



Avis de Soutenance

Monsieur Imer SADRIU

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Elaboration de capteurs environnementaux à base de graphène fonctionnalisé par des polymères à empreintes moléculaires permettant la détection de pesticides dans les eaux

dirigés par Madame CHRISTINE VAUTRIN-UL et Fetah Podvorica

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

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

Co-tutelle avec l'université "Université de Prishtina" (KOSOVO)

Soutenance prévue le **lundi 12 juillet 2021** à 14h00

Lieu : ICMN - CNRS Orléans

Salle : Amphithéâtre Charles Sadron

Composition du jury proposé

Mme CHRISTINE VAUTRIN-UL	Université d'Orléans	Directrice de thèse
M. Fetah PODVORICA	Universisté de Prishtina	Co-directeur de thèse
M. Ramë VATAJ	Université de Prishtina	Examinateur
M. Jimmy NICOLLE	Université d'Orléans	Co-encadrant de thèse
Mme Christine CACHET-VIVIER	Université Paris-Est Créteil	Rapporteure
Mme Catherine COMBELLAS	Université Paris-Diderot	Rapporteure

Mots-clés : Capteurs Electrochimiques, Polymères à Empreintes Moléculaires (MIP), Électropolymérisation du Polypyrrole, Détection Electrochimique de l'Isoproturon, Électrodes en Graphène Electrochimique,

Résumé :

Les herbicides sont répandus largement sur les terres agricoles, et après migration dans les sols ou ruissellement, ils viennent contaminer les eaux souterraines ou de surface. Dans ce contexte, l'étude porte sur le développement d'électrodes sensibles et sélectives permettant la détection électrochimique de l'isoproturon, un herbicide classé comme micropolluant prioritaire par la directive cadre européenne sur l'eau. Ces électrodes sont constituées d'une couche mince de polymère à empreinte moléculaire (MIP) de type polypyrrole (MIP-PPYR) préparée par électrosynthèse sur électrode de carbone vitreux (GCE) ou sur électrode constituée à 100% de graphène (GRE). Ces électrodes modifiées ont pour vocation d'être l'élément de cœur de capteurs électrochimiques à faible coût permettant une analyse rapide in-situ de micropolluants avec pour objectif une intensification du suivi de la qualité des eaux. La première partie de ce travail a pour objectif de montrer la potentialité de MIP-PPYR sur GCE pour la détection sensible et sélective de l'isoproturon en milieu aqueux. L'électropolymérisation par chronoampérométrie sur GCE en solvant non toxique eau/éthanol a permis d'obtenir des MIP-PPYR. Au cours du processus d'électropolymérisation, les molécules d'isoproturon

ont été piégées avec succès dans le film de polypyrrole où elles ont créé, après extraction électrochimique, des cavités de reconnaissance sélective de l'isoproturon. Des films de polymère non imprimé (NIP), réalisés dans des conditions identiques mais en l'absence d'isoproturon, ne présentent aucune interaction avec le polluant cible. Les films MIP et NIP ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique en présence de sondes redox et leur épaisseur a été estimée par EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) et calculée en utilisant la loi de Faraday. Les films MIP se sont avérés capables de détecter sélectivement l'isoproturon, même en présence d'interférents comme la carbendazime et la carbamazépine. Leur limite de détection (LOD) dans l'eau milli Q, obtenue par voltampérométrie à vague carrée (SWV), est de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Les analyses effectuées dans des échantillons d'eau réelle conduisent à une LOD de 2,2 $\mu\text{g L}^{-1}$. Dans une seconde partie, une étude fine des paramètres électrochimiques de l'électrosynthèse des films MIP sur GCE et de l'étape d'extraction a mis en évidence que le potentiel anodique et le nombre de cycles appliqués impactent fortement la conductivité du film MIP-PPYR et sa morphologie. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la microscopie à force atomique (AFM), l'EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance), l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et la spectrométrie IR ont été utilisées. Les films de MIP préparés par CV à un potentiel inférieur à +1,0 V ont conduit au signal optimum de détection de l'isoproturon attribué à un degré de sur-oxydation moindre du film PPYR. La dernière partie porte sur l'élaboration d'électrodes constituées de graphène électrochimique pur déposé sur polystyrène puis sur leur application à la détection de l'isoproturon. Une voie d'élaboration originale d'électrodes 100% graphène a été mise au point. Celle-ci consiste dans un premier temps à exfolier électrochimiquement le graphène à des potentiels négatifs en une seule étape puis à préparer des électrodes par compression en température du graphène sur substrat de styrène. Après avoir testé différentes méthodes de design des électrodes GRE, leurs propriétés électrochimiques ont été évaluées à partir de sondes redox. Des méthodes XPS, Raman, IR et des mesures de conductivité par mesure quatre points ont permis de caractériser finement la chimie de la surface et la nanostructure des GRE et de les corrélérer à leurs propriétés. Enfin l'électropolymérisation des MIPs a été réalisée avec succès sur les GRE et leur potentialité pour la détermination de l'isoproturon dans les eaux a été démontrée.