (K_d). Les autres peuvent se déduire à partir de ces trois paramètres. Ces derniers sont souvent estimés des K_{oc} et K_{ow} du composé.

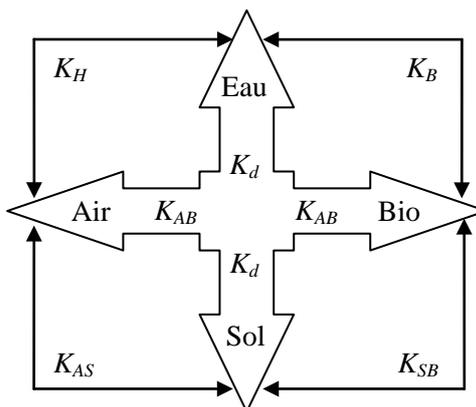


Fig. 86 - Les différents coefficients de partage selon les compartiments environnementaux impliqués ; adaptée de [Mazzoni *et al.* '97]

Le coefficient de partage carbone/eau (K_{oc}) indique la propension d'un composé à s'adsorber sur un sol, et plus exactement sur le carbone organique contenu dans ce dernier.

Le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) est un paramètre clé pour étudier le devenir d'une substance dans l'environnement. Il est très utilisé pour prévoir sa bioconcentration ou sa lipophilie. Il s'agit d'une mesure de la solubilité différentielle de cette substance dans deux solvants (octanol et eau). La figure 87 donne une échelle de $\log K_{ow}$, avec des exemples à titre indicatif et les catalyseurs DLDBE et Cy_2G . Il est généralement considéré qu'une molécule est très hydrophobe au-dessus d'une valeur de 4 et très hydrophile en-dessous de 1,5.

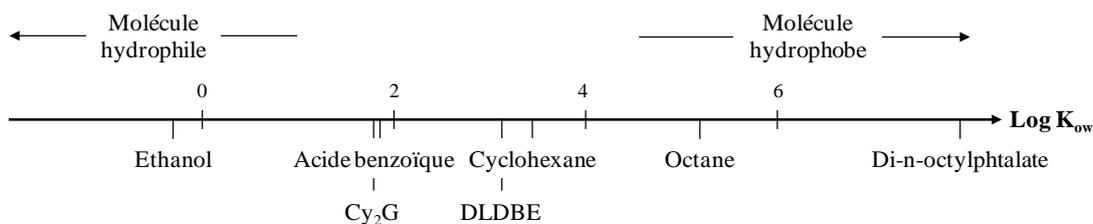


Fig. 87- Echelle des $\log K_{ow}$ et exemples de composés

Les $\log K_{oc}$ sont le plus souvent déterminés à partir des $\log K_{ow}$. Ces derniers donnent une bonne idée du comportement de la molécule par rapport aux composés organiques contenus dans les sols (et donc de son absorption).

3 - Analyse du silicium en solution

3.1 - Objectif et mise en œuvre

L'analyse par ICP-OES de certains composés organosiliciés en solution pose des problèmes, avec des surestimations de concentrations (principalement pour le triméthylsilanol) (cf. chapitre 1 partie 3.4.2.2). Comme ces essais ont seulement été réalisés sur les molécules présentes dans les biogaz, il est nécessaire de vérifier les réponses pour des composés solubles en phase aqueuse. Puisque leur volatilité (directement corrélée à leur taille) semble être la principale cause de la surestimation constatée [Chottier '11], le comportement des siloxanes en solution est donc modélisé en prenant les plus petits susceptibles d'être formés.

Les motifs M, T, D, Q sont présents dans les élastomères synthétisés : les molécules testées sont donc respectivement le triméthylsilanol, le diméthylsilanediol, le méthylsilanetriol et l'acide silicique. Cependant les trois derniers composés ne sont pas commercialisés car très instables. Le diéthoxydiméthylsilane, le triméthoxyméthylsilane et le tétraéthoxysilane sont choisis, car leur hydrolyse donne les molécules désirées.

