

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement



Thèse de Doctorat

Sciences en Génie de l'Environnement

Option : Génie de l'Environnement

Présentée par :

BEGBEG, Amel

Magister en Génie de l'environnement de l'université de Boumerdes

Intitulé

**Contribution à la prédiction de la biodégradabilité
des additifs utilisés dans l'activité pétrolière.**

Soutenue publiquement le 01/ 10/ 2020 devant le jury composé de :

Président :	ARRAR Jazia	Professeur	ENP
Directeur de thèse :	KERBACHI Rabah	Professeur	ENP
Examineurs :	CHERGUI Abdelmalek	Professeur	ENP
	LOUHAB Krim	Professeur	U. de Boumerdes
	BOUSSOUM Mohand Ouidir	MCA	U. de Tiaret
	BOUMECHHOUR Fatima	MCA	U. de Boumerdes
Invité :	KHODJA Mohamed	Directeur Central	DC RD/ SH

ENP 2020

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE (ENP)
10, Avenue Hassen Badi – B,P, 182-16200 El Harrach –Alger – Algérie

www.enp.edu.dz

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement



Thèse de Doctorat

Sciences en Génie de l'Environnement

Option : Génie de l'Environnement

Présentée par :

BEGBEG, Amel

Magister en Génie de l'environnement de l'université de Boumerdes

Intitulé

**Contribution à la prédiction de la biodégradabilité
des additifs utilisés dans l'activité pétrolière.**

Soutenue publiquement le 01/ 10/ 2020 devant le jury composé de :

Président :	ARRAR Jazia	Professeur	ENP
Directeur de thèse :	KERBACHI Rabah	Professeur	ENP
Examineurs :	CHERGUI Abdelmalek	Professeur	ENP
	LOUHAB Krim	Professeur	U. de Boumerdes
	BOUSSOUM Mohand Ouidir	MCA	U. de Tiaret
	BOUMECHHOUR Fatima	MCA	U. de Boumerdes
Invité :	KHODJA Mohamed	Directeur Central	DC RD/ SH

ENP 2020

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE (ENP)
10, Avenue Hassen Badi – B,P, 182-16200 El Harrach –Alger – Algérie

www.enp.edu.dz

DEDICACE

A MA MERE

A LA MEMOIRE DE MON PERE

REMERCIEMENTS

A l'issue de la rédaction de cette thèse, je suis plus que jamais convaincue que la thèse est un résultat de la conjugaison de plusieurs efforts.

Je tiens avant tout à présenter ma gratitude envers dieu qui m'a aidé tout au long de mon parcours et à ma mère pour sa confiance indélébile en ma personne.

Mes plus vifs remerciements vont à mon directeur de thèse, monsieur KERBACHI Rabah pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et orientations et pour sa patience aussi.

Je suis très honorée à remercier les membres du jury pour leur présence en dépit de la conjoncture actuelle relative à l'épidémie de COVID-19, et je tiens à remercier Mr CHERGUI Abdelmalek, Mr LOUHAB Krim, Mr BOUSSOUM Mohand Ouidir, Mme BOUMECHHOUR Fatima et Mr KHODJA Mohamed pour leur lecture attentive de ma thèse ainsi que pour les remarques qu'ils m'adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer mon travail.

Je souhaite exprimer mes sincères remerciements également à Messieurs KHODJA Mohamed, DEGHTOUM Abdelhakim et ZERIRI Djamel, de la Direction Centrale Recherche et Développement de SONATRACH pour leur, soutien, disponibilité, présence, facilitations et orientations, qui ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Aussi j'exprime ma reconnaissance et j'adresse mille mercis à mes amies et collègues Maya, Samia, Nadja, Ines, Yasmina, Halima et Nabila pour leur confiance, aide et support moral.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble du personnel de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger et également au personnel de la Direction Centrale Recherche et Développement de SONATRACH pour leurs contributions à ce travail de près ou de loin.

ملخص: يتناول هذا البحث دراسة تقنيات تجريبية وإحصائية ورياضية لاستبدال اختبار التآكل البيولوجي. في الواقع ، يتميز هذا الاختبار بحقيقة أنه يفتقر إلى القدرة على تكرار النتائج وأنه يستهلك الكثير من الوقت (28 يوماً). علاوة على ذلك ، فإنه يتعامل مع مواد ذات تركيبة غير معروفة أو متغيرة ، أي منتجات تفاعل معقدة أو مواد بيولوجية. ينطوي البحث الذي يتم تنفيذه على تطبيق اختبار التآكل البيولوجي على سبعة وثلاثين مادة كيميائية تستخدم في مجال إنتاج النفط والغاز ثم اقتراح الارتباطات التي يمكن التنبؤ بها ، أجريت تحليلات الطلب على الأكسجين البيولوجي ، والطلب على الأكسجين الكيميائي والكربون العضوي الكلي. بعد ذلك ، بحثنا عن الارتباطات الممكنة بين قابلية التآكل البيولوجي والخصائص الفيزيائية الكيميائية للمواد الكيميائية. الجزء الثاني مخصص للبحث عن طريقة تجريبية لاستبدال اختبار لتآكل البيولوجي ، ويقترح تحليل الكربون العضوي التي لم تعطي نتائج قابلة للاستخدام. الجزء الثالث من الدراسة ، يتم استخدام الطريقة الرياضية للاتساق الداخلي لتقييم مدى موثوقية نتائج الارتباط بين قابلية التآكل البيولوجي وقابلية الذوبان للمواد الكيميائية التي تمت دراستها. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها وجود مسارات بحث خاصة ، في محاور تنبؤ التآكل البيولوجي وفقاً للزوجة المواد الكيميائية وتقييم موثوقية الاختبارات من خلال المعاملات الرياضية ، مثل ألفا كرونباخ.

الكلمات الدالة: التآكل البيولوجي ، تنبؤ ، موثوقية ، كرونباخ،المواد الكيميائية، الصناعة البترولية

ABSTRACT: This thesis deals with the study and research of experimental, statistical and mathematical techniques to replace the easy biodegradability test. Indeed, this test is characterized by the fact that it lacks reproducibility and that it consumes a lot of time (28 days). In the case of our study, another complexity is added to the biodegradability study since our work is dealing with substances of Unknown or Variable composition, i.e. Complex reaction products or Biological materials (UVCB) which cannot be sufficiently identified by their chemical composition. The research carried out consists in applying the OECD biodegradability test 301 F to thirty-seven (37) chemicals used in the petroleum industry, and then proposing correlations that can predict this biodegradability. Thus, BOD, COD and TOC tests were realized at the laboratory. In the first part, we looked for possible correlations between the experimental biodegradability and the physicochemical properties of chemicals. The second part is dedicated to the search for an experimental method to replace the biodegradability test by Total Organic Carbon (TOC) analysis which is inconclusive. In the third part of the study, the mathematical method of internal consistency is used to evaluate the reliability of the correlation results between the biodegradability and the solubility of the chemicals studied. The results obtained show the existence of research tracks particularly, in the prediction axes of the biodegradability as a function of the viscosity of the chemicals and the evaluation of the reliability of the tests through the mathematical coefficients, such as Cronbach's Alpha.

Key Words: Biodegradability, prediction, reliability, Cronbach, chemicals, oil & gas industry, UVCB.

Résumé : Cette thèse porte sur l'étude et la recherche de techniques expérimentales, statistiques et mathématiques visant à remplacer le test de biodégradabilité facile. Une attention particulière est portée sur les produits de structures complexes et de composition qui n'est connue que partiellement (Unknown or Variable composition, i.e. Complex reaction products or Biological materials (UVCB)). Les travaux de recherche réalisés consistent à appliquer le test de biodégradabilité 301 F de l'OCDE sur trente sept (37) produits chimiques utilisés dans l'industrie pétrolière, puis proposer des corrélations pouvant prédire cette biodégradabilité. Les mesures de la DBO, la DCO et le COT ont été à cet effet réalisées. Par la suite, une recherche de possibles corrélations entre la biodégradabilité expérimentale et les propriétés physico-chimiques des produits étudiés a été effectuée. L'étude de la substitution du test de biodégradabilité par la mesure du COT n'a pas donné une corrélation significative dans le cas des produits étudiés. Enfin, la méthode mathématique de cohérence interne est utilisée pour évaluer la fiabilité des résultats de corrélation entre la biodégradabilité et la solubilité des produits chimiques étudiés. Les résultats obtenus montrent l'existence de pistes de recherche particulièrement, dans les axes de prédiction de la biodégradabilité en fonction de la viscosité des produits chimiques et l'évaluation de la fiabilité des tests à travers les coefficients mathématiques, tel que Alpha de Cronbach.

Mots clés : Biodégradabilité, prédiction, fiabilité, Cronbach, produits chimiques, industrie pétrolière, UVCB.

Sommaire

Liste des figures	
Liste des sigles	
Introduction générale.....	13
CHAPITRE I : Contexte technique, réglementaire et environnemental de l'utilisation des produits chimiques dans l'industrie pétrolière : cas des inhibiteurs de corrosion	
I.1. Introduction.....	17
I.2. Applications des produits chimiques dans l'industrie pétrolière.....	17
I.2.1. Corrosion.....	18
I.3. Empreinte du secteur énergétique sur l'environnement.....	21
I.3.1. Pollution atmosphérique.....	21
I.3.2. Pollution des eaux.....	21
I.3.3. Pollution des sols.....	22
I.3.4. Bourbiers et déchets pétroliers.....	22
I.4. Cadre réglementaire de la gestion des produits chimiques.....	23
I.4.1. Approche réglementaire des Etats-Unis.....	23
I.4.2. Cadre réglementaire en Europe.....	25
I.4.3. Cadre réglementaire en Algérie.....	26
I.5. Fiches de données de sécurité.....	28
CHAPITRE II : Méthodes expérimentales et mathématiques d'évaluation de la pollution engendrée par l'activité pétrolière : Focus sur le test de biodégradabilité	
II.1. Introduction.....	32
II.2. Pollution chimique par les hydrocarbures.....	33
II.2.1. Évaporation.....	33
II.2.2. Solubilisation.....	33
II.2.3. Sédimentation.....	33
II.2.4. Photo-oxydation.....	33
II.2.5. Biodégradation.....	33
II.3. Paramètres expérimentaux d'évaluation de la pollution des eaux.....	33
II.3.1. Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	33
II.3.2. Demande Biochimique en Oxygène (DBO).....	34
II.3.3. Carbone Organique Total (COT).....	34
II.3.4. Indice d'Hydrocarbures.....	36

II.3.5. Eco-toxicologie en milieu aquatique.....	36
II.3.6. Bioaccumulation des substances chimiques.....	36
II.3.7. Autres	36
II.3.8. Biodégradation	36
II.3.9. Biodégradabilité	37
II.4. Facteurs influençant la biodégradabilité des hydrocarbures.....	37
II.4.1. Humidité.....	37
II.4.2. Potentiel hydrogène (pH)	37
II.4.3. Température.....	37
II.4.4. Taux d'oxygène.....	37
II.4.5. Apport de nutriments.....	38
II.4.6. Solubilité	38
II.5. Types de biodégradabilité	39
II.5.1. Aérobie	39
II.5.2. Anaérobie	39
II.6. Choix de la méthode de détermination de la biodégradabilité des produits chimiques organiques.....	39
II.6.1. Essais de biodégradabilité facile (301, 306 et 310).....	40
II.6.2. Essais de simulation (303, 309).....	43
II.6.3. Essais de biodégradabilité intrinsèque (302).....	43
II.6.4. Essais de biodégradabilité en anaérobiose (311).....	43
II.6.5. Essais de biodégradabilité facile stimulée (Enhanced Ready Biodegradability tests)	43
II.7. Reproductibilité des résultats de biodégradabilité	44
II.8. Modélisation de la biodégradabilité.....	45
II.8.1. Aperçu historique des QSAR et des descripteurs moléculaires	46
II.8.2. Types de corrélations pour la prédiction de la biodégradabilité	47
II.8.3. Axes de recherche en modélisation de la biodégradabilité	47
II.8.4. Problèmes majeurs de la modélisation de la biodégradabilité	49
II.9. Approche statistique de corrélation de la biodégradabilité.....	50
II.9.1. Etapes d'utilisation des statistiques pour résoudre un problème en engineering...	51
II.9.2. Intervalle de confiance	51
II.9.3. Approche d'analyse de variance pour tester significance of regression	52

CHAPITRE III : Méthodes de mesure et d'évaluation de la fiabilité des résultats de biodégradabilité

III.1. Introduction	54
III.2. Validation des méthodes d'essai au laboratoire.....	54
III.2.1. Définitions.....	54
III.2.2. Validation/vérification d'une méthode d'analyse	55
III.3. Approches adoptées en validation	55
III.3.1. Approche descriptive	55
III.3.2. Approche de différence.....	55
III.3.3. Approche d'équivalence	56
III.3.4. Approche erreur totale ou profil d'exactitude.....	56
III.4. Types d'erreur.....	56
III.4.1. Calcul de l'erreur aléatoire.....	56
III.4.2. Calcul de l'erreur systématique.....	56
III.4.3. Calcul de l'erreur totale.....	57
III.5. Outils utilisés en validation	57
III.6. Validation du test de biodégradabilité	57
III.7. Validation des modèles QSAR.....	57
III.7.1. Principes OCDE de validation d'un modèle QSAR (OECD, 2004).....	58
III.7.2. Validation des modèles de prédiction de la biodégradabilité	59
III.8. Etude de la fiabilité des résultats par les coefficients mathématiques.....	59
III.8.1. Introduction.....	59
III.8.2. Etapes de calcul des coefficients de fiabilité	60
CHAPITRE IV : Expérimentation et techniques utilisées	
IV.1. Produits chimiques	65
IV.2. Méthodes expérimentales utilisées.....	65
IV.2.1. Appareils de mesure de la biodégradabilité facile	67
IV.2.2. Analyseur de Carbone Organique Total (COT).....	67
IV.3. Méthodes d'analyse	68
IV.3.1. Biodégradabilité facile (OCDE 301 F) (OECD, 2013).....	68
IV.3.2. Carbone Organique Total (COT) selon ISO 8245 (1999)	71
IV.4. Méthodes Mathématiques Utilisées.....	71
IV.4.1. Etude statistique.....	71
IV.4.2. Etude de la fiabilité des résultats par les coefficients mathématiques.....	71

CHAPITRE V : Résultats Et Discussions

V.1 Paramètres DBO, DCO, COT et biodégradabilité.....	74
V.2. Corrélation entre les propriétés physicochimiques et la biodégradabilité des inhibiteurs de corrosion	77
V.2.1. Etude de la corrélation entre la biodégradabilité et la viscosité.....	77
V.2.2. Etude de la corrélation entre la biodégradabilité et le pH.....	78
V.2.3. Etude de la corrélation entre la biodégradabilité et le point d'éclair	78
V.2.4. Etude de la corrélation entre la biodégradabilité et la densité	79
V.2.5. Cas d'application.....	79
V.2.6. Discussion	80
V.3. Etude de la possibilité de remplacement de l'analyse de la biodégradabilité par le Carbone Organique Total	81
V.3.1. Validation de la méthode d'analyse du COT	82
V.3.2. Etude de la Corrélation entre la biodégradabilité et le COT	85
V.4. Etude de la corrélation entre la solubilité et la biodégradabilité des produits chimiques par l'évaluation de la fiabilité.....	86
V.4.1. Produits chimiques utilisés.....	87
V.4.2. Etude de la fiabilité des résultats.....	89
V.4.3. Résultats	90
V.4.4. Discussion	91
Conclusion Générale	93
Perspectives	96
Références Bibliographiques.....	97

Liste Des Tableaux

Tableau I.1	Informations devant figurer sur la Fiche de données de sécurité (FDS).....	29
Tableau II.1	Normes applicables pour la mesure du taux de biodégradabilité.....	41
Tableau II.2	Limites d'application des méthodes d'essai de biodégradabilité.....	42
Tableau II.3	Les paramètres statistiques pour l'analyse de la variance.....	52
Tableau IV.1	Propriétés physico-chimiques des produits utilisés.....	66
Tableau IV.2	Les conditions de l'essai 301 F.....	70
Tableau V.1	Résultats de biodégradabilité expérimentale des produits chimiques étudiés.....	76
Tableau V.2	Paramètres statistiques de la biodégradabilité Vs Viscosité.....	77
Tableau V.3	Paramètres statistiques de la biodégradabilité Vs pH.....	78
Tableau V.4	Paramètres statistiques de la biodégradabilité Vs point d'éclair.....	78
Tableau V.5	Paramètres statistiques de la biodégradabilité Vs la densité.....	79
Tableau V.6	Famille chimique et propriétés physico-chimiques des inhibiteurs de corrosion.....	79
Tableau V.7	Biodégradabilité calculée Vs Biodégradabilité mesurée au laboratoire	80
Tableau V.8	Protocoles proposés selon le type de méthode à évaluer.....	82
Tableau V.9	Plan d'expérience de type A pour l'étude de la fonction d'étalonnage	83
Tableau V.10	Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage TC.....	83
Tableau V.11	Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage IC.....	84
Tableau V.12	Plan d'expérience de type B pour l'étude de la limite de quantification présumée.....	84
Tableau V.13	Résultats du plan d'expérience relatif à la limite de quantification.....	85
Tableau V.14	COT des composé solubles étudiés.....	85
Tableau V.15	Résultats de solubilité et biodégradabilité présentés en dichotomie.....	88
Tableau V.16	Résultats de calcul du Split half Spearman-Brown Prophecy.....	90
Tableau V.17	Résultats de calcul des coefficients Split half Kuder-Richardson KR20 et KR21.....	91
Tableau V.18	Résultats de calcul du coefficient Alpha de Cronbach.....	91

Liste Des Figures

Figure II.1	Les formes existantes de Carbone Total (CT) dans la nature.....	35
Figure II.2	Dégradation aérobie d'une matière organique.....	39
Figure II.3	Dégradation anaérobie d'une matière organique.....	39
Figure II.4	Paramètres utilisés pour l'évaluation de la biodégradabilité en aérobiose.....	45
Figure II.5	Étapes statistiques pour la résolution d'un problème en engineering.....	51
Figure V.1	Biodégradabilité expérimentale Vs Biodégradabilité calculée.....	80

Liste Des Sigles

AIEA	Agence Internationale de l'Énergie Atomique
ATP	Adénosine TriPhosphate
CES	Conseil Economique et Social
CI	Carbone Inorganique
CIQ	Contrôle Interne de Qualité
COD	Carbone Organique Dissous
COP	Carbone Organique Particulaire
COT	Carbone Organique Total
COV	Composés Organiques Volatils
CT	Carbone Total
CV	Coefficients de Variation
ECHA	Agence Européenne des Produits Chimiques
EINECS	Inventaire Européen des Substances Chimiques Commerciales Existantes
F	Valeur de Fisher
FFDCA	Federal Food, Drug and Cosmetic Act
FIFRA	Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act
FP	Le point d'éclair
KR20	Kuder-Richardson 20
KR21	Kuder-Richardson 21
LQ	Limite de Quantification
MITI	Ministry of International Trade and Industry
NACE	National Association of Corrosion Engineers
NITE	Japanese National Institute of Technology and Evaluation
NPOC	Non-Purgeable Organic Carbon
OCSP	Office of Chemical Safety and Pollution Prevention
PBT	Persistence Biodegradability tests
PCB	PolyChloroBiphényles
pdf	Probability density function
Q²	Coefficient de correspondance
QC	Contrôle de Qualité
QSAR	Quantitative Structure Activity Relationships
QSBRs	Quantitative Structure–Biodegradability Relationships
R²	Coefficient of determination
REACH	l'enRegistrement, Evaluation et Autorisation des produits CHimiques
RMSE	Root Mean Squared Error
S_c	correct subject
S_w	wrong subjects
SAICM	l'Approche Stratégique de la Gestion Internationale des produits Chimiques
SAR	Structure-Activity Relationships
SGH	Système Global Harmonisé de classification et de labellisation des produits chimiques
SPC	Sous Produits Chlorés

S.E	Standard error of regression estimation
TIC	Total Inorganic Carbone
TSCA	Toxic Substances Control Act
VC	Valeur Critique de Fisher
vPvB	Very Persistant very Bioaccumulable
ZLQ	Grandeur moyenne calculée
μ	La viscosité

Les produits chimiques représentent une composante indissociable du développement des activités industrielles dans différents secteurs. Dans ce travail, nous nous intéressons particulièrement aux produits chimiques utilisés dans le secteur pétrolier et gazier principalement, durant la phase de production où beaucoup de difficultés technologiques proviennent de la nature des effluents produits et traités. Ces difficultés portent atteinte à l'intégrité des équipements et à l'efficacité des procédés.

Les problèmes à résoudre sont variés, dont il y a lieu de citer : la corrosion, la pollution des eaux par les hydrocarbures, les émulsions d'eau dans le pétrole brut, etc. L'utilisation d'additifs chimiques représente souvent la solution la plus économique et quelques fois même, la seule action efficace. De ce fait, les fabricants de produits chimiques synthétisent chaque année des milliers de nouveaux produits qu'ils introduisent sur le marché pour répondre aux problématiques opérationnelles (Mackay et *al.*, 2006), ce qui n'est pas sans conséquences sur la santé humaine et l'environnement en général (Cachada et *al.*, 2012).

L'industrie pétrolière est concernée de près par ces problématiques, étant donné sa consommation accrue de produits chimiques. Un ensemble de paramètres physicochimiques et biologiques sont mesurés dans le but d'évaluer le devenir de ces derniers une fois utilisés et rejetés dans l'environnement à travers les différentes phases des procédés de production. Il y a lieu de citer : la biodégradabilité, la toxicité, la persistance, la bioaccumulation, etc.

Le paramètre le plus étudié et le plus exigé par les réglementations internationales : américaine et européenne à travers le Toxic Substances Control Act (TSCA) et l'enregistrement, Evaluation et Autorisation des produits Chimiques (REACH), respectivement, est la "biodégradabilité facile" puisque ce dernier est un indicateur clé des autres paramètres révélateurs du devenir des produits chimiques dans l'environnement.

La biodégradation peut être définie comme étant la décomposition ou la minéralisation d'une matière organique due à l'activité microbienne (De Wilde, 2013). Elle est la capacité d'une substance à subir une attaque microbienne (Pitter and Chudoba, 1990).

Cependant, plusieurs auteurs ont mis la lumière sur la problématique majeure rencontrée lors de la détermination de la biodégradabilité expérimentale au laboratoire, à savoir la non reproductibilité des résultats (Dias and Bhat, 1964 ; Bruheim et *al.*, 1997 ; Penet et *al.*, 2006 ; Mistriotis and Briassoulis, 2014 ; Docherty, et *al.*, 2015). La variété des différents types de souches bactériennes impliquées dans les tests de biodégradabilité, constitue la principale cause de cette non-reproductibilité des résultats. Une autre problématique majeure concernant ces tests, est la durée trop longue de l'analyse (au moins 28 jours).

Par ailleurs, le secteur pétrolier se caractérise par l'utilisation de produits chimiques de structures complexes et de composition partiellement connue. Ces produits appartiennent à une famille communément appelée Unknown or Variable composition, i.e. Complex reaction products or Biological materials (UVCB). Ce qui complique davantage l'étude de la biodégradabilité de ces produits.

Cette situation a encouragé les chercheurs et scientifiques à œuvrer dans le sens de la création de modèles mathématiques de prédiction de la biodégradabilité. Cette tendance ne cesse de s'accroître avec l'objectif de générer des données fiables, pas onéreuses dans le temps le plus faible possible (Lombardo, et *al.*, 2014). Les deux principales tendances de modélisation sont :

- La prédiction de la biodégradabilité des produits chimiques en se basant sur leurs propriétés physicochimiques,
- La prédiction de la biodégradabilité des produits chimiques en utilisant les modèles quantitative structure–biodegradability relationships (QSBRs).

Cette dernière tendance est la plus étudiée, elle est même exigée par la Commission Européenne dans le cadre de la législation REACH.

Cependant, l'utilisation des modèles QSBR nécessite une connaissance approfondie des structures moléculaires composant les produits chimiques étudiés, ce qui les rend inapplicables pour les additifs (de composition très complexe et souvent méconnue) de l'industrie pétrolière.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la création d'une base de données sur tous les produits chimiques utilisés dans le secteur énergétique algérien, avec des informations sur leur devenir une fois rejeté dans l'environnement et ce pour une meilleure transparence lors de l'évaluation de l'impact de l'utilisation des produits chimiques sur l'environnement dans ce secteur.

Le but de ce travail est de proposer des méthodes expérimentales, statistiques et mathématiques, permettant de contribuer à la détermination de la biodégradabilité des produits chimiques sans réaliser des tests de biodégradabilité au laboratoire. En effet, de tels résultats permettraient d'avoir une réponse rapide sur le devenir des additifs utilisés dans l'industrie pétrolière, ce qui représente une information capitale pour les opérationnels qui sont contraints par le respect des procédures découlant de la réglementation algérienne. Trois démarches sont adoptées, à savoir :

Après détermination de la biodégradabilité des produits chimiques au laboratoire :

- Prédire la biodégradabilité des produits chimiques (UVCBs) sur la base de leurs propriétés physicochimiques tirées des Fiches de Données de Sécurité (FDS).
- Prédire la biodégradabilité des produits chimiques (UVCBs) sur la base du paramètre de Carbone Organique Total (COT) mesuré au laboratoire. Cette étude vise à remplacer le test de biodégradabilité par l'analyse du COT.
- Evaluer la fiabilité des tests de corrélation entre la biodégradabilité et la solubilité des produits chimiques par l'étude de la cohérence interne, il est à signaler qu'à ce jour, la cohérence interne n'a pas été utilisée dans un contexte technico-environnemental.

Notre thèse s'articule autour de cinq chapitres. Les trois premiers collectent les éléments bibliographiques nécessaires et permettant de cerner les connaissances actuelles se rapportant au sujet traité.

Le premier chapitre est axé sur la présentation des différents aspects relatifs à la pollution engendrée par les produits chimiques dans l'industrie pétrolière tout en définissant les textes réglementaires ayant trait à la considération de l'impact sur l'environnement de l'utilisation de ces derniers à l'échelle internationale et en Algérie. Une attention particulière est portée sur les inhibiteurs de corrosion, le contexte de leur utilisation et surtout leur impact sur l'environnement.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation d'un récapitulatif des principales méthodes expérimentales et mathématiques d'évaluation de la pollution engendrée par l'activité pétrolière. Une attention particulière est portée sur l'analyse de la biodégradabilité.

Le dernier chapitre de la partie théorique est dédié aux différentes méthodes de mesure et d'évaluation de la fiabilité des résultats d'analyse en général et de biodégradabilité en particulier. Aussi, ce chapitre aborde l'étude de la fiabilité des modèles mathématiques de prédiction et en dernier lieu, les différentes formules mathématiques de calcul des coefficients permettant d'évaluer la fiabilité des résultats d'un test à travers la cohérence interne.

Dans le quatrième chapitre, les différentes techniques expérimentales, statistiques et mathématiques utilisées dans ce travail sont dressées.

Le cinquième chapitre est consacré à la présentation des résultats d'analyse au laboratoire et de corrélations mathématiques étudiées, suivis par des interprétations, des commentaires, des conclusions et des suggestions d'amélioration des travaux à venir sur la même thématique.

CHAPITRE I :

Contexte technique, réglementaire et environnemental de l'utilisation
des produits chimiques
dans l'industrie pétrolière :

cas des inhibiteurs de corrosion

I.1. Introduction

Les produits chimiques utilisés dans les opérations de production de pétrole et de gaz, se composent d'une multitude de familles chimiques organiques et inorganiques telles que les solvants, les alcools, les ammoniums quaternaires, les amides, les anions chromates, etc. mais leur composition chimique et structure moléculaire ne sont connues que partiellement. Ils appartiennent donc à la famille des Unknown or Variable composition, i.e. Complex reaction products or Biological materials (UVCB). Une attention particulière est portée sur les inhibiteurs de corrosion dans ce travail. Les opérations de production de pétrole et de gaz utilisent une énorme quantité de matériaux de fer et d'acier très sensibles à la corrosion. Les parties internes des équipements et canalisations sont en contact permanent avec les phases des liquides ainsi que d'autres impuretés telles que le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone, ce qui favorise la propagation de la corrosion dans des conditions de température et de pression opératoires (Kraus, 1991). Les compagnies pétrolières utilisent différentes stratégies opératoires visant à minimiser les dommages causés par la corrosion, l'une de ces dernières consiste à utiliser des inhibiteurs de corrosion (Raja and Gopalakrishnan, 2008) qui agissent par la formation d'une couche protectrice sur le matériau exposé au risque de corrosion (Stringfellow, et *al.*, 2014). Il est important de noter que, le secteur énergétique reste le plus grand consommateur d'inhibiteurs de corrosion (Finšgar and Jackson, 2014). Cependant, ces derniers ont le grand inconvénient d'avoir un impact négatif sur la santé de l'être humain et l'environnement (Raja and Gopalakrishnan, 2008 ; National Toxicology Program, 2011 ; Stringfellow, et *al.*, 2014).

Etant donné l'enjeu technique, économique et environnemental lié à la problématique des produits chimiques utilisés dans l'industrie pétrolière (transport, déversement accidentel, pollution engendrée par leur utilisation, etc), une réglementation bien cadrée a été mise en place à l'échelle internationale. L'Algérie, n'a pas échappé à la règle en se dotant d'une réglementation définissant des conditions, critères et modalités de mise sur le marché de substances chimiques (Joradp, 2017). De plus, une procédure d'approbation et d'acquisition de nouveaux produits chimiques a été élaborée au sein des entreprises énergétiques nationales, où les paramètres biodégradabilité et toxicité sont exigés. Pour des considérations environnementales particulièrement, en rapport avec la toxicité, de multiples efforts de recherche sont en cours pour développer des inhibiteurs de corrosion à base d'oxygène qui se révèlent être biodégradables, non toxique et non bioaccumulables (Sitz, et *al.*, 2012).

I.2. Applications des produits chimiques dans l'industrie pétrolière

Un projet de recherche, exploration, développement ou production d'un puits de pétrole ou de gaz, engendre l'utilisation d'une multitude de produits chimiques et d'additifs dont l'objectif visé varie en fonction des phases du projet. Nous nous intéressons particulièrement dans ce travail, à la phase de production qui se caractérise par beaucoup de difficultés technologiques provenant de la nature des effluents produits et traités, ces difficultés portent atteinte à l'intégrité des équipements et à l'efficacité des procédés (Total exp-pr-pr060, 2007). Les problèmes à résoudre sont variés ; dont les plus fréquents sont :

- Les émulsions d'eau dans le pétrole brut,
- Les dépôts de paraffines,
- Les dépôts de sels minéraux,
- La corrosion,

- Les nuisances d'origine bactérienne,
- La pollution des eaux par les hydrocarbures.

L'utilisation d'additifs chimiques représente souvent la solution la plus économique et quelques fois même, la seule action efficace. Toute une gamme de produits est à la disposition de l'exploitant pour répondre à ses besoins dont :

- Des dessalant-désémulsionnants
- Des inhibiteurs de paraffines
- Des anti-dépôts
- Des inhibiteurs de corrosion
- Des réducteurs d'oxygène
- Des bactéricides
- Des flocculants
- Des antimousses

Les produits chimiques sont injectés à différents endroits de la chaîne de traitement de l'huile, du gaz et de l'eau. Le suivi des paramètres de fonctionnement des unités d'injection de produits chimiques est primordial. En effet, selon le type de produit injecté, la réponse en terme de mauvais fonctionnement des systèmes traités peut être immédiate ou alors très longue à détecter et peut engendrer des conséquences très graves (perte de puits, manques à produire irrémédiables, arrêts d'installation, etc.). Une injection mal ajustée peut engendrer des pertes économiques considérables.

I.2.1. Corrosion

I.2.1.1. Définition

La corrosion est la principale cause de dégradation des métaux avant l'usure et la fatigue. Il s'agit d'un processus lent qui se traduit par une altération de l'aspect, une diminution de la masse et des caractéristiques mécaniques sous l'effet de l'environnement immédiat qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides (David Talbot and James Talbot, 1998). Ainsi, il existe principalement deux formes de corrosion : généralisée et localisée (Le Bozec, 2000).

I.2.1.2. Prévention

La politique de prévention contre la corrosion peut être adoptée face à plusieurs situations :

- Si la contrainte est telle qu'elle risque de compromettre la production.
- Si elle représente un danger pour le personnel, le puits ou l'environnement.
- Si la durée de vie du puits est réduite trop fortement.
- Si les coûts de réparation du puits ou du matériel s'avéraient prohibitifs le moment venu (Total exp-pr-pr190-fr, 2007).

Une fois le risque probable de corrosion identifié, le choix du mode de prévention reste à définir.

I.2.1.3. Inhibiteurs de corrosion

Il existe plusieurs techniques de protection contre la corrosion, dont la prévention par un choix judicieux des matériaux, protection par revêtements, protection par inhibiteurs, protection électrochimique (Audisio, et al., 1984 ; Landolt, 1993).

Les inhibiteurs de corrosion sont ajoutés pour former une couche protectrice sur le métal (Yang, et al., 2007 ; Rostami and Nasr-El-Din, 2009 ; Al-Zahrani, 2013).

Le choix de l'inhibiteur à utiliser et sa concentration dépendent de plusieurs facteurs dont : la température du puits, régime d'écoulement, nature du fluide, les gaz dissous, la pression et la composition de l'eau. Les concentrations peuvent varier de 0.5 à 30 mg/l d'inhibiteur injecté (All Consulting, 2009 ; King, 2012 ; URS Corporation, 2011 ; McCurdy, 2011).

I.2.1.3.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion

Selon la norme ISO 8044 et Popova, et al., (2003), un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif".

Il existe plusieurs définitions d'un inhibiteur de corrosion, néanmoins celle qui a été retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur « une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée en faible concentration à un environnement » (NACE, 1965).

Ces produits doivent être particulièrement actifs pour pouvoir être utilisés à des doses très faibles, et suffisamment neutres pour ne pas modifier de façon significative les propriétés physicochimiques des effluents. Ils doivent également posséder des propriétés de nature à faciliter leur utilisation dans des conditions souvent difficiles (Total exp-pr-pr190-fr, 2007).

I.2.1.3.2. Classement des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en trois grandes catégories qui se distinguent selon :

- La nature électrochimique du processus : inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.
- Leur mode d'action: inhibiteurs d'adsorption, inhibiteurs passivants.
- Leur composition chimique: inhibiteurs organiques, inhibiteurs inorganique (Hamer Norman, 1973 ; Zamfir, 1994).

Il s'agit principalement dans ce travail de considérer les inhibiteurs de corrosion organiques qui agissent par chimisorption étant les plus utilisés dans le secteur énergétique algérien.

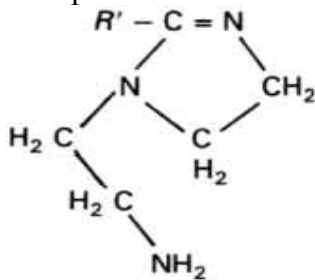
I.2.1.3.3. Composition chimique des inhibiteurs de corrosion organiques

L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée dans des conditions données. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau pour ralentir les processus anodique et cathodique. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leurs structures principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène (Constantin, 2011).

- **Composés organiques azotés (sont les plus utilisés en Algérie et dans notre étude)**

Amides : qui peut être un acide carboxylique saturé ou insaturé ou une amine primaire : en général une polyamine de formule globale : $H_2N(-RNH)_x-H$ avec $x > 1$.

Imidazolines: Produits de condensation d'une amine et d'un acide carboxylique, par exemple :



Avec R' = acide gras (C > 10).

