

## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **11 décembre 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame Léa JACQUIN**

Titre de la thèse : Synthèse de nanoparticules modèles de polyéthylène pour l'étude des micro/nano-plastiques dans les océans

### Résumé



Le cycle de vie des plastiques est loin d'être circulaire, entraînant chaque année le rejet de plusieurs millions de tonnes de plastiques dans l'environnement à cause d'une mauvaise gestion des flux. Ces déchets subissent des phénomènes de dégradation, principalement la photo-oxydation, qui les fragmentent en nanoplastiques (taille comprise entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$ ). Détectés pour la première fois dans les années 2010, les nanoplastiques sont aujourd'hui au cœur de nombreuses recherches portant sur leurs effets potentiels sur la biodiversité et la santé humaine. En raison de leur petite taille, de leur nature colloïdale, de la présence d'additifs, de leur état d'oxydation et de la matière organique qui les entoure, l'analyse des nanoplastiques en termes de surface, de morphologie et de composition chimique s'avère complexe. L'utilisation de nanoparticules (NPs) modèles est indispensable pour évaluer leur toxicité. Les NPs de polystyrène sont souvent utilisées dans les études, mais ce n'est pas le polymère le plus représentatif puisque le polymère le plus présent dans l'environnement est le polyéthylène (PE). Grâce à son faible coût de production, le PE est le polymère le plus produit au monde, mais sa synthèse reste complexe en raison de la nature gazeuse de son monomère, nécessitant des conditions de haute pression et de température. L'objectif de cette thèse est de synthétiser des NPs de PE avec un état d'oxydation et de surface les plus réalistes possible. Pour cela, la polymérisation radicalaire en émulsion de l'éthylène, développée au CP2M, a permis de synthétiser des NPs de PE directement dispersées dans l'eau à des conditions de pression et de température douces ( $P < 200$  bar,  $T < 100^\circ\text{C}$ ). Cette méthode a été utilisée pour produire différents types de NPs avec des charges de surface et des tailles contrôlées. La synthèse sans tensioactif a été étudiée en utilisant différents amorceurs : non chargé, anionique et cationique. L'amorceur non chargé ne permet pas une stabilisation efficace des particules, rendant le contrôle de leur taille difficile. En revanche, avec les amorceurs anionique et cationique, des NPs monodisperses d'une taille comprise entre 50 et 150 nm ont été obtenues. Ces particules sont stables dans le temps grâce

aux répulsions électrostatiques provenant des charges de surface apportées par l'amorceur. De plus, l'ensemencement des latex de PE a permis d'augmenter la gamme de taille accessible tout en conservant une distribution de taille étroite. Pour simuler l'état d'oxydation des nanoplastiques dans l'environnement et accélérer leur dégradation, l'éthylène a été copolymérisé avec deux monomères polaires : l'acétate de vinyle, permettant d'introduire des fonctions esters en chaînes latérales à différentes fractions molaires, et le monoxyde de carbone, pour introduire des fonctions carbonyles dans la chaîne de PE. Enfin, l'éthylène a été copolymérisé avec des monomères fluorescents afin d'obtenir des NPs fluorescentes facilitant le suivi des NPs dans des organismes modèles sans risque de relargage du fluorophore. Par ailleurs, dans l'environnement, les nanoplastiques sont généralement recouverts d'un biofilm. Cette matière organique naturelle présente à la surface des NPs modifie leurs propriétés physico-chimiques, notamment en termes de flottaison et de sédimentation, et pourrait également maintenir leur état colloïdal dans des milieux salins. La formation d'une couronne avec plusieurs types de macromolécules à la surface de NPs modèles a été étudiée par synchrotron-SAXS. Ainsi, l'adsorption de protéines et de polysaccharides a permis de former une couronne à la surface des NPs avec des interactions suffisamment fortes pour permettre leur stabilité dans l'eau de mer.

**Mots-clés :** Nanoparticules, Polyéthylène, Emulsion