Dans un premier temps, deux méthodes de minéralisation sont comparées pour une concentration fixée, puis une gamme étalon est réalisée avec la méthode la plus appropriée. Enfin, des échantillons réels de dégradation subissent le même traitement avant analyse.

3.2 - Comparaison de l'efficacité deux types de minéralisation

Pour les 4 motifs siloxanes (M, D, T et Q), des échantillons à des concentrations en silicium de 10 mg.L^{-1} sont minéralisés par deux procédés différents. Une minéralisation à $95 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h avec HNO_3 concentré (recommandée par la norme française NF EN 11885 T 90-136 sur l'analyse de l'eau [AFNOR '98a]), et un mélange d'acide sulfurique et de persulfate d'ammonium (selon les recommandations de Chottier [Chottier '11]) sont testés. Les concentrations en silicium mesurées par ICP-OES avant et après les deux types de minéralisation sont données sur la figure 88.

Comme l'a montré Chottier, l'ICP-OES surestime la concentration de triméthylsilanol (motif M) (ici d'un facteur 12) et la minéralisation par HNO_3 ne permet pas d'avoir une bonne réponse (facteur supérieur à 10). Pour les 3 autres motifs, ce phénomène n'est pas observé. Ceci peut s'expliquer par la présence de groupements OH plus nombreux (2, 3 et 4 respectivement pour les motifs D, T et Q). La formation de liaisons hydrogènes favorise sans doute la solubilisation des composés dans les gouttes du brouillard dans la chambre de nébulisation. Ces résultats confirment que le mélange acide sulfurique et persulfate d'ammonium est une excellente technique de minéralisation. Il semble donc que les propriétés oxydantes du persulfate jouent un rôle fondamental dans l'analyse du triméthylsilanol.

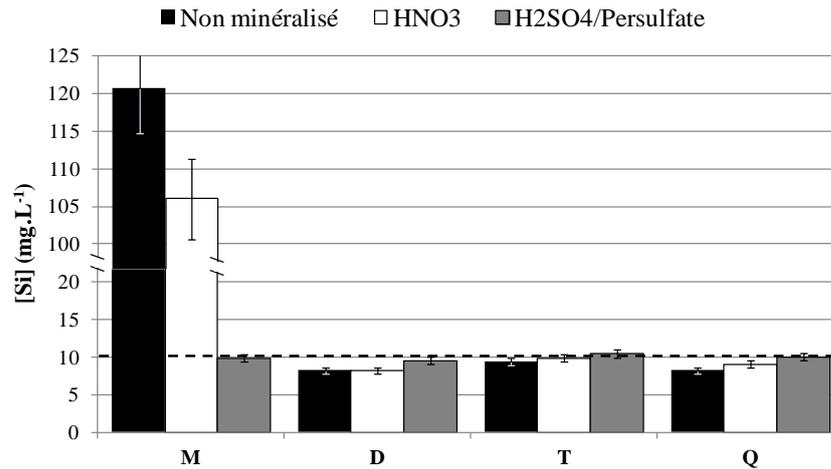


Fig. 88 - Analyse du silicium en solution après minéralisation des 4 motifs siloxaniques M, D, T et Q à une concentration de 10 mg.L^{-1} par deux méthodes différentes (et comparaison avec les échantillons non minéralisés)

3.3 - Effet de la concentration sur l'efficacité de la minéralisation

Au vu des résultats de minéralisation pour une concentration de 10 mg.L^{-1} en silicium, des gammes d'étalonnage allant jusqu'à 200 mg.L^{-1} (concentration retrouvée dans certains échantillons) avec minéralisation par H_2SO_4 et le persulfate d'ammonium sont réalisées. Seuls les motifs D, T et Q sont testés car le motif M ne peut être présent en solution qu'en très faible quantité en RTV-2. La figure 89 montre les droites d'étalonnage obtenues.