Sels d'ammonium quaternaire

R₁ R₂ R₃ R₄ N⁺ X⁻, où X⁻ est un ion halogénure ou l'un des radicaux est une chaîne aliphatique longue.

Amines, amides et Imidazolines polyoxyalkylés

L'oxyalkylation a en général pour but de modifier la solubilité ou la dispersibilité des inhibiteurs.

Exemples : polyamine + épichlorhydrine ; éthoxylates d'amines.

Composés azotés hétérocycliques

Ce sont en général des dérivés de la pyridine (C₆H₅N) ou de la pipéridine (C₅H₁₁N).

- **Composés organiques soufrés :** Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoi qu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée.
- **Composés organiques contenant de l'oxygène :** Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. Mais des efforts sont de plus en plus fournis pour les développer (Sitz, et al., 2012).

Les inhibiteurs de corrosion existant sur le marché mondial, se composent d'une matière active à hauteur de 10 à 40 % du total volumique du produit, cette dernière n'est autre que l'une des familles de produits cités ci-dessus auxquels sont ajoutés un ensemble d'additifs et de produits chimiques, tels que les solvants, les alcools, etc.

Tous les inhibiteurs de corrosion cités ci-dessus peuvent être classés dans la famille des produits UVCB qui sont définis par l'Agence Européenne des Produits Chimiques (ECHA) comme suit : "Une substance UVCB ne peut être suffisamment identifiée par sa composition chimique en raison du nombre de ces constituants relativement élevé et/ou la composition chimique est partiellement méconnue et/ou la variabilité de sa composition est relativement élevée.

I.3. Empreinte du secteur énergétique sur l'environnement

Les hydrocarbures, qu'ils soient à l'état solide, liquide ou gazeux peuvent engendrer des effets néfastes sur l'environnement, la santé de l'être humain, la faune et la flore. Cette pollution est causée par la nature même des hydrocarbures ainsi que par les différents produits chimiques utilisés dans les différentes phases d'exploitation de ces ressources. Ces produits perturbent les écosystèmes, leurs répercussions sur l'environnement peuvent être classées en trois grandes catégories de pollution citées ci-dessous :

I.3.1. Pollution atmosphérique

Les hydrocarbures affectent profondément l'environnement par le biais des émissions fugitives de composés organiques volatiles et gaz torchés provenant des différentes installations pétrolières. Les polluants émis peuvent varier du CO, NO_x, SO₂ aux molécules organiques spécifiques à l'exemple des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) (Office for Official Publications of the European Communities, 2001). Ces composants étant cancérigènes et mutagènes, ils ont été classés ; par US Environmental Protection Agency (EPA) et la Commission Européenne (CE) comme polluants prioritaires devant faire l'objet d'un monitoring continu (Nording, et al., 2006 ; Barco-Bonilla, et al., 2009). Les composants des hydrocarbures répandus s'évaporent à des taux divers et sont transportés et dilués par les processus atmosphériques (Chaplin, et al., 2002). L'évaporation est le principal processus d'altération au cours des premiers jours qui suivent un déversement. La perte initiale rapide des fractions plus volatiles est suivie par une perte progressivement plus lente de composés moins volatils (composés semi-volatils).

I.3.2. Pollution des eaux

Ce type de pollution peut atteindre aussi bien les eaux continentales et les nappes phréatiques que les milieux marins. Ainsi, les eaux des fleuves et des lacs sont contaminés par les hydrocarbures à cause de l'activité industrielle et les milieux marins sont affectés par les déversements (marrées noires), les vidanges sauvages et les différentes activités en offshore. En Algérie, c'est le risque de contamination des nappes phréatiques qui prédomine étant donné l'intensité des activités pétrolière au sud algérien. Le risque de contamination découle de l'exploitation des ressources conventionnelles et non conventionnelles mais cette dernière est plus politisée du fait de la crainte d'effets néfastes sur les nappes phréatiques en plus des grands volumes d'eau nécessaires pour leur exploitation. Par ailleurs, la communauté scientifique a besoin de plus de données pour se prononcer sur les répercussions de la fracturation hydraulique sur la qualité de l'eau souterraine (Kargbo, et al., 2010 ; Tiemann and Vann, 2012 ; Corey and Tim, 2013). Il est à noter que, les eaux souterraines sont la principale source d'eau dans le Sahara algérien, particulièrement le continental intercalaire qui s'étend entre l'Algérie, la Tunisie et la Lybie (Castany, 1981). Plusieurs auteurs, certifient que les ressources en eaux du bassin saharien sont considérées comme "fossiles" et non renouvelables (Puri, et al., 2006 ; Mamou, et al., 2012) d'où la crainte de leur épuisement.

Une fois déversés, les polluants aromatiques sont nettement plus solubles que leurs homologues saturés. La solubilité des hydrocarbures dans l'eau augmente avec la polarité des composés. La biodégradation sollicite certains microorganismes qui peuvent utiliser le carbone composant les hydrocarbures pour se nourrir. La biodégradation des composés organiques se produit en condition aérobie ou anaérobie selon la structure moléculaire et les conditions environnementales. Le potentiel de biodégradation permet de classer les composés

en trois catégories : les composés dégradables, les composés persistants qui ne changent pas d'état spontanément et les composés récalcitrants.

En production pétrolière, les hydrocarbures en suspension sont majoritairement présents dans les eaux soit à l'état libre ou faiblement émulsionnés (cas des eaux pluviales), soit à l'état d'émulsion (cas des eaux de production et de procédé). L'eau reçue à l'entrée de l'unité de traitement est un mélange complexe d'eau, d'huile, de produits chimiques et de solides et qui peut contenir : Inhibiteur de corrosion, Eau glycolée, Inhibiteur de tartre, Méthanol, sable, paraffine, etc. Il est nécessaire de collecter toutes les purges d'équipements et tous les rejets d'hydrocarbures liquides ou d'eaux pouvant être contaminées par des produits pétroliers ou leurs dérivés, afin de les recycler ou de les traiter, dans les normes de rejet en vigueur. La connaissance des caractéristiques de l'eau à traiter et des hydrocarbures qu'elle contient, est essentielle pour le choix du mode de rejet et des traitements de déshuilage adaptés. Un rapport de chimie de production est alors édité suite à l'analyse des fluides en place pour reprendre les problèmes éventuels engendrés par les fluides analysés (Total exp-pr-pr190-fr, 2007).

I.3.3. Pollution des sols

La contamination des sols par les hydrocarbures cause des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement par le biais des risques considérables sur la faune, la flore et les eaux souterraines. En Algérie, le volet réglementaire sur les sols et leur contamination n'est pas développé. En général, les molécules de faible poids moléculaire s'évaporent plus rapidement que celles de poids moléculaire élevé qui persistent dans le sol (Huang, et *al.*, 2000 ; Abul-Kassim and Simoneit, 2001). D'après (Chaïneau, et *al.*, 2000), la toxicité des hydrocarbures diminue après évaporation. La décontamination d'un sol induit un pourcentage de volatilisation non négligeable situé entre 14% et 35% selon (Allen-King, et *al.*, 1996) et entre 48% et 97% selon Chaplin. Et *al.*, (2002).

La sédimentation peut avoir lieu du fait des fractions les plus lourdes et constitue un phénomène fréquemment observé sur les franges côtières. La sédimentation conduit à la constitution d'agrégats de haute densité difficilement biodégradables par voie naturelle.

I.3.4. Bourbiers et déchets pétroliers

Selon le dictionnaire Larousse, le bourbier est une dépression du sol remplie d'une boue épaisse. Ils sont placés à proximité des exploitations pétrolières, usines et installations de production. Ils se composent d'une panoplie de produits chimiques (tensioactifs, polymères, inhibiteurs de corrosion, etc) et d'hydrocarbures. La problématique soulevée se concentre autour du bourbier et de son impact sur l'environnement. En effet, le déversement et le dégagement de certains produits (solides ou liquides) dans le bourbier, peuvent entraîner un changement des propriétés physico-chimiques des compartiments naturels, entraînant une altération des propriétés de ces milieux en diminuant leurs capacités d'aération (Ronald, 1984 ; Scriban, 1999), ce qui induit des effets portant atteinte à la santé de l'homme, de façon directe ou indirecte, et à l'environnement de manière globale.

Les eaux de décharge ont un grand impact sur l'environnement à cause de leur composition dont l'effet s'accroît par accumulation. Les constituants des eaux issues de l'industrie pétrolière, sont notamment les sels, les métaux lourds, les hydrocarbures, dissoutes ou suspendus dans l'eau, et les divers produits chimiques. La toxicité de ces eaux dépend de la concentration et du volume des eaux déchargées.

Le transport des déchets dépend d'un certain nombre de facteurs notamment : la perméabilité du sol, la pression capillaire entre les phases du sol, la solubilité du déchet, les coefficients de partage, les propriétés d'adsorption et la volatilité. L'adsorption, la partition et la volatilisation diminuent la concentration des produits chimiques dans l'eau, bien que, la lixiviation, la désorption et l'écoulement augmentent leur concentration (Total exp-pr-pr190-fr, 2007). Plus d'efforts de recherche sont nécessaires pour se prononcer clairement sur la toxicité de certains produits chimiques utilisés dans l'industrie pétrolière (Stringfellow, et *al.*, 2014).

I.4. Cadre réglementaire de la gestion des produits chimiques

La révolution industrielle du 18^{ème} siècle et le développement de l'industrie pétrolière au 19^{ème} et au 20^{ème} siècle, se sont accompagnés d'un développement accru des industries chimiques de transformation des matières premières en produits finis. Ceci, a hissé considérablement le niveau de vie mais parallèlement, les produits chimiques ont causé des dommages écologiques et ont conduit à des catastrophes touchant directement des vies humaines (Ying, et *al.*, 2016). De nos jours, le monde entier accorde de plus en plus d'importance à la gestion des produits chimiques. Les efforts internationaux, tels que les conventions internationales ratifiées, Système Global Harmonisé de classification et de labellisation des produits chimiques (SGH) et l'Approche Stratégique de la Gestion Internationale des produits Chimiques (SAICM), sont initiés afin de protéger l'être humain et son environnement des dommages que peuvent causer les produits chimiques. Dès la création des Nations Unis (NU) en 1945, plus d'importance a été donné à la gestion du risque chimique. Beaucoup d'organisations ont alors vu le jour à l'exemple de : l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et le Conseil Economique et Social (CES), etc. Ces organisations étaient confrontées à des problématiques liées au changement climatique, le développement durable, les urgences sanitaires qui étaient toutes liées aux substances chimiques, d'où la nécessité de (Ying, et *al.*, 2016) :

- Compréhension plus profonde des dommages et des risques liés aux produits chimiques,
- Instauration de mesures de prévention et de contrôle de l'utilisation des produits chimiques.
- Compréhension de la menace sérieuse qui plane sur la vie humaine et l'environnement dans toutes ses composantes : air, eau et sol.

De là est née une prise de conscience sur l'exigence d'une coopération internationale et la mise en place d'un groupe de travail sur les produits chimiques au sein du comité de l'Environnement de l'Organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE) en 1970.

I.4.1. Approche réglementaire des Etats-Unis

Au sein de l'Agence de Protection de l'Environnement, c'est le Bureau de la sécurité chimique et de la prévention de la pollution (Office of Chemical Safety and Pollution Prevention OCSPP) qui s'occupe de tout ce qui est en rapport avec les produits chimiques à travers les lois suivantes (EPA Chemical Safety and Pollution Prevention, 2017) :

- Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act (FIFRA)
- Federal Food, Drug and Cosmetic Act (FFDCA)
- Toxic Substances Control Act (TSCA)
- Pollution Prevention Act, et autres partie de lois

I.4.1.1. TSCA

Entre 1970 et 1980, Les Etats-Unis par le biais de l'Agence de Protection de l'Environnement (EPA), ont entrepris de faire l'inventaire des produits chimiques existants sur le marché ainsi que les nouveaux produits chimiques (produits ou importés) à travers la loi réglementant les substances toxiques aux États-Unis (TSCA – Toxic Substances Control Act), et la loi sur la prévention de la pollution (Pollution Prevention Act), cette dernière a pour principe de réduire la pollution en amont avant toute introduction de produits chimique à l'environnement qui nécessiterait des actions de recyclage, traitement ou élimination (EPA Chemicals under TSCA, 2017 ; Diderich, 2011). La Loi sur le contrôle des substances toxiques (TSCA) de 1976 prévoit d'attribuer à l'EPA le pouvoir d'exiger des rapports, des enregistrements et des essais, relatifs aux produits chimiques et / ou les mélanges (produits, importés, utilisés ou stockés). De plus :

- Les nouveaux produits chimiques à introduire sur le marché sont soumis à autorisation de fabrication (section 5 de la loi) et listés (section 8 de la loi)
- Les produits doivent être testés et les risques liés à l'exposition à ces derniers doivent être évalués (section 4 de la loi)
- Toute action d'importation, fabrication ou exportation des produits chimiques doit être accompagnée d'un enregistrement de produits (section 8 de la loi).
- Toute personne maniant, fabricant, exportant, important ou distribuant un produit chimique ou un mélange de produits chimiques connu pour représenter un risque pour l'être humain ou l'environnement doit impérativement informer l'EPA (section 8 de la loi) (EPA Summary Toxic Substances Control Act, 2017).

I.4.1.2. Frank R. Lautenberg Chemical Safety for the 21st Century Act

La TSCA a été modifiée par la loi Frank R. Lautenberg Chemical Safety for the 21st Century Act qui a été signée en 2016 (EPA, 2016). Cette dernière a reçu un soutien bipartite à la Chambre des représentants des États-Unis et du Sénat, puisqu'elle propose les améliorations suivantes :

- Obligation d'évaluer tous les produits chimiques existants par l'EPA avec des dates limites d'exécution
- Installation d'une nouvelle norme de sécurité fondée sur le risque;
- Une transparence accrue de l'information chimique pour les citoyens; puisque le congress américain a toujours accordé des exceptions réglementaires au secteur pétrolier tout en protégeant les producteurs ou propriétaires par des contrats de confidentialité, ce qui crée de fortes inquiétudes chez les citoyens américains (Centner and O'Connell, 2014).
- Attribution d'une source considérable de financement à l'EPA pour s'acquitter des responsabilités en vertu de la nouvelle loi.

En 2017, l'EPA a introduit trois nouvelles règles fondamentales à respecter lors de l'exécution de la nouvelle loi de 2016 (EPA, 2017), il s'agit de :

- Etablissement d'une procédure d'évaluation des produits chimiques classés prioritaires en terme de risque sur la santé ou l'environnement sous l'autorité de l'EPA.
- Obligation de reporting de tous les produits chimiques fabriqués et utilisé sur le sol américain durant les dix dernières années et ce afin de déterminer les produits prioritaires devant faire l'objet d'une évaluation poussée du risque (EPA, 2017).

- Publication de rapports initiaux d'évaluation des risques de dix produits chimiques, ces documents porteront sur la revue des résultats d'évaluation de ces produits qui a été faite sous la TSCA (EPA, 2017).

I.4.1.3. Outils d'examen des produits chimiques sous TSCA

L'EPA exige des méthodes de laboratoire normalisées mais en l'absence de résultats expérimentaux ou bien pour compléter l'éventail d'analyse, l'Agence américaine utilise deux types de modèles prédictifs :

- EPA's hazard models
- EPA's exposure and fate models

Comme exemple de modèle, l'analyse SAR (Structure-Activity Relationships) ou « connaissance des substances actives » pour estimer ou prédire les propriétés physiques et chimiques, le devenir dans l'environnement et les effets sur l'homme et sur l'environnement (OCDE, 1994). L'EPA utilise plusieurs autres modèles d'évaluation des dangers, expositions et le devenir dans l'environnement.

I.4.2. Cadre réglementaire en Europe

Parallèlement en Europe, la directive 67/548/EEC a été annoncée en 1967, elle visait à édicter les règles nécessaires pour la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances chimiques, tout en se focalisant sur l'évaluation des produits avant leur fabrication ou utilisation (Ying, et al., 2016). Cette directive n'est plus en vigueur puisqu'elle a été remplacée par le règlement REACH de 2006 (Commission Européenne, 2006). De plus, un inventaire des produits chimiques existant sur le marché a été réalisé à travers l'inventaire EINECS (Inventaire Européen des Substances Chimiques Commerciales Existantes).

I.4.2.1. Règlement REACH

Le parlement européen et le conseil de l'Union Européenne ont adopté en décembre 2006 le règlement REACH (en **R**egistrement, **E**valuation et **A**utorisation des produits **C**himiques) (Règlement CE N°1907/2006 du parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 publié au journal officiel de l'union européenne le 30 décembre 2006). Ce règlement fournit un cadre législatif complet en matière de fabrication et d'utilisation des produits chimiques en Europe et il vise à améliorer les connaissances sur les substances chimiques et à mieux maîtriser les risques pour l'homme et pour l'environnement sans porter atteinte à la compétitivité de l'industrie. Il transfère la responsabilité de veiller à la sûreté des produits chimiques fabriqués, importés, commercialisés et employés dans l'Union européenne (UE) des autorités publiques vers les entreprises, il est entré en vigueur le 1 juin 2007 remplaçant environ 40 actes législatifs alors en vigueur. Il vise principalement à :

- Créer une Agence Européenne des Produits Chimiques (ECHA), chargée dans un premier temps d'enregistrer tous les produits chimiques produits ou utilisés par les entreprises et d'où découle également, le règlement CLP qui assure la communication des dangers que présentent les substances chimiques grâce à la classification et à l'étiquetage de ces dernières (ECHA, 2006).
- Promouvoir des méthodes alternatives aux expériences sur les animaux lors de l'évaluation de la toxicité;
- Instaurer un marché unique des produits chimiques tout en stimulant l'innovation et la compétitivité dans le secteur;

Le règlement REACH implique toutes les substances chimiques fabriquées, importées, commercialisées et utilisées telles quelles ou dans des mélanges. Désormais, c'est les entreprises qui doivent enregistrer dans une base de données centrale tous les produits chimiques qu'ils fabriquent ou importent en quantité supérieure à 1 tonne par an. L'ECHA est en charge de vérifier les informations soumises lors de l'enregistrement. Cette dernière est également en charge de l'identification et la gestion de tout risque lié à ces produits sous peine de restrictions de fabrication ou d'utilisation, par les autorités nationales.

La législation REACH vise le remplacement des substances les plus dangereuses par des substances alternatives plus sûres, lorsqu'elles existent. En 2013, la Commission Européenne a évalué les cinq premières années d'application du règlement REACH et a conclu qu'aucune révision importante n'était nécessaire avant la date butoir du 1er juin 2018 pour l'enregistrement de certaines substances. La Commission a prévu d'effectuer une évaluation au titre du programme pour une réglementation affûtée et performante (REFIT), cette évaluation concernera principalement la période 2010-2016 et analysera notamment la contribution de REACH à la réalisation des objectifs de développement durable pour l'après-2015. Enfin, elle déterminera probablement si REACH est à même de faire face aux questions émergentes telles que les nanomatériaux, les effets cumulés des produits chimiques ainsi que les perturbateurs endocriniens.

I.4.2.2. Outils d'examen des produits chimiques sous REACH

Le règlement no 440/2008 de la Commission Européenne du 30 mai 2008, établit des méthodes d'essai conformément au règlement REACH. Il comporte trois types d'essai :

- Mesures de propriétés physico-chimiques
- Mesures de toxicité
- Mesures de biodégradabilité.

Par ailleurs, le règlement REACH prévoit l'utilisation des résultats de la relation qualitative ou quantitative structure-activité [R(Q)SA] SAR au lieu de l'essai lorsque certaines conditions sont remplies à l'exemple de : validité scientifique du modèle, applicabilité du modèle à la substance chimique, etc.

I.4.3. Cadre réglementaire en Algérie

Le gouvernement algérien s'est armé d'un arsenal juridique et institutionnel visant à réduire les pollutions et nuisances et préserver la diversité biologique et les espaces naturels. En effet, l'Algérie a ratifié plusieurs conventions internationales visant à protéger l'environnement dont le protocole de 1992, modifiant la convention internationale de 1969 sur la responsabilité civile pour les dommages dus à la pollution par les hydrocarbures (décret 98-123 du 18 avril 1998) et ratification de l'amendement au protocole de Montréal adopté par la quatrième réunion des parties à Copenhague (décret présidentiel n° 99-115). La **Loi 03-10** complétée par la Loi n° 07-06 du 13 Mai 2007 est une Loi d'intégration de la Protection de l'Environnement dans le cadre du développement durable. Elle est fondée sur les principes suivants :

- Préservation de l'environnement et réduction des impacts ;
- Intégration de l'environnement dans tout le processus de développement ;
- Promotion des technologies propres ;
- Implication et responsabilisation des pollueurs ;
- Implication et responsabilisation des citoyens et associations.

Elle définit également des conditions, critères et modalités de mise sur le marché de substances chimiques ainsi que les mesures de destruction, de naturalisation ou de réexportation, l'autorité compétente peut subordonner la mise sur le marché de substances chimiques (article 70 et 71).

La **loi 05-07** du 28 avril 2005 sur les d'hydrocarbures modifiée et complétée par l'ordonnance 06-10 et amendée par la loi 13-01 relative aux hydrocarbures, définit la législation en vigueur sur les hydrocarbures et renforce à travers plusieurs de ses articles la politique nationale de protection de l'environnement.

Cette loi et son amendement, exigent la réalisation des Etudes d'Impact sur l'Environnement et les Etudes de Dangers pour toute exploration de pétrole et de gaz et les projets de production (articles 16 à 18), Pour tout ouvrage dont l'Etat ne désire pas le transfert de propriété, le contractant doit prendre en charge tous les coûts d'abandon et/ou de restauration du site prévus par le contrat conformément aux textes réglementaires en matière de Sécurité Industrielle et d'Environnement (Art 80 et 82).

Elle veille aussi sur le respect de la réglementation en matière d'hygiène, de sécurité industrielle, d'environnement et de prévention et gestion des risques majeurs, notamment à la protection des nappes phréatiques et des aquifères et en matière d'utilisation de produits chimiques (art 13 et art 17).

Ces deux lois sont suivies de plusieurs décrets exécutifs visant à protéger l'environnement ou à réglementer les actions menées dans le cadre de l'industrie pétrolière.

Etant donné l'enjeu économique et environnemental lié à la problématique des produits chimiques utilisés dans l'industrie pétrolière (transport, déversement accidentel, pollution engendrée par leur utilisation, etc), des procédures d'approbation et d'acquisition de nouveaux produits chimiques ont été élaborées au sein des entreprises énergétiques nationales, elles sont inspirées des deux lois citées ci-dessus et de l'ensemble de décrets suivants :

- Décret exécutif N°02-427 du 07/12/2002, relatif aux conditions d'organisation de l'instruction de l'information et de la formation des travailleurs dans le domaine de la prévention des risques professionnels.
- Décret exécutif N°91-05 du 19/01/1991, relatif aux prescriptions générales de protection applicables en matière d'hygiène et de sécurité en milieu de travail.
- Décret exécutif N°03-451 du 01/12/2003 définissant les règles de sécurité applicables aux activités portant sur les matières et produits chimiques dangereux ainsi que les récipients de gaz sous pression.
- Décret exécutif n° 03-452 du 1er décembre 2003 fixant les conditions particulières relatives au transport routier de matières dangereuses.
- Décret exécutif N°05-08 du 08/01/2005, relatif aux prescriptions particulières applicables aux substances, produits ou préparations dangereuses en milieu de travail.
- Décret présidentiel N°90-198 du 30/06/1990, portant réglementation des substances explosives modifiées par décret présidentiel du 15 mars 1999.

Ces décrets précisent la création auprès du ministre chargé de l'énergie (et des mines), d'un comité interministériel dénommé : "comité technique des matières et produits chimiques dangereux". Ils précisent également l'obligation de respecter les conditions ci-dessous lors de l'acquisition des produits chimiques dangereux :

- Sur le marché national : l'acquisition doit se faire auprès de personnes physiques ou morales uniquement par des opérateurs agréés.
- Sur le marché extérieur : l'acquisition des matières et produits chimiques dangereux est soumise à un visa préalable établi suivant les modalités ci-après :

Le visa préalable n'est établi pour les produits et matières chimiques hautement dangereux, qu'après avis favorable des services du ministère chargé de l'intérieur et du ministère chargé de la défense nationale. L'admission sur le territoire national des matières et produits chimiques dangereux acquis sur le marché extérieur est autorisée sur la base de tests de conformité effectués par les laboratoires agréés, conformément à la réglementation en vigueur.

Une fiche de données de sécurité doit être fournie aux institutions concernées et doit comporter les informations essentielles détaillées sur l'identification des substances, produits ou préparations dangereuses, leur fournisseur, leur classification, les dangers qu'ils présentent, précautions de sécurité et les procédures d'urgence à prendre.

Concrètement sur le terrain, les entreprises nationales énergétiques ont élaboré des procédures basées sur ces textes réglementaires pour acquérir des produits chimiques. Ces dernières consistent à réaliser une série de tests dans un laboratoire agréé pour l'approbation des produits chimiques. Ces procédures ont pour objectifs de :

- Se conformer à la législation et à la réglementation algérienne en vigueur,
- Minimiser les risques d'atteinte à la santé et à l'environnement ;
- Accroître la sécurité des utilisateurs, des locaux (laboratoires, aires de Stockage), et de l'environnement.
- Prévenir les risques liés aux produits chimiques, et aux manipulations des différents produits et matériel.
- Connaissance des produits et des risques.
- Suivre la performance environnementale de l'entreprise ;
- Proposer des mesures correctives à mettre en place.
- Définir les responsabilités et les rôles du personnel impliqué dans l'application des procédures ;
- Appliquer la politique Santé, Sécurité, Environnement (SSE) du groupe SONATRACH pour la procédure propre à SONATRACH (Sonatrach, 2018).

I.5. Fiches de données de sécurité

Afin d'élever le niveau de protection de la santé humaine et de l'environnement, les produits chimiques ne sont admis (importés, exportés, autorisés de fabrication, etc), que s'ils sont accompagnés de fiche de données de sécurité. Cette dernière doit contenir des informations capitales relatives aux propriétés physicochimiques, toxicologiques, sécuritaires et environnementales propres aux produits chimiques. Pour plus de transparence et de sécurité, toutes ces données devraient être harmonisées à travers le monde en répondant au système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH) des Nations Unies (ONU, 2013).

- Informations devant figurer sur la Fiche de Données de Sécurité (FDS) : Dans sa cinquième édition révisée du système harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH) parue en 2013, l'ONU précise la nécessité d'accompagner chaque produit chimique d'une FDS contenant au moins les informations récapitulées sur le tableau ci-dessous (ONU, 2013).

Tableau I.1 : Informations devant figurer sur la Fiche de données de sécurité (FDS)

Identification de la substance et du fournisseur	a) Identificateur SGH du produit; b) Autres moyens d'identification; c) Usage recommandé et restrictions d'utilisation; d) Données relatives au fournisseur (nom, adresse, numéro de téléphone, etc.) e) Numéro de téléphone en cas d'urgence
Identification des dangers	a) Classification SGH de la matière et toute autre donnée de nature nationale ou régionale b) Éléments d'étiquetage SGH, y compris les conseils de prudence (les symboles de danger peuvent être présentés. c) Autres dangers ne faisant pas l'objet d'une classification.
Composition /information sur les composants	Substance a) Identité chimique b) Nom commun, synonymes, etc. c) Numéro CAS, et autres identificateurs uniques. d) Impuretés et adjuvants de stabilisation classés et qui contribuent à la classification de la substance Mélange L'identité chimique et la ou les plages de concentration de tous les composants qui sont définis comme dangereux selon les critères du SGH est au-dessus de leur valeur seuil.
Premiers soins	a) Description des mesures nécessaires, sous-divisées selon les différentes voies d'exposition, par exemple: respiratoire, cutanée et oculaire, orale b) Symptômes/effets les plus importants, aigus et retardés
Mesures à prendre en cas d'incendie	a) Agents extincteurs appropriés (et inappropriés) b) Dangers spécifiques du produit (par exemple, nature de tout produit de combustion dangereux) c) Équipements de protection spéciaux.
Mesures en cas de déversements accidentels	a) Précautions individuelles, équipements de protection et mesures d'urgence b) Précautions relatives à l'environnement c) Méthodes et matériaux pour l'isolation et le nettoyage
Manutention et stockage	a) Précautions relatives à la sécurité de manutention b) Conditions de sécurité de stockage, y compris les incompatibilités
Contrôles de l'exposition/ protection individuelle	a) Paramètres de contrôle: limites ou valeurs seuil d'exposition professionnelle b) Contrôles d'ingénierie appropriés c) Mesures de protection individuelle tels que les équipements de protection individuelle
Propriétés physiques et chimiques	a) Apparence (état physique, couleur, etc.) b) Odeur c) Seuil olfactif d) pH e) Point de fusion/point de congélation f) Point initial d'ébullition et domaine d'ébullition g) Point d'éclair h) Taux d'évaporation i) Inflammabilité (solide, gaz) j) Limites supérieures/inférieures d'inflammabilité ou d'explosibilité k) Tension de vapeur l) Densité de vapeur m) Densité relative n) Solubilité(s) o) Coefficient de partage n-octanol/eau p) Température d'auto-inflammation q) Température de décomposition r) Viscosité

CHAPITRE I : Contexte technique, réglementaire et environnemental de l'utilisation des produits chimiques dans l'industrie pétrolière : cas des inhibiteurs de corrosion

Stabilité et réactivité	<ul style="list-style-type: none"> a) Réactivité b) Stabilité chimique c) Risque de réactions dangereuses d) Conditions à éviter (décharges d'électricité statique, choc, vibrations) e) Matériaux incompatibles f) Produits de décomposition dangereux
Données toxicologiques	<p>Description des divers effets toxiques pour la santé et des données disponibles permettant d'identifier ces effets, y compris:</p> <ul style="list-style-type: none"> a) Les voies d'exposition probables (respiratoire, orale, cutanée, oculaire) b) Les symptômes correspondant aux caractéristiques physiques, chimiques et toxicologiques c) Les effets retardés et immédiats ainsi que les effets chroniques dus à une exposition à court et long terme d) Les valeurs de toxicité telles que les estimations de toxicité aiguë
Données écologiques	<ul style="list-style-type: none"> a) Ecotoxicologie (aquatique et terrestre si disponible) b) Persistance et dégradation c) Potentiel de bioaccumulation d) Mobilité dans le sol e) Autres effets nocifs
Elimination du produit	Description des déchets et information concernant leur manipulation sûre, leurs méthodes d'élimination.
Informations relatives au transport	<ul style="list-style-type: none"> a) Numéro ONU b) Désignation officielle de transport de l'ONU c) Classe(s) de danger relative(s) au transport d) Groupe d'emballage (si applicable) e) Dangers environnementaux, par exemple « Polluant marin » (Oui/Non) f) Transport en vrac (conformément à l'annexe II de la Convention MARPOL 73/78 et au Recueil IBC) g) Précautions spéciales devant être portées à la connaissance de l'utilisateur concernant le transport ou transfert à l'intérieur ou hors de l'entreprise
Réglementation	Réglementation relative à la sécurité, la santé et l'environnement applicables au produit en question.
Autres informations	

CHAPITRE II :

Méthodes expérimentales et mathématiques d'évaluation
de la pollution engendrée par l'activité pétrolière :

Focus sur le test de biodégradabilité

II.1. Introduction

Il existe plusieurs paramètres expérimentaux permettant de traduire le niveau de pollution dans l'environnement. Ces derniers, prennent en considération l'impact des différents polluants sur les composantes du milieu récepteur. Dans ce sens, le premier test à réaliser est celui de la biodégradabilité facile qui est le test exigé par toutes les réglementations internationales. La biodégradabilité est définie comme étant la capacité d'une substance à subir une attaque microbienne (Pitter and Chudoba, 1990). Cependant, ce test fait l'objet de plusieurs travaux de recherche ayant pour objectif commun, de se rapprocher du comportement réel du produit après introduction dans l'environnement.

Les bactéries et les champignons sont les microorganismes responsables de la dégradation des substances organiques. Les champignons sont plus actifs dans les sols que dans les milieux aquatiques contrairement aux bactéries. De ce fait, les bactéries sont reconnues responsables de la plupart des processus de biodégradation dans les différents milieux aquatiques (eaux de surface, station d'épuration, eau de mer, etc) (Rücker and Kümmerer, 2012). La biodégradabilité des hydrocarbures peut avoir lieu soit en présence de bactéries (Cébron, et *al.*, 2015 ; Darmawan, et *al.*, 2015), de champignons (Bonugli-Santos, et *al.*, 2015 ; Cébron, et *al.*, 2015) ou d'algues (Diaz, et *al.*, 2014 ; Kadri, et *al.*, 2017).

Les premiers tests de biodégradabilité ont été développés par l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE) dans les années 1980 (De Wilde, 2005). Ces tests sont très controversés de part leur faible reproductibilité et leur consommation excessive de temps. De ce fait, la recherche s'est orientée vers la création de modèles mathématiques de prédiction de la biodégradabilité et ce dans l'objectif double de générer des données fiables, pas onéreuses dans un temps relativement court (Lombardo, et *al.*, 2014) d'une part, et de tester l'impact environnemental des produits chimiques au laboratoire avant d'autoriser leur synthèse pour une utilisation à caractère industriel d'autre part, cette démarche se conforme au principe de précaution (Dunn, et *al.*, 2004 ; Boethling, et *al.*, 2007).

Il existe différentes approches de prédiction de la biodégradabilité en milieu aérobie et anaérobie. Le milieu aérobie est le plus étudié (Rücker and Kümmerer, 2012 ; Peijnenburg, 1994 ; Boethling and Mackay, 2000 ; Raymond, et *al.*, 2001 ; Sabljic and Peijnenburg, 2001 ; Jaworska, et *al.*, 2003 ; Baker, et *al.*, 2004 ; Nendza, 2004 ; Pavan and Worth, 2006 ; Howard, 2008). L'industrie pétrolière est concernée de près par ces problématiques, étant donné son utilisation accrue des produits chimiques (à l'état brut, fini et semi fini). Chaque entreprise appartenant à ce secteur, se dote d'une politique de protection de l'environnement dont la gestion des produits chimiques et des déchets constitue une partie indissociable. Il est connu que, les changements dans la qualité de l'eau affectent l'équilibre de l'environnement aquatique en créant des pollutions de différentes natures (Lévêque, 1996) :

1. Physique : peut être thermique (rejets d'eau chaude) ou radioactive.
2. Organique : par le rejet de matières organiques telles que les glucides, lipides, protides, etc.
3. Chimique : fertilisants, métaux et métalloïdes, pesticides, organochlorés, hydrocarbures, etc.
4. Microbiologique : bactéries, virus, champignons.

II.2. Pollution chimique par les hydrocarbures

Une fois les hydrocarbures en contact avec l'environnement, ils subissent un ensemble de processus dont il y'a lieu de citer :

II.2.1. Évaporation

Les composants des hydrocarbures répandus s'évaporent à des taux divers et sont transportés et dilués par les processus atmosphériques (Chaplin, et *al.*, 2002). L'évaporation est généralement le principal processus d'altération au cours des premiers jours qui suivent un déversement. Elle peut être responsable de la perte d'un à deux tiers de la masse d'un déversement en l'espace de quelques heures. La perte initiale rapide des fractions plus volatiles est suivie par une perte progressivement plus lente de composés moins volatils. D'après Chaîneau et *al.*, (2000), la toxicité des hydrocarbures diminue après évaporation.

II.2.2. Solubilisation

Les composés aromatiques sont nettement plus solubles que leurs homologues saturés. La solubilité des hydrocarbures dans l'eau augmente avec la polarité des composés. Les hydrocarbures solubles dans l'eau sont absorbés par la faune et la flore.

