

# AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

**Emile DECOMPTE**

CANDIDAT(E) au DOCTORAT CHIMIE,  
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**  
SOUTIENDRA PUBLIQUEMENT sa THÈSE

le **03 décembre 2019 à 10h00**  
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**  
**Amphithéâtre de l'IPREM**

SUR LE SUJET SUIVANT :

**"Dispersion aqueuses de colloïdes à empreinte moléculaire pour la détection d'un micropolluant organique"**

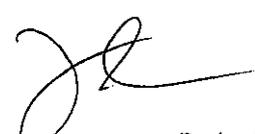
JURY :

Catherine BRANGER, Maître de Conférences, HDR, UNIVERSITÉ DE TOULON  
Elise DENIAU, Maître de Conférences, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR  
Bruno GRASSL, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR  
Vincent LADMIRAL, Chargé de Recherche - HDR, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER  
Maud SAVE, Directeur de Recherche CNRS, IPREM - UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR  
Véronique SCHMITT, Directeur de Recherche CNRS, CENTRE DE RECHERCHE PAUL PASCAL - PESSAC

Pau, le 21 novembre 2019

Le Président et,  
Par délégué, la Vice-Présidente de la Commission de la  
Recherche

*Isabelle* Isabelle BARAILLE



La Directrice de l'Ecole Doctorale  
Sciences Exactes et leurs Applications (ED211)  
**M<sup>me</sup> Sophie MERCIER**

## Dispersions aqueuses de colloïdes à empreinte moléculaire pour la détection d'un micropolluant organique

Ce travail de thèse décrit la synthèse de colloïdes polymères à empreintes moléculaires par polymérisation en miniémulsion pour la pré-concentration du nonylphénol (NP) en milieu aqueux. L'impression moléculaire est réalisée grâce à la copolymérisation d'un agent réticulant avec un monomère fonctionnel capable d'interagir avec une molécule cible. Ainsi, après extraction de cette molécule du polymère, celui-ci présente des cavités ayant une structure chimique et tridimensionnelle complémentaire avec une molécule unique. Un nouveau système impliquant le divinyl adipate (DVA) comme réticulant, la *N*-vinylcaprolactame (VCL) comme monomère fonctionnel capable d'interagir avec le NP par liaisons hydrogènes et un comonomère d'hydrophobie variable (acétate de vinyle, benzoate de vinyle ou vinyl ester d'acide 2-éthylhexanoïque) a été étudié. L'adsorption du NP en milieu aqueux est principalement dictée par des interactions hydrophobes en suivant le modèle de Langmuir. La polarité du solvant et l'hydrophobie du comonomère utilisé avec la VCL joue un rôle crucial pour obtenir le meilleur compromis entre une capacité d'adsorption suffisante et une bonne spécificité d'adsorption. De plus, la sélectivité vis-à-vis du phénol, du *p*-crésol ou du *n*-octanol a révélé que les chaînes alkyles et le groupe hydroxy sont nécessaires pour aboutir à une interaction efficace avec les polymères. Comme la plupart des systèmes MIP sont basés sur l'acide méthacrylique (MAA) et le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA), une copolymérisation en miniémulsion de ces monomères a été mise en œuvre pour comparer les caractéristiques colloïdales aux MIPs à base de PVCL. Les particules à base de PVCL présentent une répartition plus homogène du réticulant et une meilleure stabilité colloïdale des gouttelettes initiales. Pour résoudre le problème d'homogénéité de structure des particules de MIP à base de PMAA, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier les réticulants (styrénique et (méth)acrylique), en ajoutant un comonomère hydrophobe (méthacrylate de méthyle) ou un agent de contrôle. La reconnaissance du NP avec ces particules a montré une meilleure spécificité grâce à une polarité plus élevée, mais une capacité d'adsorption bien inférieure à celle des colloïdes à base de PVCL. Ces travaux de thèse ont mis en évidence que les colloïdes à empreinte moléculaire P(VCL<sub>17</sub>-co-VAc<sub>16</sub>-co-DVA<sub>67</sub>) sont plus pertinents pour la préconcentration du NP dans un milieu hydroalcoolique avec 40 ou 50% d'eau.

---

Herein is described the synthesis of molecularly imprinted polymer (MIP) colloids by miniemulsion polymerization for the pre-concentration of nonylphenol (NP) in aqueous media. Molecular imprinting involves the copolymerization of a crosslinker with a functional monomer able to interact with a target molecule. Thus, after extraction of this molecule from the polymer, cavities with a chemical and three-dimensional structure complementary to a single molecule are generated. A new system comprising divinyl adipate (DVA) as crosslinker, *N*-vinylcaprolactam (VCL) as functional monomer able to interact with NP via H-bonding and a comonomer of various hydrophobicity (vinyl acetate, vinyl benzoate or vinyl acid ester 2-ethylhexanoic) was investigated. The adsorption of NP in aqueous media is mainly driven by hydrophobic interactions following the Langmuir model. The polarity of the solvent and the hydrophobicity of the comonomer used with the VCL are crucial to obtain the best compromise between sufficient adsorption capacity and good adsorption specificity. In addition, selectivity against phenol, *p*-cresol and even *n*-octanol revealed that the alkyl chains and the hydroxyl group are both required to achieve effective binding to the polymers. As most of MIP systems are based on methacrylic acid (MAA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), miniemulsion copolymerization of these monomers was implemented to compare the colloidal features with PVCL-based colloidal MIPs. The PVCL-based MIP particles present a more homogeneous crosslinker distribution and better colloidal stability of the initial droplets. To address the structure inhomogeneity issue of the PMAA-based MIP particles, a series of experiments were carried out by varying crosslinking agents (styrenic and (meth)acrylic), adding a hydrophobic comonomer (methyl methacrylate) or a control agent. The recognition of NP pollutant with these particles showed a better specificity thanks to a higher polarity, but a far lower adsorption capacity compared to PVCL-based colloids. This work highlighted that the P(VCL<sub>17</sub>-co-VAc<sub>16</sub>-co-DVA<sub>67</sub>) colloidal imprinted polymers are more suitable for the pre-concentration of NP in hydroalcoholic media of 40 or 50% of water (v/v).