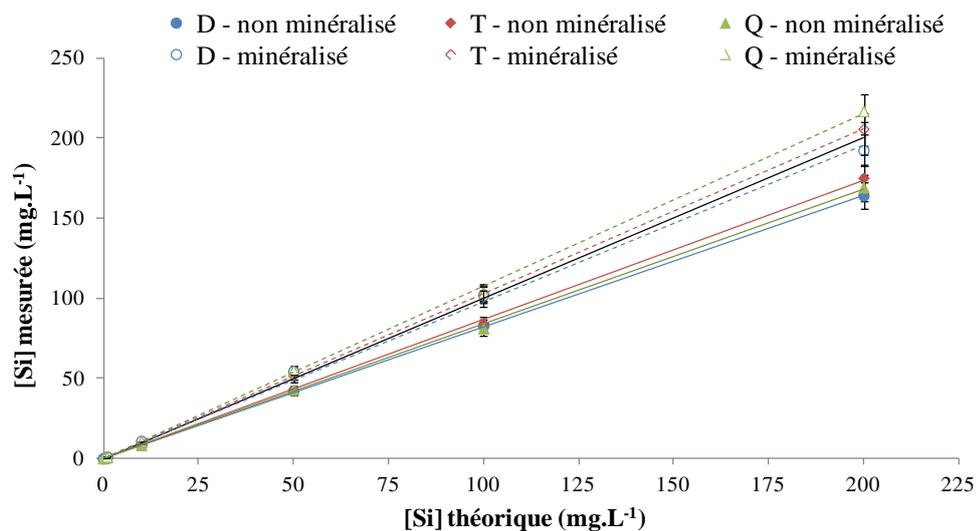


Fig. 89 - Etalonnage des motifs D, T et Q entre 0 et 200 mg.L^{-1} de silicium avant et après minéralisation par H_2SO_4 /persulfate d'ammonium (trait plein : avant minéralisation ; pointillés : après minéralisation)

Ces résultats indiquent clairement que la minéralisation permet d'obtenir les valeurs attendues (droite noire continue) et ceci pour les 3 motifs. Lorsque les échantillons ne sont pas minéralisés, les valeurs mesurées sont inférieures de 13 à 18 %. Ces résultats sont en accord avec ceux du paragraphe précédent. Il est intéressant de noter que, dans tous les cas, la réponse est linéaire sur la gamme d'étalonnage testée, avec des coefficients de détermination proches de 1 (tableau 49).

Tableau 49 - Equations et coefficients de détermination des droites d'étalonnage des motifs D, T et Q avant et après minéralisation par H₂SO₄/Persulfate d'ammonium

Etalonnage	Equation	R²
D non minéralisé	y=0,823x	1,000
D minéralisé	y=0,978x	0,998
T non minéralisé	y=0,867x	1,000
T minéralisé	y=1,029x	1,000
Q non minéralisé	y=0,834x	1,000
Q minéralisé	y=1,075x	1,000

3.4 - Minéralisation de solution de mise en contact d'élastomères silicones

La minéralisation par H₂SO₄ et persulfate d'ammonium est mise en œuvre sur des échantillons de mise en contact d'élastomères silicones avec de l'eau déminéralisée. Un précipité est observé dans toutes les solutions de lixiviation des matériaux réticulés avec le dibutylétain. La minéralisation étant très oxydante, il se peut que du SnO₂ (insoluble dans l'eau) se soit formé. Ce traitement pose donc des problèmes pour l'analyse des échantillons avec le catalyseur à base d'étain.

3.5 - Conclusion

Bien que la minéralisation H₂SO₄ et persulfate d'ammonium soit efficace comme prétraitement pour l'analyse des siloxanes par ICP-OES, elle n'est pas utilisée dans le cas présent. En effet, pour faire des comparaisons entre essais, il est indispensable que l'ensemble des échantillons soit analysé dans les mêmes conditions. Or la présence du précipité décrit précédemment pose problème.

La concentration en silicium est donc légèrement sous-estimée mais quels que soient les motifs relargués, les réponses sont similaires et linéaires. Cette sous-estimation est compensée par la diminution des incertitudes de mesures par l'élimination d'une étape dans la chaîne analytique.