II.2.3. Sédimentation

Elle est le fait des fractions les plus lourdes et constitue un phénomène fréquemment observé sur les franges côtières. La sédimentation conduit à la constitution d'agrégats de haute densité difficilement biodégradables par voie naturelle.

II.2.4. Photo-oxydation

C'est une oxydation par rayonnements lumineux qui s'observe en surface mais aussi dans les vapeurs atmosphériques. Elle touche plus particulièrement les composés aromatiques (non volatiles et photosensibles).

II.2.5. Biodégradation

Certains organismes peuvent utiliser le carbone composant les hydrocarbures pour se nourrir. La biodégradation des composés organiques se produit en condition aérobie ou anaérobie selon la structure moléculaire et les conditions environnementales.

II.3. Paramètres expérimentaux d'évaluation de la pollution des eaux

Une attention particulière est accordée à la pollution chimique engendrée par l'industrie pétrolière, où différents paramètres expérimentaux sont évalués pour mesurer la pollution d'une eau issue des opérations de production des hydrocarbures. Les principaux paramètres sont :

II.3.1. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine, organique ou minérale (fer ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et

chlorures). Ce test est particulièrement utile pour l'appréciation du fonctionnement des stations de traitement. La DCO étant fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives, des possibilités de l'oxydation, etc., mais l'oxydation n'est pas totale en présence de composés organiques stables (urée, pyridine, dérivés aromatiques, composés aliphatiques à longue chaîne carbonée) (Rodier, 2009).

II.3.2. Demande Biochimique en Oxygène (DBO)

Il a été conventionnellement retenu d'exprimer la DBO₅ en milligrammes d'oxygène consommé pendant 5 jours à 20 °C afin de ne prendre en compte que l'oxydation carbonée. Le paramètre DBO₅ est utilisé pour établir un classement qualitatif des eaux et définir l'altération du milieu par les matières organiques biodégradables. Le paramètre DBO est utilisé pour évaluer la charge organique des eaux résiduaires et dimensionner les ouvrages d'épuration.

Pour les eaux résiduaires urbaines, la détermination de la DBO₅ ne pose pas de problèmes particuliers, étant donné que le pH de ces eaux est favorable à la croissance des bactéries qui assurent la biodégradation et que des microorganismes adaptés à la biodégradation sont généralement présents dans ces eaux. Ce n'est pas le cas pour toutes les eaux résiduaires industrielles, pour lesquelles la détermination de la DBO doit faire l'objet d'un soin particulier (conformément aux méthodes normalisées) : utilisation de microorganismes adaptés ou pas, correction du pH si nécessaire, étude de la présence éventuelle de composés toxiques inhibiteurs, ajout des nutriments et des oligo-éléments nécessaires à la biodégradation... Si ces contraintes ne sont pas respectées, le résultat risque d'être erroné. Quant à l'utilisation de la méthode respirométrique, elle permet d'accéder à des informations très intéressantes pour la compréhension de la biodégradabilité de l'eau analysée (phase de latence, inhibition par des composés toxiques) (Rodier, 2009).

La DBO peut également être définie comme la quantité d'oxygène dissous nécessaire pour les microorganismes biologiques aérobies dans l'eau pour dégrader la matière organique à une température et période donnée (Masrur and Ali Shah, 2017).

II.3.3. Carbone Organique Total (COT)

Dans les eaux naturelles, le carbone peut être présent sous différentes formes (Figure II.1.), le carbone organique ne représentant le plus souvent qu'une faible concentration par rapport aux teneurs en carbone inorganique.

Carbone Total = Carbone Organique Total (COT) + Carbone Minéral ou Inorganique (CI).

Le COT est constitué d'une grande diversité de matières organiques dont certaines peuvent être présentes sous forme particulaire (COP). Une filtration des échantillons (sur une membrane filtrante de 0,45 m) permet d'éliminer cette fraction non dissoute et d'analyser spécifiquement le Carbone Organique Dissous (COD) (Rodier, 2009).

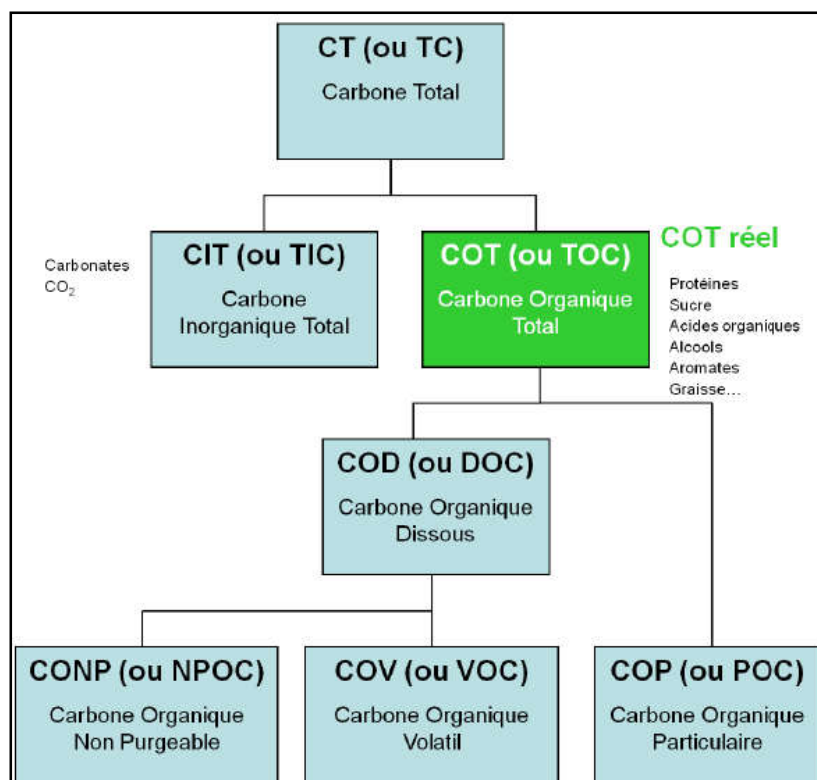


Figure II.1. Les formes existantes de Carbone Total (CT) dans la nature (chantigny, 2003).

Certaines molécules organiques sont toxiques pour les êtres vivants (ex : cas des pesticides). Le dosage du carbone organique peut participer à "l'alerte environnementale". De plus, les matières organiques favorisent la formation de Sous-Produits Chlorés (SPC) à la toxicité reconnue en présence de désinfectants (Gruau, 2004 ; Vandentorren, et *al.*, 2004). Les deux méthodes les plus communément utilisées pour doser le COT sont basées sur les principes d'oxydation chimique et thermique ainsi qu'une troisième méthode photochimique mais qui reste très peu utilisée. Ces méthodes consistent à oxyder toutes les matières organiques en CO₂ puis à mesurer la quantité de CO₂ produite. Dans la méthode d'oxydation thermique, il existe deux manières d'aboutir au COT, la méthode directe et la méthode indirecte.

II.3.3.1. Méthode directe

Cette méthode permet de doser directement l'ensemble des composés organiques présents dans les eaux, à l'exclusion des Composés Organiques Volatils (COV) (acidification et purge), c'est pour ça que cette méthode est recommandée pour les eaux de consommation (CI > 30% du CT).

II.3.3.2. Méthode indirecte

La concentration en CT de l'échantillon est déterminée en transformant la totalité du carbone (CI + COT) de l'échantillon en CO₂. La concentration en CI est ensuite déterminée, la concentration en COT étant obtenue par la différence CT - CI.

II.3.4. Indice d'Hydrocarbures

Indice de la concentration en hydrocarbures regroupant notamment les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques (Swigert, et *al.*, 2014).

II.3.5. Eco-toxicologie en milieu aquatique

L'éco toxicologie en milieu aquatique s'est développée pour faire face aux atteintes des milieux aquatiques générées par les activités anthropiques. Cette science a pour objectif d'étudier le comportement et les effets des polluants dans les écosystèmes. Elle s'appuie évidemment sur la détection des traces de pollution par des méthodes chimiques (analyses globales ou spécifiques), mais elle fait largement appel à des méthodes biologiques d'évaluation. Dans ce cadre, les tests éco toxicologiques (ou bio essais), qui permettent d'évaluer la toxicité d'un milieu sur une espèce, occupent une place prépondérante. Les critères de toxicité varient suivant les organismes testés : mobilité, croissance, létalité, biomasse produite, luminescence, etc. (Rodier, 2009).

II.3.6. Bioaccumulation des substances chimiques

Les produits chimiques, s'accumulent biologiquement (bioaccumulation) dans l'organisme et dans les eaux et les sols pour se concentrer à des niveaux très élevés, que ce soit dans les cellules vivantes que dans les écosystèmes. Ceci est particulièrement vrai pour les produits chimiques persistants et les substances qui ne se dégradent pas facilement comme les PolyChloroBiphényles (PCB).

II.3.7. Autres

Il existe une multitude d'autres méthodes exprimant la pollution d'une eau dont les éléments traces métalliques qui sont des métaux potentiellement polluants, toxiques (même à faibles concentrations) et non biodégradables, la turbidité, l'Azote total et Kjeldahl, les solides (dissous, en suspension ou total) ...

II.3.8. Biodégradation

La biodégradation peut être définie comme étant la décomposition ou la minéralisation d'une matière organique due à l'activité microbienne. La disponibilité de l'oxygène détermine à quelles molécules organiques le carbone est converti. Si la biodégradation complète a lieu dans des conditions aérobies, le carbone organique du matériau sera converti en dioxyde de carbone et en eau (réaction 1). Dans des conditions d'anaérobiose, le biogaz (qui est un mélange de dioxyde de carbone et de méthane) sera formé (Réaction 2). Le carbone organique du matériau est dans les deux cas également en partie convertie en nouvelle biomasse (C_{biomasse}) et il est possible qu'une partie du carbone ne soit pas convertie ou reste présent sous la forme de métabolites ($C_{\text{résiduel}}$) (De Wilde, 2013). Le plus souvent, une seule espèce microbienne ne possède pas tout le système enzymatique nécessaire pour dégrader un polluant jusqu'à sa minéralisation. Celle-ci nécessite la présence d'un consortium microbien constitué de populations spécialisées chacune dans des étapes spécifiques de la voie métabolique (Barriuso, et *al.*, 1996).



Les substances chimiques peuvent subir une biodégradation primaire, ultime, acceptable mais elles peuvent également être non biodégradables (persistantes et récalcitrantes).

II.3.9. Biodégradabilité

Les expressions biodégradation et biodégradabilité sont souvent utilisés comme synonymes, mais en fait leurs significations sont différentes. "La biodégradabilité est la capacité d'une substance à subir une dégradation par l'action microbienne. La biodégradation est l'élimination d'un composé organique d'un écosystème par l'activité métabolique de la biocénose réellement présente dans ce système (Pitter and Chudoba, 1990). Finalement, nous sommes intéressés par la biodégradabilité d'un composé, souvent tacitement supposé être une propriété uniquement du composé. La biodégradabilité signifie la tendance à la dégradation d'un composé organique par des microorganismes.

II.4. Facteurs influençant la biodégradabilité des hydrocarbures

II.4.1. Humidité

l'humidité est un paramètre important dans le processus de biodégradation des composés organiques simples ou complexes. A titre d'exemple, les faibles taux d'humidité du sol (inférieurs à 2%) limitent les vitesses de biodégradation (Davis and Madsen, 1996). Inversement, des teneurs trop élevées vont influencer sur la perméabilité des sols aux gaz et générer des conditions de limitation de transfert de l'oxygène et donc de limitation du métabolisme microbien aérobie (Ballerini, 1999).

II.4.2. Potentiel hydrogène (pH)

Ce paramètre a une influence remarquable sur les processus de biodégradabilité du fait qu'il affecte directement des paramètres tels que le COD et la salinité (Irfan, et *al.*, 2017). L'activité microbienne est également affectée par le pH, puisque les micro-organismes prolifèrent dans des conditions qui varient d'une espèce à une autre mais il est généralement compris entre 6.5 et 8.5 dans la plupart des milieux aquatiques et terrestres (Cases and de Lorenzo, 2005). Par exemple, un pH acide dans un milieu très chargé par les métaux lourds, favoriserait la solubilisation de ces derniers qui sont très toxiques pour les bactéries (Abul-Kassim and Simoneit, 2001).

II.4.3. Température

Elle influence profondément la multiplication microbienne et le métabolisme. Les températures optimales de croissance et d'activation des réactions biochimiques des micro-organismes varient considérablement suivant les espèces (Leclerc, 1977). La biodégradation des composés organiques diminue en fonction de la température. Une baisse de température de 10°C décroît l'activité microbienne de moitié (Scriban, et *al.*, 1999). L'intervalle de température favorable à une bonne activité microbienne se situe entre 20 et 37°C.

II.4.4. Taux d'oxygène

Lorsque l'oxygène est consommé par les micro-organismes, une nouvelle biomasse est synthétisée (Ledakowicz and Solecka, 2000). La concentration en oxygène doit être suffisante

pour stimuler la dégradation par voie aérobie (Vogel, 2001). Plusieurs auteurs ont montré que la biodégradation anaérobie est plus lente que la biodégradation aérobie (Huang et al., 2000).

II.4.5. Apport de nutriments

Les nutriments sont indispensables à l'activité et au développement des micro-organismes (Barooah and Borthakur, 1999). Ce sont des corps simples qui peuvent être assimilés, sans transformation digestive pour favoriser la croissance des populations bactériennes. Les plus importants sont l'azote et le phosphore (N, P). L'azote sert à la synthèse des protéines et le phosphore fait partie des acides nucléiques de nombreux coenzymes et de l'Adénosine TriPhosphate (ATP).

II.4.6. Solubilité

Le lien entre la biodégradabilité et la solubilité des substances chimiques reste non élucidé à ce jour. Les premières études concernant ce volet considéraient que la biodégradabilité augmentait avec la solubilité (Bartha, 1986 ; Cerniglia, 1993 ; Miller and Bartha 1989), les auteurs de ces études ont conclu que l'hydrophobicité était l'une des principales raisons induisant la persistance et la faible biodégradabilité des produits chimiques. La solubilité peut également influencer sur la cinétique de biodégradation (Mihelcic et al., 1993) et de bioaccumulation (Guha and Jaffe, 1996). Dans le domaine de la synthèse des polymères, plusieurs efforts sont entrepris pour développer des polymères solubles dans l'eau pour protéger l'environnement (Swift, 1998). A travers une étude réalisée par (Guha and Jaffe) en 1996, les auteurs ont conclu que les produits chimiques qui sont solubles dans l'eau étaient plus biodégradables que les produits chimiques non solubles dans l'eau. Des études plus récentes confortent cette conclusion (Li et al., 2007 ; Beszédes et al., 2015 ; Fisgativa et al., 2017). Il existe un autre groupe de scientifiques ayant des conclusions différentes de celles citées ci-dessus, à savoir : l'inexistence d'une règle générale entre la solubilité et la biodégradabilité (Scott, 2002). Par exemple : les polymères solubles dans l'eau sont connus pour leur aptitude à migrer rapidement dans les milieux aqueux avant d'avoir "l'opportunité" de se dégrader (Comber and Holt, 2010) ce qui empêche les scientifiques de conclure quant à leur devenir dans l'environnement, le 1,4-Dioxane (dioxane) est un éther cyclique caractérisé par une très grande solubilité dans l'eau mais, il pose un problème majeur pour l'environnement et la santé du fait de sa forte résistance à la biotransformation (Adams et al., 1994 ; Kelley et al. 2001). Dans une récente étude réalisée par Bayard et al (2017), des recherches de nouvelles approches d'évaluation de la biodégradabilité ont été entreprises. Les résultats obtenus montrent que la fraction soluble des déchets organiques n'était pas corrélée à la biodégradabilité de ces derniers et que les paramètres analytiques habituellement utilisées (dont la fraction soluble) ne donnaient pas d'indications sur la biodégradabilité. Par contre, une autre étude récente (Fisgativa et al., 2017) conclue de l'importance de considérer la solubilité lors des études de biodégradabilité étant donné la forte corrélation qui existe entre les deux paramètres. De ces deux dernières études citées, il peut être constaté que le lien entre la biodégradabilité et la solubilité n'est toujours pas clairement défini comme Nendza, (2004) le précise bien "il est nécessaire de réaliser que la biodégradabilité est un paramètre non clairement défini".

II.5. Types de biodégradabilité

II.5.1. Aérobie

Est le degré de modification physique et chimique provoquée par des microorganismes en présence d'oxygène et subie par une matière organique. La figure II.2. suivante, illustre le processus de biodégradation d'une substance organique en conditions aérobie. Celle-ci peut être affectée par la modification de l'un des facteurs suivants (Jiang, *et al.*, 2002) :

- La Vitesse de dégradation des composés organiques
- La quantité d'oxygène consommé
- Les produits résultant de la dégradation
- L'activité microbienne

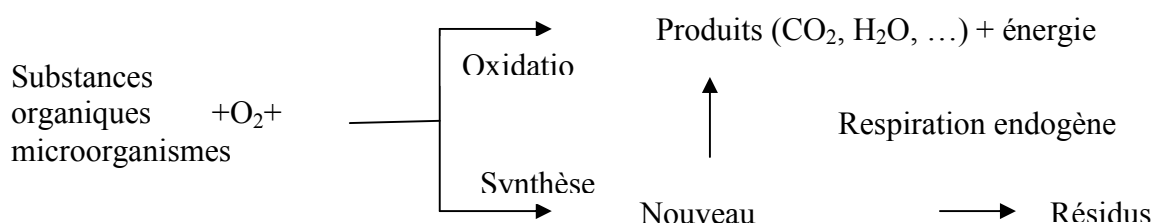


Figure II.2. : Dégradation aérobie d'une matière organique

II.5. 2. Anaérobie

La biodégradation anaérobie d'un composé organique, est le degré de sa transformation physique et chimique occasionnée par des microorganismes en conditions anaérobie, la figure II.3. suivante illustre parfaitement les processus anaérobie que subit la matière organique (Yang *et al.*, 2004).

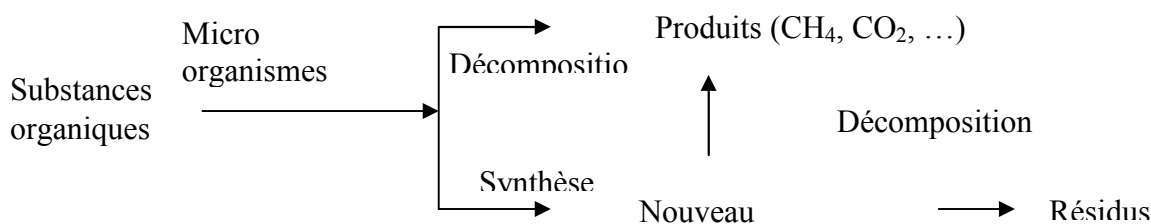


Figure II.3. : Dégradation anaérobie d'une matière organique

II.6. Choix de la méthode de détermination de la biodégradabilité des produits chimiques organiques

Avant de commencer à utiliser un produit chimique pour les applications objet de son développement et de sa synthèse, il est nécessaire de connaître son impact sur l'environnement. Ce dernier est évalué en premier lieu par le test de biodégradabilité, d'où l'intérêt de développer une stratégie analytique appropriée prenant en compte l'aspect

environnemental mais aussi l'aspect technique et économique de l'analyse (OCDE, 2005). Le choix de la méthode d'essai dépend essentiellement de trois paramètres à savoir :

- a. **Paramètre mesuré** : Carbone Organique Dissous (COD), Oxygène dissous, CO₂ produit, Oxygène consommé et carbone inorganique.
- b. **Caractéristiques de la substance à étudier** : la solubilité, la volatilité et les caractéristiques d'adsorption de la substance (règlement no 440/2008 de la Commission européenne).
- c. **Conditions de l'essai** : inoculum et son origine, inoculum pré adapté ou non, aérobie ou anaérobie, durée de l'essai, température, etc.

La plupart des normes développées pour les mesures de biodégradabilité dans le milieu aqueux concernent les produits chimiques organiques, peu d'entre elles concernent les polymères plastiques et les huiles lubrifiantes qui sont volatils et insolubles dans l'eau nécessitant de ce fait, d'être analysés en système fermé (Mistriotis and Briassoulis, 2014).

Il n'y a pas de test spécifique aux solvants. Ces normes sont émises par différents organismes : ISO, AFNOR, OCDE, ASTM, etc. Les normes les plus utilisées pour les mesures de biodégradabilité dans l'eau en conditions aérobies, sont celles de l'OCDE (301 et 310) pour la biodégradabilité facile (Dick, et al., 2016). Ces dernières sont équivalentes à ISO 7827, ISO 9408, ISO 9439, ISO 10707, ISO 10708 et ISO 14593. Les directives de l'OCDE 302 pour la biodégradabilité intrinsèque (Mistriotis and Briassoulis, 2014) sont utilisées également mais à un degré moindre et sont équivalente à ISO 9887 et ISO 9888.

Pour les produits insolubles dans l'eau, l'ASTM a développé les normes ASTM D 5271 (plastiques) et ASTM D 5864, ASTM D 6139 et ASTM D 6731 pour les huiles lubrifiantes.

Selon l'OCDE (2005), les essais de biodégradabilité doivent être réalisés selon une stratégie analytique qui dépend de l'objectif de l'opérateur. Il y a lieu d'examiner :

- La biodégradabilité aérobie en utilisant l'un des tests de biodégradabilité facile ou ready biodegradability puis,
- Un essai de simulation
- Un essai de biodégradabilité intrinsèque (inherent biodegradability) peut être réalisé comme test complémentaire ou alternatif. Ce dernier vise à étudier la biodégradabilité dans des conditions d'aérobiose optimisées.
- Finalement, un essai de biodégradabilité en anaérobiose pourrait être envisagé.

Cette démarche s'avère fort consommatrice de temps, les laboratoires d'analyse adoptent de ce fait, des essais ciblés qui dépendent des objectifs visés.

II.6.1. Essais de biodégradabilité facile (301, 306 et 310)

Il s'agit des Guidelines 301 (méthodes A-F) (OECD, 1992), OECD 306 (eau de mer) et OECD 310 (OECD, 2006).

Dans les lignes directrices de l'OCDE, il existe six méthodes qui permettent le classement des produits chimiques en fonction de leur biodégradabilité facile en milieu aqueux aérobie. Ces méthodes sont :

301 A : Essai de disparition du COD

301 B : Essai de dégagement de CO₂ (Essai de Sturm modifié)

301 C : Essai MITI modifié (I) (Ministry of International Trade and Industry, Japon)

301 D : Essai en flacon fermé

301 E : Essai de « screening » modifié de l'OCDE

301 F : Essai de respirométrie manométrique

Ces six méthodes ont permis à la communauté scientifique d'accuser une avancée considérable dans le domaine de l'analyse de la biodégradabilité. Un exercice comparatif inter-laboratoires de l'OCDE (essai circulaire) a été réalisé en 1988. L'expérience accumulée et l'essai circulaire a confirmé que ces méthodes pouvaient être utilisées pour l'évaluation de la biodégradabilité facile. Cependant, en fonction des propriétés physiques de la substance à tester, il y a lieu de choisir une méthode particulière.

Ce sont des essais menés dans des conditions aérobies, dans lesquels une forte concentration de la substance d'essai (2 à 100 mg / L) est utilisée et la biodégradation est mesurée par des paramètres tels que le COD, la DBO et le CO₂ produit. L'inoculum bactérien nécessaire à ces essais provient des stations d'épuration des eaux usées domestiques. Ce dernier ne doit pas avoir été pré-adapté à la dégradation de la substance d'essai par une exposition antérieure. Un résultat positif à un test de biodégradabilité facile de la série 301 qui est largement utilisé, peut être considéré comme révélateur de dégradation rapide et ultime dans la plupart des environnements. L'intervalle de temps de ce test est de 28 jours, sa prolongation ne reflète plus une biodégradabilité facile. Un résultat négatif ne signifie pas nécessairement que le produit chimique ne sera pas biodégradé dans des conditions correspondant à celles de l'environnement, mais qu'il sera nécessaire de passer aux autres niveaux d'essais. Si la substance est facilement biodégradable, le besoin de compléter cet essai par l'écotoxicité ou la bioaccumulation se voit réduit (Mistriotis and Briassoulis, 2014). Ces essais sont applicables aux eaux douces et eaux de mer, d'autres tests ont été développés dans la série OCDE 306 avec une durée de biodégradabilité de 60 jours. Le tableau II.1 ci-dessous, indique les normes développées par les différents organismes de normalisation pour la mesure du taux de biodégradabilité et qui sont équivalents aux guidelines de l'OCDE (OECD, 1992 ; Mistriotis and Briassoulis, 2014).

Tableau II.1.: Normes applicables pour la mesure du taux de biodégradabilité

Norme internationale	Equivalent OCDE
ASTM D 5864-05	OECD301B
ASTM D 6731 - 01	OECD301F
DIN EN ISO 9439	OECD301B
DIN EN ISO 10707	OECD301D
DIN EN ISO 9408	OECD301F
ISO 10708	OECD301D

Un résultat positif issue de ces essais, permet de conclure que le produit chimique testé est considéré comme rapidement biodégradable dans la plupart des environnements (aquatiques, eau de mer, sédiments ...). Ces essais sont conçus pour les produits chimiques purs mais il peut être pertinent de les utiliser pour des mélanges de produits chimiques organiques, puisque la réglementation REACH précise la nécessité de tester les substances chimiques sous la forme de son introduction dans l'environnement (European Chemicals Agency, 2017).

II.6.1.1. Limites d'application des méthodes d'essai (règlement no 440/2008 de la Commission européenne)

Il existe plusieurs méthodes d'essai pour la mesure de la biodégradabilité au laboratoire, le choix de l'une de ces dernières dépend principalement du type de substance à analyser. Leurs limites d'application sont résumées sur le tableau II.2.

Tableau II.2.: Limites d'application des méthodes d'essai de biodégradabilité

Essai	Méthode analytique	Approprié pour les substances qui sont:		
		faiblement solubles	volatiles	adsorbables
Disparition du COD	Carbone organique dissous	—	—	+/-
Screening modifié de l'OCDE	Carbone organique dissous	—	—	+/-
Dégagement de CO ₂	Respirométrie: dégagement de CO ₂	+	—	+
Respirométrie manométrique	Respirométrie manométrique: consommation d'oxygène	+	+/-	+
Fiole fermée	Respirométrie: oxygène dissous	+/-	+	+
MITI	Respirométrie: consommation d'oxygène	+	+/-	+

II.6.1.2. Classement des produits testés

Les substances testées sont considérées comme rapidement biodégradables dans l'environnement si l'un des critères suivants est vérifié (European Chemicals Agency, 2017) :

1. Si, au cours des essais de biodégradation facile de 28 jours, au moins les niveaux de dégradation suivants sont atteints:

- tests basés sur le Carbone Organique Dissous (COD) : 70%;
- des tests basés sur l'appauvrissement en oxygène ou la production de dioxyde de carbone: 60% du maximum théorique.

Ces niveaux de biodégradation doivent être atteints dans les 10 jours suivant le début de la dégradation, ce qui correspond au moment où 10% de la substance a été dégradée (plus de souplesse est accordée aux produits chimiques de structure complexe)

2. $DBO_5 / DCO \geq 0,5$ lorsque seuls la DBO et la DCO sont disponibles

3. S'il existe d'autres preuves scientifiques convaincantes démontrant que la substance peut être dégradée (biotiquement et / ou abiotiquement) dans le milieu aquatique à un niveau > 70% sur une période de 28 jours.

Si ce type de données n'est pas disponible, la substance est considérée comme n'étant pas 'rapidement biodégradable'. Cette décision peut être appuyée par l'une des données suivantes :

- La substance n'est pas intrinsèquement dégradable dans un essai de biodégradabilité intrinsèque (inherent biodegradability); ou
- La substance devrait s'avérer lentement biodégradable après l'avoir testé par un outil de modélisation reconnu par la réglementation REACH.
- La substance est considérée difficilement biodégradable sur la base de preuves indirectes, telles que des connaissances provenant de substances de mêmes structures moléculaires; ou
- Aucune donnée sur la biodégradabilité n'est disponible (European Chemicals Agency, 2017).

Pour bien interpréter les résultats négatifs obtenus du test de biodégradabilité facile, il faudrait se pencher sur la toxicité des produits testés. En effet, dans certains tests à l'exemple de la

ligne directrice 301C de l'OCDE et le test de respirométrie manométrique (OCDE, ligne directrice 301F), des concentrations élevées en produits chimiques (100 mg/l) sont utilisées. Ceci pourrait engendrer une inhibition de l'inoculum. La possibilité d'effets toxiques peut être évaluée en incluant un témoin de toxicité dans l'essai de biodégradabilité facile ou en comparant la concentration d'essai avec les données d'essai de toxicité sur les micro-organismes (European Chemicals Agency, 2017).

II.6.2. Essais de simulation (303, 309)

Essais réalisés en aérobiose et en anaérobiose où sont simulées des conditions environnementales particulières. Une faible concentration en produit chimique est utilisée (1µg / L à 100 µg / L), ce qui est suffisamment faible pour garantir que la cinétique de biodégradation obtenue dans l'essai reflète celle attendue de l'environnement simulé. Ces tests se concentrent sur la cinétique de biodégradation de milieux simulés.

II.6.3. Essais de biodégradabilité intrinsèque (302)

Essais aérobies permettant une exposition prolongée des micro-organismes au produit à tester avec une faible concentration de ce dernier, ce qui représente des conditions favorables et moins strictes que celles des essais de biodégradabilité facile. Certains de ces essais peuvent être menés avec un inoculum pré adapté à la dégradation de la substance d'essai mais, étant donné les conditions favorables de l'essai, il n'est pas certain que la biodégradation soit rapide et sûre dans l'environnement. Pour l'évaluation des résultats dans le cadre de ce test, un taux de biodégradabilité dépassant les 20% (mesuré en DBO, DCO ou COD supprimé) indique une biodégradabilité intrinsèque et un taux dépassant les 70% indique une biodégradabilité ultime.

II.6.4. Essais de biodégradabilité en anaérobiose (311)

Il existe d'autres tests développés pour les applications en anaérobiose, ou la biodégradabilité est évaluée à travers les gaz émis (CH₄, CO₂, Total Inorganic Carbone (TIC)), la durée du test est de 60 jours avec possibilité d'extension.

II.6.5. Essais de biodégradabilité facile stimulée (Enhanced Ready Biodegradability tests)

Plusieurs insuffisances relatives aux différents tests de l'OCDE ont été relevées par les chercheurs ces dernières années (Van Ginkel, *et al.*, 2008 ; Thouand, *et al.*, 2011 ; Kowalczyk, *et al.*, 2015 ; Dick *et al.*, 2016) et ce à cause du fait que ces tests sont qualifiés trop strictes (concentration élevée en substance à tester, faible ratio biomasse/substance à tester et faible volume d'essai) (Nyholm, *et al.* 1984 ; van Ginkel *et al.*, 2008; Thouand *et al.*, 2011; Kowalczyk *et al.*, 2015). Ceci a mené au développement de nouveaux tests de biodégradabilité facile « stimulés » où plus de souplesse est accordée lors de l'évaluation de la biodégradabilité à savoir :

- Des durées de test prolongées (jusqu'à 60 jours au lieu de 28),
- Des volumes testés plus importants ou concentrations en substances plus faibles,
- Des adaptations d'inoculum permises, etc.

Mais ces méthodes ne sont pas encore validées et / ou normalisées et ne sont actuellement utilisées qu'en Europe pour les évaluations de la persistance des substances chimiques dans l'environnement (Persistence Biodegradability tests PBT and Very Persistent Very

Bioaccumulable vPvB assessments) (European Chemicals Agency, 2017). De ce fait, il existe un nombre limité de travaux réalisés avec ces méthodes OCDE modifiées pour pouvoir se prononcer sur leur influence sur les résultats et leur interprétation (Jenner, et *al.*, 2011 ; Seyfried and Boschung, 2014). En dépit de la disponibilité d'une multitude de tests pour l'évaluation de la biodégradabilité en milieu aqueux, plus d'efforts de recherche devraient être engagés pour comprendre les facteurs influençant la précision et la reproductibilité des résultats d'analyse (Mistriotis and Briassoulis, 2014).

Par ailleurs, les différents tests cités ci-dessus concernent les substances chimiques pures. Alors que l'industrie pétrolière utilise des mélanges très complexes de produits chimiques. Il est à noter qu'il est précisé dans la réglementation européenne REACH que la substance chimique devra être testée sous sa forme d'utilisation une fois mise sur le marché pour pondérer l'impact réel des produits chimiques utilisés (European Chemicals Agency, 2017).

II.7. Reproductibilité des résultats de biodégradabilité

Il est généralement difficile d'avoir des résultats de biodégradabilité reproductibles lors de la réalisation des essais selon les lignes directrices de l'OCDE. Ceci est principalement dû à certaines conditions opérationnelles qui diffèrent d'un test à un autre, il ya lieu de noter :

1. Les souches bactériennes diffèrent d'une station d'épuration à une autre (Docherty, et *al.*, 2015 ; Dias and Bhat, 1964).
2. L'Etat physiologique des bactéries (en phase de croissance ou stationnaire) (Bruheim et *al.*, 1997).
3. Le degré d'adaptation des microorganismes à la substance à analyser (Penet et *al.*, 2006).
4. La méthode d'essai utilisée pour évaluer la biodégradabilité (Battersby, et *al.*, 1999). En effet, les méthodes d'essai basées sur la perte en COD peuvent présenter des taux de biodégradation élevés du fait qu'ils expriment des dégradations biotiques et abiotiques (exemple : évaporation). En revanche, les tests de biodégradation basés sur les mesures de CO₂ produit ou d'oxygène consommé ont des taux de biodégradation beaucoup plus faibles. Ceci s'explique par la transformation du carbone des substances à dégrader en biomasse (figure II.4.). De plus, le pourcentage de carbone transformé en biomasse dépend des espèces bactériennes impliquées dans le processus de biodégradation et des substances chimiques soumises à l'essai. De ce fait, le taux de biodégradation final provenant des tests basés sur le CO₂ produit ou l'oxygène consommé varie selon le test et le produit soumis à la biodégradation (Painter, 1995).

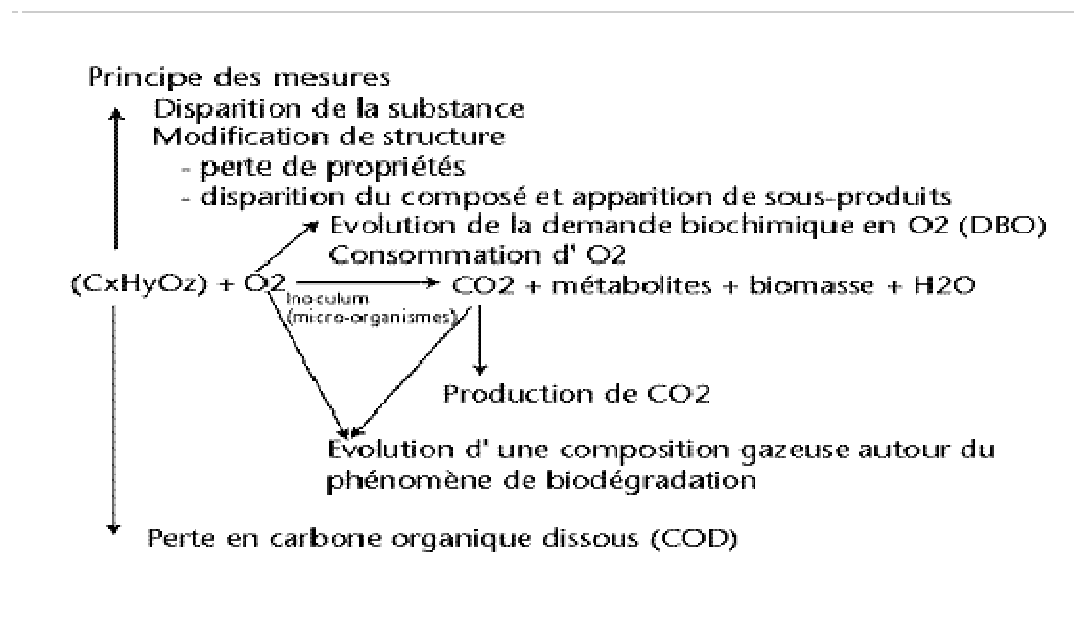


Figure II.4. : Paramètres utilisés pour l'évaluation de la biodégradabilité en aérobiose (Bouillon, 2003).

