

Avis de Soutenance

Madame Oumayma LOURHZAL

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Fonctionnalisation d'électrodes de carbone par des polymères à empreintes moléculaires pour le développement de capteurs environnementaux : Etude de la nanostructuration du MIP et comparaison des techniques de détection sur les performances analytiques

dirigés par Madame CHRISTINE VAUTRIN-UL et Madame VALERIE BERTAGNA

Ecole doctorale : Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers - EMSTU

Unité de recherche : ICMN - Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures

Soutenance prévue le **jeudi 15 décembre 2022** à 14h00

Lieu : Délégation Centre Limousin Poitou-Charentes 3E avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans

Salle : Charles Sadron

Composition du jury proposé

Mme CHRISTINE VAUTRIN-UL	Université d'Orléans	Directrice de thèse
M. Saïd SADKI	Université Grenoble Alpes	Rapporteur
M. Guy DENIAU	CEA Saclay	Rapporteur
Mme Valérie BERTAGNA	Université d'Orléans	Co-directrice de thèse
M. Jimmy NICOLLE	Université d'Orléans	Co-encadrant de thèse
Mme Conchi ANIA	CNRS-Orléans	Examinatrice
Mme Nicole JAFFREZIC-RENAULT	CNRS	Examinatrice
M. Didier DEVILLIERS	Sorbonne Université	Examineur

Mots-clés : Polymères à Empreintes Moléculaires, capteurs environnementaux, nanostructuration, détection de micropolluants, Polypyrrole, Anthracène

Résumé :

L'accroissement de la population mondiale, le développement industriel, l'intensification des pratiques agricoles et l'utilisation de produits chimiques dans différents domaines liés à la vie quotidienne ont finalement conduit à une dégradation de l'état de l'eau en terme de qualité et une présence importante des polluants dans les ressources aquatiques. Dans ce contexte, les travaux présentés dans cette thèse portent sur le développement de capteurs électrochimiques sensibles et sélectifs à base de matériaux carbonés pour la détection de deux micropolluants classés prioritaires par la Directive Cadre européenne sur L'Eau (DCE 2000/60/CE) : l'anthracène et l'isoproturon. Ces capteurs sont constitués d'une électrode en carbone vitreux (GCE) fonctionnalisée par une nanocouche de polymère à empreintes moléculaires MIP (Molecularly Imprinted Polymer) de type polypyrrole (PPy). Cette fonctionnalisation, qui représente l'élément cœur du capteur, va permettre d'obtenir une sensibilité et une sélectivité importante pour la détection de ces micropolluants dans l'eau en adéquation avec les normes de qualité environnementales (NQE) imposées par la DCE. Les capteurs MIP-PPy-GCE permettent donc un suivi in-situ de la qualité des eaux à faible coût comparé à d'autres techniques qui sont souvent coûteuses en termes de temps et de financement. La première partie de cette étude a porté sur le développement et l'optimisation d'un capteur électrochimique MIP-PPy-GCE pour la détection de l'anthracène. L'optimisation a consisté à étudier l'influence de l'électrolyte d'électrosynthèse sur l'épaisseur des couches fonctionnelles MIP. Elle porte également sur l'élimination des produits nocifs et toxiques pour l'environnement durant l'étape de synthèse du MIP-PPy afin d'élaborer un capteur écologique. La détection des molécules d'anthracène est obtenue par voltammétrie à vagues carrés (SWV). L'étude de cette étape de détection ainsi que les performances analytiques du capteur ont permis d'obtenir une limite de détection (LOD) inférieure au ng/L. L'analyse effectuée dans des échantillons d'eau réelle a conduit à une LOD de 1,04 µg/L. La spectroscopie d'impédance complexe EIS est utilisée dans la littérature en association avec des électrodes modifiées par les MIPs pour le développement de capteurs électrochimiques. La technique EIS permet la détection non seulement de polluants électroactifs mais également de polluants sans propriétés redox. La seconde partie du travail a consisté à développer un capteur électrochimique permettant la détection de l'anthracène sur les mêmes électrodes MIP-PPy-GCE. Les capteurs associant MIP-PPy et EIS ont montré une plus faible sensibilité que ceux basés sur les mêmes électrodes modifiées mais couplées à la SWV. La dernière partie de ces travaux de thèse a porté sur l'élaboration d'un MIP-PPy nanostructuré sous forme de nanofils MIP-PPy-NW (NanoWires). En s'appuyant sur les travaux de la littérature concernant l'électrosynthèse des nanofils de polypyrrole, nous avons cherché à développer des polymères à empreintes moléculaires nanofils. L'étude de différents

paramètres expérimentaux comme la concentration du monomère du pyrrole, l'influence des ions de perchlorate ainsi que la présence des anions d'acide faible a permis d'obtenir des MIP polypyrrole nanofils sur des électrodes de carbone vitreux et d'or (Au). Une première étude des propriétés analytiques du capteur MIP-PPy-nanofils a montré une nanostructuration de la couche fonctionnelle permettant d'augmenter le signal électrochimique de l'isoproturon pour une concentration de 5×10^{-7} mol/L dans des conditions identiques à celles utilisées sur des électrodes MIP-PPy non nanostructurées.