



**DOSSIER DE CANDIDATURE
A UNE ALLOCATION DE RECHERCHE
POUR LA RENTREE 2018**

Dossier complété et revêtu des signatures à transmettre impérativement pour le :

07 janvier 2018 au plus tard,

A la Direction de la Recherche et Valorisation

secretariat.recherche@univ-littoral.fr

Titre de la thèse : *Développement de capteurs potentiométriques en verres chalcogénures destinés à la détection de Plomb*

Laboratoire d'accueil ULCO :

*Laboratoire de physico-chimie de l'atmosphère (LPCA) / MREI 2
189A Avenue Maurice Schumann
59140 Dunkerque*

Priorité du laboratoire, tous supports de financements confondus : 6

1/1 sur le financement Liban

Directeur de thèse ULCO : *Pr. Eugène BYCHKOV (directeur de thèse)
Dr. Mohammad KASSEM (co-encadrent de thèse)*

Merci de renseigner l'ensemble des demandes de financements envisagées pour ce sujet (NB : Les demandes peuvent porter sur plus de deux cofinanceurs envisagés):

- Région 50 % (Dans ce cas, ne pas oublier de remplir également le dossier « Région »)
- PMCO 50 %
- ULCO 50 % ULCO 100 %
- ADEME 50 % ADEME 100 %

Merci de nous indiquer si d'autres financements ont été demandés pour ce sujet :

- Autre Financier 50 %, préciser le financier :
- Autre Financier 100 %, préciser le financier :

LIBAN – Université Libanaise

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire
Pr. Joumana TOUFAILY



**Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes analytiques (MCEMA),
Université Libanaise / Ecole Doctorale en Sciences et Technologie / Beyrouth (LIBAN)**

- Thématique :

- (1) La qualité de l'air
- (2) Le milieu aquatique
- (3) L'obésité, la nutrition et les activités sportives
- (4) Les énergies propres et renouvelables
- (5) La gestion et le traitement des déchets
- (6) L'urbanisme

LIBAN – CNRS Libanais

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire

Pr. Joumana TOUFAILY

**Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes analytiques (MCEMA),
Université Libanaise / Ecole Doctorale en Sciences et Technologie / Beyrouth (LIBAN)**

- Thématique :

- (1) La qualité de l'air
- (2) Le milieu aquatique
- (3) L'obésité, la nutrition et les activités sportives
- (4) Les énergies propres et renouvelables
- (5) La gestion et le traitement des déchets
- (6) L'urbanisme

ARCUS E2D2 :

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire

Pr. Joumana TOUFAILY

**Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes analytiques (MCEMA),
Université Libanaise / Ecole Doctorale en Sciences et Technologie / Beyrouth (LIBAN)**

- Thématique :

- (1) Planifier et habiter la ville durable
- (2) Surveillance et gestion durable des infrastructures
- (3) Environnement, Atmosphère, Eau
- (4) Développement énergétique durable

ALGERIE - Université Badji Mokhtar d'Annaba (UBMA)

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire

- Thématique :

- (1) La gestion et le traitement des déchets,
- (2) L'aménagement littoral et portuaire,
- (3) Le milieu aquatique,
- (4) La surveillance et la gestion durable des Infrastructures.



***LABORATOIRE D'ACCUEIL**

Nom du laboratoire d'accueil : **Laboratoire de physico-chimie de l'atmosphère (LPCA)**

Nombre de HDR dans le laboratoire : **8 Pr. (HDR) et 4 MCF (HDR)**

Nombre de thèses encadrées dans le laboratoire (rentrée 2017) : **16 (dont 6 en cotutelle)**

Durée moyenne des thèses soutenues dans le laboratoire, sur la période 2013-2017 : **3 ans**

***ENCADREMENT**

Nom, Prénom du directeur de laboratoire : **Pr. DELBARRE Hervé**

Nom, Prénom du directeur de thèse : **Pr. Eugène BYCHKOV**

Nombre de doctorats en préparation sous la direction du directeur de thèse : **2 doctorants (Deux à 50% d'encadrement)**

Avis détaillé du directeur de thèse :