4 - Exemples de chromatogrammes obtenus en HPLC-UV

4.1 - Cy_2G dans une boue activée

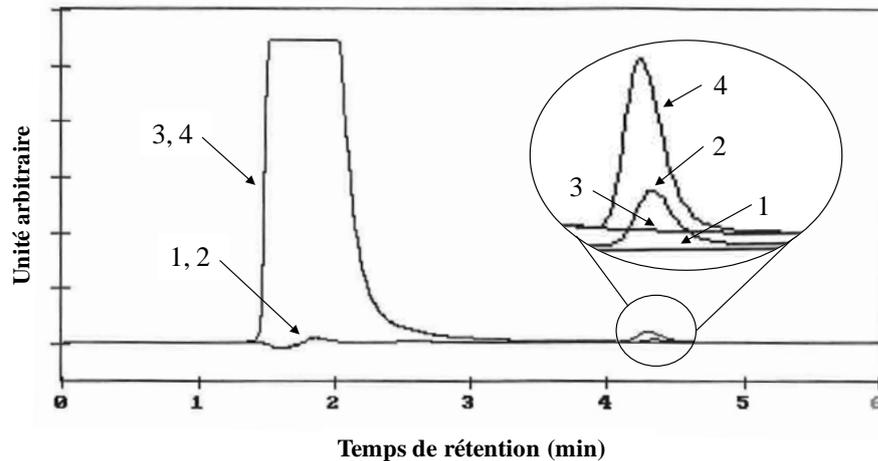


Fig. 90 - Chromatogrammes HPLC-UV (volume injecté : 20 μ L, éluants A/B : 35/65, débit 0,3 $mL \cdot min^{-1}$) d'eau ultra-pure (1), de Cy_2G dans l'eau ultra-pure (2), de la boue STEP1 (3) et de Cy_2G dans la boue STEP1 (4)

4.2 - Cy_2G dans un lixiviat

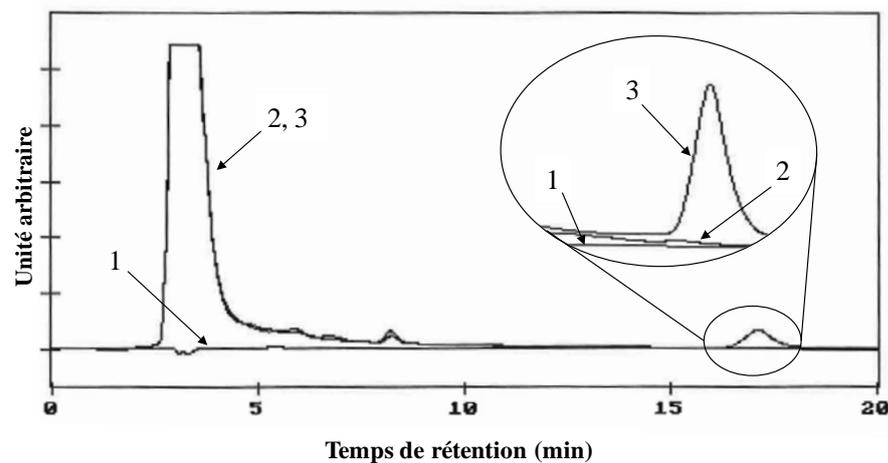


Fig. 91 - Chromatogrammes HPLC-UV (volume injecté : 20 μ L, éluants A/B : 40/60, débit 0,15 $mL \cdot min^{-1}$) d'eau ultra-pure (1), du lixiviat d'ISDND (2) et de Cy_2G dans le lixiviat d'ISDND (3)

5 - Validation de la PCR-DGGE

5.1 - Répétabilité de la PCR-DGGE

De nombreux biais peuvent être engendrés lors de l'analyse de la diversité par PCR-DGGE. Afin de vérifier la répétabilité de la méthode, des réplifications sont mises en œuvre. Ainsi, l'extraction d'ADN suivie de la PCR-DGGE est réalisée 3 fois sur 11 expériences DBO. Les gels DGGE obtenus sont donnés sur la figure 92 a. Mais la répétabilité est également testée sur des triplicats totaux (c'est-à-dire des triplicats d'expériences DBO suivies de l'extraction d'ADN puis de l'analyse par PCR-DGGE) (Figure 92 b).