II.8. Modélisation de la biodégradabilité

l'ancrage du développement durable dans les différentes réglementations nationales et internationales, oriente et oblige les industriels, les importateurs et les fabricants à avoir des informations sur le devenir des produits chimiques dans l'environnement après leur rejet particulièrement, par les essais de biodégradabilité facile ou bien des méthodes alternatives. La tendance de création de nouveaux modèles mathématiques de prédiction de la biodégradabilité ne cesse de s'accroître avec l'objectif de générer des données fiables, pas onéreuses dans le temps le plus faible possible (Lombardo, et *al.*, 2014). Par ailleurs, le concept de précaution a été introduit obligeant les fabricants de produits chimiques à tester leur formule avant de commencer la synthèse au laboratoire (Dunn, et *al.*, 2004 ; Boethling et *al.*, 2007). De ce fait, il existe différentes approches de prédiction de la biodégradabilité pour les conditions de biodégradabilité aérobie d'une part, et anaérobie d'autre part, la première étant la plus étudiée ((Rücker and Kümmerer, 2012 ; Howard, 2000 ; Raymond et *al.*, 2001 ; Baker, et *al.*, 2004 ; Nendza, 2004 ; Pavan and Worth, 2006 ; Howard, 2008).

Cependant, ce domaine de prédiction de la biodégradabilité des produits chimiques avance lentement en raison des nombreuses contraintes rencontrées, à savoir :

- La non-reproductibilité des résultats d'analyse de biodégradabilité causée par la variation des espèces bactériennes impliquées.
- Les lacunes caractérisant les résultats expérimentaux
- Confidentialité des résultats de biodégradabilité réalisés en industrie.
- Nécessité d'une base de données pour construire les modèles de prédiction.

La plupart des corrélations de biodégradation présentées dans la littérature portent sur la biodégradation aérobie primaire ou ultime (Raymond et *al.*, 2001). De plus, la recherche s'est beaucoup concentrée sur les corrélations dites Quantitative Structure Biodegradability Relationships (QSBR) qui visent à associer la structure chimique et l'activité moléculaire des substances chimiques à leur biodégradabilité à travers des régressions simples ou multiples impliquant un ou plusieurs descripteurs moléculaires (Moore, et *al.*, 1989). La recherche dans le domaine des sciences a longtemps été fascinée par les liaisons et interconnexions pouvant exister entre les différentes disciplines. Cette piste est considérée comme le principal moyen

de développement de nouvelles connaissances scientifiques plus profondes. Le concept de représentativité de structures moléculaires par des descripteurs moléculaires et leur lien avec les résultats expérimentaux caractérisant ces molécules, représente un réseau de connaissances pluridisciplinaires débouchant sur les Quantitative Structure Activity Relationships (QSAR). Ces corrélations peuvent être exprimées par une multitude de paramètres dont la DBO, la Demande Théorique en Oxygène (DThO), la vitesse de biodégradabilité, etc. Il est à noter que, les descripteurs moléculaires utilisés dans les corrélations QSBR peuvent être structurelles ou énergétiques (Peijnenburg, 1994). Ils peuvent être définis comme étant des indices numériques renfermant des informations propres à la structure moléculaire. Ils peuvent découler de tests expérimentaux au laboratoire ou calculés par des formules mathématiques ou algorithmes. Ils sont utilisés dans plusieurs disciplines scientifiques. Ces indices sont manipulés par différentes techniques mathématiques et statistiques dans le but d'extraire les informations qu'ils contiennent et ce à des fins d'explication ou de prédiction. Le résultat final est un modèle QSAR, ces derniers démarrent de l'hypothèse que ces descripteurs renferment forcément les caractéristiques responsables du comportement physico-chimique et biologique de ces molécules. D'où découle pour le cas de notre travail les QSBRs.

Il existe actuellement plus de 3000 descripteurs issus de différentes théories et approches définis et calculés à l'aide de logiciels. Par exemple : le nombre des OH, le nombre de groupement fonctionnels, etc.

La nouvelle politique de la Commission Européenne sur les substances chimiques (REACH) stipule explicitement qu'au niveau de l'enregistrement des produits chimiques, le déclarant "devrait inclure des informations sur le produit qui découleraient de sources alternatives, c'est-à-dire autres que des informations fournies suite à des tests de laboratoire (par exemple, QSAR), etc.). cette réglementation encourage également l'utilisation des modèles de ce type pour prédire la biodégradabilité par régression (Lombardo, et *al.*, 2014).

II.8.1. Aperçu historique des QSAR et des descripteurs moléculaires

En 1863, Cros de l'université de Strasbourg en France a soulevé un point fondamental qui est l'existence d'une relation entre la toxicité des alcools aliphatiques et leur solubilité (Gramatica et *al.*, 2009). Ce qui prouve que la toxicité des produits dépend de leur structure chimique. En 1868–69, Crum-Brown et Fraser (Crum-Brown, 1964 ; Crum-Brown, 1866), ont proposé une relation de corrélation entre l'activité biologique des différents alcools et leurs constituants moléculaires. C'est à dire que l'action physiologique d'une substance chimique se trouvant dans un système biologique (Φ) était définie par une fonction (f) qui dépend de ses constituants chimiques (C):

$$\Phi = f(C) \dots \dots \dots (3)$$

Ce qui signifie qu'un changement dans les constituants chimiques ΔC refléterait un effet sur la propriété biologique Φ . Cette équation peut être considérée comme le premier pas vers la génération des modèles QSAR. Le facteur limitant dans le développement des modèles QSAR est la disponibilité de données expérimentales de haute qualité, car la précision de la propriété estimée par un modèle ne peut pas dépasser le degré de précision des données d'entrée. Une autre phase très importante consiste à sélectionner les bons descripteurs moléculaires, puis le choix d'une bonne procédure de validation du modèle. La plupart de modèles de ce genre sont construits sur la base de régression ou méthodes de classification.

II.8.2. Types de corrélations pour la prédiction de la biodégradabilité

II.8.2.1. Corrélations homologues

Ces corrélations sont représentées par une équation linéaire simple ou quadratique impliquant un ou plusieurs descripteurs moléculaires. Elles concernent les produits chimiques « homologues » qui ont par exemple la même structure chimique (par exemple : les alcanes).

II.8.2.2. Corrélations hétérologues (pour les composés organiques à structures diverses)

Ces modèles sont capables de prédire la biodégradabilité de produits chimiques à différentes structures chimiques, ils se divisent en trois grandes catégories (Klopman, 1984):

II.8.2.2.1. QSBRs

Que nous nous avons définis auparavant.

II.8.2.2.2. Pattern recognition methods

Ce sont des modèles très complexes générés pour la prédiction de la biodégradabilité utilisant l'intelligence artificielle pour identifier les fragments moléculaires responsables de la biodégradation ou la persistance d'une substance chimique tout en se basant sur un processus bactérien préalablement introduit dans le modèle (Raymond et *al.*, 2001).

II.8.2.2.3. Discriminant analysis

C'est une méthode statistique impliquant des variables étroitement liées à la biodégradabilité en les regroupant en différentes classes. Il s'agit d'expliquer et de prédire l'appartenance d'un individu à une classe (groupe) prédéfinie à partir de ses caractéristiques mesurées à l'aide de variables prédictives.

Durant ces dernières années beaucoup d'efforts de recherche ont été orientés vers le développement des modèles QSAR à structures chimiques diverses auxquels nous allons nous intéresser dans ce qui suit. Dans ce contexte, deux grands axes de recherche ont été développés (Rücker and Kümmerer, 2012).

II.8.3. Axes de recherche en modélisation de la biodégradabilité

II.8.3.1. Premier axe de recherche : Prédire le taux de la biodégradation

Ce sont des modèles basés sur la méthode de contribution de groupe qui décrivent et prédisent la disposition à la biodégradation aérobie dans l'eau par une population bactérienne diversifiée. Le nombre de fragments moléculaires est utilisé comme indicateurs. Les modèles de contribution de groupe implicites supposent que les composés contenant des sous-structures similaires sont dégradés par des mécanismes microbiens similaires, ce qui n'est pas toujours vrai. Il ya lieu de citer les modèles suivants :

II.8.3.1.1. BioWin (1 à 6)

Ces modèles découlent d'une coopération entre l'Agence américaine de protection de l'environnement (l'US EPA) et Syracuse Research Corporation. Ces modèles sont basés sur la

régression multilinéaire et font partie du groupe de logiciels EPA's EPIsuite qui sont reconnus et utilisés par les autorités chargées de la conformité réglementaire aux Etats-Unis. Dans ce genre de modèles, une classification codée est attribuée aux produits chimiques (exemple : non biodégradable avec un code1, se dégrade rapidement avec un code2, etc), ces données proviennent de bases de données telles que BIODEG ou MITI data (Ministry of International Trade and Industry (Japan)) (Rücker and Kümmerer, 2012).

Dans la même famille de modèles, il ya lieu de citer le **BioHCwin** qui est un modèle spécialement dédié aux substances issues de l'industrie pétrolière. Il utilise la notion de demi-vie pour l'évaluation de la biodégradation primaire. Le point faible de ce modèle est la restriction de la base de données de référence.

Le dernier modèle de cette famille, est le **BioWin7**. C'est le seul modèle qui estime la biodégradabilité anaérobie dans cette série de modèles. (Meylan et al., 2007, EPA, 2017).

II.8.3.1.2. D'autres approches

Dans la démarche de **Klopman** pour l'élaboration de la méthode **Multicase**, un programme informatique est conçu pour détecter des fragments moléculaires linéaires caractérisant la présence de certaines structures et leur appartenance au groupe de composés biodégradables et non biodégradables (Saiakhov and Klopman, 2008). Ce modèle a été appliqué sur une base de données de produits hétérocycliques contenant de l'azote et les résultats ont été plus ou moins satisfaisants (Philipp, et al., 2007). Il ya lieu de citer également, la démarche de **Gamberger** (Baker, et al., 2004) qui se base sur un ensemble de résultats expérimentaux pour tirer des règles structurales relatives aux substances chimiques. Ces dernières sont considérées biodégradables si certaines caractéristiques moléculaires sont détectées. À l'exemple du nombre d'esters ou d'amides ou bien la présence d'atomes tells que C, H, N, O ... ce qui facilite l'application de ce modèle aux nouveaux produits chimiques qui ne sont pas encore introduits au marché.

II.8.3.2. Deuxième axe de recherche - Prédire les produits découlant de la biodégradabilité

Le deuxième axe de recherche se base sur la connaissance du catabolisme microbien et ses règles, permettant de prédire le chemin de biodégradation et les produits qui en résultent lorsqu'un produit chimique organique à structure diverse subit une dégradation. Les règles régissant ces modèles peuvent avoir la forme suivante : « si un sous produit A est issue de la biodégradation, il peut être transformé en sous produit B par l'activité enzymatique bactérienne dans l'environnement ». Les premiers travaux dans ce domaine de prédiction sont le BESS project (Peijnenburg and Damborsky, 1996 ; Klopman et al., 1995 ; Klopman et al., 1997, Klopman and M. Tu, 1997) et la base de données UM-BBD élaborée par l'université du Minnesota (Wackett and Ellis, 1999 ; Ellis et al., 2000 ; Hou et al., 2003 ; Hou et al., 2004 ; Ellis et al., 2006). Le développement d'un modèle utilisant cette base de données nécessite la formulation de règles relatives aux réactions chimiques et beaucoup d'efforts pour sélectionner les sous produits de réaction les plus probables. Ce système est le "University of Minnesota Pathway Prediction System" (UM-PPS) (Ellis et al, 2008 ; Fenner, et al., 2008 ; Gao et al., 2009 ; Wicker et al., 2010).

II.8.3.3. Combinaison des deux approches de recherche

D'autres modèles sont développés ou ces deux tendances sont combinées.

II.8.3.3.1. Catabol/Catalogic

Les deux axes de recherche cités plus haut ont été combinés pour créer le système Catabol qui a été développé dans le laboratoire de mathématiques pour la chimie à Bourgas, en Bulgarie. C'est un modèle qui implique les taux de biodégradabilité au même titre que le chemin suivi par les produits en cours de biodégradation (Jaworska, et *al.*, 2002 ; Dimitrov et *al.*, 2002). Cette approche a considéré pour la première fois que la DBO d'une substance chimique est issue d'un ensemble d'étapes réactionnelles. Ce paramètre a été modélisé comme étant une somme de termes de paramètres biotiques et abiotiques multiplié par la probabilité d'occurrence de cette réaction. L'UM-BBD a servi de base de données pour les étapes réactionnelles et les probabilités sont issues du MITI. De ce fait Catabol prédit les produits intermédiaires menant à la biodégradation, les produits persistants et le pourcentage de DBO du test MITI-I.

II.8.3.3.2. BDP Server

Les travaux de Gomez et *al* (2007) ont également combiné les deux axes de recherche cités précédemment en se basant sur l'UM-BBD tout en utilisant d'autres descripteurs moléculaires. Plusieurs de ces modèles ont été comparés entre eux, en se basant sur un ensemble de produits chimiques fournis par l'US EPA, les meilleurs résultats ont été obtenus des modèles BioWin et Catabol (Tunkel, et *al.*, 2005).

II.8.4.Problèmes majeurs de la modélisation de la biodégradabilité

Pour construire un modèle, des données comparables, provenant d'un seul type d'essai expérimental standardisé, doivent être utilisées. Plusieurs auteurs ont mentionné que les données de biodégradation, et en particulier celles provenant des tests basés sur la DBO, sont peu reproductibles (Parsons and Govers, 1990 ; Howard et *al.*, 1987 ; Boethling and Mackay, 2000). De ce fait, beaucoup d'efforts ont été investis dans la standardisation de tels tests (OECD, 1992 ; OECD, 2006). Cependant, pour préserver la pertinence environnementale des tests, l'inoculum à utiliser, sa quantité et sa nature n'ont pas été normalisés. Il existe une très grande diversité de microorganismes potentiellement capables de dégrader les produits chimiques (Wackett, 2009). L'ensemble des bactéries présentes dans un sol, une station d'épuration ou un sédiment (sources habituelles d'inoculum) varie d'un site à l'autre et peut même varier au sein du même site en fonction du temps (pendant une période de 28 jours dans une expérience de biodégradation). Il est opportun à ce stade de reprendre ce que Nendza a reporté sur son étude : (Nendza, 2004) « il est important d'être conscient que la biodégradabilité n'est pas un paramètre bien défini »

Il existe une voie de recherche qui pourrait améliorer notre compréhension de la biodégradabilité et ainsi avoir des résultats plus représentatifs que ce soit dans le domaine pratique expérimental ou dans le domaine de la modélisation, il s'agit des tests de biodégradabilité facile stimulé (Enhanced Ready Biodegradability tests) (Dick et *al*, 2016).

Un autre problème soulevé dans la modélisation de la biodégradabilité est la base de données utilisée : BIODEG, MITI de l'NITE (MITI, Japanese Ministry of International Trade and Industry, NITE, Japanese National Institute of Technology and Evaluation) ou autres. En 2000, Tunkel et *al.*, ont réalisé une étude comparative entre les différents modèles existants pour la prédiction de la biodégradabilité des substances organiques, il en résulte : " les modèles étudiés visant à prédire la biodégradabilité de produits chimiques à structure variable à l'aide de cultures bactériennes mixtes ont présenté une précision d'environ 80% dans la quasi-totalité des études de modélisation publiées ", et " Même là où la base de données

expérimentale est grande et les données dérivent d'un seul protocole supposé bien défini, la précision du modèle a toujours été de l'ordre de 80%. Ceci suggère que pour le moment, toute étude qui prétend que la précision de la prédiction est sensiblement supérieure à 90% pour un modèle généralement applicable devrait être considérée comme suspicieuse”.

La défaillance des modèles de prédiction de la biodégradabilité peut également provenir d'une absence de validation du modèle (Gramatica, 2007).

Par ailleurs, le domaine d'applicabilité (DA) des modèles de biodégradation doit être bien défini. Le domaine d'applicabilité d'un modèle est la gamme pour laquelle des prédictions peuvent être faites avec une précision donnée. Il y a un compromis entre le DA et l'exactitude des prédictions. La définition du DA est l'une des exigences de l'OCDE pour accepter un résultat provenant d'un modèle QSAR (Kulkarni et Zhu, 2008). Cette définition n'est pas chose aisée, c'est pourquoi il a été convenu d'inclure les données suivantes lors de la détermination du domaine d'applicabilité :

1. Les intervalles de : poids moléculaires, solubilité, coefficient de partage ...
2. Similarités des structures moléculaires
3. Présence de groupes fonctionnels
4. Fiabilité de la prédiction du métabolisme bactérien

Il ya lieu de noter également que le DA varie d'un modèle à un autre en fonction des descripteurs moléculaires utilisés (Gramatica, 2007).

Tous les modèles mentionnés ci-dessus sont construits sur la base de produits chimiques organiques simples, non chargés et bien définis. Par conséquent, les composés inorganiques, les polymères, les mélanges, les ions (y compris les sels et les liquides ioniques) sont largement hors domaine. Il existe un nombre appréciable de modèles construits pour la prédiction de la biodégradabilité anaérobie mais, ils n'ont pas fait l'objet de ce chapitre.

Selon la réglementation REACH, (European Chemicals Agency, 2017), les résultats obtenus à l'aide des modèles RQSA peuvent indiquer la présence ou l'absence d'une certaine propriété dangereuse et peuvent être utilisés au lieu de l'essai lorsque les conditions suivantes sont réunies:

- Les résultats sont issus d'un modèle RQSA dont la validité scientifique a été établie,
- La substance relève du domaine d'applicabilité du modèle RQSA,
- Les résultats conviennent pour la classification et l'étiquetage, et/ou pour l'évaluation des risques, et
- Une description suffisante et fiable de la méthode appliquée est fournie.

II.9. Approche statistique de corrélation de la biodégradabilité

Les statistiques sont souvent utilisées pour comprendre des phénomènes, prendre des décisions, prédire des tendances, résoudre des problèmes, concevoir des produits et des processus, etc. Ceci est dû au fait que cette science traite de la collecte, présentation, analyse et utilisation des données dans les différents domaines des sciences ou les phénomènes peuvent être représentés par des valeurs chiffrées (Montgomery and Runger ; 2003)

Dans les années 1800, le britannique Francis Galton a utilisé le terme d'analyse de régression dans une étude des hauteurs des pères (x) et des fils (y). Galton ajustait une ligne des moindres carrés et l'utilisait pour prédire la taille des fils en fonction de la taille des pères. Il a constaté que si la taille d'un père était supérieure à la moyenne, la taille du fils serait également supérieure à la moyenne, mais pas autant que la taille du père. Autrement dit, la taille du fils a «régressé» vers la moyenne. Par conséquent, Galton a fait référence à la ligne des moindres carrés comme une ligne de régression.

II.9.1. Etapes d'utilisation des statistiques pour résoudre un problème en engineering

Les étapes à suivre pour résoudre un problème ou un questionnement scientifique par l'outil statistique, sont énumérées ci-dessous et illustrées sur la figure II. 5 :

1. Décrire clairement le problème.
2. Identifier, au moins provisoirement, les facteurs importants pouvant affecter ce problème.
3. Proposer un modèle pour le problème, en utilisant des connaissances scientifiques ou techniques du phénomène étudié tout en indiquant les limites ou les hypothèses du modèle.
4. Mener les essais ou expériences appropriés et collecter des données pour tester ou valider le modèle provisoire ou les conclusions faites aux étapes 2 et 3.
5. Affiner le modèle sur la base des données observées.
6. Manipuler le modèle pour aider à développer une solution au problème.
7. Mener une expérience appropriée pour confirmer que la solution proposée au problème est à la fois efficace et efficiente.
8. Tirer des conclusions ou faire des recommandations en fonction de la solution trouvée.

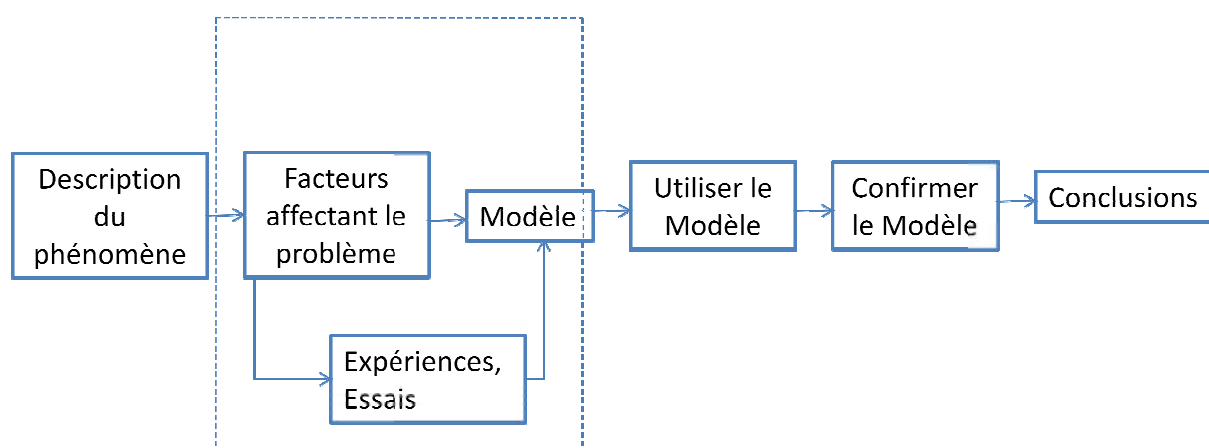


Figure II.5. : Etapes statistiques pour la résolution d'un problème en engineering

Le modèle le plus largement utilisé pour la distribution d'une variable aléatoire est bien entendu, la distribution normale. Chaque fois qu'une expérience aléatoire est répétée, la variable aléatoire qui est égale au résultat moyen (ou total) sur les répliques, a tendance à avoir une distribution normale lorsque le nombre de répétitions devient grand.

En statistique, la régression est utilisée pour étudier des liens pouvant exister entre deux variables X et Y ou entre une variable Y et plusieurs autres variables X_1, X_2, \dots, X_n . il peut donc exister une indépendance totale ou une liaison fonctionnelle entre ces variables.

Dans une statistique double, il est question de savoir quelle relation peut exister entre deux caractères étudiés. Il s'agit de trouver la relation entre X et Y d'une façon précise.

La corrélation peut être bonne ou mauvaise et la variance est un indicateur utilisé pour décrire la dispersion des points autour du point moyen.

II.9.2. Intervalle de confiance

Un intervalle de confiance limite les paramètres de population ou de distribution. Sa longueur est une mesure de la précision de l'estimation. La précision est inversement proportionnelle au niveau de confiance. Autrement dit, il est souhaitable d'obtenir un intervalle de confiance suffisamment étroit pour une prise de décision suffisamment fiable. De ce fait, il est recommandé de choisir une taille d'échantillon suffisamment grande.

II.9.3. Approche d'analyse de variance pour tester signification of regression

Les étapes illustrées sur le tableau ci-dessous ont été suivies pour l'analyse de la variance :

Tableau II.3 : Les paramètres statistiques pour l'analyse de la variance

Paramètre statistique	Equation de calcul
Coefficient de régression R^2	$R^2 = \frac{SS_R}{SS_T} = 1 - \frac{SS_E}{SS_T} \quad 0 \leq R^2 \leq 1$
Variance	$SS_T = SS_E + SS_R$ $\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$
The total corrected sum of square = S_{yy}	$SS_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$
The regression sum of square = $(Pente^2 * S_{xx})$	$SS_R = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$
The error sum of square	$SS_E = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$
Pente	$\hat{\beta}_1 = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad S_{xy} \equiv \sum_{i=1}^n y_i(x_i - \bar{x}) \quad S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$
Intersection	$\hat{\beta}_0 = \bar{Y} - \hat{\beta}_1 \bar{X}$

Le calcul de ces formules a permis de réaliser l'analyse statistiques ainsi que la fiabilité des modèles générés.

CHAPITRE III :

Méthodes de mesure et d'évaluation

de la fiabilité des résultats de biodégradabilité

III.1. Introduction

De nos jours, il n'est pas envisageable de fournir un résultat ; quel que soit le domaine ; sans l'accompagner de mesures statistiques ou mathématiques visant à le valider en tant que résultat fiable représentant fidèlement la valeur vraie du mesurande. Pour ce faire, il existe plusieurs méthodes qui dépendent des démarches d'analyse adoptées. Au laboratoire, il s'agit principalement de la validation des méthodes d'essai. La norme ISO/CEI 17025:2005 établit les exigences générales de compétence pour effectuer des essais et/ou des étalonnages, y compris l'échantillonnage. L'ISO 15189 : 2012 est consacrée au secteur médical. A travers le processus de validation d'une méthode de laboratoire, plusieurs tests et calculs statistiques sont réalisés, ils visent principalement à pondérer l'erreur effectuée lors de la mesure. Le test de biodégradabilité, étudié dans ce travail, souffre d'un manque dans la reproductibilité des résultats mais, l'inoculum utilisé ne peut être standardisé pour ne pas perdre la pertinence environnementale du test. Les méthodes alternatives d'évaluation de la biodégradabilité, à l'exemple des modèles mathématiques de prédiction QSBR, n'échappent pas à la nécessité de validation et de définition du domaine d'applicabilité. Par ailleurs, il existe d'autres méthodes mathématiques de mesure de la fiabilité en général mais, qui sont à ce jours utilisées dans des applications autres qu'environnementales (médecine, psychologie, économie, etc). Ces méthodes trouvent leur origine dans les approches mathématiques split-Half qui ont été étudiées et améliorées par plusieurs auteurs dont Kuder et Richardson en 1937, Spearman-Brown et Cronbach. De ce fait, la tendance actuelle visant à remplacer les analyses de laboratoire par des méthodes mathématiques alternatives ne pourra se faire que si elle est basée sur des méthodes de vérification de la fiabilité de ces dernières à travers des tests robustes. Autrement dit, ce dont la communauté scientifique a réellement besoin, c'est d'un bon outil de décision offrant la garantie que la plupart des futures mesures seront dans les limites d'acceptation.

III.2. Validation des méthodes d'essai au laboratoire

D'innombrables analyses et examens sont effectués chaque jour dans différents laboratoires à travers le monde et ce, pour différentes raisons : valorisation de biens, vérification de la qualité de l'eau potable ou de rejet, analyses médico-légales des fluides corporels dans les enquêtes criminelles, etc. Pratiquement tous les aspects de la société sont soutenus d'une manière ou d'une autre par un travail analytique. Les charges financières associées à la réalisation de ces analyses peuvent être colossales puisque des décisions très importantes sont parfois prises sur la base de ces dernières, ce qui justifie la nécessité d'effectuer des mesures correctes (Magnusson and Örnemark, 2014). Ainsi, la performance de la méthode doit être validée et l'incertitude sur le résultat, à un niveau de confiance donné, estimée. L'incertitude devrait être évaluée et citée de manière largement reconnue, cohérente sur le plan interne et facile à interpréter (JCGM 100, 2008).

III.2.1. Définitions

La validation est essentiellement le processus de définition d'une exigence analytique, et la confirmation que la méthode considérée a des capacités compatibles avec ce que l'application nécessite. Il est de ce fait impératif de pouvoir évaluer les performances de la méthode. Cette évaluation de l'aptitude de la méthode est importante. La validation peut être également défini comme suit:

- **Définition 1:** Confirmation, en fournissant des preuves objectives, que les exigences pour un usage spécifique ou une application spécifique ont été remplies (ISO 9000, 2005).
- **Définition 2:** Confirmation par examen et fourniture de preuves objectives que des exigences particulières pour une utilisation spécifique sont remplies (ISO/IEC 17025, 2005).
- **Définition 3:** Vérification de l'adéquation des exigences spécifiées pour une utilisation prévue (JCGM 200, 2012).

III.2.2. Validation/vérification d'une méthode d'analyse

Il y'a lieu de différencier entre la vérification ou la validation d'une méthode d'analyse. En effet, une méthode devrait être validée lorsqu'il est nécessaire de démontrer que ses caractéristiques de performance conviennent à une utilisation particulière. Par exemple, il est indiqué dans la section 5.4.5.2 de l'ISO / CEI 17025 (ISO/IEC 17025, 2005) que le laboratoire doit valider:

- Les méthodes non standardisées;
- Les méthodes conçues / développées en laboratoire;
- Les méthodes standardisées utilisées en dehors de leur champ d'application prévu;
- Des méthodes standardisées suite à des amplifications et modifications de normes.

Cette validation peut être réalisée par un groupe de laboratoires ou bien par un laboratoire unique.

Pour les méthodes normalisées, telles que celles publiées par, ISO ou ASTM, la validation par le laboratoire utilisant la méthode n'est pas nécessaire. Cependant, le laboratoire doit vérifier les performances de la méthode comme détaillé dans la norme ISO / IEC 17025, section 5.4.2: "... Le laboratoire doit confirmer qu'il peut utiliser correctement les méthodes normalisées avant d'introduire les essais ou les étalonnages". L'ISO 15189 (ISO 15189, 2012) souligne également que les procédures d'examen utilisées sans modification doivent faire l'objet d'une vérification indépendante par le laboratoire avant d'être introduites en routine.

III.3. Approches adoptées en validation

Puisque les documents réglementaires relatifs à la validation des méthodes sont à caractères global, les analystes peuvent choisir l'approche analytique et statistique qui permettra de déclarer valide une méthode d'analyse. Selon la démarche adoptée, il y'a lieu de distinguer entre 3 approches statistiques conventionnelles, se caractérisant toutes par le fait qu'elles comparent séparément la justesse et la fidélité, c'est-à-dire respectivement les erreurs systématiques et les erreurs aléatoires de la méthode. Une quatrième approche s'intéresse à la combinaison des erreurs systématique et aléatoire dans le concept d'erreur totale.

III.3.1. Approche descriptive

L'approche descriptive utilise seulement des estimations des paramètres statistiques : Biais et fidélité intermédiaire (Boulanger, et *al.*, 2003) .

III.3.2. Approche de différence

L'approche de différence est basée sur les tests d'hypothèses comme le test de Student (Hartmann, et *al.* 1998; Boulanger, et *al.* 2003 ; Hartmann, et *al.*, 1995).

III.3.3. Approche d'équivalence

L'approche d'équivalence diffère des précédentes par le fait qu'au lieu de vérifier si le biais relatif estimé est inclus dans les limites d'acceptation, elle vérifie si la vraie valeur de ces paramètres est incluse dans leurs limites d'acceptation respectives, cela pour chaque niveau de concentration des standards de validation étudiés (Schuirmann, 1987 ; Hartmann, et *al.*, 1995 ; Hartmann, et *al.* 1998; Boulanger, et *al.* 2003).

III.3.4. Approche erreur totale ou profil d'exactitude

Elle est basée sur le profil d'exactitude et utilise les intervalles de tolérance statistique et l'erreur totale de mesure comme outil de décision unique.

Face à la disponibilité de ces différentes approches, il est du devoir de l'analyste de choisir l'approche la plus appropriée. Cette approche est une règle de décision, à la fois pratique et visuelle. C'est ainsi que dans ces conditions, si l'analyste est prêt à assumer par exemple un risque de 5%, il pourra au terme de la validation de sa procédure garantir que 95 fois sur 100 les futures mesures fournies par celle-ci seront comprises dans les limites d'acceptation fixées en fonction des contraintes (Hubert, et *al.*, 2004 ; Hubert, et *al.*, 2007).

III.4. Types d'erreur

En règle générale, deux principaux types d'erreur sont reconnus en chimie analytique: l'erreur systématique et l'erreur aléatoire. Pour illustrer la différence entre ces deux catégories d'erreur, nous reprendrons l'exemple d'une mesure de température avec un thermomètre, telle que décrite par Nunnally :

"Il y aura erreur systématique dans le cas où un chimiste n'a qu'un thermomètre à sa disposition, qui indique toujours deux degrés de plus que ce qu'il devrait indiquer, et cela bien que le chimiste en fasse une lecture précise. L'erreur aléatoire apparaît lorsque le thermomètre est juste, mais que le chimiste étant atteint de myopie est incapable de lire correctement le résultat au cours des différentes mesures. A cause de sa vision trouble, le chimiste peut enregistrer indifféremment des résultats en dessus ou en dessous de ce qu'ils sont réellement." (Nunnally J., 1978).

III.4.1. Calcul de l'erreur aléatoire

Pour estimer l'erreur aléatoire, les variances, les écarts types ou les coefficients de variation sont calculés sur la base des mesures répétées du même échantillon (ISO 5725, 1994 ; JCGM 200, 2008, Linsinger, 2008).

III.4.2. Calcul de l'erreur systématique

Pour estimer l'erreur systématique, la première étape consiste à calculer la moyenne de plusieurs répétitions de mesures du même échantillon, puis l'écart à une valeur de référence est calculé afin d'estimer le biais.

Ces deux composantes d'erreur sont faciles à estimer lorsque plusieurs répétitions d'un échantillon avec une concentration de référence ou une valeur conventionnellement vraie sont analysées. L'évaluation séparée de ces deux parties est souvent appliquée dans la validation des méthodes, dans le transfert, dans la comparaison des méthodes ou dans les études inter-laboratoires (Rozet, 2008).

III.4.3. Calcul de l'erreur totale

L'objectif principal de l'erreur totale est de fournir la quantité globale d'erreur d'analyse liée à n'importe quel résultat de mesure. Une étape principale dans le cycle de vie des méthodes d'analyse où l'estimation de l'erreur totale est importante comme étape de validation analytique. En effet, des échantillons de concentration considérée comme connue (par exemple, la valeur réelle conventionnelle ou la valeur de référence) sont analysés afin de satisfaire aux critères de validation exigés par la plupart des lignes directrices réglementaires (ICH, 2005 ; US Federal Government, Guidance for industry, 2001 ; Eurachem, 1998 ; ISO/FDIS 15189, 2002 ; Viswanathan et *al.*, 2007 ; European Commission, 2002/657/EC, 2002).

L'objectif final de cette étape est de vérifier si la méthode d'analyse fournira des résultats fiables et exacts. Le calcul de l'erreur totale permet d'atteindre cet objectif et ce en estimant la quantité globale de l'erreur d'analyse à chaque niveau de concentration étudié et en la comparant à une limite de mesure acceptable (Hubert, et *al.*, 2004 ; JCGM 200, 2008 ; Rozet, et *al.*, 2011 ; Acton, 1959). Cette limite acceptable est généralement définie par les autorités réglementaires, par des spécifications provenant d'un processus de production industrielle ou par les exigences du client.

III.5. Outils utilisés en validation

C'est à la charge du laboratoire de décider des caractéristiques de performance et critères de validation devant être étudiées afin de valider la méthode. Les laboratoires peuvent même décider du degré de détails nécessaire lors de l'investigation d'une caractéristique de performance. Lorsque la portée du travail analytique est bien définie et que les applications sont similaires au fil du temps, il peut être possible pour une organisation ou un secteur d'émettre des guidelines pour l'étendue des études de validation. Dans sa section 5.4.5.3, la norme ISO/IEC 17025, reconnaît les contraintes pouvant être rencontrées par les laboratoires lors de l'évaluation des performances des méthodes de validation d'une méthode analytique.