Cette thèse s'inscrit dans le secteur santé-environnement (contrôle de métaux lourds écotoxiques). Le sujet porte sur le développement d'un nouveau capteur chimique pour la détection de l'ion plomb Pb^{2+} , ainsi que sur les études structurales et de transport ionique dans les verres chalcogénures sensibles aux cations métalliques. Ce sujet appartient aux thématiques principales de notre équipe et celles de notre laboratoire. Ces dernières portent essentiellement sur le domaine de la surveillance de l'environnement, qui est devenue un champ à part entière des écotecnologies et constitue généralement le premier pilier des politiques de gestion de l'environnement pour les risques chroniques (qualité de l'eau, de l'air, etc.) et les risques accidentels. J'émet un avis très favorable sur ce projet de thèse.

Signature du directeur de thèse

Fait à Dunkerque, le 13/12/2017

Eugène BYCHKOV

Avis détaillé du directeur de laboratoire :

Le sujet de thèse proposé porte sur la réalisation d'un capteur chimique à base de verres chalcogénures, sélectif au plomb, reposant notamment sur la synthèse de nouveaux verres à base de soufre et dopés au plomb. Le groupe, dans la thématique « Matériaux Fonctionnels » du laboratoire dispose d'une expertise internationale dans le domaine de la synthèse et la caractérisation des verres. Les travaux s'appuieront sur une collaboration avec le laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes analytiques (MCEMA-CHANSI) de Beyrouth. Avis très favorable.

Signature du directeur de laboratoire

Fait à Dunkerque, le 13/12/2017

Hervé DELBARRE



PROJET DE THESE

Intitulé du projet de thèse : *Développement de capteurs potentiométriques en verres chalcogénures destinés à la détection de Plomb*

Domaine scientifique : *Chimie de Matériaux / Domaine environnemental*

Résumé (1/2 page maxi.) :

Le projet de thèse proposé porte sur le développement d'un nouveau capteur chimique à base de verres chalcogénures, sélectif au plomb, avec meilleures propriétés électrochimiques. Ces capteurs répondent à plusieurs exigences telles que le coût diminué, la mesure en temps réel et en continu ce qui rend les membranes à base de verres chalcogénures des matériaux prometteurs pour la détection chimique des ions de métaux lourds et des anions toxiques. Le principe de fonctionnement de ces capteurs chimiques est basé sur l'échange ionique des ions à mesurer qui existent à la fois dans la membrane sensible et dans la solution aqueuse. Dans le cadre de cette thèse, des nouveaux verres chalcogénures conducteurs à base de soufre et dopés en plomb seront synthétisés et leurs propriétés physico-chimiques en vue d'application en tant que membrane sensible de capteurs chimiques potentiométriques seront étudiés.

Dans un premier temps, le domaine vitreux des nouveaux verres sera défini à l'aide de mesures de Diffraction de Rayons X (DRX) de laboratoire et les propriétés macroscopiques, incluant les densités et les températures caractéristiques (T_g , T_x et T_m) seront mesurées et analysées selon les compositions. Dans un deuxième temps, les propriétés de transport des matériaux seront examinées en utilisant une combinaison de différentes techniques d'analyse telles que la spectroscopie d'impédance complexe, et les méthodes de diffusion du traceur radioactif. Aussi, la structure de membranes de chalcogénures seront étudiée en utilisant le rayonnement synchrotron et les faisceaux de neutrons. Enfin, la dernière partie de cette thèse sera entièrement consacrée à la caractérisation de nouveaux capteurs chimiques pour la détection des ions Pb^{2+} en solution.



1. Contexte scientifique

Le contrôle de la qualité de l'eau, de l'air et des sols est devenu indispensable dans une société moderne où la surveillance de l'environnement constitue généralement le premier pilier des politiques de gestion de l'environnement pour les risques chroniques et les risques accidentels pour l'environnement. Par conséquent, et dans ce domaine de la surveillance de l'environnement, le contrôle en taux des métaux lourds est très important car il y a un impact direct sur la santé publique. L'un de ces métaux lourds, reconnu pour être le plus dangereux du point de vue environnemental et sanitaire, est le plomb. Une teneur élevée en plomb dans l'environnement peut entraîner une diminution de la croissance et des taux de reproduction chez les plantes et les animaux, ainsi que des effets neurologiques chez les vertébrés. Dans le domaine santé, une fois pris dans le corps et véhiculé par le sang, le plomb s'accumule dans les os. Selon le niveau d'exposition, le plomb peut nuire au système nerveux, à la fonction rénale, au système immunitaire, aux systèmes de reproduction et de développement et au système cardiovasculaire. L'exposition au plomb affecte également la capacité de transport d'oxygène du sang. Les effets les plus courants rencontrés dans les populations actuelles sont les effets neurologiques chez les enfants et les effets cardiovasculaires (par exemple, l'hypertension artérielle et les maladies cardiaques) chez les adultes. Les nourrissons et les jeunes enfants sont particulièrement sensibles même aux faibles niveaux de plomb, ce qui peut contribuer à des problèmes de comportement, à des déficits d'apprentissage et à un IQ réduit.