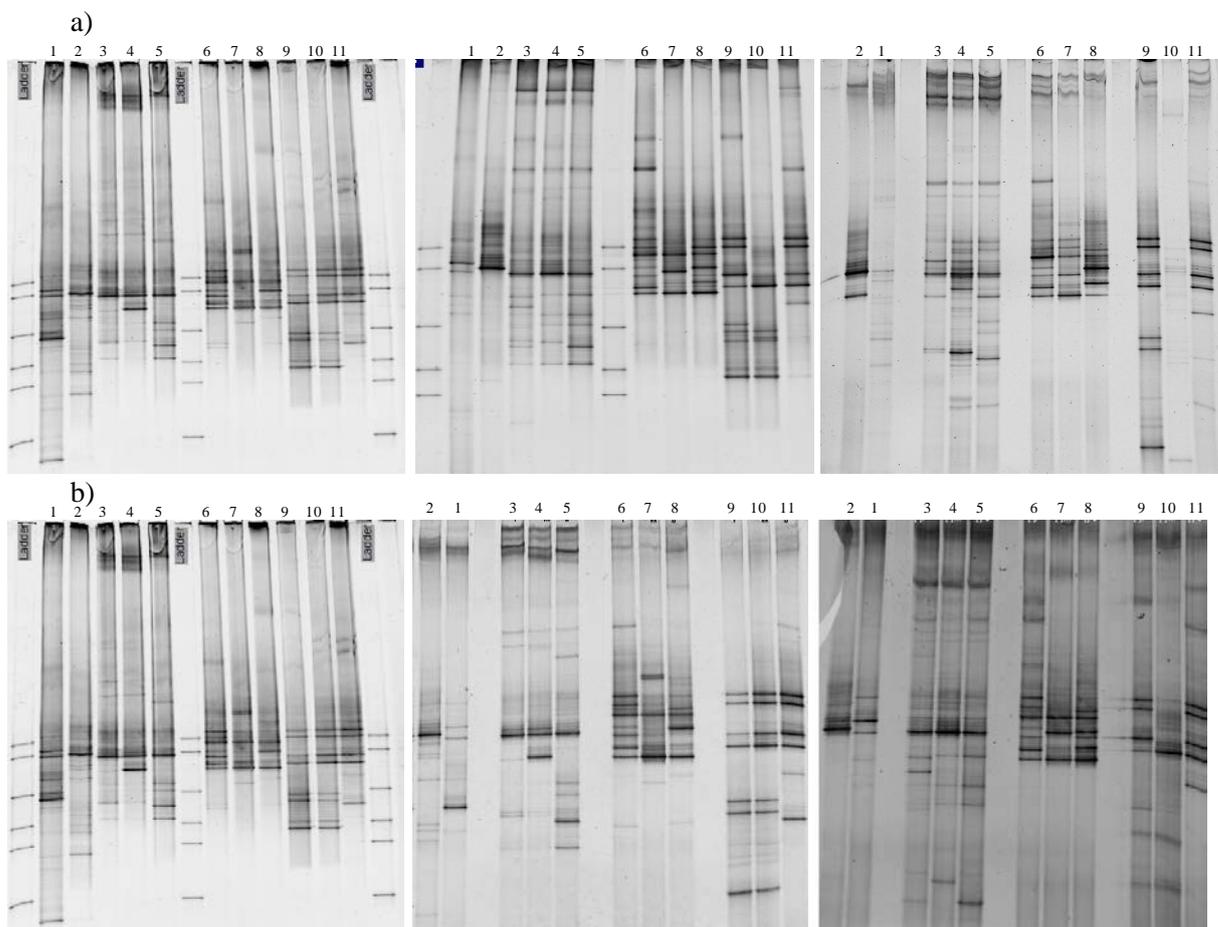


Fig. 92 - Triplicats des gels PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des essais de biodégradation aérobie des catalyseurs (DLDBE et $Zn(UDD)_2$ seuls, et Cy_2G avec co-substrat) à 3 concentrations différentes, après 30 jours d'incubation : a) A partir du même bioréacteur DBO ; b) A partir des 3 répliquats des bioréacteurs DBO (Activité endogène (1), glucose à 1,12 $g_{DCO}\cdot L^{-1}$ (2), DLDBE à 1,12 (3), 0,75 (4) et 0,37 (5) $g_{DCO}\cdot L^{-1}$, Cy_2G à 1,12 (6), 0,75 (7) et 0,37 (8) $g_{DCO}\cdot L^{-1}$, $Zn(UDD)_2$ à 1,12 (9), 0,75 (10) et 0,37 (11) $g_{DCO}\cdot L^{-1}$)

Les profils obtenus sont dans tous les cas similaires. Il est donc possible de conclure qu'il n'y a pas de problème de représentativité de l'échantillon (pas de problème

d'échantillonnage) et que si des biais sont induits pendant la PCR, ils sont toujours identiques. La méthode PCR-DGGE permet bien de comparer les échantillons entre eux.

5.2 - Séquençage et identification d'espèces