III.6. Validation du test de biodégradabilité

Ça paraît inconcevable d'évoquer la notion de validation dans un contexte de mesure de la biodégradabilité et ce, à cause des nombreux problèmes de non reproductibilité des résultats de biodégradabilité (Howard, 2000 ; Howard, 1987 ; Parsons and Govers, 1990 ; Langenberg, et *al.*, 1996 ; Posthumus, et *al.*, 2005).

En dépit de cela, plusieurs efforts ont été fournis dans le but de standardiser les tests de biodégradabilité (OECD, 1992 ; OECD, 2006). Cependant, un élément fondamental de ces tests demeure "non normalisable" qui est l'inoculum bactérien, la normalisation de ce dernier ôterait au test tout son caractère vrai se rapprochant le plus des conditions réelles de l'environnement (Rücker and Kümmerer, 2012).

III.7. Validation des modèles QSAR

Depuis plusieurs années, la validation des modèles est devenue la partie cruciale du développement des modèles RQSA, car le principal intérêt est désormais économique puisqu'il est porté sur l'utilisation de modèles prédictifs pour la conformité réglementaire des produits chimiques (Efron, 1982 ; Cramer, et *al.*, 1988 ; Wold, 1991 ; Wold, 1995 ; Burden, et *al.*, 1997 ; Golbraikh, et *al.*, 2002 ; Tropsha, et *al.*, 2003 ; Eriksson, et *al.*, 2003 ; Golbraikh, 2003 ; Baumann, 2003 ; Gramatica, 2007).

La validation des modèles vise la possibilité d'utiliser ces modèles à des fins de prédiction. Cependant, il ya lieu de préciser l'existence de validation interne et externe. La validation interne peut être effectuée en utilisant une base de données pour construire le modèle tout en laissant de côté quelques données pour la vérification de ce dernier. Différents outils statistiques sont utilisés dans ce sens dont les plus fréquemment utilisés : le coefficient de détermination R^2 et le coefficient de correspondance Q^2 . Mais les méthodes de validation croisée restent les plus utilisées pour la validation interne (Stone, 1974 ; Wold, 1978 ; Osten, 1988 ; Baumann, 2003). Cette validation interne reste cependant, insuffisante et doit être complétée par une validation externe (Golbraikh, 2002 ; Tropsha, 2003 ; Gramatica, 2007).

La contrainte de la validation externe consiste en la nécessité d'avoir un échantillon représentatif composé de plusieurs produits pour construire le modèle et d'autres pour le valider, et ce afin d'éviter d'avoir un hasard dans le pouvoir de prédiction des modèles aboutissant sur des résultats erronés. La validation externe sert ainsi à détecter les lacunes de généralisation des modèles.

III.7.1. Principes OCDE de validation d'un modèle QSAR

Ces principes ont été approuvés par les pays membres de l'OCDE lors de la 37eme réunion conjointe des Comités et Groupe de travail sur les produits chimiques, les pesticides et la biotechnologie qui s'est tenue en novembre 2004. Pour qu'un modèle QSAR soit accepté à des fins de conformité réglementaire, il doit répondre aux cinq principes de validation suivants :

III.7.1.1. Un objectif bien défini

Puisque différentes méthodes analytiques peuvent être utilisées sous différentes conditions, il est important de préciser quel protocole expérimental est en phase de modélisation par le QSAR. Par exemple, composé biodégradable ou non biodégradable testé sous protocole expérimental donné.

III.7.1.2. Un modèle non ambigu

L'algorithme générateur de prédictions doit être caractérisé par la transparence dans sa méthodologie et démarche d'aboutissement à l'objectif (défini dans le premier principe) du point de vue de l'information traitée (structure chimique et/ou propriétés physicochimiques). Pour des raisons commerciales, cette dernière donnée n'est pas communiquée au public. D'où la non reproductibilité des résultats issus de différents modèles.

III.7.1.3. Un domaine d'applicabilité bien défini

Pour des prédictions fiables, le modèle QSAR doit être associé à des conditions ou données (structure moléculaire, propriétés physicochimiques, mécanismes d'action, etc) bien spécifiques. Son utilisation devra rester dans le domaine défini.

III.7.1.4. Mesures appropriées pour un bon lissage, robustesse et pouvoir de prédiction

Il s'agit de bien mesurer la performance interne du modèle (goodness-of-fit, robustness) et le pouvoir de prédiction du modèle (validation externe).

III.7.1.5. Interprétations de mécanisme, si possible

Ce principe vise à garantir une certaine cohérence entre l'objectif du modèle et les descripteurs moléculaires utilisés tout en se basant sur des théories et phénomènes fondamentaux.

III.7.2. Validation des modèles de prédiction de la biodégradabilité

Le développement de modèles QSBR pour la prédiction de la biodégradabilité, nécessite trois principales composantes à savoir :

- 1) Une base de données provenant de tests expérimentaux effectués au laboratoire pour mesurer une activité biologique (Biodégradabilité).
- 2) des descripteurs moléculaires renfermant des informations sur les structures moléculaires
- 3) Méthodes mathématiques pour exprimer les liens existants entre l'activité moléculaire (biodégradabilité) et la structure moléculaire du produit considéré.

Par ailleurs, les cinq principes de validation des modèles édictés par l'OCDE doivent être respectés pour accepter le modèle généré.

III.8. Etude de la fiabilité des résultats par les coefficients mathématiques

Jusque là, les études de la fiabilité sont utilisées principalement, dans les domaines de la psychométrie, la médecine, l'économie, etc. par exemple, dans le domaine de la médecine, la recherche médicale intègre dans ces objectifs non seulement la survie des patients, mais également leur mieux-être.

III.8.1. Introduction

La meilleure démarche pour confirmer un résultat consiste à répéter et comparer la mesure deux fois tout en respectant le caractère indépendant de chaque mesure. Toute recherche fondée sur la mesure doit porter sur la précision ou la fiabilité de la mesure. Un coefficient de fiabilité indique si le concepteur du test a eu raison de s'attendre à ce qu'un certain ensemble d'éléments donne des indications interprétables sur les différences individuelles (Kelley, 1942). Aucun coefficient de validité et aucune analyse factorielle ne peut être interprétée sans une estimation appropriée de l'erreur de mesure.

La méthode de cohérence interne est utilisée pour évaluer la fiabilité des résultats d'un test appliqué sur les items composant ce dernier et ainsi, déterminer le degré de mesurabilité d'une propriété commune (Tavakol, et *al.*, 2008). L'évaluation de la cohérence interne peut être réalisée par de nombreuses techniques dont :

- 1). Split Half Spearman-Brown Prophecy
- 2). Split Half Kuder-Richardson KR20 et KR21
- 3). Cronbach's Alpha

III.8.2. Etapes de calcul des coefficients de fiabilité

Les étapes de calcul de ces coefficients sont présentées ci-dessous:

III.8.2.1. Moyenne du test

Les résultats faisant parti du test sont divisés en deux colonnes : odd (première colonne) et even (deuxième colonne). La moyenne du test est calculée par le rapport entre la somme des valeurs des deux colonnes et le nombre total d'items :

$$\text{Moyenne du test, } \mu = \frac{\Sigma(\text{odd,even})}{n} = \frac{\Sigma x_i}{n} \quad (1)$$

III.8.2.2. Ecart-type de la population du test

L'écart-type σ et la variance du test σ^2 pour la somme de la population (odd et even) est calculée comme suit :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=0}^{n-1} (x_i - \mu)^2}{w} \quad (2)$$

Ou: μ est la moyenne du test et w est égale à n dans le cas de la population et $(n-1)$ pour l'échantillon.

III.8.2.3. Split Half (Odd-Even) Pearson's Correlation Coefficient

Généralement, il n'est pas toujours possible de dupliquer les tests. La solution alternative, consiste à diviser la population composant le test en deux séquences de questions : Odd et Even, par la suite, il s'agit de comparer les résultats en déterminant le coefficient de corrélation des deux séquences. Le coefficient de corrélation linéaire est aussi connu sous le nom: coefficient de corrélation product-moment ou 'Pearson's correlation'. L'équation (3) ci-dessous, décrit le coefficient de corrélation linéaire:

$$r = \frac{\Sigma z_x z_y}{n} \quad (3)$$

Ou z_x et z_y sont les z-scores standardisés de x et y . La valeur du z-score standardisé, nous renseigne sur le nombre d'écart-type de x et de y qui sont en dessous ou au dessus de la moyenne (Cronbach, L., 1951). Le coefficient de corrélation (Pearson's product moment) des deux variables x et y d'une population avec une probability density function (pdf) continue (cloche) ou discontinue (0, 1) est :

$$\rho = \frac{cov(x,y)}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{\Sigma_{i=1}^n x_i x_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{(\Sigma_{i=1}^n x_i^2 - n \bar{x}^2)(\Sigma_{i=1}^n y_i^2 - n \bar{y}^2)}} \quad (4)$$

Le coefficient de corrélation r est toujours dans l'intervalle $[-1, 1]$. S'il est égale à 1, alors les x et les y représentent une corrélation positive complète. En d'autres termes, les données de x et y tracent une ligne parfaitement droite avec une tangente positive. Si le coefficient de corrélation est égale à -1 , alors les x et y représentent une corrélation négative complète et les données de x et y tracent une ligne parfaitement droite avec une tangente négative. Si le

coefficient de corrélation est égale à, ou est proche de zéro (0), il n'y a pas de corrélation entre x et y, le coefficient de corrélation ajusté, r_{adj} , du coefficient r de Pearson est (Cronbach, L., 1951).

$$r_{adj} = \sqrt{1 - \frac{(1-r^2)(n-1)}{n-2}} \quad (5)$$

III.8.2.4. Split Half Spearman-Brown Prophecy:

Spearman et Brown ont défini la fiabilité par l'approche des split-half. Selon eux, la fiabilité représente la corrélation entre deux moitiés (halves) d'un test ($r_{1,2}$) corrigé vers un test de données complètes par la prédiction (r_{sh}) de Spearman-Brown prophecy représentée dans l'équation (6) ci-dessous:

$$r_{sh} = \frac{2(r_{1,2})}{1+(r_{1,2})} \quad (6)$$

Où $r_{1,2}$ est le coefficient de corrélation de Pearson défini dans l'équation (4).

Pour augmenter la fiabilité, il faut élargir les items composant un test et ce en considérant les nouveaux items comme ceux qui existent déjà. Cependant, le rallongement du test par un très grand nombre d'items va augmenter la fiabilité mais, l'interprétation du résultat reste délicate (Spearman, 1910).

III.8.2.5. Split Half Number of Correct and incorrect subjects

Lorsque la notion de dichotomie est appliquée, les sujets avec un score égale à 1 réussissent le test (S_c , correct subject), et ceux avec un score 0 ne le réussissent pas (S_w , wrong subjects). De ce fait, la somme des sujets qui ne réussissent pas le questionnaire (i) est donnée dans l'équation (7):

$$\sum S_{wi} = Total\ subjects - \sum S_{ci} \quad (7)$$

La population qui a réussi le test P_c , représente la somme des sujets ayant réussi le test, divisé par le total des sujets participant au test:

$$P_{Ci} = \frac{\sum S_{ci}}{Total\ subjects} \quad (8)$$

La proportion n'ayant pas réussi le test, est la somme des sujets qui n'ont pas réussi le test divisée par le total des sujets participant au test:

$$P_{Wi} = \frac{\sum S_{wi}}{Total\ subjects} = 1 - P_{Ci} \quad (9)$$

III.8.2.6. Split Half Kuder-Richardson KR_{20} and KR_{21}

La formule 20 (K_{20}) de Kuder-Richardson: cette formule est utilisée pour étudier la représentativité ou la véracité d'un test mais uniquement dans le cas d'items présentés en dichotomie avec un certain niveau de difficulté. Il est équivalent dans son approche à la méthode des Split half employée sur toutes les combinaisons de questionnaires possibles avec la condition d'une réponse vraie ou fausse. Une réponse vraie est représentée par 1 et une

réponse fausse est représentée par 0. La fiabilité estimée et calculée à travers le coefficient K_{20} , est défini dans l'équation (10) ci-dessous (Cronbach, L. J., 1951).

$$K_{20} = \frac{n}{n-1} \left(1 - \frac{\sum(P_{Ci} * P_{wi})}{\sigma^2} \right) \quad (10)$$

(n) est le nombre d'items, P_{Ci} = proportion des sujets qui réussissent le test, P_{wi} = proportion de sujets ne réussissant pas le test ($P_{wi}=1-P_{Ci}$), et σ^2 est la variance du test. Les valeurs du K_{20} peuvent varier de 0 à 1. Une valeur élevée de ce coefficient indique une fiabilité du test. Cependant, une valeur dépassant 0.90 indique un test homogène.

Lorsque les scores des items dans un test appliqué en dichotomie, représente la même difficulté, (i.e. la moyenne de chaque question est approximativement égale à la moyenne de toutes les questions du test), il existe une version simplifiée de K_{20} , il s'agit de la formule 21 de Kuder-Richardson (K_{21}) qui est défini comme suit:

$$K_{21} = \frac{n}{n-1} \left(1 - \frac{\mu(n-\mu)}{n\sigma^2} \right) \quad (11)$$

μ est la moyenne des scores du test. Il est à noter que, comparativement au K_{20} , le K_{21} sous-estime la fiabilité du test (Kuder and Richardson, 1937).

III.8.2.7. Coefficient Alpha de Cronbach

Alpha a été développé par Lee Cronbach en 1951. Il sert à mesurer la cohérence interne du test. Il est considéré comme l'indice de mesure de la cohérence interne, qui décrit la relation entre les items dans un groupe (Brown, 2002). Il ne peut être appliqué, qu'en cas d'existence de données continues. Il est défini par la fonction reliant le nombre d'items du test, et la moyenne des corrélations au sein des items :

$$\alpha = \frac{n}{n-1} \left(1 - \frac{\sum \sigma_j^2}{\sigma_{test}^2} \right) \quad (12)$$

Ou 'n' est le nombre d'items, σ^2 est la variance des résultats des items j, et σ_{test}^2 est la variance totale de tous les résultats.

Le coefficient de cohérence démontre si le test conçu peut être élargi à certaines collections d'éléments afin d'obtenir des résultats interprétables basés sur les différences d'entité (Kelley, 1942 ; Cronbach, 1951). Les résultats obtenus d'un instrument de mesure, un sondage ou des questionnaires, sont considérés comme cohérents, lorsqu'un item (ou un groupe d'items) fournit le même résultat après l'application de toute l'analyse (Cortina, 1993). Tavakol et Dennick (2011) ont démontré qu'Alpha prend des valeurs entre 0 et 1. Les valeurs reportées dans la bibliographie indiquent un intervalle allant de 0.70 à 0.95 (Nunnally and Bernstein, 1994; Bland and Altman, 1997; DeVellis, 2003). Les faibles valeurs d'Alpha, peuvent être dues au nombre insuffisant d'items, une incohérence ou bien de faibles corrélations entre les items. Néanmoins, il est important de préciser que, les valeurs élevées d'Alpha ne signifient pas forcément une cohérence élevée. En effet, il est possible que la population participant au test renferme des redondances. De ce fait, sa taille devrait être corrigée par la réduction du nombre d'items.

Field (2009), considère que la cohérence commence à partir d'un Alpha équivalent à 0.80. La valeur maximale préférée par Streiner (2003) est 0.90. Selon George and Mallery, (2003), la règle générale de la valeur d'Alpha est comme suit:

CHAPITRE III : Méthodes de mesure et d'évaluation de la fiabilité des résultats de biodégradabilité

	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
inacceptable	Faible	Discutable	Acceptable	Bien	Excellent	

Il est possible de quantifier la contribution de chaque item, à la cohérence interne de la fiabilité, et ce en observant la variation du coefficient Alpha de Cronbach et du coefficient de corrélation à chaque fois qu'un item est supprimé. Si Alpha augmente suite à l'élimination d'un item, le coefficient de corrélation augmente aussi. Si Alpha ne change pas après la suppression d'un item, le coefficient de corrélation ne change pas aussi. Les corrélations entre le résultat considérant le total d'items et le résultat sans l'item qui a été supprimé doit avoir une tendance vers les valeurs élevées d'Alpha. Si les valeurs ont des tendances vers de faibles Alpha ça veut dire que la cohérence perd de magnitude et les relations entre les items se fragilisent.

Lorsque les items sont présentés en dichotomies (1, 0), Alpha de Cronbach est égal à KR_{20} . Cependant, KR_{21} donne une valeur sous-estimée de la fiabilité.

CHAPITRE IV :

Expérimentation et techniques utilisées

-

Ce chapitre est dédié à la méthodologie expérimentale, statistique et mathématique utilisée dans le cadre de notre travail relatif à l'étude de la biodégradabilité des produits chimiques utilisés sur les sites opérationnels de SONATRACH.

IV.1. Produits chimiques

Les informations relatives à la composition chimique et les propriétés physicochimiques des produits utilisés dans ce travail sont résumées en tableau IV.1. Il s'agit d'inhibiteurs de corrosion, biocides, désémulsifiants, etc. La composition chimique exacte des produits chimiques demeure inconnue néanmoins, leurs fiches de données de sécurité renferment beaucoup d'informations sur la matière active des composants notamment, ainsi que leurs propriétés physicochimiques.

IV.2. Méthodes expérimentales utilisées

Les paramètres physico-chimiques nécessaires à l'étude de la biodégradabilité ont été déterminés sur la base de protocoles normalisés OCDE ou ISO. Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique. La DBO 28 et biodégradabilité ont été déterminées sur la base de la norme de l'OCDE 301 F. la DCO a été déterminée par oxydation par du bichromate et spectrophotométrie. Les essais, ont été réalisés au laboratoire du département Environnement de la Division Technologies et Développement de SONATRACH. Il a été procédé également à l'analyse du Carbone Organique Total COT afin d'étudier la possibilité de remplacer les analyses de biodégradabilité par ce dernier paramètre.

Tableau IV.1. : Propriétés physico-chimiques des produits utilisés

N°	Fonction du produit	Matière active	Solubilité	Viscosité (cSt)	pH	Point d'éclair (°C)	Densité (g/cm ³)
01	Inhibiteur de corrosion A	Amine	Huile	4,231	ND	57	0,92
02	Inhibiteur de corrosion B	Amine	Eau	7,98	12,5	80	0,97
03	Inhibiteur de corrosion C	Ammonium quaternaire	Huile	2,27	ND	50	0,84
04	Inhibiteur de corrosion D	Amine	Huile	ND	11,4	-18	1,1
05	Inhibiteur de corrosion E	Ammonium quaternaire	Huile	2,39	10,6	ND	0,89
06	Inhibiteur de corrosion F	Amine	Huile	ND	9,5	27,2	0,87
07	Inhibiteur de corrosion G	Amine	Huile	2,869	9,5	32	0,92
08	Inhibiteur de corrosion H	Amine	Huile	5,494	ND	ND	0,95
09	Inhibiteur de corrosion I	Amine	Huile	11,03	8,61	60	0,89
10	Inhibiteur de corrosion J	Amine	Eau	7,6711	4,58	ND	1
11	Inhibiteur de corrosion K	Amine	Huile	2,098	9,7	ND	0,87
12	Inhibiteur de corrosion L	Ammonium quaternaire	Eau	7,98	12,5	80	0,97
13	Inhibiteur de corrosion M	Amine	Eau	21,52	5,19	100	1,07
14	Inhibiteur de corrosion N	Ammonium quaternaire	Eau	8,1038	8,8	62	1,02
15	Inhibiteur de corrosion O	Ammonium quaternaire	Eau	11,4	4,8	80	1
16	Inhibiteur de corrosion P	Ammonium quaternaire	Eau	7,947	ND	ND	0,99
17	Inhibiteur de corrosion Q	Ammonium quaternaire	Eau	11,88	4	65	0,98
18	Inhibiteur de corrosion R	Ammonium quaternaire	Eau	4	4	65	1
19	Inhibiteur de corrosion S	Amine	Eau	18,1	4,62	63	1,1
20	Inhibiteur de corrosion T	Amine	Huile	ND	8,7	22,2	0,88
21	Inhibiteur de corrosion U	Amine	Huile	ND	ND	22	0,88
22	Inhibiteur de corrosion V	Amine	Eau	ND	4,2	57,8	0,99
23	Biocide A	Glutar aldéhyde	Eau	<10	ND	ND	1,04
24	Biocide B	Ammonium quaternaire	Eau	<15	ND	-20	1,05
25	Biocide C	Tetrakis hydroxyméthyl phosphonium	Eau	20	5	>100	1,21
26	Biocide D	Tetrakis hydroxyméthyl phosphonium	Eau	ND	ND	>100	1,35
27	Biocide E	Sel de phosphonium quaternaire	Eau	ND	3	>62	1,33
28	Desémulsifiant A	Sel de phosphonium quaternaire	Eau	50-100	ND	>63	1,30
29	Desémulsifiant B	Sulfonate	Huile	35	ND	62	0,94
30	Desémulsifiant C	Benzène	Huile	100-195	ND	62	0,95
31	Dispersant de paraffines A	Sulfonate	Huile	10-70	ND	ND	0,91
32	Dispersant de paraffines B	Fuel diesel	Huile	8	ND	40	0,91
33	Produit anti dépôt A	Amine	Eau	6	11,5	24	ND
34	Produit anti dépôt B	Aromatiques	Huile	<75	ND	65-90	0,93
35	Produit anti dépôt C	Aromatiques	Huile	45-110	ND	15	>1
36	Floculant A	Phosphonates	Eau	ND	<2	>70	ND
37	Floculant B	Composés phospho-organiques	Eau	<100	7±1	ND	ND

IV.2.1. Appareils de mesure de la biodégradabilité facile

Le test de respirométrie normalisé (OCDE 301 F) a été utilisé dans notre travail en raison de son applicabilité pour les substances chimiques solubles ou faiblement solubles dans l'eau, volatiles et adsorbables, ce qui caractérise les produits testés. Par ailleurs, ce test est considéré comme rigoureux puisqu'il exige une concentration élevée en produit chimique à tester et un inoculum non adapté. Il consiste à évaluer la biodégradabilité ultime des composés organiques par voie biologique en aérobiose dans un milieu d'essai aqueux enrichi en azote, phosphore et potassium. Nous procédons à la détermination de la DBO₂₈ (Demande Biochimique en Oxygène durant 28 jours) et la DCO d'une solution de concentration connue en produit chimique à tester.

a) Respirométrie de marque OXITOP : Un volume du milieu d'essai et une quantité du composé à expérimenter sont introduits dans un flacon de 500 ml. Un volume d'inoculum est ajouté. Chaque flacon de mesure est relié à un système manométrique, la quantité d'oxygène absorbée par les microorganismes pour dégrader le composé à tester est remplacée par le CO₂ dégagé au dessus de l'échantillon dans le flacon, ce gaz est alors capté par du KOH. Cette détermination en oxygène crée une dépression qui est enregistrée sur un lecteur digital.

b) DCO mètre (de marque HACH)

L'appareil utilisé est le DR 1900 qui est un spectrophotomètre VIS portable qui permet d'effectuer des mesures dans la plage de longueur d'onde de 340 à 800 nm.

IV.2.2. Analyseur de Carbone Organique Total (COT)

L'analyseur de Carbone Organique Total utilisé est un système de combustion catalytique mesurant le Carbone Total (TC), le Carbone Inorganique (CI), le Carbone Organique Dissous, le Carbone Organique Total et le Non-Purgeable Organic Carbon (NPOC). Cet équipement peut être utilisé pour l'analyse du COT dans les eaux de consommation et dans les eaux de surface, eaux de mer, eaux résiduaires, etc. L'analyseur TOC est de marque Skalar et le logiciel utilisé est le HT Access version 3.xx.

L'oxydation à chaud est la méthode qui reproduit le plus exactement la méthode de référence en laboratoire. Cette technique nécessite un équipement de dosage du COT principalement constitué de deux compartiments déterminant le Carbone Total (TC) et le Carbone Inorganique (IC). La composante clé du premier compartiment, est un four atteignant les 1000 °C permettant d'oxyder l'échantillon thermiquement, le deuxième compartiment est basé sur une réaction chimique avec de l'acide ortho-phosphorique. Le CO₂ produit est ainsi mesuré par un détecteur infra Rouge.

Les principales composantes de l'équipement sont : un analyseur, un auto échantillonneur, un gaz vecteur émis par un générateur d'air à une pression de 2-3 Bar (0 grade contenant moins de 0.1 mg de CO₂/Kg) ou une bouteille d'oxygène 6.0 ultra pur, exempte de dioxyde de carbone et d'impuretés organiques. Un logiciel de commande installé sur un ordinateur. Le compartiment TC où se trouve le four contient un catalyseur qui favorise la réaction d'oxydation, le choix de ce dernier dépend du type d'eau à analyser. le volume de solution injecté est à un maximum de 250 µl (recommandation du fabricant de l'équipement).

IV.3. Méthodes d'analyse

IV.3.1. Biodégradabilité facile

Il a été procédé aux étapes suivantes lors de la détermination de biodégradabilité facile : (OCDE 301 F) (OECD, 2013)

a) Préparation des solutions mères pour le milieu minéral

Les solutions-mères suivantes ont été préparées en utilisant des réactifs de qualité analytique :

Solution a

- Dihydrogénophosphate de potassium, KH_2PO_4 8,50 g
- Hydrogénophosphate de potassium, K_2HPO_4 21,75 g
- Hydrogénophosphate de sodium dihydraté, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 33,40 g
- Chlorure d'ammonium, NH_4Cl 0,50 g

Dissoudre dans de l'eau et compléter le volume à 1 litre. Le pH de la solution doit être égal à 7,4.

Solution b

- Chlorure de calcium anhydre, CaCl_2 27,50 g
- ou chlorure de calcium dihydraté, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 36,40 g

Dissoudre dans de l'eau et compléter le volume à 1 litre. Le pH de la solution doit être aux alentours de 7.

Solution c

- Sulfate de magnésium heptahydraté, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 22,50 g

Dissoudre dans de l'eau et compléter le volume à 1 litre. Le pH de la solution doit être aux alentours de 7.

Solution d

- Chlorure de fer (III) hexahydraté, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,25 g

Dissoudre dans de l'eau et compléter le volume à 1 litre. Le pH de la solution doit être aux alentours de 7.

b) Préparation du milieu minéral

Le milieu minéral a été préparé en mélangeant : 10 ml de solution (a) avec 800 ml d'eau, 1 ml des solutions (b), (c) et (d) et compléter le volume à 1 litre avec de l'eau.

c) Préparation des solutions mères des substances d'essai

une quantité de la substance d'essai (ou du produit de référence) a été dissoute dans l'eau, le volume est complété à un litre, il est procédé à une agitation et homogénéisation du milieu. La concentration de la solution en substance d'essai est de 100 mg/l.

d) Mesure de la DCO

La norme précise la possibilité de calculer la DThO si la formule de la substance d'essai est connue ou la DCO dans le cas où la formule n'est pas connue. Dans le cas de notre travail, et comme il s'agit des produits appartenant à la famille des UVCB, nous avons mesuré la DCO. Pour la gamme de 100 à 2000 mg/l O₂ (620nm) utilisée pour le test de biodégradabilité, la méthode consiste en la mesure de la quantité produite de chrome trivalent de couleur verte. Un volume d'échantillon de 2 ml est ajouté dans le réactif. Le tube est d'abord passé dans un four à une température de 180 °C pendant 30 minutes ou 148°C pendant deux heures. Une fois le tube refroidi, la lecture se fait sur le DR 1900.

e) Inoculum

L'inoculum utilisé provient des boues activées de la station d'épuration des eaux domestiques de la wilaya de Boumerdes. Un échantillon a été prélevé dans le compartiment d'aération, la boue est conservée dans des conditions aérobies, la boue activée a été maintenue en agitation juste après prélèvement et à jusqu'à utilisation dans le cadre de l'essai qui a eu lieu le jour de prélèvement.

Le bon fonctionnement de la station d'épuration a été vérifié par la mesure des paramètres suivants : MES, DCO, DBO5 et l'indice de Molhman.

f) Préparation des flacons

Différents lots de solutions des substances d'essai et de référence (acétate de sodium) sont préparés à partir des solutions mères du milieu minéral, la DCO de la solution d'essai est déterminée. Le pH a été mesuré et ajusté, si nécessaire, à $7,4 \pm 0,2$. Les substances peu solubles sont ajoutées à un stade ultérieur. Les volumes requis des solutions d'essai et de référence sont introduits, respectivement dans au moins deux flacons pour respiromètre (pour une répétabilité de deux). Le milieu minéral est ajouté. Le milieu minéral est ajouté seul pour les témoins avec inoculum. Les substances d'essai peu solubles sont ajoutées à ce stade.

g) Nombre de récipients

Le nombre de flacons utilisé est comme suit:

Flacons 1 et 2 - contiennent la substance d'essai et l'inoculum (suspension d'essai) ;

Flacons 3 et 4 - ne contiennent que l'inoculum (témoin inoculum) ;

Flacon 5 - contient le produit de référence et l'inoculum (contrôle de la procédure).

h) Conditions de l'essai

Les conditions de l'essai sont récapitulées sur le tableau IV.2

Tableau IV. 2 : Les conditions de l'essai 301 F

Conditions de l'essai	
Concentration de la substance d'essai	100 mg/l
Concentration de l'inoculum	≤ 30 mg/l SS
	≤ 100 ml effluent/l
	10 ⁷ -10 ⁸ cell/l
Concentration des éléments dans le milieu minéral (mg/l)	
P	116
N	1,3
Na	86
K	122
Mg	2,2
Ca	9,9
Fe	0,05 - 0,1
pH	7,4 + 0,2
Température °C	22 ± 2
Durée de l'essai	28 jours

i) Exécution de la méthode

Une fois que les récipients atteignent la température souhaitée, il est procédé à un ensemencement avec les boues activées préparées au préalable afin d'obtenir une concentration de matières en suspension ne dépassant pas 30 mg/l. La consommation d'oxygène est déterminée en se basant sur les modifications de pression dans l'appareil. Le dioxyde de carbone qui se dégage est absorbé par du KOH.

Des vérifications quotidiennes permettant de s'assurer que la température et l'agitation appropriées sont maintenues. Un enregistrement en continu de la consommation d'oxygène est obtenu, ce qui permet d'identifier facilement l'intervalle de temps de dix jours. A la fin de l'incubation (28 jours), le pH du contenu des récipients est mesuré.

j) Traitement des Résultats

En premier lieu, nous avons calculé la DBO après chaque période, en soustrayant la perte d'oxygène (mg O₂/l) dans le témoin contenant l'inoculum, de celle qui est observée avec la substance à tester. Calculer le pourcentage de biodégradation en divisant la DBO par la DCO déterminée par analyse, ainsi :

$$\text{Le \% de Dégradation} = \frac{\text{DBO}}{\text{DCO}} * 100$$

k) Validité des résultats

La consommation d'oxygène dans le témoin contenant l'inoculum est normalement comprise entre 20 et 30 mg O₂/l et elle ne doit pas dépasser 60 mg/l après 28 jours. Des valeurs supérieures à 60 mg/l nécessitent un examen critique des données et des méthodes expérimentales. Si la valeur du pH se situe en dehors de l'intervalle compris entre 6 et 8.5 et si la consommation d'oxygène par la substance d'essai est inférieure à 60 %, l'essai devrait être recommencé.

IV.3.2. Carbone Organique Total (COT)

L'analyse du COT est validée selon la norme NF T90-210 (2009). Pour l'analyse des échantillons, Il a été procédé aux étapes suivantes lors de la détermination du COT : ISO 8245 (1999)

les produits solubles dans l'eau ont été utilisés pour préparer des solutions à une concentration de 100 mg/l. après agitation des solutions, la concentration de COT a été déterminée par la méthode indirecte ou la concentration en CT de l'échantillon est déterminée en transformant la totalité du carbone (CI + COT) de l'échantillon en CO₂. La concentration en CI est ensuite déterminée, la concentration en COT étant obtenue par la différence CT - CI. En pratique, le dosage comprend cinq étapes:

- a) L'échantillon est prélevé par une micro-seringue automatique puis introduit dans un four qui entoure un tube en quartz rempli de catalyseur. les volumes d'injection des échantillons à analyser sont fixés à un maximum de 250 µl pour les mesures TC et 250 µl pour les mesures IC.
- b) Le CO₂ issu de la combustion est transféré alors par le gaz vecteur (O₂ pur) vers un système d'assèchement (Peltier) puis vers le détecteur infra rouge , enfin, la réponse du détecteur est visualisée sous la forme d'un pic dont la surface est proportionnelle à la concentration en CT de l'échantillon.
- c) Une 2ème prise d'essai de l'échantillon est effectuée et envoyée directement dans le réacteur CI contenant de l'acide phosphorique (2%) en excès, il est oxydé à une température ambiante et un maximum de température de 150°C en CO₂.
- d) Le CO₂ résultant (son absorbance est mesurée à 4,2 µm) est envoyé vers le détecteur IRND après assèchement (par Peltier).
- e) Le logiciel de commande de l'appareil calcule alors la concentration COT par la différence $COT = CT - CI$.

Il ya lieu de préciser que toute analyse réalisée est accompagnée de l'analyse d'une solution standard à des fins de contrôle de la qualité des résultats (QC).

IV.4. Méthodes Mathématiques Utilisées

IV.4.1. Etude statistique

L'étude statistique utilisée a été récapitulé au point II.9.3.

IV.4.2. Etude de la fiabilité des résultats par les coefficients mathématiques

La méthode de cohérence interne est utilisée pour évaluer la fiabilité des résultats d'un test appliqué sur les items du test pour déterminer le degré de mesure d'une propriété commune (Tavakol, et *al.*, 2008). L'évaluation de la cohérence interne peut être réalisée par de nombreuses techniques dont :

- 1). Split Half Spearman-Brown Prophecy
- 2). Split Half Kuder-Richardson KR20 and KR21
- 3). Cronbach's Alpha

Coefficients intermédiaires :

- *) Split Half (Odd-Even) Pearson's Correlation,
- **) Split Half Number of Correct and incorrect subjects

Les quatre coefficients qui sont calculées dans ce travail sont : Split Half Spearman-Brown Prophecy, Split Half Kuder-Richardson KR20 et KR21 et Cronbach's Alpha. Les méthodes de calcul sont décrites en détail dans le chapitre 3 de la partie théorique. Ainsi que les coefficients et valeurs intermédiaires : Split Half (Odd-Even) Pearson's Correlation et Split Half Number of Correct and incorrect subjects.

CHAPITRE V :

Résultats Et Discussions

Dans un premier temps, nous avons réalisé le test de biodégradabilité sur un ensemble de produits chimiques, puis nous avons utilisé les données expérimentales générées à des fins de prédiction de la biodégradabilité en utilisant les trois approches citées ci-dessous :

- **Etude des Corrélations entre les propriétés physicochimiques et la biodégradabilité des inhibiteurs de corrosion**

à travers cette étude, nous avons commencé par la détermination de la biodégradabilité des inhibiteurs de corrosion au laboratoire et par la récolte des données et propriétés physicochimiques de ces derniers en utilisant comme référence les fiches de données de sécurité ou "Material Safety Data Sheet" (MSDS) des produits chimiques. Une analyse statistique a été appliquée à toutes ces données dans le but de trouver des liens entre les propriétés physicochimiques et la biodégradabilité expérimentale.

