

Rapport de stage

Thèse de doctorat

Développement de capteurs à base de pâte de carbone modifiée par des matériaux nanostructurés pour la détection de polluants organiques

Siham AMRA

2018/2019

Laboratoire d'accueil :

Équipe *Chimie et Ingénierie des Procédés* (CIP), de l'Institut Sciences Chimiques Rennes (ISCR),
UMR CNRS 6226 à L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.

Directeur de thèse : Pr. Mustapha BOUROUINA

Co-Directeur de thèse (directeur du stage) : Dr. Didier HAUCHARD

Durée du stage: 60 jours, (du 08 novembre 2018 au 07 décembre 2018)

Date : 07 décembre 2018

Signature du doctorant :



Date : 07 décembre 2018

Signature du directeur du stage



D. HAUCHARD

Les capteurs électrochimiques sont des instruments de mesure très populaires en raison de leur faible coût et du temps de réponse relativement rapide. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications pour un large éventail d'analytes dans divers domaines. Un capteur idéal a un rapport élevé signal/bruit, une faible limite de détection, un large domaine de linéarité.

La détection électrochimique offre une sélectivité pour différentes molécules électroactives qui peuvent être oxydées/réduites à des potentiels différents. Les propriétés physiques particulières des nanoparticules a conduit au développement de nouveaux capteurs et multicapteurs sensibles à plusieurs analytes à la fois. Ce qui permet un gain en temps et en coût d'analyse.

Ce projet est axé sur la conception de capteurs électrochimiques à base de nanomatériaux, la prévision de leurs performances et enfin l'optimisation de leur fonctionnement. Ces capteurs seront appliqués aussi bien pour le dosage de traces de pesticides et d'autres polluants.

Les travaux réalisés durant mon séjour au le laboratoire CIP de l'ENSCR s'inscrivent dans la continuité de ce qui a été fait lors du stage précédent (fin 2017). Dans un premier temps, le capteur développé à partir d'une électrode à pâte de carbone incorporant des nanoparticules de CuO et des nanotubes de carbone (NTC) pour l'analyse de l'isoproturon a fait l'objet d'une validation de la méthode : répétabilité, reproductibilité et une application sur un échantillon réel (eau de robinet). Les résultats obtenus montre bien que la technique développée pourrait constituer une alternative intéressante comparée aux méthodes établies pour le contrôle de qualité et l'analyse de l'ISO dans les échantillons environnementaux avec des limites de détection inférieures au nM (càd de l'ordre de 0,1 µg/L). L'ensemble de ces résultats nous a permis de finaliser et de soumettre un article scientifique dans une revue internationale spécialisée dans le domaine de la chimie analytique (Sensors&Actuators B ; IF=5,67).

Ensuite, j'ai effectué des expériences supplémentaires, avec un capteur à pâte de carbone incorporant des matériaux nanostructurés (caractérisation MEB), pour examiner la possibilité de la détection de traces de produits pharmaceutiques dans l'eau. Les tests ont été réalisés à l'aide de la voltampérométrie cyclique (VC). Après optimisation des conditions opératoires à savoir : la composition de la matrice d'électrode, le temps d'agitation (d'adsorption), la nature de l'électrolyte support, la vitesse de balayage des potentiels, le pH du milieu, le capteur élaboré a permis de détecter et quantifier avec succès le *diclofenac* à l'état de traces dans l'eau.

Dans des conditions opératoires optimisées au préalable, sur l'électrode de carbone graphite modifiée avec les NTC ((CG-NTC)-CPE), les voltammogrammes enregistrés montrent un pic d'oxydation du diclofenac qui apparaît à 0,890 V/Ag/AgCl dont l'intensité est proportionnelle à la concentration. L'influence de la vitesse de balayage des potentiels sur son courant de pic

d'oxydation montre bien que le processus de transfert d'électron est rapide et contrôlé par l'adsorption du diclofénac au niveau de la pâte de carbone. Ce phénomène d'adsorption est rapide (un temps d'agitation de 18 minutes suffit pour atteindre l'équilibre). Le capteur développé a des caractéristiques analytiques intéressantes : avec une large gamme de linéarité $2 \cdot 10^{-8}$ à 10^{-6} mol.L⁻¹ et une faible limite de détection (LD) de 10^{-8} mol.L⁻¹.

La répétabilité et la reproductibilité sont des critères très importants pour valider une technique d'analyse. A cette fin, nous avons jugés utile d'étudier ces deux paramètres pour le capteur que nous avons élaborés pour la détection du diclofenac. Sur la base de 4 essais par critère pour 5 niveaux de concentration les écarts-types relatifs (RSD) des mesures de courant n'excèdent pas 8%. Ceci indique que les résultats obtenus avec la méthode utilisant le capteur développé sont répétables et reproductibles.

Afin d'évaluer l'influence de la présence d'autres composés dans le milieu de mesure qui peuvent interférés sur la réponse du capteur, nous avons choisi d'étudier 7 composés (glucose, fructose, urée, acide ascorbique, valine, acide oxalique, caffeine) à différentes concentrations 10^{-4} et 10^{-3} mol L⁻¹. Les résultats montrent bien que la présence de ces composés dans le milieu d'analyse n'a aucune influence sur la détection de diclofinac par le capteur (CG-NTC) –CPE.

Pour illustrer l'application pratique de (CG-NTC) -CPE, l'électrode a été appliquée à la détection de diclofenac dans 2 échantillons d'eaux : l'eau du robinet locale et l'eau d'un étang (Etang de Dezerdeul à Cesson-Sévigné). La méthode des ajouts dosés a été mise en œuvre pour faire ces analyses. Les eaux ne conduisant pas à la détection de dichlofenac (inférieure à la LD), elles ont été dopées à une concentration connue de $2 \cdot 10^{-7}$ M et $3 \cdot 10^{-7}$ M respectivement pour les eaux du robinet et de l'étang. Les pourcentages de récupération sont excellents (proches de 100% à 2% près) avec une bonne répétabilité (6% pour 4 essais). Les résultats obtenus montrent bien que la technique développée pourrait constituer une alternative intéressante comparée aux méthodes établies pour le contrôle de qualité et l'analyse de diclofenac dans les échantillons environnementaux. Nous envisageons pour l'avenir appliquer le capteur pour l'analyse du dichlofenac dans les fluides biologiques (urines).

L'ensemble des résultats obtenus au courant de ce stage seront rassemblés et rédigés sous forme d'un deuxième article qui sera prochainement soumis à une revue spécialisée dans le domaine de la chimie analytique.