Il est nécessaire de prendre un peu de recul sur l'identification de bactéries et d'apporter ici quelques précisions. Théoriquement, une bande correspond à une espèce, mais en fonction du gradient de dénaturant, certaines sont très proches voire confondues. Le découpage des bandes peut donc entraîner des contaminations et le séquençage être réalisé sur une espèce non prépondérante. De plus, les séquences d'ADN sont très courtes (environ 200 paires de bases), rendant une identification précise difficile (souvent, seul le genre est accessible).

Afin de vérifier la validité des résultats obtenus, plusieurs bandes migrant au même niveau d'un gel sont séquencées, tout comme des bandes similaires sur des gels différents. Dans la grande majorité des cas, les résultats sont cohérents. Par exemple sur la figure 93, les bandes encadrées sont toutes séquencées. Sur les 9 espèces, une n'a pas donné de séquence exploitable, et les 8 autres sont des *Desulfotomaculum* (7 des *D. thermocisternum* et 1 une *D. carboxydivorans*).

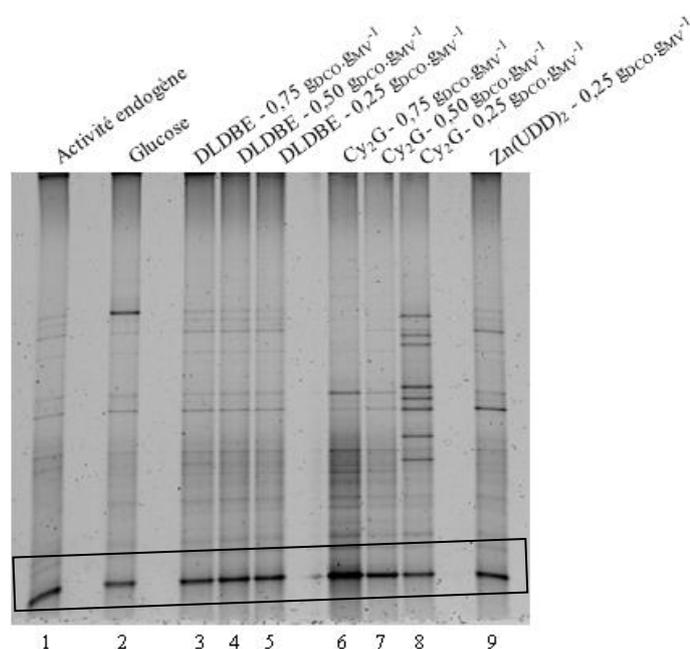


Fig. 93 - Analyses PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des eubactéries des essais de biodégradation anaérobie des catalyseurs (DLDBE et Zn(UDD)₂ seuls, et Cy₂G avec co-substrat) à 3 concentrations différentes

