

## AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

**Madame Maud GAUTIER**

Candidate au Doctorat de Chimie,  
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :

*Micro- nanoplastiques et métaux : Elaboration de modèles et propriétés de sorption en milieu naturel*

Dirigée par Monsieur BRUNO GRASSL et Madame STEPHANIE REYNAUD

le 18 décembre 2023 à 9h00

Lieu : IPREM Technopôle Helioparc 2 avenue du Président Pierre Angot 64053 Pau Cedex 9

Salle : Amphithéâtre IPREM

### Composition du jury :

M. Bruno GRASSL, Professeur des universités	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Co-directeur de thèse
Mme Stéphanie REYNAUD, Directeur de recherche CNRS	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Co-directrice de thèse
Mme Alexandra TER HALLE, Directeur de recherche CNRS	Université Toulouse III - Paul Sabatier	Rapporteure
Mme Mélanie DAVRANCHE, Professeur des universités	Université de Rennes 1	Rapporteure
Mme Sandra MOUNICOU, Directeur de recherche CNRS	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examinatrice
Mme Fabienne LAGARDE, Maître de conférences	Institut des Molécules et Matériaux du Mans	Examinatrice

## Résumé :

Depuis les années 1950, le plastique est passé d'un matériau révolutionnaire à une cause majeure de pollution environnementale. Que ce soit volontairement ou bien du fait d'une mauvaise gestion des déchets, des quantités très importantes sont déversées quotidiennement dans les différents compartiments environnementaux. Ces pièces plastiques y subissent des altérations causées par l'interaction avec les milieux : abrasion et rayonnement UV. Les pièces de plastique s'érodent, se cassent, et leurs surfaces s'oxydent. Ces phénomènes conduisent à la formation de micro-nanoplastiques de tailles inférieures à 5 mm et 1  $\mu\text{m}$  respectivement, et les petits débris, du fait de leurs surfaces spécifiques importantes, ont une forte probabilité d'interagir avec les polluants déjà présents dans l'environnement, et en deviennent les vecteurs. Comprendre le comportement de ces micro- nanoplastiques pour mieux en appréhender les risques est donc primordial. L'échantillonnage des plus petits débris, les nanoplastiques, reste à développer encore aujourd'hui et l'élaboration de modèles en laboratoire est nécessaire pour étudier leur comportement. Au-delà de répondre aux besoins des développements des méthodes analytiques, les matériaux modèles doivent aussi permettre leur quantification et leur suivi pour répondre aux demandes des expériences en (éco)toxicologie. Dans ce contexte, l'élaboration de matériaux modèles marqués par des espèces métalliques a été étudiée. Le traceur métallique présente l'avantage d'être facilement identifiable et quantifiable par de nombreuses méthodes analytiques et notamment à des concentrations d'ultra-traces. Nous proposons ainsi plusieurs protocoles de synthèse de nanoplastiques basées sur des procédés de polymérisation en voie dispersée aqueuse (émulsion) sans utilisation de tensioactifs ou par nanoprécipitation, et marqués avec des métaux ioniques ou particulaires. Le premier protocole repose sur le piégeage de cuivre ionique par sorption dans des modèles de nanoplastiques réticulés tandis que le deuxième repose sur l'encapsulation de nanoparticules d'or dans des nanoplastiques par un procédé de nanoprécipitation. Après purification de ces modèles, le marquage a été quantifié par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif en mode particule unique (SP-ICP-MS), les morphologies ont été visualisées par microscopie électronique à transmission (TEM) et à balayage (SEM) et les phénomènes de désorption ont été quantifiés. En parallèle de ces travaux, les propriétés de sorption des métaux par les microplastiques ont été étudiées. Nos recherches se sont axées sur l'étude de l'adsorption de cobalt dans différents types de microplastiques (PE, PP et PS) lors d'une expérience in situ réalisée dans des rivières pilotes. La quantification des métaux a été réalisée avec des techniques analytiques permettant l'analyse totale (spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif, ICP-MS) et également en surface (ablation laser couplée à la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif, LA-ICP-MS). Pour cette dernière technique, des étalons de plastique permettant de calibrer le signal analytique en concentration ont été développés. Ce développement repose sur l'exposition de nanoplastiques modèles à des concentrations croissantes en sel métallique puis à la purification, au séchage et au moulage conduisant à la synthèse d'étalons calibrés en concentration. Alors que les analyses en ICP-MS ont montré que les microplastiques ont adsorbé du cobalt, les analyses en LA-ICP-MS ont permis de déterminer les profils en profondeur du cobalt dans les échantillons. Ces dernières analyses, couplées à la visualisation de la surface des échantillons par SEM ont révélé le rôle essentiel que jouent les biofilms dans les capacités d'adsorption des microplastiques.