Les sources d'émissions de plomb varient d'un pays à l'autre. Généralement, les principales sources de plomb dans l'air sont le traitement des minerais et des métaux et les aéronefs à pistons fonctionnant avec du carburant d'aviation au plomb. D'autres sources sont les incinérateurs de déchets, les services publics et les fabricants de batteries au plomb. Les concentrations les plus élevées de plomb dans l'air se trouvent généralement près des fonderies de plomb. Dans l'eau potable, la présence du plomb arrive lorsque les tuyaux contenant du plomb se corrodent, en particulier lorsque l'eau présente une forte acidité ou une faible teneur en minéraux qui corrode les tuyaux. Les maisons construites avant les années quatre-vingt-dix sont plus susceptibles d'avoir des tuyaux, des appareils et de la soudure au plomb. Par exemple, une source d'émission en plomb dans la région dunkerquoise est ArcelorMittal qui utilise une quinzaine de minerais tous plombés. Dans un pays comme Liban, et en conséquence directe de brûler des déchets, la concentration en métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le manganèse, le titane, le chrome et l'arsenic a augmenté par 98-144% (2016). En outre, un rapport de l'Institut de recherche agricole montre la véritable catastrophe des ressources en eau au Liban, comme l'eau des rivières qui se jettent dans la mer contient du mercure, du plomb, du cuivre, de l'arsenic et de l'azote.

Pour ces raisons, il est impératif de contrôler *en continu* (i) la concentration en plomb dans le milieu aquatique et (ii) les rejets de plomb dans l'atmosphère. Par conséquent, il est donc nécessaire de développer de nouveaux capteurs toujours plus performants. C'est dans ce contexte que l'équipe "Matériaux Fonctionnels" du Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère (LPCA), localisé dans une des régions les plus industrialisées d'Europe et ses partenaires libanaises du Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes analytiques (MCEMA) se sont attachées à développer des capteurs chimiques potentiométriques avec une membrane en verres chalcogénures pour la détection du plomb dans l'eau d'une façon directe et dans l'air d'une façon indirecte. La détection de plomb dans les rejets atmosphériques sera faite après le prélèvement et la solubilisation de la poussière atmosphérique comme nous avons déjà fait par ailleurs dans le cadre de coopération avec nos partenaires industrielles. Ce travail s'inscrit donc dans un contexte environnemental fort et porte à la fois sur la qualité de l'eau et de l'air. De plus, les recherches plus fondamentales à effectuer en amont sont d'un intérêt scientifique particulièrement essentiel.

2. Problématique - Etat de l'art

Le dosage de plomb le plus utilisé dans l'industrie est la méthode spectroscopique et la limite de détection (LD) de ces méthodes spectroscopiques varie d'une méthode à l'autre. Le FAA (Flame Atomic Absorption), par exemple, donne une valeur limite de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ [1] tandis que l'ICP-ES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry) donne une LD de $14 \mu\text{g.L}^{-1}$. Le ICP-MLS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), considérée comme la méthode de référence depuis de nombreuses années pour le dosage

de plombémie et utilisée aujourd’hui dans la surveillance de l’exposition professionnelle au plomb, ainsi que pour la surveillance de l’imprégnation de la population générale dans le cadre de la déclaration obligatoire du saturnisme, permet d’atteindre une LD de $0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ [2]. Les inconvénients essentiels de telles techniques sont: (i) le coût d’acquisition des appareils est souvent très élevé et (ii) l’impossibilité de les utiliser sur place et en continu.