- **Etude de la possibilité de remplacement de l'analyse de la biodégradabilité par le Carbone Organique Total**

Nous avons essayé de vérifier l'existence de lien entre la biodégradabilité et le COT. Etant donné que les connaissances scientifiques du moment montrent clairement que la disponibilité des nutriments dans l'eau est indispensable aux microorganismes responsables de la biodégradabilité. cette dernière est fortement influencée par le taux de carbone organique présent dans le milieu, puisqu'il représente un substrat pour les microorganismes [Godley et al., 2004 ; Mook, et al., 2012 ; Newcomer et al., 2012 ; Xing et al., 2013 ; Chi et al., 2018].

- **Etude de la corrélation entre la solubilité et la biodégradabilité des produits chimiques par l'évaluation de la fiabilité des résultats**

étant donné l'impossibilité d'utiliser les modèles QSBR pour prédire la biodégradabilité en raison du manque de données sur la composition exacte des produits chimiques étudiés, nous avons opté ; dans cette troisième partie de notre travail ; pour l'utilisation d'outils mathématiques d'étude de la fiabilité des résultats obtenus expérimentalement, ainsi que la considération de l'existence de liens de corrélation entre la biodégradabilité et la solubilité. Nous avons fait un premier essai qui consiste à étudier la corrélation entre la solubilité et la biodégradabilité expérimentale des produits chimiques par le calcul des coefficients KR-20 et KR-21 de Kuder et Richardson, Split Half Spearman-Brown Prophecy et Alpha de Cronbach.

V.1 Paramètres DBO, DCO, COT et biodégradabilité

Les résultats des analyses des paramètres DBO₂₈, DCO et COT réalisés sur les 37 produits chimiques étudiés sont résumés dans le tableau V.1 [Begbeg, 2017]. Ces derniers constituent la base de données pour la génération de modèles mathématiques de prédiction de la biodégradabilité. Les résultats montrent que, la moitié des additifs étudiés ont présenté des biodégradabilités supérieures à 60% indépendamment de leur fonction et de la composition chimique de la matière active qui les constitue.

Pour bien interpréter les résultats négatifs obtenus du test de biodégradabilité facile (biodégradabilité <60%), il faudrait se pencher sur la toxicité des produits testés. En effet, dans le test de respirométrie manométrique (OCDE, ligne directrice 301F), des concentrations élevées en produits chimiques (100 mg/l) sont utilisées. Ceci pourrait engendrer une inhibition

de l'inoculum. [European Chemicals Agency, 2017]. Mais, la toxicité n'a pas fait l'objet d'étude durant notre travail.

Tableau V.1. : Résultats de biodégradabilité expérimentale des produits chimiques étudiés [Begbeg, 2017]

Numéro du Produit	Fonction du produit	Matière active	DCO (mgO ₂ /l)	DBO28 (mg O ₂ /l)	COT (mg C /l)	Biodégradabilité (%)
01	Inhibiteur de corrosion A	Amine	185	158	NA	85,40
02	Inhibiteur de corrosion B	Amine	79	70,3	32000,4	88,98
03	Inhibiteur de corrosion C	Ammonium quaternaire	77	50,6	NA	65,71
04	Inhibiteur de corrosion D	Amine	67	36,6	NA	54,62
05	Inhibiteur de corrosion E	Ammonium quaternaire	80	59,1	NA	73,87
06	Inhibiteur de corrosion F	Amine	468	92,52	NA	19,76
07	Inhibiteur de corrosion G	Amine	335	138	NA	41,19
08	Inhibiteur de corrosion H	Amine	165	142	NA	86,06
09	Inhibiteur de corrosion I	Amine	304	52,6	NA	17,30
10	Inhibiteur de corrosion J	Amine	46	16,9	34000,6	36,73
11	Inhibiteur de corrosion K	Amine	57	30,9	NA	54,21
12	Inhibiteur de corrosion L	Ammonium quaternaire	79	70	25000,1	88,60
13	Inhibiteur de corrosion M	Amine	78	58,4	24000,7	74,87
14	Inhibiteur de corrosion N	Ammonium quaternaire	106,5	90,5	44000,7	84,97
15	Inhibiteur de corrosion O	Ammonium quaternaire	51	37	11000,0	72,54
16	Inhibiteur de corrosion P	Ammonium quaternaire	45,5	37,4	58000,5	82,19
17	Inhibiteur de corrosion Q	Ammonium quaternaire	101	83,45	9000,7	82,62
18	Inhibiteur de corrosion R	Ammonium quaternaire	60,5	46,25	8000,9	76,44
19	Inhibiteur de corrosion S	Amine	120	54,7	34000,6	45,58
20	Inhibiteur de corrosion T	Amine	508	117	NA	23,01
21	Inhibiteur de corrosion U	Amine	475	158	NA	33,26
22	Inhibiteur de corrosion V	Amine	285	42,5	31000,9	14,91
23	Biocide A	Glutar aldéhyde	56	36,6	15000,7	65,35
24	Biocide B	Ammonium quaternaire	65	42,2	26000,1	64,92
25	Biocide C	Tetrakis hydroxymethyl phosphonium	81	16,9	27000,7	20,86
26	Biocide D	Tetrakis hydroxymethyl phosphonium	82,5	76,2	22000,6	92,84
27	Biocide E	Sel de phosphonium quaternaire	89,5	46,7	/	52,23
28	Desémulsionnant A	Sel de phosphonium quaternaire	111,3	71	/	63,76
29	Desémulsionnant B	Sulfonate	128	42,2	NA	32,96
30	Desémulsionnant C	Benzène	364	59,1	NA	16,23
31	Dispersant de paraffines A	Sulfonate	96	53,2	NA	55,44
32	Dispersant de paraffines B	Fuel diesel	69	47,8	NA	69,27
33	Produit anti dépôt A	Amine	134	92,8	/	69,25
34	Produit anti dépôt B	Aromatiques	221	73,2	NA	33,12
35	Produit anti dépôt C	Aromatiques	413	102,4	NA	24,81
36	Floculant A	Phosphonates	88	58,4	/	66,36
37	Floculant B	Composés phospho-organiques	71,6	50	/	69,84

NA : Non Applicable car non soluble dans l'eau

V.2. Corrélation entre les propriétés physicochimiques et la biodégradabilité des inhibiteurs de corrosion

Après avoir validé les résultats de biodégradabilité et du COT selon les exigences des normes respectives, ces paramètres expérimentaux (Tableau V.1.), sont utilisés pour rechercher des corrélations mathématiques et statistiques à des fins de prédiction de la biodégradabilité. Par ailleurs, l'analyse statistique réalisée, s'est concentrée sur la régression linéaire simple (cas de corrélation simple). Pour une régression polynomiale, l'ordre de la puissance ne doit pas dépasser un certain seuil pour éviter le phénomène d'oscillation (phénomène Runge).

Dans cette partie de l'étude, nous recherchons les liens de corrélation entre les propriétés physicochimiques et la biodégradabilité des inhibiteurs de corrosion en répartissant ces derniers par famille chimique ou en fonction de leur réponse au test de biodégradabilité (produits biodégradables ou non biodégradables). En effet, comme pour les modèles QSAR, certains groupes fonctionnels peuvent se comporter de la même manière lorsqu'il s'agit de l'étude de leur biodégradabilité, d'où l'intérêt de considérer la biodégradabilité des produits par famille chimique d'appartenance de la matière active composant chaque produit. Les propriétés physicochimiques considérées sont : La viscosité (μ), le point d'éclair (FP), le pH, et la densité (d). L'analyse statistique et la fiabilité des modèles de régression sont étudiées par les paramètres statistiques : coefficient de détermination (R^2), Standard error of regression estimation ou écart-type σ , Valeur de Fisher F, ainsi que l'erreur : Root Mean Squared Error (RMSE). L'évaluation de la fiabilité des résultats du test de corrélation entre la biodégradabilité et la solubilité est réalisée par les coefficients suivants : Split Half Spearman-Brown Prophecy, Split Half Kuder-Richardson KR20 et KR21 et Alpha de Cronbach.

V.2.1. Etude de la corrélation entre la biodégradabilité et la viscosité

Le tableau V.2 résume les résultats de l'analyse statistique de l'étude de la corrélation entre la biodégradabilité expérimentale et la viscosité des inhibiteurs de corrosion étudiés.

Tableau V.2. : Paramètres statistiques de la biodégradabilité en fonction de la Viscosité.

	R^2	RMSE	Pente	σ
Tous les produits	0,006	22,066	-0,311	5,492
Produits biodégradables	0,000	7,739	0,034	5,309
Produits non biodégradables	0,076	15,251	-0,579	6,554
Produits à base d'Amine	0,022	30,364	-0,589	7,161
Produits à base d'ammonium quaternaire	0,262	6,316	1,039	3,578

Pour l'étude de la prédiction de la biodégradabilité en fonction de la viscosité, il n'existe qu'une seule corrélation pour le groupe des inhibiteurs de corrosion à base d'ammonium quaternaire, mais qui reste très faible, il s'agit de :

$$B = 1,039 (\mu) + 71,140 \quad (1)$$

La faiblesse de ce modèle réside dans le fait qu'il laisse suggérer que tous les produits à base d'ammonium quaternaire sont biodégradables puisque l'intercepte est égale à 71,14% (intersection entre la courbe de biodégradabilité et l'axe des ordonnées lorsque la viscosité est très faible "mathématiquement égale à 0 CSt"). Les références bibliographiques consultées [Boethling, R.S. 1994 ; Van Ginkel, C.G.1996], indiquent que cette famille de produits

chimiques est facilement biodégradable (jusqu'à 90%) en conditions aérobies. De plus, [Tezel, 2009] a indiqué dans ces travaux que la longueur de la chaîne alkyl pouvait se répercuter directement sur la biodégradation et le devenir des ammoniums quaternaires une fois rejetés dans l'environnement. La complexité des produits chimiques à base d'ammonium quaternaire semble avoir peu d'influence sur les résultats du test de biodégradabilité ou alors les inhibiteurs de corrosion à base d'ammonium quaternaire sont relativement moins complexes que les autres produits testés.

V.2.2. Etude de la corrélation entre la biodégradabilité et le pH

Les résultats de l'évolution de la biodégradabilité en fonction du pH sont résumés en tableau V.3.

Tableau V.3. : Paramètres statistiques de la biodégradabilité en fonction du pH

	R^2	RMSE	Pente	σ
Tous les produits	0,022	27,238	1,275	3,111
Produits biodégradables	0,393	5,720	1,141	3,736
Produits non biodégradables	0,087	16,090	1,741	2,674
Produit à base d'Amine	0,089	27,117	2,681	2,966
Produit à base d'ammonium quaternaire	0,209	6,564	0,819	3,689

En considérant la relation entre le pH et la biodégradabilité, il n'y a aucune corrélation notable à considérer.

Le pH a une influence remarquable sur les processus de biodégradabilité du fait qu'il affecte directement des paramètres tels que le carbone organique dissout (COD) et la salinité [Irfan, et al., 2017]. L'activité microbienne est également affectée par le pH, puisque les micro-organismes prolifèrent dans des conditions qui varient d'une espèce à une autre mais il est généralement compris entre 6,5 et 8,5 dans la plupart des milieux aquatiques et terrestres [Cases and de Lorenzo, 2005]. Le modèle généré dans cette partie de l'étude est inexploitable du fait qu'il ne peut être utilisé en amont de l'analyse de biodégradabilité, de sa faible corrélation et de l'erreur sur le modèle.

V.2.3. Etude de la corrélation entre la biodégradabilité et le point d'éclair

Les résultats de l'étude des paramètres statistiques de l'évolution de la biodégradabilité en fonction du point d'éclair sont résumés en tableau V.4.

Tableau V.4. : Paramètres statistiques de la biodégradabilité en fonction du point d'éclair

	R^2	RMSE	Pente	σ
Tous les produits	0,448	21,873	0,821	23,173
Produits biodégradables	0,013	8,567	0,061	15,150
Produits non biodégradables	0,258	13,649	-0,257	27,036
Produit à base d'Amine	0,386	23,828	0,682	26,107
Produit à base d'Ammonium quaternaire	0,213	8,551	0,346	11,496

L'étude de la relation entre la biodégradabilité et le point d'éclair, révèle une faible corrélation proche de la moyenne ($R^2 = 0,45$) lorsque le calcul a été appliqué sur tout le groupe de produits. Le groupe des amines a également montré une légère tendance vers la corrélation ($R^2=0,39$) entre la biodégradabilité et le point d'éclair. Cependant, les deux

modèles développés présentent une faiblesse majeure. En effet, le calcul de l'erreur des deux tendances, révèlent des taux excessifs d'erreur : 21,87% pour le premier cas et 23,82% d'erreur pour le second cas relatif au groupe d'amines, ce qui les rend inexploitable.

De plus, la recherche bibliographique n'a révélé aucune tendance de corrélation entre le point d'éclair des produits chimiques et leur biodégradabilité.

V.2.4. Etude de la corrélation entre la biodégradabilité et la densité

Nous récapitulons en tableau V.5 les résultats de l'analyse statistique de l'évolution de la biodégradabilité en fonction de la densité d des produits étudiés

Tableau V.5. : Paramètres statistiques de la biodégradabilité en fonction de la densité

	R^2	RMSE	Pente	σ
Tous les produits	0,071	25,697	92,281	0,075
Produits biodégradables	0,084	7,406	35,250	0,060
Produits non biodégradables	0,185	14,218	69,610	0,092
Produit à base d'Amine	0,115	28,240	112,873	0,086
Produit à base d'Ammonium quaternaire	0,470	5,995	83,489	0,062

Une faible corrélation entre la biodégradabilité et la densité des ammoniums quaternaires a été relevée lors de l'étude de la relation entre les deux paramètres.

Mais encore une fois, ce modèle laisse suggérer que tous les produits à base d'ammonium quaternaire (et dont la densité est connue pour avoir une valeur moyenne de 1), sont biodégradables, ce qui annonce déjà une faiblesse du modèle. Cette faiblesse ressort également dans l'erreur sur le modèle qui est élevée.

V.2.5. Cas d'application

Les équations développées plus haut, particulièrement celles qui ont présenté une faible corrélation avec une tendance constatée, ont été testées sur un ensemble de nouveaux produits inhibiteurs de corrosion (symbolisés par les numéros 1 à 11 dans le tableau V.6. ci-dessous) à base d'amine ou d'ammonium quaternaire pour confirmer leur applicabilité dans le domaine de la prédiction de la biodégradabilité. Les produits testés ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont présentés dans le tableau V.6. ci-dessous.

Tableau V.6. : Famille chimique et propriétés physico-chimiques des inhibiteurs de corrosion

Produit	Famille chimique	Viscosité (cSt)	pH	Point d'éclair (°C)	Densité (g/cm ³)
Inhibiteur de corrosion 1	Ammonium quaternaire	5	3	-20	1,05
Inhibiteur de corrosion 2	Ammonium quaternaire	12	6	100	1,38
Inhibiteur de corrosion 3	Ammonium quaternaire	50	5	63	1,3
Inhibiteur de corrosion 4	Amine	6	10	24	0,88
Inhibiteur de corrosion 5	Amine	250	6,6	100	1,04
Inhibiteur de corrosion 6	Amine	10	1,7	62	0,92
Inhibiteur de corrosion 7	Ammonium quaternaire	25	9,5	100	1,00

Inhibiteur de corrosion 8	Ammonium quaternaire	/	4,2	57,8	0,99
Inhibiteur de corrosion 9	Ammonium quaternaire	86	8,8	/	1,02
Inhibiteur de corrosion 10	Ammonium quaternaire	100	7	100	0,99
Inhibiteur de corrosion 11	Amine	/	12	100	1,04

Les calculs effectués sur le modèle mathématique de l'équation 01 reliant la biodégradabilité à la viscosité ont montré des résultats exploitables. Ces derniers, sont récapitulés sur le tableau V.7. suivant qui regroupe les valeurs de biodégradabilité calculées par le modèle de l'équation (1) et celles mesurées au laboratoire. Les produits utilisés sont ceux du tableau V.6.

Tableau V.7. : Biodégradabilité calculée par rapport à la Biodégradabilité mesurée au laboratoire

Groupe de produits	propriété	Biodégradabilité mesurée au laboratoire (%)	Biodégradabilité calculée par l'Equation 1 (%)
Ammonium Quaternaire	viscosité	Inhibiteur 1: 64,92	76,33
		Inhibiteur 2: 92,84	83,60
		Inhibiteur 3: 63,76	>100
		Inhibiteur 7: 50,00	97,00
		Inhibiteur 9: 37,00	>100
		Inhibiteur 10: 84,00	>100

La figure V.1. ci-dessous, présente une comparaison des valeurs de biodégradabilité mesurées au laboratoire (Expérimental B) et celles calculées par l'équation 1 développée plus haut (Calculée B). Il est à constater un écart notable entre les deux types de résultats néanmoins, il existe une interdépendance entre la biodégradabilité et la viscosité exprimée à travers les tendances similaires des résultats dont la viscosité ne dépasse pas 25Cst. Ce résultat reste à confirmer par l'élargissement de la population étudiée.

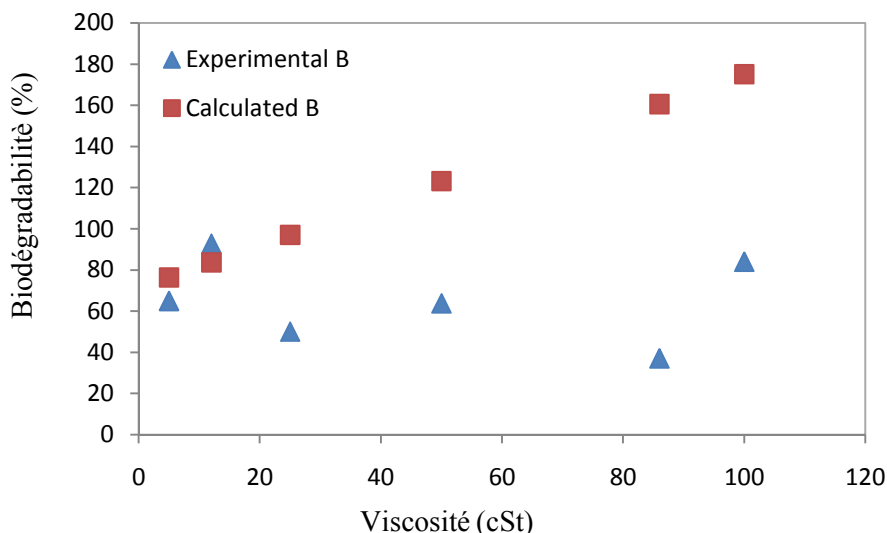


Figure V.1. Biodégradabilité expérimentale Vs Biodégradabilité calculée

V.2.6. Discussion

Ainsi, globalement, l'analyse statistique révèle que la population est répartie aléatoirement et qu'il n'y a pas de relation claire entre les paramètres physicochimiques et la biodégradabilité à

l'exception d'une faible relation entre la biodégradabilité et la viscosité des inhibiteurs de corrosion dont la viscosité n'excède pas 25 cSt. Pour ce cas précis, une fonction linéaire entre la viscosité et la biodégradabilité des inhibiteurs de corrosion à base d'ammonium quaternaire est développée. Selon Haus et *al* [Haus et *al.*, 2004], la viscosité est un paramètre clé de la prédiction de la biodégradabilité facile pour les huiles minérales. Cette recherche précise que la biodégradabilité diminue avec l'augmentation de la viscosité des huiles minérales. Par ailleurs, notre recherche bibliographique sur les liens pouvant exister entre la biodégradabilité et les autres paramètres physicochimiques (pH, point d'éclair et densité) a révélé une absence d'équations mathématiques pouvant prédire la biodégradabilité. Il est important de noter que, les modèles étudiés sont tous linéaires et ce en raison de l'ordre de la puissance qui ne doit pas dépasser un certain seuil pour éviter le phénomène d'oscillation (phénomène Runge). De plus, le nombre restreint de produits chimiques étudiés, n'est pas en faveur du développement d'un modèle fiable.

Lorsque de nouveaux modèles mathématiques sont développés, il est toujours nécessaire de comparer les résultats qui en découlent, avec ceux issus d'autres modèles développés auparavant. Mais, il existe deux inconvénients majeurs rencontrés dans le cadre de notre étude :

- Les modèles existants dans la littérature sont généralement conçus sur la base de produits purs. Cependant, la majorité des produits utilisés au cours des différentes opérations de la chaîne pétrolière et gazière, sont des produits complexes utilisés en très grande quantité, ce qui nécessite la recherche de prédictions de modèles de biodégradabilité par groupe tels que: inhibiteur de corrosion, biocides, tensioactifs, etc. En effet, avec un degré croissant de substitution et de complexité des structures, la biodégradation devient moins probable, ce qui est conforme aux connaissances sur les règles générales de biodégradabilité pour différentes classes de produits chimiques utilisés en industrie [Painter, 1974].
- Les données de biodégradabilité issues des modèles développés dans le secteur industriel sont confidentielles, ce qui nous empêche d'exploiter les données des études déjà réalisées dans ce sens [Cuissart et *al.*, 2002 ; Rucker and Kummerer, 2012]. Ceci représente également une contrainte majeure pour la recherche scientifique dans ce domaine.

Dans l'ensemble, cette étude de corrélation entre la biodégradabilité et les propriétés physicochimiques des additifs utilisés dans secteur pétrolier, n'a pas aboutit à des résultats exploitables qui nous auraient permis de développer des études de prédiction de la biodégradabilité.

V.3. Etude de la possibilité de remplacement de l'analyse de la biodégradabilité par le Carbone Organique Total

Le paramètre du COT, a été choisi pour remplacer l'analyse expérimentale de la biodégradabilité pour les raisons suivantes :

- Durée et coût de l'analyse
- Lien avéré entre la biodégradabilité d'un composé chimique et le taux de carbone organique le composant [Xing et *al.*, 2013 ; Chi et *al.*, 2018].

L'analyse du COT, est une méthode non spécifique, utilisée pour la détermination de la concentration en carbone organique dans des échantillons d'eau. Le choix de cette méthode pour de nombreux travaux de recherches, est motivé par les différents avantages qu'elle offre par rapport aux autres techniques analytiques. En effet, l'analyse du COT est : simple, économique et rapide. Ce paramètre est considéré comme une analyse clé lors du monitoring

de la qualité de l'eau (Bourgeois, et *al.*, 2001) et lors de l'évaluation de l'efficacité d'un traitement visant une diminution de la charge organique des effluents liquides (Khaoulani et *al.*, 2015). La baisse constatée sur ce paramètre avant et après un traitement peut révéler une amélioration de la biodégradabilité des produits testés (Shiyun et *al.*, 2002).

Dans une récente étude (Lannoy et *al.*, 2016), ce paramètre a été utilisé pour étudier le pouvoir adsorbant d'un solide sur quelques composés organiques.

L'analyse du COT concerne tous les produits chimiques contenant les atomes de carbone (à l'exception du CO₂ et du carbone inorganique), il s'agit du carbone organique qui représente un substrat pour les microorganismes (Mook, et *al.*, 2012). Dans cette partie de l'étude, nous avons recherché l'existence d'un lien de corrélation entre la biodégradabilité d'un produit chimique et la concentration du carbone organique de ce dernier, et ce, indépendamment de la caractérisation chimique des produits testés qui nécessite d'autres techniques analytiques (Lehneer and Croué, 2003) et qui ne font pas l'objet de ce présent travail.

V.3.1. Validation de la méthode d'analyse du COT

Avant de procéder à l'analyse du COT appliquée sur les échantillons faisant parti de notre étude, cette méthode a été validée au laboratoire selon la norme NF T90 210, (2009) le plan d'expérience est donné ci-dessous :

D'après la norme NF T90-210, les essais ont pour objet de définir un protocole d'évaluation initial d'une méthode d'analyse quantitative, employée dans un laboratoire opérant dans le domaine de l'analyse physicochimique de l'eau. Tout en précisant que le mode opératoire mis en œuvre lors des études d'évaluation est le même que celui qui est utilisé pour l'étude proprement dite. Deux protocoles sont proposés selon le type de méthode à évaluer (normalisée ou pas).

Tableau V.8. : Protocoles proposés selon le type de méthode à évaluer

Protocole 1 Méthode développée ou adaptée	Protocole 2 Méthode normalisée utilisée dans son domaine d'application
Fonction d'étalonnage*	Fonction d'étalonnage*
Limite de quantification	Limite de quantification
Rendement	Rendement
Interférence	-----
Exactitude	-----

* : D'après cette norme, il n'est plus question de linéarité mais de fonction d'étalonnage.

Dans le cas de l'essai du COT, il est question du protocole 2, car la méthode d'analyse est inspirée des lignes directrices de la norme ISO 8245, (1999). Seuls, la fonction d'étalonnage et la limite de quantification ont été étudiées.

V.3.1.1. Etude de la fonction d'étalonnage

V.3.1.1.1. Plan d'expérience pour l'étude de la fonction d'étalonnage (Type A)

Le plan d'expérience de type A nous permettra d'évaluer la fonction d'étalonnage en comparant l'erreur observée du modèle par rapport à l'erreur expérimentale observée. Ce plan est récapitulé dans le tableau V.9. Il ya lieu de préciser que la méthode d'analyse indirecte du COT a été employée (Mesure du Carbone Total et du Carbone Inorganique, $COT = CT - CI$), ce qui nécessite l'étude des deux fonctions d'étalonnage relatives au Carbone Total (CT) et Carbone Inorganique (CI).

Tableau V.9. : Plan d'expérience de type A pour l'étude de la fonction d'étalonnage

Matériau étudié	Etalons de différentes concentrations en carbone préparées à partir de deux solutions mères de concentration 1000 mg/l <ul style="list-style-type: none"> • Solution mère IC • Solution mère TC
Nombre de répétitions n	n=05
Nombre de gammes d'étalonnage	03
Gamme 1:	0,3-5
Gamme 2:	5-100
Gamme 3:	100-1000
Nombre de niveaux p	P=05
Unité de mesure	mg C/l

V.3.1.1.2. Résultats

Les résultats du test d'adéquation relatif au plan d'expérience de type A pour la fonction d'étalonnage TC et IC sont récapitulés dans les tableaux V.10. et V.11 respectivement.

Tableau V.10. : Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage TC

Source variations	Somme des Carrés	Degré de Liberté	Estimation Variance	F	Valeur Critique
1ere gamme : 0.3-5					
Erreur due au model	0,007102817	5	0,001420563	0,528175833	4,102684631
Erreur expérimentale	0,053791306	20	0,002689565		
Total	0,060894123	25			
2^{eme} gamme : 5-100					
Erreur due au model	2,719008086	5	0,543801617	4,029143342	4,102684631
Erreur expérimentale	2,69934113	20	0,134967057		
Total	5,418349216	25			
3^{eme} gamme 100-1000					
Erreur due au model	157,160665	5	31,43213299	3,18634734	4,102684631
Erreur expérimentale	197,2925713	20	9,864628566		
Total	354,4532363	25			

Le critère de Fisher pour les trois gammes étudiées de la fonction d'étalonnage TC, a été calculé. Il est de 0,528175833, 4,029143342 et 3,18634734 pour les trois gammes respectives.

La valeur critique de Fisher avec un risque de 1% est égale à F (5; 20; 1%) correspondant à la valeur 4.10. En conclusion, la fonction d'étalonnage est validée sur le domaine étudié avec un risque de 1% car l'erreur du modèle est significativement négligeable par rapport à l'erreur expérimentale observée car le critère observé est inférieur à la valeur critique.

Tableau V.11. : Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage IC.

Source variations	Somme des Carrés	Degré de Liberté	Estimation Variance	F	Valeur Critique
1^{ère} gamme 5-70					
Erreur due au model	8,708516034	5	1,741703207	76,90468107	4,102684631
Erreur expérimentale	0,452951155	20	0,022647558		
Total	9,161467189	25			
1^{ère} gamme 5-30					
Erreur due au model	0,373093213	5	0,074618643	3,307762867	4,102684631
Erreur expérimentale	0,451172866	20	0,022558643		
Total	0,824266079	25			

Le critère de Fisher pour les deux gammes étudiées de la fonction d'étalonnage IC, a été calculé. Il est de 76,90468107 et 3,307762867 pour les gammes 5-70 mg c/l et 5-30 mg c/l respectivement. La valeur critique de Fisher avec un risque de 1% est égale à F (5; 20; 1%) correspondant à la valeur 4.10. En conclusion, la fonction d'étalonnage n'est pas validée sur la première gamme étudiée mais est validée sur la deuxième gamme avec un risque de 1% car l'erreur du modèle est significativement négligeable par rapport à l'erreur expérimentale car le critère observé est inférieur à la valeur critique.

V.3.1.2. Etude de la limite de quantification présumée

Les critères de vérification consistent à s'assurer de l'exactitude de la limite de quantification (LQ) présumée par rapport à un écart maximal de 60% de la LQ. Deux inégalités doivent être respectées :

Borne inférieure de la tolérance

- $ZLQ - 2SLQ > LQ - 60\%LQ$

Borne supérieure de la tolérance

- $ZLQ + 2SLQ > LQ + 60\%LQ$

Ou :

ZLQ : grandeur moyenne calculée

SLQ: Ecart type de fidélité intermédiaire calculé.

Tableau V.12. : Plan d'expérience de type B pour l'étude de la limite de quantification présumée

Matériau étudié	Etalons à base d'acide tétrasulfonique de phtaloyanine de cuivre (sel tétrasodique) de concentration égale à la valeur de la limite de quantification présumée
la valeur de la limite de quantification présumée	0,3 mg c/l
Nombre de prises d'essai	16 (≥ 10)
Nombre de répétition r	R=2

V. 3.1.2.1. Résultats

Les résultats de l'étude de la limite de quantification relative au plan d'expérience de type B sont récapitulés dans le tableau V.13.

Tableau V.13. : Résultats du plan d'expérience relatif à la limite de quantification

Nombre de Séries : n	5
Nombre de répétitions par série : r	2
Moyenne générale ZLQ	0,36
Variance de répétabilité: $S_{\text{répét}}$	0,000963281
Variance des moyennes : $S(Z_i)^2$	0,001256696
Variance inter-séries S^2B	0,000775056
Ecart-type de fidélité intermédiaire SLQ	0,0416933694
CV de fidélité intermédiaire en % : CVIq	11,64
Réf	0,30
EMA=60%*Réf	0,18
LQ+60%LQ	0,48
ZLQ + 2SLQ	0,441511739
ZLQ - 2SLQ	0,274738261
LQ-60%LQ	0,12
F	2,609199398
Valeur Critique de Fisher	6,18

$F \leq VC$, ce qui signifie que les effets des changements de conditions sont négligeables. La limite de quantification présumée est égale à 0,3mg/l.

Après validation de la méthode d'analyse et afin de garantir un maintien de fiabilité des résultats issus de la méthode, des standards de Contrôle de qualité "QC" sont analysés au même titre que les échantillons dont le COT doit être déterminé et ce dans chaque template d'analyse afin de tester la performance de la méthode et sa linéarité.

V.3.2. Etude de la Corrélation entre la biodégradabilité et le COT

Les résultats de l'analyse du COT des composés étudiés sont résumés en tableau V.14, ces derniers représentent les résultats du COT des produits solubles dans l'eau parmi les 37 produits utilisés dans ce travail (Tableau V.1).

Tableau V.14: COT des composé solubles étudiés

Numéro du Produit	COT (mg C /l)
Inhibiteur de corrosion B	32000,4
Inhibiteur de corrosion J	34000,6
Inhibiteur de corrosion L	25000,1
Inhibiteur de corrosion M	24000,7
Inhibiteur de corrosion N	44000,7
Inhibiteur de corrosion O	11000,0
Inhibiteur de corrosion P	58000,5
Inhibiteur de corrosion Q	9000,7
Inhibiteur de corrosion R	8000,9

Inhibiteur de corrosion S	34000,6
Inhibiteur de corrosion V	31000,9
Biocide A	15000,7
Biocide B	26000,1
Biocide C	27000,7
Biocide D	22000,6

Les résultats expérimentaux générés suite à l'analyse des produits chimiques solubles dans l'eau (tableau V.1), ont été exploités pour créer un modèle de régression linéaire simple qui permettrait de prédire la biodégradabilité en fonction du COT. L'analyse statistique appliquée à l'ensemble des résultats (biodégradabilité et COT) n'a révélé aucune corrélation entre ces deux paramètres.

Il ressort de cette étude l'absence de corrélation mathématique linéaire entre la biodégradabilité et le COT. Cependant, les connaissances scientifiques du moment montrent clairement que la disponibilité des nutriments dans l'eau est indispensable aux microorganismes responsables de la biodégradabilité. Cette dernière est fortement influencée par le taux de carbone organique présent dans le milieu, puisqu'il représente un substrat pour les microorganismes [Godley et *al.*, 2004 ; Mook, et *al.*, 2012 ; Newcomer et *al.*, 2012 ; Xing et *al.*, 2013 ; Chi et *al.*, 2018].

La faiblesse de cette analyse mathématique réside aussi dans le nombre insuffisant de données d'entrées lors de la conception de modèle mathématique de régression. En effet, le temps nécessaire pour générer des données de biodégradabilité, constitue l'une des motivations fortes derrière la nécessité de générer des outils de prédiction de biodégradabilité moins lents, mais plus fiables. L'élargissement du nombre de produits chimiques testés (pour la conception du modèle et son application) est primordial avant de conclure quant à l'impossibilité d'étudier la biodégradabilité par le biais de l'analyse du COT.

V.4. Etude de la corrélation entre la solubilité et la biodégradabilité des produits chimiques par l'évaluation de la fiabilité

Beaucoup de travaux ont été réalisés pour prédire la biodégradabilité en utilisant les modèles QSBR cependant, leur utilisation est subordonnée à la connaissance de la structure moléculaire exacte des produits chimiques étudiés. La méthode de cohérence interne est utilisée pour l'évaluation de la fiabilité des résultats d'un test. L'objectif de la troisième partie de cette thèse est d'appliquer les tests de fiabilité et étude de cohérence interne dans une optique d'étude environnementale, chose qui n'a jamais été faite auparavant. Jusque là, les études de la fiabilité sont utilisées principalement, dans les domaines de la psychométrie, la médecine, l'économie, etc. l'analyse de la biodégradabilité étant non reproductible à cause de différents paramètres composant le milieu, dont principalement l'inoculum non normalisé, l'introduction d'une substance chimique dans l'environnement implique une réaction différente dépendant, entre autres, du type de bactéries rencontrées sur le terrain. La réponse des bactéries en termes de biodégradabilité au contact avec les substances chimiques est propre à ces dites bactéries, puisque leur qualité de vie a été modifiée suite à l'introduction de cette substance chimique. D'où la possibilité d'évaluer la qualité de vie des bactéries par les concepts appliqués dans l'étude de la fiabilité des tests.

Les techniques employées consistent en la détermination de la fiabilité à travers les coefficients : Split Half Spearman-Brown Prophecy, Split Half Kuder-Richardson KR20 et KR21 and Alpha de Cronbach.

Après une recherche bibliographique approfondie, il s'avère qu'à l'heure actuelle les avis des scientifiques divergent sur l'existence d'un lien de corrélation entre la biodégradabilité et la solubilité des produits chimiques. Les premières études concernant ce volet considèrent que la biodégradabilité augmente avec la solubilité (Bartha, 1986 ; Cerniglia, 1993 ; Miller and Bartha 1989), les auteurs de ces études ont conclu que l'hydrophobicité était l'une des principales raisons induisant la persistance et la faible biodégradabilité des produits chimiques.