6 - Gels PCR-DGGE des essais BMP des solutions de lixiviation

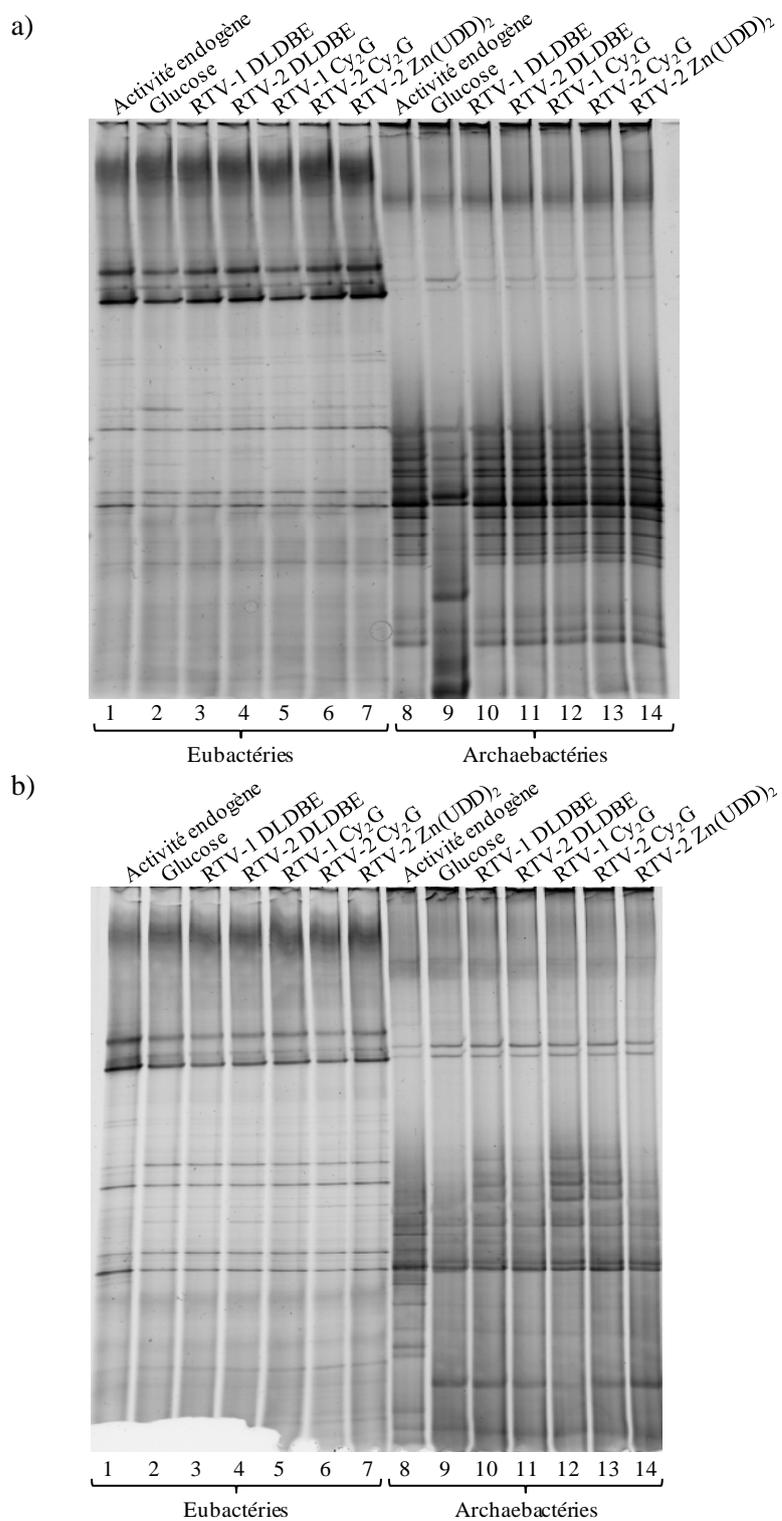


Fig. 94 - Photographie des gels PCR-DGGE (gradient de dénaturant 30-60 %) des eubactéries et des archaebactéries des essais de biodégradation anaérobie des solutions de mise en contact des 5 élastomères étudiés : a) Seules ; b) Avec co-substrat (glucose)