Les capteurs chimiques, par ailleurs, sont des dispositifs utilisés largement pour le dosage de différents types d’ions depuis plus de 100 ans. L’électrode de verre a été mise au point entre 1906 et 1909 [3-5]. Ils sont des outils qui permettent de détecter et quantifier certaines espèces ioniques dans un milieu aqueux donné. La partie la plus importante d’un capteur est sa membrane sensible aux activités des ions à mesurer. Les capteurs chimiques disponibles dans le commerce peuvent être classés selon le diagramme présenté à la figure 1 [6]. Parmi ces capteurs se trouvent les verres chalcogénures qui appartiennent aux capteurs nommés Electrodes Sélectives aux Ions (ISE) constitués par une membrane solide et homogène. Ces capteurs appartiennent au même groupe que ceux faits de membranes cristallines et en verre de silicate. Par rapport aux dispositifs disponibles dans le commerce, ces ISE avec des membranes à base de verres chalcogénures montrent plusieurs avantages (i) une stabilité, une fiabilité et une durabilité chimique bien meilleure, ce qui est extrêmement important pour des mesures *in situ et en continu*. Autrement dit, les capteurs développés peuvent être utilisés pendant de longues périodes sans entretien particulier, (ii) une sensibilité plus élevée de l’ordre de ppb et une faible limite de détection, (iii) une sélectivité plus élevée en présence de nombreuses espèces interférentes, et enfin (iv) l’aptitude presque illimitée à doper les verres permet de synthétiser des nouveaux matériaux sensibles aux différents ions donc de développer les nouveaux capteurs. Le fait qu’ils répondent aussi à plusieurs exigences telles que le coût diminué ($\approx 500 \text{ €}$ pour une pièce), la mesure en temps réel et en continu rend les membranes à base de verres chalcogénures des matériaux prometteurs pour la détection chimique des ions de métaux lourds et des anions toxiques [6-9]. A notre connaissance, il n’y a qu’une seule entreprise qui produit le capteur pour la détection d’ion de plomb (Pb^{2+}) à la base d’**Ag₂S** avec une LD environ $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ [10]. Cette même entreprise fabrique aussi un capteur pour la détection d’ion de mercure (Hg^{2+}) avec une LD environ $200 \mu\text{g.L}^{-1}$. Or dernièrement, notre équipe de “*Matériaux fonctionnels*” du LPCA a réussi à fabriquer un capteur de mercure avec une LD en ion Hg^{2+} environ $20 \mu\text{g.L}^{-1}$, càd, 10 fois plus élevée [11]. Nous sommes très confiants que nous serons capables de répéter la même chose pour le plomb.

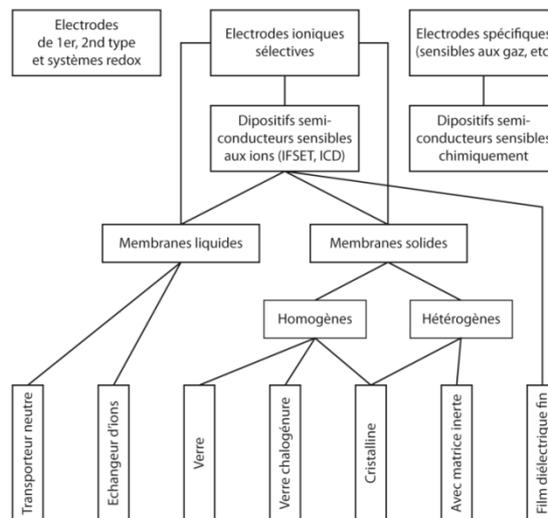


Figure 1. Schéma de classification des capteurs chimiques



3. Méthodologie – Résultats attendus

Le développement de nouveaux capteurs plus performants passe par une méthodologie rigoureuse permettant de déterminer toutes les relations entre la composition, la structure, les propriétés de transport ionique et/ou électronique dans le matériau massif. La réponse améliorée des capteurs est en définitive directement corrélée à toutes ces caractéristiques et propriétés. Les travaux à réaliser dans le cadre de ce projet de recherche peuvent se décliner en deux grandes parties : une première partie 'fondamentales' consacrée à la synthèse de nouveaux verres chalcogénures et à la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques, et une deuxième partie 'application' évaluant le potentiel de ces nouveaux verres à être utilisés en tant que membrane sensible dans des capteurs chimiques potentiométriques.