Il existe un autre groupe de scientifiques ayant des conclusions différentes de celles citées ci-dessus, à savoir : l'inexistence d'une règle "magique" entre la solubilité et la biodégradabilité (Scott, 2002). Par exemple : les polymères solubles dans l'eau sont connus pour leur aptitude à migrer rapidement dans les milieux aqueux avant d'avoir "l'opportunité" de se dégrader (Comber and Holt, 2010), ce qui empêche les scientifiques de conclure quant à leur devenir dans l'environnement. Dans une récente étude réalisée par Bayard et al (2017), des recherches de nouvelles approches d'évaluation de la biodégradabilité ont été entreprises. Les résultats obtenus montrent que la fraction soluble des déchets organiques n'était pas corrélée à la biodégradabilité de ces derniers et que les paramètres analytiques habituellement utilisés (dont la fraction soluble) ne donnaient pas d'indications sur la biodégradabilité. Par contre, une autre étude récente (Fisgativa et al., 2017) conclu de l'importance de considérer la solubilité lors des études de biodégradabilité étant donné, la forte corrélation qui existe entre les deux paramètres.

De ces deux dernières études citées, il peut être constaté que le lien entre la biodégradabilité et la solubilité n'est toujours pas clairement défini. De ce fait, nous avons entrepris d'étudier ce lien sur notre population de produits chimiques. Il est à préciser que, les coefficients de fiabilité n'ont jamais été utilisés à des fins de confirmation ou prédiction d'une tendance donnée dans le domaine de l'analyse environnementale à ce jour.

V.4.1. Produits chimiques utilisés

Les trente sept (37) produits chimiques cités précédemment sont utilisés dans cette étude. Les données relatives à leur biodégradabilité (B) et solubilité (S) sont données dans le tableau V.15, Le test de biodégradabilité utilisé pour les mesures expérimentales est l'OCDE 301 F. Les données sur les phases de solubilité sont inspirées des fiches de données de sécurité desdits produits. Pour l'analyse statistique relative à l'étude de la fiabilité, il convient de signaler que le score 1 est attribué au produit biodégradable et soluble dans l'eau, et le score 0 est attribué au produit non biodégradable et insoluble dans l'eau.

Tableau V.15. : Résultats de solubilité et biodégradabilité présentés en dichotomie

Número du Produit	Fonction du produit	Matière active	(S)	Biodégradabilité (%)	B Item 1	S Item 2	Score
01	Inhibiteur de corrosion A	Amine	Huile	85,40	1	0	1
02	Inhibiteur de corrosion B	Amine	Eau	88,98	1	1	2
03	Inhibiteur de corrosion C	Ammonium quaternaire	Huile	65,71	1	0	1
04	Inhibiteur de corrosion D	Amine	Huile	54,62	0	0	0
05	Inhibiteur de corrosion E	Ammonium quaternaire	Huile	73,87	1	0	1
06	Inhibiteur de corrosion F	Amine	Huile	19,76	0	0	0
07	Inhibiteur de corrosion G	Amine	Huile	41,19	0	0	0
08	Inhibiteur de corrosion H	Amine	Huile	86,06	1	0	1
09	Inhibiteur de corrosion I	Amine	Huile	17,30	0	0	0
10	Inhibiteur de corrosion J	Amine	Eau	36,73	0	1	1
11	Inhibiteur de corrosion K	Amine	Huile	54,21	0	0	0
12	Inhibiteur de corrosion L	Ammonium quaternaire	Eau	88,60	1	1	2
13	Inhibiteur de corrosion M	Amine	Eau	74,87	1	1	2
14	Inhibiteur de corrosion N	Ammonium quaternaire	Eau	84,97	1	1	2
15	Inhibiteur de corrosion O	Ammonium quaternaire	Eau	72,54	1	1	2
16	Inhibiteur de corrosion P	Ammonium quaternaire	Eau	82,19	1	1	2
17	Inhibiteur de corrosion Q	Ammonium quaternaire	Eau	82,62	1	1	2
18	Inhibiteur de corrosion R	Ammonium quaternaire	Eau	76,44	1	1	2
19	Inhibiteur de corrosion S	Amine	Eau	45,58	0	1	1
20	Inhibiteur de corrosion T	Amine	Huile	23,01	0	0	0
21	Inhibiteur de corrosion U	Amine	Huile	33,26	0	0	0
22	Inhibiteur de corrosion V	Amine	Eau	14,91	0	1	1
23	Biocide A	Glutar aldéhyde	Eau	65,35	1	1	2
24	Biocide B	Ammonium quaternaire	Eau	64,92	1	1	2
25	Biocide C	Tetrakis hydroxymethyl phosphonium	Eau	20,86	0	1	1
26	Biocide D	Tetrakis hydroxymethyl phosphonium	Eau	92,84	1	1	2
27	Biocide E	Sel de phosphonium quaternaire	Eau	52,23	0	1	1
28	Desémulsionnant A	Sel de phosphonium quaternaire	Eau	63,76	1	1	2
29	Desémulsionnant B	Sulfonate	Huile	32,96	0	0	0
30	Desémulsionnant C	Benzène	Huile	16,23	0	0	0
31	Dispersant de paraffines A	Sulfonate	Huile	55,44	0	0	0
32	Dispersant de paraffines B	Fuel diesel	Huile	69,27	1	0	1
33	Produit anti dépôt A	Amine	Eau	69,25	1	1	2
34	Produit anti dépôt B	Aromatiques	Huile	33,12	0	0	0
35	Produit anti dépôt C	Aromatiques	Huile	24,81	0	0	0
36	Floculant A	Phosphonates	Eau	66,36	1	1	2
37	Floculant B	Composés phospho-organiques	Eau	69,84	1	1	2

V.4.2. Etude de la fiabilité des résultats

La méthode de cohérence interne est utilisée pour évaluer la fiabilité des résultats du test appliqué sur les items composant ce dernier et ainsi, déterminer le degré de mesurabilité d'une propriété commune (Tavakol, et al., 2008). L'évaluation de la cohérence interne peut être réalisée par de nombreuses techniques dont :

- Split Half Spearman-Brown Prophecy
- Split Half Kuder-Richardson KR20 and KR21
- Cronbach's Alpha

Les détails de calcul de chaque coefficient sont donnés dans le chapitre 3 de la partie théorique et ci-dessous les coefficients étudiés :

V.4.2.1. Split Half Spearman-Brown Prophecy

Selon Spearman et Brown, la fiabilité représente la corrélation entre deux moitiés (halves) d'un test ($r_{1,2}$) corrigé vers un test de données complètes par la prédiction (r_{sh}) de Spearman-Brown prophecy représentée dans l'équation (7) ci-dessous:

$$r_{sh} = \frac{2(r_{1,2})}{1+(r_{1,2})} \quad (7)$$

Où $r_{1,2}$ est le coefficient de corrélation de Pearson défini dans l'équation (8).

$$\sigma^2 = \sum_{i=0}^{n-1} \frac{(x_i - \mu)^2}{w} \quad (8)$$

Où: μ est la moyenne du test et w est égale à n dans le cas de la population et $(n-1)$ pour l'échantillon.

Pour augmenter la fiabilité, il faut élargir les items composant un test et ce en considérant les nouveaux items comme ceux qui existent déjà. Cependant, le rallongement du test par un très grand nombre d'items va augmenter la fiabilité mais, l'interprétation du résultat reste délicate (Spearman, 1910).

V.4.2.2. Split Half Kuder-Richardson KR₂₀ and KR₂₁

La formule 20 (K_{20}) de Kuder-Richardson: cette formule est utilisée pour étudier la représentativité ou la véracité d'un test mais uniquement dans le cas d'items présentés en dichotomie avec un certain niveau de difficulté. Il est équivalent dans son approche à la méthode des Split Half employée sur toutes les combinaisons de questionnaires possibles avec la condition d'une réponse vraie ou fausse. Une réponse vraie est représentée par 1 et une réponse fausse est représentée par 0. La fiabilité estimée et calculée à travers le coefficient K_{20} , est défini dans l'équation (9) ci-dessous:

$$K_{20} = \frac{n}{n-1} \left(1 - \frac{\sum (P_{Ci} * P_{wi})}{\sigma^2} \right) \quad (9)$$

(n) est le nombre d'items, P_{Ci} = proportion des sujets qui réussissent le test, P_{wi} = proportion de sujets ne réussissant pas le test ($P_{wi}=1-P_{Ci}$), et σ^2 est la variance du test. Les valeurs du K_{20} peuvent varier de 0 à 1. Une valeur élevée de ce coefficient indique une fiabilité du test. Cependant, une valeur dépassant 0.90 indique un test homogène.

Lorsque les scores des items dans un test appliqué en dichotomie, représente la même difficulté, (i.e. la moyenne de chaque question est approximativement égale à la moyenne de toutes les questions du test), il existe une version simplifiée de K_{20} , il s'agit de la formule 21 de Kuder-Richardson (K_{21}) qui est défini comme suit:

$$K_{21} = \frac{n}{n-1} \left(1 - \frac{\mu(n-\mu)}{n\sigma^2} \right) \quad (10)$$

μ est la moyenne des scores du test. Il est à noter que, comparativement au K_{20} , le K_{21} sous-estime la fiabilité du test (Kuder and Richardson, 1937).

V.4.2.3. Coefficient Alpha de Cronbach

Alpha a été développé par Lee Cronbach en 1951. Il sert à mesurer la cohérence interne du test. Il est considéré comme l'indice de mesure de la cohérence interne, qui décrit la relation entre les items dans un groupe (Brown, 2002). Il ne peut être appliqué, qu'en cas d'existence de données continues. Il est défini par la fonction reliant le nombre d'items du test à la moyenne des corrélations au sein des items :

$$\alpha = \frac{n}{n-1} \left(1 - \frac{\sum \sigma_j^2}{\sigma_{test}^2} \right) \quad (11)$$

Ou 'n' est le nombre d'items, σ_j^2 est la variance des résultats des items j, et σ_{test}^2 est la variance totale de tous les résultats.

Le coefficient de cohérence démontre si le test conçu peut être élargi à certaines collections d'éléments afin d'obtenir des résultats interprétables basés sur les différences d'entité (Kelley, 1942 ; Cronbach, 1951). Les résultats obtenus d'un instrument de mesure, un sondage ou des questionnaires, sont considérés comme cohérents, lorsqu'un item (ou un groupe d'items) fournit le même résultat après l'application de toute l'analyse (Cortina, 1993).

V.4.3. Résultats

Les formules 7 à 11 citées plus haut permettent de calculer les différents coefficients de fiabilité qui ont été appliqués sur les données du tableau V.15. la population de produits Si se compose de 37 'sujets' et le nombre d'items considéré est égal à $Q_i = 2$. Les résultats de calcul sont donnés ci-dessous :

V.4.3.1. Split half Spearman-Brown Prophecy:

Tableau V.16: Résultats de calcul du Split half Spearman-Brown Prophecy.

Moyenne du test	1.0811
Ecart-type de la population du test	0.8504
Variance de la population du test	0.7232
Split half Corr. Coeff	0.4559
radj	0.4303
Split half Spearman-Brown Prophecy Corr. Coeff.	0.6263

V.4.3.2. Split Half Kuder-Richardson KR20 and KR21

Tableau V.17: Résultats de calcul des coefficients Split half Kuder-Richardson KR20 et KR21.

Nombre de réponses correctes Q1	20.0000
Proportion de réponses correctes de Q1, Pc1	0.5405
Nombre de réponses correctes Q2	20.0000
Proportion de réponses correctes de Q2, Pc2	0.5405
Nombre de réponses fausses Q1	17.0000
Proportion de réponses fausses de Q1, Pw1	0.4595
Nombre de réponses fausses Q2	17.0000
Proportion de réponses fausses de Q2, Pw2	0.4595
Pc1*Pw1	0.2484
Pc2*Pw2	0.2484
Somme de Pc*Pw	0.4967
K20	0.6263
k21	0.6263

V.4.3.3. Alpha de Cronbach

Tableau V.18: Résultats de calcul du coefficient Alpha de Cronbach.

Ecart-type de Q1	0.4984
Ecart-type de Q2	0.4984
Variance pour Q1	0.2484
Variance pour Q2	0.2484
Somme de variance pour Q1 et Q2	0.4967
Alpha de Cronbach	0.6263

V.4.4. Discussion

Le test de fiabilité appliqué en utilisant le coefficient de corrélation split half Spearman-Brown Prophecy révèle une valeur de 0.6263. Cette valeur a été confirmée par le calcul des coefficients Split Half Kuder-Richardson KR20, KR21 et Alpha de Cronbach. Cette parfaite égalité des résultats obtenus est certainement attribuée à l'approche dichotomique adoptée dans cette étude. Field (2009), considère que la cohérence commence à partir d'un Alpha équivalent à 0.80. La valeur maximale préférée par Streiner (2003) est 0.90. Selon George and Mallery, (2003), la règle générale de la valeur d'Alpha est comme suit:

0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
inacceptable	Faible	Discutable	Acceptable	Bien	Excellent

Les résultats obtenus dans notre étude, révèlent que le lien entre la solubilité et la biodégradabilité est discutable, ce qui confirme les conclusions de la catégorie de chercheurs qui considèrent que la biodégradabilité n'est que faiblement corrélée à la solubilité dans l'eau. Par ailleurs, l'observation des résultats obtenus au laboratoire, confirment que le résultat de biodégradabilité est indépendant de la phase de solubilité des produits testés.

CHAPITRE V : Résultats Et Discussions

Cette première application du test d'évaluation de la fiabilité à l'étude du comportement environnemental des produits chimiques, s'avère concluante ce qui encourage la généralisation de cette approche à l'étude de la corrélation d'autres paramètres avec la biodégradabilité. Cependant, il y'a lieu de signaler que les résultats obtenus sont à utiliser avec beaucoup de précautions du moment que l'évaluation de la fiabilité est une caractéristique intrinsèque du test puisqu'elle reflète la cohérence d'un ensemble d'items appliquée à un groupe de produits bien défini, à un moment donné sous des conditions données.

Conclusion Générale

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans la thématique de recherche de méthodes de prédiction de la biodégradabilité des additifs chimiques utilisés dans l'industrie pétrolière et qui peuvent être classés comme produits complexes appartenant à la famille des UVCB. La biodégradabilité étant un paramètre clé caractérisant le devenir des substances chimiques dans l'environnement, une attention particulière lui est accordée par les différentes réglementations internationales. Il existe différents tests de biodégradabilité obéissants à différentes normes internationales, mais ce test souffre d'une problématique majeure consistant en la non-reproductibilité des résultats. La standardisation du test de biodégradabilité ne peut pas couvrir la normalisation de l'inoculum (quantité et nature) pour préserver la pertinence environnementale de ce dernier.

En parallèle, la recherche ; étant fascinée par les liaisons et interconnexions pouvant exister entre les différentes disciplines ; s'est orienté vers le domaine de la prédiction de la biodégradabilité en se basant sur les structures moléculaires des composés chimiques. Le concept de représentativité de structures moléculaires par des descripteurs moléculaires et leur lien avec les résultats expérimentaux des produits chimiques, représente un réseau de connaissances pluridisciplinaires débouchant sur les QSAR qui sont largement étudiés ces dernières décennies.

Dans le cas de notre étude, il s'agit de trouver des liens de corrélation entre la biodégradabilité et un ensemble de propriétés physicochimiques des additifs utilisés dans l'industrie pétrolière. La contrainte majeure de ces produits consiste dans le manque de données sur leur composition chimique exacte, ce qui écarte l'option d'utiliser les modèles QSBR. Nous avons de ce fait, proposé une démarche de travail en trois étapes, dont ci-dessous la philosophie des démarches et les conclusions majeures tirées :

Avant d'entamer les travaux de recherche de liens de corrélation, il ya lieu de noter qu'un test de biodégradabilité a été choisi (OCDE 301 F) et réalisé au laboratoire sur un groupe de trente sept (37) produits chimiques. Les résultats trouvés ont été utilisés dans les trois parties de l'étude comme suit :

1. Recherche de Corrélations entre les propriétés physicochimiques et la biodégradabilité des additifs : cas des inhibiteurs de corrosion

Pour cette première partie de l'étude, nous avons recherché les liens de corrélation entre les propriétés physicochimiques et la biodégradabilité des inhibiteurs de corrosion en répartissant ces derniers par famille chimique. En effet, comme pour les modèles QSAR, certains groupes fonctionnels peuvent se comporter de la même manière lorsqu'il s'agit de l'étude de leur biodégradabilité, d'où l'intérêt de considérer la biodégradabilité des produits chimiques par famille. Il ressort de l'étude ce qui suit :

- Il n'y a pas de relation entre la biodégradabilité des produits étudiés et leurs paramètres physicochimiques à savoir : la densité, le point d'éclair et le pH.
- Il existe une faible relation entre la biodégradabilité et la viscosité des inhibiteurs de corrosion à base d'ammonium quaternaire dont la viscosité ne dépasse pas 25 cSt.
- L'élargissement du nombre de produits testés est indispensable pour confirmer les résultats trouvés.

- Comme indiqué par Dick et al, (2016), il existe une contrainte majeure lors de la génération de modèles mathématiques en se basant sur des données de biodégradabilité émanant d'un seul test. En effet, il a été prouvé que les résultats de biodégradabilité varient selon le type de test utilisé (durée du test, inoculum, concentration en produit chimique). De ce fait, l'applicabilité des modèles, prédirai le comportement de produits chimiques sur la base d'un test donné.
- L'utilisation de différents tests de biodégradabilité ne résoudrait pas définitivement le problème de fiabilité et répétabilité des résultats, c'est l'augmentation du temps d'incubation à 60 jours (comme préconisé par la législation européenne REACH), particulièrement pour des produits chimiques aussi complexes que les inhibiteurs de corrosion, qui pourrait améliorer les résultats. Les données générées par ces "tests prolongés", pourraient alors être utilisées à des fins de prédiction de biodégradabilité des substances chimiques. Cependant, ce temps d'attente n'est pas sans conséquence sur le coût de l'analyse et sa pertinence environnementale. De plus, il ne sera plus question de biodégradabilité facile.

2. Etude de la possibilité de remplacement de l'analyse de la biodégradabilité par une autre analyse expérimentale : cas du Carbone Organique Total (COT)

Avant de procéder à l'analyse, du paramètre COT, appliquée sur les échantillons faisant parti de notre étude, cette méthode a été validée au laboratoire selon la norme NF T90 210, (2009). Les résultats expérimentaux générés suite à l'analyse des produits chimiques solubles dans l'eau (tableau V.1), ont été exploités pour créer un modèle de régression linéaire simple qui permettrait de prédire la biodégradabilité en fonction du COT. L'analyse statistique appliquée à l'ensemble des résultats (biodégradabilité et COT) n'a révélé aucune corrélation entre ces deux paramètres.

- Il ressort de cette étude l'absence de corrélation mathématique entre la biodégradabilité et le COT. Cependant, les connaissances scientifiques du moment montrent clairement que la disponibilité dans l'eau des nutriments est indispensables aux microorganismes responsables de la biodégradabilité ; celle-ci peut être influencée par les taux de carbone organique présent dans le milieu. De plus, le carbone organique représente un substrat pour les microorganismes.
- La faiblesse de cette analyse réside dans le nombre insuffisant de données d'entrées lors de la conception de modèle mathématique de régression. En effet, le temps nécessaire pour générer des données de biodégradabilité, constitue l'une des motivations fortes derrière la nécessité de générer des outils de prédiction de biodégradabilité moins lents, mais plus fiables. L'élargissement du nombre de produits chimiques testés (pour la conception du modèle et son application) est primordial avant de conclure quant à l'impossibilité d'étudier la biodégradabilité par le biais de l'analyse du COT.

3. Etude de la corrélation entre la solubilité et la biodégradabilité des produits chimiques par l'évaluation de la fiabilité

L'objectif de la troisième partie de cette thèse est d'appliquer les tests de fiabilité et étude de cohérence interne dans une optique d'étude environnementale, chose qui n'a jamais été faite auparavant. En effet, à travers notre recherche bibliographique, il s'avère qu'à l'heure actuelle

les avis des scientifiques divergent sur l'existence d'un lien de corrélation entre la biodégradabilité et la solubilité des produits chimiques. De ce fait, nous avons entrepris d'étudier ce lien sur notre population de produits chimiques. Plusieurs méthodes ont été utilisées à savoir : Split Half Spearman-Brown Prophecy, Split Half Kuder-Richardson KR20 et KR21 et Alpha de Cronbach. Il ressort de notre étude ce qui suit :

- L'observation des résultats de biodégradabilité obtenus au laboratoire et les données relatives à la phase de solubilisation des différents produits chimiques testés ne révèle pas de lien direct entre la biodégradabilité et la phase de solubilité de ces derniers.
- Le test de fiabilité appliqué en utilisant le coefficient de corrélation split half Spearman-Brown Prophecy révèle une valeur de 0.6263. Cette valeur a été confirmée par le calcul des coefficients Split Half Kuder-Richardson KR20, KR21 et Alpha de Cronbach.
- La parfaite égalité des résultats obtenus par le calcul des différents coefficients de fiabilité est certainement attribuée à l'approche dichotomique adoptée dans cette étude.
- Les résultats obtenus dans notre étude, révèlent que le lien entre la solubilité et la biodégradabilité est discutable, ce qui confirme les conclusions de la catégorie de chercheurs qui considèrent que la biodégradabilité n'est que faiblement corrélée à la solubilité dans l'eau.

Perspectives

Il existe une multitude de voies de recherche qui pourraient améliorer la compréhension générale des mécanismes régissant la biodégradabilité :

- Les tests de biodégradabilité facile stimulé (Enhanced Ready Biodegradability tests) qui servent à contrecarrer le phénomène d'inhibition des microorganismes entre autres limitations. Ces tests visent à créer des conditions favorables à la biodégradation des produits chimiques en donnant tout le temps nécessaire aux microorganismes.
- En dépit de l'existence d'une multitude de méthodes d'analyse de la biodégradabilité dans l'eau des composés chimiques, plus d'efforts de recherche sont nécessaires pour l'identification des facteurs clés affectant la reproductibilité et la justesse de l'analyse de biodégradabilité, plus particulièrement, lorsqu'il s'agit d'étudier des composés aussi complexes que les inhibiteurs de corrosion par exemple.
- La généralisation de l'étude de la cohérence interne sur les résultats de biodégradabilité des composés chimiques et leurs différentes données intrinsèques pourrait ouvrir des horizons sur de nouvelles connaissances insoupçonnées du fait de la certitude prouvée d'existence de liens entre les différentes sciences.
- Il existe d'autres pistes de recherches très prometteuses consistant à étudier la biodégradabilité en fonction du coefficient de partage Octanol-Eau, et ce dans la matrice eau ou sol, ce paramètre est d'une importance capitale puisqu'il permettra d'utiliser la concentration nécessaire et suffisante en produit chimique, évitant ainsi le déversement inutile de ce dernier dans la nature.
- L'élargissement de la base de données des produits chimiques et leurs biodégradabilité, actuellement en cours à SONATRACH, permettra d'utiliser plus de données "statistiques" afin d'affiner l'étude, améliorer les études de corrélation et de cohérence interne dans l'objectif final de sélectionner des produits chimiques avec le moins de dommages sur l'environnement dans un temps relativement court.
- Il est recommandé d'utiliser l'inoculum des stations d'épuration se trouvant au sud Algérien afin d'améliorer les résultats d'analyse de test de biodégradabilité.

Références Bibliographiques

Abul-Kassim, T.A.T., Simoneit, B.R.T., 2001. "Pollutant-solid phase interaction, Mechanisms, chemistry and modeling", edt spring, Germany.

Acton F. S., 1959. Analysis of staight-line data J.Wiley pages 47-51.

Adams, C.D., Scanlan, P.A., Secrist, N.D., 1994. Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone. Environ Sci Technol. 28, 1812–8.

ALL Consulting, 2009. Ground Water Protection Council, , Modern Shale Gas Development in the United States: A Primer, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, Washington, DC.

Allen-King, R.M., Gillham, R.W., Barker, J.F., Sudicky, E.A., 1996. "Fate of dissolved toluene during steady infiltration through unsaturated soil: II. Biotransformation under Nutrient-limited conditions" J. Environ. Qual. vol. 25 pp 287-295.

Al-Zahrani, A.A., March 26–28, 2013. Innovative method to mix corrosion inhibitor in emulsified acids, in: Sixth International Petroleum Technology Conference, Beijing, China.

Audisio, S., Mazille, H., Sinicki, C. 1984. Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon.

Baker, J. R., Gamberger, D., Mihelcic, J. R. and Sabljic, A., 2004. Evaluation of artificial intelligence based models for chemical biodegradability prediction. Molecules, 9, 989–1004.

Ballerini, D., 1999. Traitements biologiques des sols. Techniques de l'ingénieur, G2.

Barco-Bonilla, N., Vidal, J.L., Garrido Frenich, A., et al., 2009. Comparison of ultrasonic and pressurized liquid extraction for the analysis of polycyclic aromatic compounds in soil samples by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry, Talanta. 78 156–164.

Barooah M. et Borthakur H. P., 1999. Biodegradation of hydrocarbon in soil of upper Assam. Journal of the Indian Society of soil science. vol. 47, N°1, pp 62-67.

Barriuso, E.R., Calvet, R., Schiavon, M., et Soulas, G., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols, transformation et dissipation. Etude et gestion de sols, vol 3, N°4 pp 279-295.

Bartha, R., 1986. Biotechnology of petroleum pollutant biodegradation. Microb. Ecol. 12, 155–172.

Battersby, N.S., Ciccognani, d., Evans, M.R. , king, D., painter, H.A., Peterson, D.R.' and starkey, M., 1999. Concawe biodegradation task force, an 'inherent' biodegradability test for oil products: description and results of an international ring test, pergamon, chemosphere. vol. 38, no. 14. pp. 3219-3235

Baumann, K., 2003. Cross-Validation as the Objective Function for Variable-Selection Techniques. *Trends Analyt. Chem.* 22, 395–406.

Bayard, R., Benbelkacem, R., Gourdon, H., Buffiere, R., 2017. Characterization of selected municipal solid waste components to estimate their biodegradability, *J. ENVIRON. MANAGE.*, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.087>.

Begbeg, A., Kerbachi, R., Khodja, M., Nazef, M., 2017. Novel approach of predicting the Biodegradability of corrosion inhibitors based On their physicochemical properties. *Fresenius Environmental Bulletin.* 10, 5783-5788.

Beszédes, S., Veszélovski, S., Lemmer, P., Ludányi, B.L., Keszthelyi-Szabó, G., Hodúr, C., 2015. Correlation between dielectric properties and aerobic biodegradability of meat processing sludge. *Hungarian agricultural engineering.* 28, 44-47.

Boethling, R.S. 1994. Environmental aspects of cationic surfactants. In J.Cross and E.J. and Singer (ed.), *cationic surfactants: Analytical and Biological Evaluation*, vol. 53. Marcel Dekker, Inc., New York, USA.

Boethling, R. S. and Mackay, D., Lewis, 2000. *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals, Environmental and Health Sciences.* by CRC Press, ed. publishers, Boca Raton, FL, pp. 504, ISBN 9781566704564 - CAT# LA4108.

Boethling, R.S., Sommer, E., DiFiore, D., 2007. Designing Small Molecules for Biodegradability. *Chem. Rev.*, 107, 2207–2227. DOI: 10.1021/cr050952t.

Bonugli-Santos, R.C., dos Santos Vasconcelos, M.R., Passarini, M.R., G.A. Vieira, V.C. Lopes, P.H. Mainardi, et al., 2015. Marine-derived fungi: diversity of enzymes and biotechnological applications *Front. Microbiol.*, 6, 269. doi: 10.3389/fmicb.2015.00269.

Bouillon, V, 2003. Impact environnemental des corps gras et de leurs dérivés formulés ou non : biodégradabilité et écotoxicité, *Oléagineux, Corps Gras, Lipides.* Volume 10, Numéro 5-6, 348-53.

Boulanger, B., Chiap, P., Dewe, W., Crommen, J., Hubert, Ph., 2003. An analysis of the SFSTP guide on validation of chromatographic bioanalytical methods: progresses and limitations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.* 32, 753–765.

Bourgeois, W., Burgess, J.E., Stuetz, R.M., 2001. On-line monitoring of wastewater quality : a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (4) 337-348.

Brown, J. D., 2002. Statistics corner: Questions and answers about language testing statistics: The Cronbach alpha reliability estimate. *Shiken: JALT Testing & Evaluation SIG Newsletter.* 6, 17 - 18.

Bruheim, P., Eimhjellen, K., Bredholt, .H, 1997. Chemically emulsified crude oil as substrate for bacterial oxidation: differences in species response. *Sem Selandr* vei 6/8, N-7034.

Burden, F.R., Brereton, R.G., Walsh, P.T., 1997. A Comparison of Cross-Validation and Non-Cross-Validation Techniques: Application to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Electronic Absorption Spectra. *Analyst*. 122, 1015–1022.

Cachada, A., Pato, P., Rocha-Santos, T., Ferreira da Silva, E., Duarte, A.C., 2012. Levels, sources and potential human health risks of organic pollutants in urban soils. *Science of the Total Environment*. 430, 184–192.

Cases, I. and de Lorenzo, V., 2005. Genetically modified organisms for the environment: stories of success and failure and what we have learned from them. *International microbiology*. 8, 213-222.

Castany, G, 1981. Hydrogeology of deep aquifers. The hydrogeological basin as the basis of groundwater management. 3, 18-22.

Cébron, A., Beguiristain, T., Bongoua-Devisme, J., Denonfoux, J., Faure, P., Lorgeoux, C., et al., 2015. Impact of clay mineral, wood sawdust or root organic matter on the bacterial and fungal community structures in two aged PAH-contaminated soils *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 1–15.

Centner, T.J., O'Connell, L.K., 2014. Unfinished business in the regulation of shale gas production in the United States. *Science of the Total Environment*. 476–477, 359–367.

Cerniglia, C. E., 1993. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Curr. Opin. Biotechnol.* 4, 331–338.

Chaîneau, C.H., Morel, J.L., Oudot, J, 2000. "Biodegradation of fuel oil hydrocarbons in the rhizosphere of maize", *Journal of Environmental Quality*, vol. 29 N° 2, pp 259-278.)

Chantigny, M.H., 2003. Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices. *Geoderma*. 11, 357-380.

Chaplin, B.P., Delin, G.N., Baker, R.J., and Lahvis, M.A., 2002. "Long-term evolution of biodegradation and volatilization rates in crude oil contaminated aquifer». *Bioremediation Journal*. vol. 6, N°3, pp 237-255.

Chi, Y., Zhang, H., Huang, Q., Lin, Y., Ye, G., Zhu, H., Dong, S., 2018. Environmental risk assessment of selected organic chemicals based on TOC test and QSAR estimation models. *journal of environmental sciences*. 64, 23-31. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.11.018>.

Comber, M., Holt, M., 2010. Developing a set of reference chemicals for use in biodegradability tests for assessing the persistency of chemicals MCC Report. Report No: MCC/007, 1-90.

Commission Européenne, 2006. http://eur-lex.europa.eu/legal_content/en/ALL/?uri=CELEX:31967L0548

Constantin, F., 2011. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Thèse de doctorat. Université de Pitești-Roumanie, Institut National des sciences appliquées de Lyon-France, pitești.

Corey, J., Tim, B., 2013. Energy (in) security in Poland the case of shale gas. *Energy Policy*. 53, 389–99.

Cortina, J. M., 1993. What is coefficient alpha? An examination of theory and application. The American Psychological Association. *J. APPL. PSYCHOL.* 78, 98-104.

Cramer, R.D., Bunce, J.D., Patterson, D.E. Frank, I.E., 1988. Cross validation, Bootstrapping and Partial Least Squares Compared with Multiple Regression in Conventional QSAR Studies. *Quant. Struct. -Act. Relat.* 7, 18–25.

Cronbach, L. J., 1951. Coefficient alpha and the internal structure of tests. *Psychometrika*. 16, 297-334.

Crum-Brown, A., 1866. On an Application of Mathematics to Chemistry. *Proc. R. Soc. Edinb.* 73, 89–90.

Crum-Brown, A., 1864. On the Theory of Isomeric Compounds. *Trans. R. Soc. Edinb.* 23, 707–719.

Cuissart, B., Touffet, F., Crémilleux, B., Bureau, R., and Rault, S., 2002. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 42, 1043–1052.

Darmawan, R., Nakata, H., Ohta, H., Niidome, T., Takikawa, K., et al., 2015. Isolation and evaluation of PAH degrading bacteria *J. Bioremed. Biodegr.*, 6, p. 2.

David Talbot and James Talbot, 1998. Corrosion science and technology, CRC series in materials science and technology. ISBN 0-8493-8224-6.

Davis, J. W., Madsen, S, 1996. Factors affecting the biodegradation of toluene in soil. *Chemosphere*, vol 33, N°1, pp 107-130.

De Wilde, B. 2013. Degradable Polymers and Materials : Principles and Practice (2nd Edition), ACS Publications (in press), Chapter 3 “*Biodegradation Testing Protocols*”, 33-43. Electronically published (<http://pubs.acs.org/isbn/9780841228221>).

De Wilde, B., 2005. International and national norms on biodegradability and certification procedures. pp 145-181. Handbook of biodegradable polymers. Editor: Catia Bastioli. Rapra, Technology Ltd., Shewsbury, UK. ISBN 1-85957-389-4.

DeVellis, R.F., 2003. Scale development: theory and applications, second ed. SAGE publications. Thousand Okas, London, New Delhi.

Dias, F.F., Bhat, J.V., 1964. Microbial ecology activated sludge I: dominant bacteria. *Applied Microbiology*. 12(5): 412–417.

Diaz, M., Mora, V., Pedrozo, F., Nichela, D., Baffico, G., 2014. Evaluation of native acidophilic algae species as potential indicators of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) soil contamination. *J. Appl. Phycol.*, 27, pp. 321-325.

Dick, C., Rey, S. Boschung, A., Miffon F., Seyfried, M., 2016. Current limitations of biodegradation screening tests and prediction of biodegradability : a focus on fragrance substances. *Environmental technology & innovation.* 5, 208-224.

Diderich, B., 2011. Évolution de la réglementation sur les produits chimiques dans les pays de l'OCDE au cours des 15 dernières années et perspectives d'avenir, colloque Politiques de régulation des produits chimiques Incidences et effets d'entraînement du règlement européen REACH, 23 juin 2011, Amphithéâtre Chapsal, Sciences Po - 75007 Paris).

Dimitrov, S., Breton, R., Macdonald, D., Walker, J.D. and Mekenyan, O., 2002. Quantitative prediction of biodegradability, metabolite distribution and toxicity of stable metabolites. *SAR QSAR Environ. Res.* 13, 445–455.

Docherty, K.M, Aiello, S.W., Buehler, B.K., Jones, S.E., Szymczyna, B.R., Walker, K.A., 2015. Ionic liquid biodegradability depends on specific wastewater microbial Consortia, *Chemosphere.* 136, 160–166.

Dunn, P. J., Galvin, S., Hettenbach, K., 2004. The development of an environmentally benign synthesis of sildenafil citrate (Viagrat) and its assessment by Green Chemistry metrics, *Green Chem.*, 6, 43–48, DOI: 10.1039/B312329D.

ECHA, 2006, <https://echa.europa.eu/fr/regulations/reach>).

Efron, B., 1982. The Jackknife, the Bootstrap and Other Resampling Planes; Society for Industrial and Applied Mathematics: Philadelphia, PA, 92 pp.

Ellis, L.B.M., Gao, J., Fenner, K. and Wackett, L.P., 2008. The University of Minnesota pathway prediction system: predicting metabolic logic. *Nucleic Acids Res.* 36, W427–W432.

Ellis, L.B.M., Hershberger, C.D. and Wackett, L.P., 2000. The University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database: microorganisms, genomics and prediction. *Nucleic Acids Res.* 28, 377–379.