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : LAUBIE

DATE de SOUTENANCE : 24 octobre 2012

PRENOMS : Baptiste

TITRE : Dégradation bio-physico-chimique des élastomères silicones - Influence du catalyseur de polycondensation et impacts environnementaux

NATURE : Doctorat

NUMERO D'ORDRE :

ECOLE DOCTORALE : Ecole doctorale de Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)

SPECIALITE : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain

RESUME :

Le classement de la famille des dibutylétains par l'Union Européenne comme reprotoxique et mutagène conduit les fabricants d'élastomères silicones à développer des solutions de remplacement de ces composés, largement employés comme catalyseur de réticulation. L'augmentation grandissante de la consommation de ce type d'élastomères amène à s'interroger sur leurs impacts dans les filières de traitement des déchets et sur l'influence du changement de catalyseur sur leur comportement environnemental.

Ce domaine de recherche, très peu exploré, demande la mise en place d'une méthodologie spécifique, alliant des expériences de dégradations physico-chimiques et biologiques. Deux types d'élastomères simplifiés, réticulés par trois catalyseurs de polycondensation (un dibutylétain servant de référence et deux nouveaux) sont ciblés comme objet d'étude.

Le premier axe, consacré à la matrice silicone, a permis de mettre en évidence une dégradation se déroulant en deux étapes successives, comme lors de la fin de vie de silicones fluides du type PolyDiMéthylSiloxane (PDMS). La première repose sur une hydrolyse chimique des chaînes siloxanes, formant majoritairement des oligosiloxanols (et principalement le monomère diméthylsilanediol) et des méthylsiloxanes cycliques (comme l'octaméthylcyclotétrasiloxane D₄). La seconde est une biodégradation des sous-produits d'hydrolyse, aussi bien en aérobiose qu'en anaérobiose.

Le second axe, consacré aux catalyseurs de polycondensation, prouve que ces composés prennent une place importante dans les mécanismes de dégradation. Ils impactent principalement les vitesses d'hydrolyse mais peuvent aussi influencer la nature des siloxanes relargués. De plus, ils ont des comportements totalement différents face à la dégradation biologique : ainsi, les catalyseurs organométalliques testés sont assimilables par les micro-organismes comme source primaire de carbone, alors que le catalyseur organique (un dérivé de guanidine) perturbe les métabolismes. Les composés biodégradables, même très peu mobiles en phase aqueuse, sont biodisponibles dans les élastomères et ont un impact sur la diversité des communautés bactériennes. Un champignon du genre *Fusarium* est d'ailleurs identifié comme capable de métaboliser une des nouvelles molécules développées.

Le remplacement des dibutylétains permet de diminuer indiscutablement la toxicité des catalyseurs utilisés dans les élastomères silicones. La méthodologie mise en œuvre apporte de nombreuses informations quant aux impacts environnementaux et pourrait être transposée sans difficulté à l'étude d'autres matériaux.

MOTS-CLES : élastomère silicone, catalyseur de polycondensation, dibutylétain, hydrolyse, biodégradation, polydiméthylsiloxane : PDMS, diméthylsilanediol, octaméthylcyclotétrasiloxane : D₄

LABORATOIRE DE RECHERCHE : Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE)

DIRECTEUR DE THESE: Patrick GERMAIN & Valérie DESJARDIN

PRESIDENT DE JURY :

COMPOSITION DU JURY :

BACEIREDO Antoine	Directeur de recherches au LHFA - Université Paul Sabatier Toulouse	Rapporteur
DESJARDIN Valérie	Maître de conférences au LGCIE - INSA de Lyon	Co-Directrice de thèse
FANLO Jean-louis	Professeur au LGEI - Ecole des Mines d'Alès	Rapporteur
GANACHAUD François	Directeur de recherches à l' IMP - INSA de Lyon	Examinateur
GERMAIN Patrick	Professeur au LGCIE - INSA de Lyon	Directeur de thèse
RICHAUME-JOLION Agnès	Professeure au LEM - Université Claude Bernard Lyon	Examinatrice
SAINT-JALMES Laurent	Responsable du service Chimie R&D de Bluestar Silicones	Examinateur