3.1. Recherches fondamentales sur les verres chalcogénures

En plus de la caractérisation classique telle que la définition du domaine vitreux des systèmes chalcogénures en utilisant la diffraction de rayons X (DRX) de laboratoire et les mesures des propriétés macroscopiques telle que la densité et les températures caractéristiques (T_g , T_x et T_m) analysés en s'appuyant sur les mesures DSC, un effort exceptionnel sera consacré à l'étude des propriétés de transport des matériaux. Cela peut être fait en utilisant une combinaison de différentes techniques d'analyse telles que la spectroscopie d'impédance complexe, la méthode Wagner, et la méthode de diffusion par traceur radioactif. Tout d'abord, la spectroscopie d'impédance complexe nous permet d'avoir des informations sur les propriétés électriques des matériaux telle que la conductivité totale mais en aucun cas nous permet de différencier entre les composantes ionique et électronique de la conductivité. À cette fin, nous pouvons employer deux techniques (i) la méthode Wagner qui nous permet de mesurer la conductivité électronique et (ii) la diffusion par traceur radioactif qui est une technique expérimentale très performante pour étudier les phénomènes de transport ionique dans les solides. Alors, la combinaison entre ces trois techniques nous donnera la possibilité de déterminer sans ambiguïté les contributions ioniques et électroniques de la conductivité.

L'autre analyse importante à effectuer sur les matériaux de nos capteurs sera l'analyse structurale, mais le fait que nos matériaux sont vitreux présente un problème majeur. Le manque de symétrie et de périodicité de ces composés amorphes rend inutilisable les méthodes structurales efficaces de type Rietveld. Ces difficultés peuvent être partiellement résolues en utilisant des méthodes spectroscopiques directes faisant appel aux rayonnements synchrotrons, aux réacteurs nucléaires ou encore aux sources neutroniques à spallation. Dans ce but, la diffraction de rayons X haute énergie et/ou à la diffusion de neutrons pulsés sont des techniques idéales. Ils permettent d'établir clairement certaines corrélations à courte et moyenne distance dans les verres et d'émettre des hypothèses sur les mécanismes de conduction susceptibles de s'y opérer. Aussi, il sera judicieux de faire appel à d'autres techniques telles que XPS, Auger, etc. qui permettent d'obtenir des informations sur la surface des membranes en chalcogénure de nos capteurs. Ces recherches fondamentales sont indispensables car la réponse améliorée des capteurs (sensibilité, sélectivité, stabilité) dépend essentiellement de ces propriétés.

3.2. Développement des capteurs chimiques

Fabrication de capteur

La membrane des verres chalcogénures devra offrir le meilleur compromis possible entre la composition (un pourcentage atomique raisonnable de l'élément à détecter dans la membrane) et les propriétés de transport ionique/électroniques. La membrane sensible aura une taille typique de 5 à 6 mm de diamètre et une épaisseur de l'ordre de 2 à 4 mm. Le contact réversible sera déposé sur la surface interne de la membrane, et ce dernier sera ensuite fixé à l'extrémité d'un tube PVC. Afin d'éviter un contact éventuel de la surface interne avec la solution en cas d'étanchéité défectueuse, un polymère hydrophobe sera utilisé pour remplir l'intérieur du tube comme schématisé à la figure 2.

Caractérisation de capteur

Les capteurs fabriqués avec des membranes sensibles de différentes compositions seront évalués. Les caractéristiques des nouveaux capteurs seront établies à l'aide de solutions standards au laboratoire afin de définir : la sensibilité, la limite de détection, les coefficients de sélectivités en présence d'ions interférents, et la reproductibilité.