Ellis, L.B.M., Roe, D. and Wackett, L.P., 2006. The University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database: the first decade. *Nucleic Acids Res.* 34, D517–D521.

EPA, assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/frank-r-lautenberg-chemical-safety-21st-century-act, 2016. <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/frank-r-lautenberg-chemical-safety-21st-century-act>

EPA Chemical Safety and Pollution Prevention, 2017. <https://www.epa.gov/aboutepa/about-office-chemical-safety-and-pollution-prevention-ocspp> (vu le 05 octobre 2017).

EPA Chemicals under TSCA, 2017, <https://www.epa.gov/chemicals-under-tsca>

EPA marks-chemical-safety-milestone-1st-anniversary-lautenberg-chemical-safety-act, 2017. <https://www.epa.gov/newsreleases/epa-marks-chemical-safety-milestone-1st-anniversary-lautenberg-chemical-safety-act> (consulté en octobre 2017).

EPA, Risk-evaluations-chemicals-under TSCA, 2017. <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/risk-evaluations-chemicals-under-tsca#ten>

EPA Summary Toxic Substances Control Act, 2017. <https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-toxic-substances-control-act> (consulté le 07 octobre 2017).

EPA tsca-inventory-notification-active-inactive-rule, 2017. <https://www.epa.gov/tsca-inventory/tsca-inventory-notification-active-inactive-rule>

EPA, 2017. <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suitetm-estimation-program-interface> (novembre 2017).

Eriksson, L., Jaworska, J. S., Worth, A. P., Cronin, M. T. D., McDowell, R. M., Gramatica, P., 2003. Methods for Reliability, Uncertainty Assessment, and Applicability Evaluations of Regression Based and Classification QSARs. *Environ. Health Perspect.* 111, 1361–1375.

Eurachem, 1998. The Fitness for Purpose of Analytical Methods : A Laboratory guide to method validation and related Topics, Eurachem, Teddington, Middlesex, UK.

European Chemicals Agency, 2014a. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.7b: Endpoint specific guidance, version 2.0.

European Chemicals Agency, 2017. Guidance on the Application of the CLP Criteria Guidance to Regulation (EC) No 1272/2008 on classification, labeling and packaging (CLP) of substances and mixtures Version 5.0 – July 2017.

European Commission, 2002/657/EC, 2002. Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Results. *Off. J. Eur. Commun.* L221, 8.

Fenner, K., Gao, J., Kramer, S., Ellis, L., and Wackett, L., 2008. LP. Data-driven extraction of relative reasoning rules to limit combinatorial explosion in biodegradation pathway prediction. *Bioinformatics*, 2008, 24, 2079–2085.

Field, A., 2009. *Discovering statistics using SPSS*, third ed. SAGE Publications Ltd, London.

Finšgar, M., Jackson, J., 2014. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review, *Corrosion Science* Volume 86, Pages 17–41.

Fisgativa, H., Tremier, A., Le Roux, S., Bureau, C., Dabert, P., 2017. Understanding the anaerobic biodegradability of food waste: Relationship between the typological, biochemical and microbial characteristics. *J. ENVIRON. MANAGE.* 188, 95-107.

Gao, J., Ellis, L.B.M. and Wackett, L.P., 2009. The University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database: improving public access. *Nucleic Acids Res.* 38, D488–D491.

George, D., Mallery, P., 2003. SPSS for Windows step by step: A simple guide and reference. 11.0 update, 4th Ed. Allyn& Bacon. Boston, USA.

Godley, A., Lewin, k., Graham, A., Barker, H., Smith, R., 2004. Biodegradability Determination Of Municipal Waste: An Evaluation Of Methods. Proc. Waste 2004 Conf. Integrated Waste Management and Pollution Control: Policy and Practice, Research and Solutions. Stratford-upon-Avon, UK, 28-30 September 2004, pp 40-49.

Golbraikh, A., Shen, M., Xiao, Z., Xiao, Y.-D., Lee, K.-H., Tropsha, A., 2003. Rational Selection of Training and Test Sets for the Development of Validated QSAR Models. *J. Comput. Aided Mol. Des.* 17, 241–253.

Golbraikh, A., Tropsha, A., 2002. Beware of q²!. *J. Mol. Graph. Model.* 20, 269–276.

Gomez, M.J., Pazos, F., Guijarro, F.J., de Lorenzo, V. and Valencia, A., 2007. The environmental fate of organic pollutants through the global microbial metabolism. *Mol. Syst. Biol.* 3, 114.

Gramatica, P., 2007. Principles of QSAR models validation: internal and external. *QSAR Comb. Sci.* 26, 694–701.

Gramatica P., Todeschini R, Consonni V., 2009. Chemometrics in QSAR. In : Brown S, Tauler R, Walczak B, (Eds). *Comprehensive chemometrics*. Elsevier B.V., Oxford, 129-172.

Gruau, G., 2004. Les Sous-Produits Chlorés dans les Eaux Destinés à l'Alimentation Humaine. Facteurs de Formation. Impacts sur la Santé. Evaluation des Risques dans le cas de la Bretagne'', Rapport DRASS et Région Bretagne. 47p.

Guha, S. and Jaffe, P.R., 1996. Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants, *Environ. Sci. Technol.* 30 (4) 1382–1391

Hamer Norman, E., 1973. Scope and importance of inhibitor technology, *Corrosion, NACE*, 28-41.

Hartmann, C., Smeyers-Verbeke, J., Massart, D.L., McDowall, R.D., 1998. Validation of bioanalytical chromatographic methods, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.* 17, 193–218.

Hartmann, C., Smeyers-Verbeke, J., Penninckx, W., Vander Heyden, Y., Vankeerberghen, P., Massart, D., 1995. Reappraisal of hypothesis testing for method validation : detection of systematic error by comparing the means of two methods of two laboratories. *Analytical Chemistry.* 67, 4491–4499.

Haus, F., Boissel, O., Junter, A., 2004. Primary and ultimate Biodegradabilities of mineral base oils and their relationships with oil viscosity, *International Biodegradation Journal* 54, 189-192.

He, R., Tian, B.H., Zhang, Q.Q., Zhang, H.T., 2015. Effect of Fenton oxidation on biodegradability, biotoxicity and dissolved organic matter distribution of concentrated landfill leachate derived from a membrane process. *Waste Management*. 38, 232–239.

Hou, B.K., Ellis, L.B.M. and Wackett, L.P., 2004. Encoding microbial metabolic logic: predicting biodegradation. *J. Industrial Microbiol. Biotechnol.* 31, 261–272.

Hou, B.K., Wackett, L.P., Ellis, L.B.M., 2003. Microbial pathway prediction: a functional group approach. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 43, 1051–1057.

Howard, P. H., 2008. Predicting the persistence of organic compounds, in *Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, vol. 2. DOI: 10.1007/698_2_012

Howard, P.H., Hueber, A.E. and Boethling, R.S., 1987. Biodegradation data evaluation for structure/biodegradability relations. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1987, 6, 1–10. DOI: [10.1002/etc.5620060101](https://doi.org/10.1002/etc.5620060101).

Howard, P. H., 2000. Biodegradation, in *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals, Environmental and Health Sciences*, ed. R. S. Boethling and D. Mackay, Lewis publishers, Boca Raton, FL. 281–310.

Huang, W.G.Li, Lerner, D.N., Zhang, X., 2000. "Enrichment of degrading microbes and bioremediation of petrochemical contaminants in polluted soil" *Water Research* vol. 34, N°15, 3845-3853.

Huang, W.G. Li, Lerner, D.N. and. Zhang, X., 2000. Enrichment of degrading microbes and bioremediation of petrochemical contaminants in polluted soil". *Water Research*. vol. 34, N°15, pp 3845-3853.

Hubert, Ph., Nguyen-Huu, J.-J., Boulanger, B., Chapuzet, E., Chiap, P., Cohen, N., Compagnon, P.-A., Dewe, W., Feinberg, M., Lallier, M., Laurentie, M., Mercier, N., Muzard, G., Nivet, C., Valat, L., 2004. Harmonization of strategies for the validation of quantitative analytical procedures, A SFSTP proposal - Part I. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 36, 579-586.

Hubert, Ph., Nguyen-Huu, J.-J., Boulanger, B., Chapuzet, E., Cohen, N., Compagnon, P.- A., Dewé, W., Feinberg, M., Laurentie, M., Mercier, N., Muzard, G., Valat, L., Rozet, E., 2007. Harmonization of strategies for the validation of quantitative analytical procedures A SFSTP proposal–Part II. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 45, 70–81.

Irfan, M., Butt, T., Imtiaz, N., Abbas, N., Khan, R.A., Shafique, A.A., 2017. The removal of COD, TSS and colour of black liquor by coagulation–flocculation process at optimized pH, settling and dosing rate. *Pakistan Arabian Journal of Chemistry*.10, S2307–S2318.

ISO 9000, 2005. Quality management systems – Fundamentals and vocabulary, ISO Geneva.

ISO 5725, 1994. Application of the statistics-accuracy (trueness and precision) of the results and methods of measurement – Parts 1 to 6, International Organization of Standardization (ISO), ISO, Geneva, Switzerland.

ISO/IEC 17025, 2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, ISO Geneva.

ISO 15189, 2012. Medical laboratories – Requirements for quality and competence, ISO Geneva.

ISO/FDIS 15189, 2002. Medical laboratories – Particular requirements for quality and competence. International Organization for Standards, Geneva Switz.

ISO 8245, 1999. Qualité de l'eau -- Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (COT) et du carbone organique dissous (COD).

Jaworska, J., Dimitrov, S., Nikolova, N. and Mekenyan, O., 2002. Probabilistic assessment of biodegradability based on metabolic pathways: CATABOL system. SAR QSAR Environ. Res. 13, 307–323.

Jaworska, J.S., Boethling, R.S. and Howard, P.H., 2003. Recent developments in broadly applicable structurebiodegradability relationships. Environ. Toxicol. Chem., 22, 1710–1723.

JCGM 100, 2008. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), www.bipm.org. Printed as ISO/IEC Guide 98-3:2008, ISO Geneva.

JCGM 200, 2012. VIM [7]b International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), available from www.bipm.org.

Jenner, K.J., Kreutzer, G., Racine, P., 2011. Persistency assessment and aerobic biodegradation of selected cyclic sesquiterpenes present in essential oils. Environ. Toxicol. Chem. 30, 1096

Jiang, Z., Yang, H., Sun, L., Shi, S., 2002. Integrated assessment for aerobic biodegradability of organic substances. Chemosphere. 2002 Jul;48(1):133-8.

JORADP, 2017. www.joradp.dz/

Kadri, T., Rouissi, T., Kaur Brar, S., Cledon, M., Sarma, S., Verma, M., 2017. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by fungal enzymes: A review Author links open overlay panel. Journal of Environmental Sciences.51, 52-74. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.08.023>.

Kargbo, D.M., Wilhelm, R., Campbell, D.J., 2010. Natural gas plays in the marcellus shale: challenges and potential opportunities. Environ.Sci.Technol. 44, 5679–84.

Kelley, S.L., Aitchison, E.W., Deshpande, M., Schnoor, J.L., Alvarez, P.J.J. 2001. Biodegradation of 1, 4-dioxane in planted and unplanted soil: effect of bioaugmentation with *Amycolata* sp. Water Res.35 (16) 3791–800.

Kelley, T. L., 1942. The reliability coefficient. Psychometrika, 7, 75-83.

Kfoury, M., Auezova, L., Greige-Gerges, H., Fourmentin, S., 2016. Development of a Total Organic Carbon method for the quantitative determination of solubility enhancement by cyclodextrins: Application to essential oils, Analytica Chimica Acta. 918, 21-25.

Khaoulani, S., Chaker, H., Cadet, C., Bychkov, E., Cherif, L., Bengueddach, A., Fourmentin S., 2015. Wastewater treatment by cyclodextrin polymers and noble metal/mesoporous TiO₂ photocatalysts, *C. R. Chim.* 18 (1) 23-31.

King, G.E., 2012. Hydraulic fracturing 101: What every representative, environmentalist, regulator, reporter, investor, university researcher, neighbor and engineer should know about estimating frac risk and improving frac performance in unconventional gas and oil wells, in: *SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference*, February 6–8, 2012, The Woodlands, TX, Society of Petroleum Engineers.

Klopman, G., 1984. Artificial intelligence approach to structure-activity studies: computer automated structure evaluation of biological activity of organic molecules, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 7315–7321.

Klopman, G. and Tu, M., 1997. Structure-biodegradability study and computer-automated prediction of aerobic biodegradation of chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 1829–1835.
Kulkarni, S.A. and Zhu, J., 2008. Integrated approach to assess the domain of applicability of some commercial (Q)SAR models. *SAR QSAR Environ. Res.*, 2008, 19, 39–54.

Klopman, G., Tu, M., and Talafous, J., 1997. META 3. A Genetic Algorithm for Metabolic Transform Priorities Optimisation. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 37, 329–334.

Klopman, G., Zhang, Z.T., Balthasar, D.M., Rosenkranz, H.S., 1995. Computer-automated predictions of aerobic biodegradation of chemicals. *Environ Toxicol Chem.* 14, 395–403.

Kowalczyk, A., Martin, T.J., Price, O.R., Snape, J.R., van Egmond, R.A., Finnegan, C.J., Schäfer, H., Davenport, R.J., Bending, G.D., 2015. Refinement of biodegradation tests methodologies and the proposed utility of new microbial ecology techniques. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 111, 9.

Kraus, Richard. S, 1991. La prospection et l'extraction pétrolières. *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail.* 17ème édition.

Kuder, G.F., Richardson, M.W., 1937. The theory of the estimation of test reliability. *Psychometrika.* 2, 151-160.

Landolt, D. 1993. Corrosion et chimie de surfaces des métaux (*Traité des matériaux*), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 165-205pp, ISBN 2-88074-245-5.

Langenberg, J. H., Peijnenburg, W.J.G.M., Rorije, E., Received 22 Nov 1994, Accepted 03 Jul 1995, Published online: 24 Sep 2006. On the Usefulness and Reliability of Existing QSBRs for Risk Assessment and Priority Setting. *SAR QSAR Environ. Res.*, 5, 1–16. <https://doi.org/10.1080/10629369608031702>.

Lannoy, A., Kania, N., Bleta, R., Fourmentin, S., Machut-Binkowski, C., Monflier, E., Ponchel, A., 2016. Photocatalysis of volatile organic compounds in water: towards a deeper understanding of the role of cyclodextrins in the photodegradation of toluene over titanium dioxide, *J. Colloid Interface Sci.* 461, 317-325.

Le Bozec Nathalie, 2000. Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale.

Leclerc H., 1977. Microbiologie appliquée. edt Dion, Paris.

Ledakowicz, S et Solecka, M, 2000. Impact of advanced oxidation processes on the biodegradation kinetics of industrial wastewater", Water science and technology vol. 41, N°12, pp157-164.

Leehneer, J.A., Croué, J.P., 2003. ‘Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter’.

Lévêque, C., 1996. Ecosystèmes aquatiques, Edition HACHETTE, ISBN-10: 2011451264. ISBN-13: 978-2011451262.

Li, D.H., Liu, L.M., Tian, K.L., Liu, J.C., X.Q., Fan, 2007. Synthesis, biodegradability and cytotoxicity of water-soluble isobutylchitosan. Carbohydrate Polymers. 67, 40–45.

Linsinger, T.P.J., 2008. Use of recovery and bias information in analytical chemistry and estimation of its uncertainty contribution. Trends Anal. Chem. 27, 916.

Lombardo, A., Pizzo, F., Benfenati, E., Manganaro, A., Ferrari, T., Gini, G., 2014. A new in silico classification model for ready biodegradability, based on molecular fragments. Chemosphere. 108, 10–16.

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., Lee, S.C., 2006. Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic chemicals. CRC Press. Taylor and Francis Group. 4216 pages.

Mag'mat, N°21 / janvier - mars 2007. La corrosion : processus et remèdes. Dossier technique, disponible sur : <https://fr.scribd.com/document/92535650/Corrosion-03-2007> (consulté en septembre 2017).

Magnusson, B., Örnemark, U., 2014. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2nd ed. ISBN 978-91-87461-59-0. Disponible sur www.eurachem.org

Mamou, A., Besbes, M., Abdous, B., Latrech, D.J., Fezzani, C., 2012. Sahara aquifer system (NWSAS). In: Foster, S., Loucks, D.P. (Eds.), Non-Renewable Groundwater Resources. A Guidebook on Socially-Sustainable Management for Water Policy Makers, International Hydrological Programme VI (IHPVI), Series on Groundwater, No. 10. UNESCO, Paris, pp. 68-74 and Edmunds (2012) Edmunds, W.M., 2012. Limits to the availability of groundwater in Africa. Environ. Res. Lett. 7, 021003, 3 pp.

Masrur, A.A.A., Ali Shah, S.M., 2017. Application of adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS) to estimate the biochemical oxygen demand (BOD) of Surma River. Journal of King Saud University – Engineering Sciences (2017) 29, 237–243).

Maynaud, G., Druilhe, C., Daumoin, M., Jimenez, J., Patureau, D., Torrijos, M., Pourcher, A.M., Wéry, N., 2017. Characterisation of the biodegradability of post-treated

digestates via the chemical accessibility and complexity of organic matter, *Bioresource Technology*. 231, 65–74.

McCurdy, R., 2011. High rate hydraulic fracturing additives in non-Marcellus unconventional shale, in: *Proceedings of the Technical Workshops for the Hydraulic Fracturing Study: Chemical & Analytical Methods*, February 24–25, 2011, Arlington, VA, February, U.S. Environmental Protection Agency.

Meylan, W., Boethling, R., Aronson, D., Howard, P., Tunkel, J., 2007. Chemical structure-based predictive model for methanogenic anaerobic biodegradation potential. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 1785–1792.

Mihelcic, J.R., Lueking, D.R., Mitzell, R.J., Stapleton, J.M., 1993. Bioavailability of sorbed- and separate-phase chemicals. *Biodegradation*. 4, 141–153.

Miller, J.C., Miller, J.N., 2010. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 6th ed., Pearson, Harlow. ISBN 978-0-273730422.

Miller, R. M. and Bartha, R., 1989. Evidence from liposome encapsulation for transport-limited microbial metabolism of solid alkanes. *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 269–274.

Mistriotis, A., Briassoulis, D., 2014. Review of Standard Testing methods and specifications for measuring biodegradation of bio-based materials in fresh Water. International conference of agricultural engineering AgEng ZURICH. www.eurageng.eu

Montgomery, D.C., Runger, G.C., 2003. *Applied Statistics and Probability for Engineers*, 3rd Edition, ISBN 0-471-20454-4, John Wiley & Sons, Inc.

Mook, W., Chakrabarti, M., Aroua, M., Khan, G., Ali, B., Islam, M., Hassan, M.A., 2012. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: a review. *Desalination*. 285, 1–13.

Moore, S.A., Pope, J.D., Barnett, J.T., Suarez, L.A., 1989. *Structure-Activity Relationships and Estimation Techniques*, US Environmental Protection Agency, Athens, GA.

NACE, 1965. Glossary of corrosion Terms, *Materials Protection*, 4, 1, 79-80.

National Toxicology Program, 2011. Report on Carcinogens, 12th Ed., U.S. Department of Health and Human Services, Research Triangle Park, NC.

Nendza, M., 2004. in *Predicting Chemical Toxicity and Fate*, ed. M. T. D. Cronin and D. J. Livingstone, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 315–331.

NF T90-210, 2009. Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.

Newcomer, T.A., Kaushal, S.S., Mayer, P.M., Shields, A.R., Canuel, E.A., Groffman, P.M., Gold, A.J., 2012. Influence of natural and novel organic carbon sources on denitrification in forest, degraded urban, and restored streams. *Ecol. Monogr.* 82, 449-466.

Nording, M., Frech, K., Persson, Y., et al., 2006. On the semi-quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil by an enzyme-linked immunosorbent assay kit, *Anal. Chim. Acta.* 555 107–113.

Nunnally J. 1978. "Psychometric theory", 2nde édition, New York, Me Grawhill book company.

Nunnally, J., Bernstein, L., 1994. Psychometric theory. Third ed. McGraw-Hill. New York.
Bland, J., Altman, D., 1997. Statistics notes: Cronbach's alpha. *BMJ*, 314- 572.

Nyholm, N., Lindgaard-Jørgensen, P., Hansen, N., 1984. Biodegradation of 4-nitrophenol in standardized aquatic degradation tests. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 8, 451.

OECD, 2004. (<https://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/37849783.pdf>).

OECD, 2006. Introduction to the OECD guidelines for testing of chemicals, section 3. Principles and strategies related to the testing of degradation of organic chemicals. available at <http://www.oecd-ilibrary.org>.

OECD, 2005. Guideline for testing of chemicals proposal for revised introduction to the oecd guidelines for testing of chemicals, section 3, ocde env/jm/tg. 5/rev1, 2005.

OECD, 2013. Ligne directrice de l'OCDE pour les essais de Produits chimiques, Adoptée par le Conseil le 17 juillet 1992, corrigée le 26 juillet 2013.

OECD, 1992. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), OECD Guideline for testing of chemicals, Degradation and accumulation, No. 301: Ready biodegradability.

OECD, 2006. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), 2006. OECD Guidelines for the testing of chemicals ready biodegradability—CO₂ in sealed vessels (Headspace Test)

OECD, 1992. OECD guidelines for the testing of chemicals. Guideline No. 301, Ready Biodegradability. available at http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-301-ready-biodegradability_9789264070349-en.

OCDE, 1994. Projet mixte US EPA/CE sur l'évaluation de la connaissance des substances actives (Quantitative) (QSARS). Monographie sur l'environnement No. 88 de l'OCDE. Organisation de coopération et de développement économiques, Paris, p. 367.

Office for Official Publications of the European Communities, 2001. Working group on polycyclic aromatic hydrocarbons, ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). PAHs position paper, Luxembourg.
<http://www.google.dz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwibi4DD0a7ZAhUGXhQKHV0ICEAQFgkMAA&url=http%3A%2F%2Fec.eu>

[opa.eu%2Fenvironment%2Fair%2Fpdf%2Fpp_pah.pdf&usg=AOvVaw0hRTf2gUUpVIF-oZ22k2Dt](http://opa.europa.eu/environment/fair/pdf/fpp_pah.pdf&usg=AOvVaw0hRTf2gUUpVIF-oZ22k2Dt)

ONU, 2013. Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH) des Nations Unies. 5eme édition révisée. ST.SG.AC.10/30.REV.5. Nations Unies, New York et Genève. ISBN : 978-92-1-216531-8.

Osten, D.W., 1988. Selection of Optimal Regression Models via Cross-Validation. J. Chemom. 2, 39

Painter, H.A., 1974. Biodegradability. Proc. R. Soc. Lond. Ser. B, 185, 149.

Painter, H.A., 1995. Detailed Review Paper on Biodegradability Testing. OECD, Environment Directorate.

Parsons, J.R., Govers, H.A.J., 1990. Quantitative structure-activity relationships for biodegradation. Ecotoxicol. Environ. Saf. 19, 212–227. [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(90\)90069-H](https://doi.org/10.1016/0147-6513(90)90069-H).

Pavan M. and Worth A. P., 2006. Review of QSAR models for ready biodegradation, European Commission, EUR 22355 EN, ISSN 1018-5593. Institute for Health and Consumer Protection, Toxicology and Chemical Substances Unit, European Chemicals Bureau, I-21020 Ispra (VA), Italy. <http://ihcp.jrc.ec>.

Peijnenburg, W. J. G. M., 1994. Structure-activity relationships for biodegradation: A critical review. Pure Appl. Chem., 1994, 66, 1931–1941. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199466091931>.

Peijnenburg, W.J.G.M. and Damborsky, J., 1996. Biodegradability Prediction, ed., Kluwer Academic, Dordrecht.

Penet, S., Colombe, V., Bertoncini, F., Marchal, R., Monot, F., 2006. Characterisation of biodegradation capacities of environmental microflorae for diesel oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography. Biodegradation. Volume 17, Issue 6, pp 577-585.

Philipp, B., Hoff, M., Germa, F., Schink, B., Beimborn, D., MerschSundermann, V., 2007. Biochemical interpretation of quantitative structure-activity relationships (QSAR) for biodegradation of N-heterocycles: a complementary approach to predict biodegradability. Environ. Sci. Technol. 41, 1390–1398.

Pitter, P. and Chudoba, J., 1990. Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment, CRC Press, Boca Raton, FL, USA.

Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S. and Christov, M. 2003. AC and DC Study of the Temperature Effect on Mild Steel Corrosion in Acid Media in the Presence of Benzimidazole Derivatives. Corrosion Science, 45, 33-58. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00072-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00072-0).

Posthumus, R., Traas, T.P., Peijnenburg, W.J.G.M., Hulzebos, E.M., Received 13 May 2004, Accepted 25 Aug 2004, Published online: 01 Feb 2007. External validation of EPIWIN

biodegradation models. SAR QSAR Environ. Res., 16, 135–148.
<https://doi.org/10.1080/10629360412331319899>.

Puri, S., Margat, J., Yurtsever, Y., Wallin, B., 2006. Aquifer characterisation techniques (Chapter 3). In: Foster, S., Loucks, D.P. (Eds.), Non-renewable Groundwater Resources. A Guidebook on Socially-Sustainable Management for Water Policy Makers, International Hydrological Programme VI (IHP-VI), Series on Groundwater, No. 10. UNESCO, Paris, pp. 35e47, Mamou et al. (2006) Mamou, A., Besbes, M., Abdous, B., Latrech, D.J., Fezzani, C., 2006. North Western Sahara Aquifer System.

Raja, P. B., Gopalakrishnan, M.S, 2008. Natural Products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-A review. materials letters, p 62.

Raymond, J.W., Rogers, T.N., Shonnard, D.R. and Kline A.A., 2001. A review of structure-based biodegradation estimation methods. J. Hazard. Mater., 84, 189–215.

Règlement no 440/2008 de la Commission européenne.

(<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=OJ:L:2008:142:FULL&from=FR>) .

Rodier, J., 2009. L'analyse de l'eau, 9eme édition, Bernard Legube, Nicole Merlet et coll. Dunod, Paris. ISBN: 978-2-10-054179-9.

Ronald, M., Atlas, 1984. Petroleum microbiology. Macmillan Publishing Company, Ex-library/1984 Underlining edition (December 1993). P.685. ISBN-10: 0029490006. ISBN-13: 978-0029490006.

Rostami, A., Nasr-El-Din, H.A., April 20–22, 2009. Review and evaluation of corrosion inhibitors used in well stimulation, in: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, TX, Society of Petroleum Engineers, 2009.

Rozet, E., 2008. Improvement of the predictive character of test results issued from analytical methods life cycle, Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences Pharmaceutiques, Université de Liège.

Rozet, E., Marini, R.D., Ziemons, E., Dewe, W., Rudaz, S., Boulanger, B., Hubert, Ph., 2011. Trends in Analytical Chemistry, Total error and uncertainty: Friends or foes? Trends Anal Chem. 30, 797-806.

Rücker, C., Kümmerer, K., 2012. Modeling and predicting aquatic aerobic biodegradation – a review from a user's perspective. Green Chem. 14, 875.

Sabljić, A. and Peijnenburg, W., 2001. Modeling lifetime and degradability of organic compounds in air, soil, and water systems (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 73, 1331–1348.

Saiakhov, R. D. and Klopman, G., 2008. MultiCASE expert systems and the REACH Initiative. Toxicol. Mech. Methods.18, 159–175.

Schuirman, D.J., 1987. A comparison of the two one-sided tests procedure and the power approach for assessing the equivalence of average bioavailability. *Journal of Pharmacokinetics and Biopharmaceutics*. 15, 657-680.

Scott, G., 2002. *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 2nd edition. Kluwer academic publisher/ Boston, London. DOI10.1007/978-94-017-1217-0.

Scriban, R. et al, 1999. *Biotechnologie*, 5eme édition, Technique et documentation, Paris.

Seyfried, M., Boschung, A., 2014. An assessment of biodegradability of quaternary carbon-containing fragrance compounds: Comparison of experimental OECD screening test results and in silico prediction data. *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 1005.

Shiyun, Z., Xuesong, Z., Daotang, L., 2002. Ozonation of naphthalene sulfonic acids in aqueous solutions. Part I: elimination of COD, TOC and increase of their biodegradability, *Water Research*. 36, 1237–1243.

Sitz, C., Frenier, W., Vallejo, C., May 28–29, 2012. Acid corrosion inhibitors with improved environmental profiles, in: SPE International Conference and Exhibition on Oilfield Corrosion, Aberdeen, UK, Society of Petroleum Engineers.

SONATRACH, 2018. Politique HSE du groupe SH : https://www.sonatrach.com/index.php?option=com_content&view=article&id=42&Itemid=120

Spearman, C., 1910. Correlation calculated with faulty data. *British Journal of Psychology*. 3, 271-295.

Stone, M., 1974. Cross-Validatory Choice and Assessment of Statistical Predictors. *J. R. Stat. Soc. B* 36, 111–147.

Stringfellow, W.T., Domen, J.K., Camarillo, M., Sandelin, W.L., Borglin, S., 2014. Physical, chemical, and biological characteristics of compounds used in hydraulic fracturing, *Journal of Hazardous Materials*, 275, 37–54.

Swift, G., 1998. Requirements for biodegradable water-soluble polymers. *polymer Degradation and Stability*. 59, 19-24.

Streiner, D., 2003. Starting at the beginning: an introduction to coefficient alpha and internal consistency. *Journal of personality assessment*. 80, 99-103.

Swigert, J.P., Lee, C., Wong, D.C.L., Podhasky, P., 2014. Aquatic hazard and biodegradability of light and middle atmospheric distillate petroleum streams *Chemosphere*. 108, 1–9.

Tavakol, M., Dennick, R., 2011. Making sense of Cronbach's alpha. *Int. J. Med. Educ.* 2, 53-55. DOI: 10.5116/ijme.4dfb.8dfd.

Tavakol, M., Mohagheghi, MA., Dennick, R., 2008. Assessing the skills of surgical residents using simulation. *J Surg Educ*. 65(2), 77-83.

Tezel, U. 2009. Fate And Effect Of Quaternary Ammonium Compounds In Biological Systems, A Dissertation Presented to The Academic Faculty In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy in the School of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology.

Thouand, G., Durand, M.-J., Maul, A., Gancet, C., Blok, H., 2011. New concepts in the evaluation of biodegradation/persistence of chemical substances using a microbial inoculum. *Front. Microbiol.* 2, 164

Tiemann, M., Vann, A., 2012. Hydraulic fracturing and safe drinking water act issues: Congressional Research Service Report R41760. Washington, DC.

TOTAL exp-pr-pr060, 2007. Support de formation total, cours exp-pr-pr060, revision 0.1 du 13/05/2007 exploration & production le process, les produits chimiques <https://fr.scribd.com/document/268939032/Les-Produits-Chimiques> (consulté en septembre 2017).

TOTAL exp-pr-pr190-fr, 2007. Support de Formation exp-pr-pr190-fr, révisé le 15/05/2007, exploration & production le process, les eaux de rejets, https://kupdf.com/download/eau-de-rejet_597bdc97dc0d601c192bb188_pdf

Tropsha, A., Gramatica, P., Gombar, V. K., 2003. The Importance of Being Earnest: Validation Is the Absolute Essential for Successful Application and Interpretation of QSPR Models. *QSAR Comb. Sci.* 22, 69–77.

Tunkel, J., Howard, P.H., Boethling, R.S., Stiteler, W. and Loonen, H., 2000. Predicting ready biodegradability in the Japanese Ministry of International Trade and Industry test. *Environ. Toxicol.* 19, 2478–2485.

Tunkel, J., Mayo, K., Austin, C., Hickerson, A. and Howard, P., 2005. Practical considerations on the use of predictive models for regulatory purposes. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2188–2199.

URS Corporation, 2011. Water-related issues associated with gas production in the Marcellus Shale: Additives use, flowback quality and quantities, regulations, on-site treatment, green technologies, alternate water sources, water well-testing, in: Contract PO No. 10666, URS Corporation, Fort Washington, Pennsylvania.

Van Ginkel, C.G., 1996. Complete degradation of xenobiotic surfactants by consortia of aerobic microorganisms. *Biodegradation*, 7, 151-164.

Van Ginkel, C.G., Gancet, C., Hirschen, M., Galobardes, M., Lemaire, P., Rosenblom, J., 2008. Improving ready biodegradability testing of fatty amine derivatives. *Chemosphere.* 73, 506.

Vandentorren, S., Dor, F., Bonvallot, N., 2004. Evaluation des risques sanitaires des sous-produits de chloration de l'eau potable. Partie 1 : Caractérisation des dangers : effets sanitaires et valeurs toxicologiques de référence'', Institut de veille sanitaire.

Viswanathan, C.T., Bansal, S., Booth, B., De Stefano, A.J., Rose, M.J., Sailstad, J., Shah, V.P., Skelly, J.P., Swann, P.G., Weiner, R., 2007. Quantitative Bioanalytical Methods

Validation and Implementation: Best Practices for Chromatographic and Ligand Binding Assays, AAPS J 9 E30.

Vogel, T.M., 2001. Bioremédiation des sols. Techniques de l'ingénieur, J3.

Wackett, L.P., 2009. Questioning our perceptions about evolution of biodegradative enzymes. *Curr. Opin. Microbiol.* 12, 244–251.

Wackett, L.P. and Ellis, L.B.M., 1999. Predicting biodegradation. *Environ. Microbiol.*, 1999, 1, 119–124.

Wicker, J., Fenner, K., Ellis, L., Wackett, L. and Kramer, S., 2010. Predicting biodegradation products and pathways: a hybrid knowledge- and machine learning-based approach. *Bioinformatics.* 26, 814–821

Wold, S., 1978. Cross-Validatory Estimation of the Number of Components in Factor and Principal Components Models. *Technometrics.* 20, 397–405.

Wold, S. 1991. Validation of QSAR's. *Quant. Struct. -Act. Relat.* 10, 191–193.

Wold, S., Eriksson, L., 1995. Statistical Validation of QSAR Results. *Validation Tools. In Chemometrics Methods in Molecular Design*; van de Waterbeemd, H., Ed.; VCH Publishers: Weinheim, Germany. Vol. 2, 309–318.

Xing, L., Ren, B., Tang, G.WU, Guan, Y., 2013. NRAMP1, VDR, HLA-DRB1, and HLA-DQB1 Gene Polymorphisms in Susceptibility to Tuberculosis among the Chinese Kazakh Population: A Case-Control Study. *Biomed. Res. Int.* 2013, 1-8.

Yang, H., Jiang, Z., Shi, S., 2004. Anaerobic biodegradability of aliphatic compounds and their quantitative structure biodegradability relationship. *Science of the Total Environment.* 322, 209-219.

Yang, J., Jovancevic, V., Mancuso, S., Mitchell, J., March 11–15, 2007. High performance batch treating corrosion inhibitor, in: *Corrosion 2007 Conference & Expo*, NACE International, Nashville, TN.

Ying, W., Entao, W., Xinhua, G., Qiong, D., 2016. The Tenth International Conference on Waste Management and Technology (ICWMT) Global governance on chemical sound management and challenges in Asia-Pacific Region. Foreign Economic Cooperation Office, Ministry of Environmental Protection, No.5 Houyingfang Hutong, Beijing 100035, China. *Procedia Environmental Sciences.* 3, 911 – 916.

Zamfir, S., Vidu, R., Brînzoi, V., 1994. *Coroziunea materialelor metalice*, Ed. Didactica si pedagogica, R.A., Bucuresti, 230pp, ISBN 973-30-2928-9.