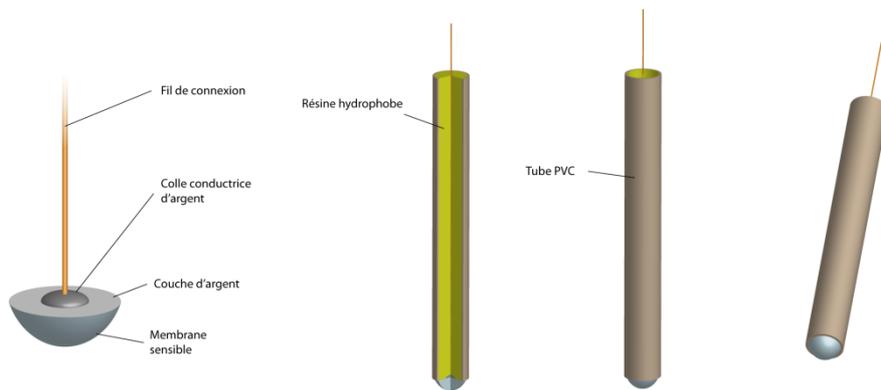


Figure 2. Montage d'un capteur chimique avec la membrane sensible à la base de verres chalcogénures

4. Description des principales phases et échéancier

Notre équipe s'attachera d'abord aux études fondamentales qui sont primordiales dans le projet proposé. Les travaux sur les capteurs débiteront également rapidement selon la méthodologie décrite ci-dessus. Le projet décrit s'appuiera fortement sur les collaborations nationales et internationales pour toutes les études de caractérisation parmi lesquelles on peut citer :

- le Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes analytiques (MCEMA-CHAMSI), Beyrouth (LIBAN)
- le Laboratoire Léon Brillouin du Centre à L'Energie Atomique (LLB-CEA), Saclay
- Advanced Photon Source (APS) à Chicago (USA)
- Spring-8 à Osaka (JAPON)

Les travaux relatifs aux collaborations avec nos collègues du MCEMA-CHAMSI (Beyrouth) débiteront après une période estimée à 6 mois, c'est-à-dire, après la synthèse des verres par notre équipe. La partie caractérisation sera assurée par nos collègues libanais en laboratoire. Grâce à leurs compétences dans le domaine analytique, ils seront également fortement impliqués dans la caractérisation des capteurs chimiques.

Durée de thèse = 36 mois	
0-3 mois	Recherche bibliographiques
3-18 mois	Synthèse de verres chalcogénures
6-24 mois	Caractérisation macroscopique des verres: Densité, DSC, DRX-labo, Raman, FTIR propriétés de transports (conductivité, diffusion par traceurs radioactives)
12-24 mois	Caractérisation Structurale des verres sur les synchrotrons: Diffusion de Neutron, Diffraction de Rayons X haute-énergie
15-30 mois	Préparation et caractérisation de capteurs chimiques
30-36 mois	Rédaction de la thèse



5. Références bibliographiques

- [1] J.E. Cattle, Atomic Absorption Spectroscopy, Elsevier 1986, 447 pages
- [2] L. Labat et al., Annales de Toxicologie Analytique, vol. XIX, n° 1, 2007
- [3] M. Cremer, zugleich ein Beitrag zur Lehre von Polyphasischen Elektrolytketten. Z. Biol. 47-56 (1906).
- [4] F. Haber, Z. Klemensiewicz. Über elektrische Phasengrenzkräfte. Zeitschrift für Physikalische Chemie. Leipzig (1909).
- [5] W. S. Hughes, *Journal of the Chemical Society* 44 (1922) 2860
- [6] Yu.G. Vlasov, E.A. Bychkov, Ion Selective Electrode Rev., Vol. 9 (1987) pp. 5
- [7] E. Bychkov, Yu. Tveryanovich, Yu. Vlasov, in: R. Fairman, B. Ushkov (Eds.), Applications of Chalcogenide Glasses, Semiconductors and Semimetals Series, Vol. 80, Elsevier, New York-London, 2004, p. 103
- [8] Yu.G. Mourzina, M.J. Schöning, J. Schubert, W. Zander, A.V. Legin, Yu.G. Vlasov, H. Lüth, Anal. Chim. Acta 433 (2001) 103; V.S. Vassilev, S.H. Hadjinikolova, S.V. Boycheva, Sens. Actuators, B 106 (2005) 401
- [9] M. Milochova, D. Baltés, E. Bychkov, Water Science Technology 47 (2002) 135
- [10] <http://www.nico2000.net/datasheets/electrodes.html>
- [11] Khaoulani S. University of Littoral: PhD Thesis (theses.fr/2015DUNK0386); 2015.