



Institut de Chimie Moléculaire de
l'Université de Bourgogne - UMR 6302



Equipe P2DA

«Polyamines, Porphyrines, Développements et Applications»

Dr Michel MEYER

Chargé de Recherche HDR au CNRS
Responsable adjoint de l'équipe P2DA
Tél. : (33) 03 80 39 37 16
Fax : (33) 03 80 39 61 17
michel.meyer@u-bourgogne.fr

Dijon, le 5 mai 2017

Proposition de thèse Jeunes Chercheurs Entrepreneurs (JCE)

Séquestrants bioinspirés de radionucléides tétravalents destinés à la mise-au-point de dispositifs analytiques de terrain pour le contrôle environnemental in situ

Le dispositif de bourses de thèse JCE financées par le Conseil Régional de Bourgogne offre à des étudiants titulaires d'un master ou équivalent ayant pour projet professionnel d'intégrer ou de créer une entreprise, l'opportunité unique en France de préparer, parallèlement à leur thèse, le Master Administration des Entreprises (MAE) avec un emploi du temps adapté. Les candidats à la bourse seront sélectionnés sur concours.

<http://ed-carnot-pasteur.u-bourgogne.fr/allocations-de-these.html>

Profil recherché : synthèse organique et chimie de coordination, fonctionnalisation de polymères

Date limite de candidature : 9 juin 2017

Audition (date du concours) : 4 juillet 2017

Contexte et Descriptif du sujet : la dissémination d'origine anthropique de radionucléides (RN) dans l'environnement contribue à la contamination radiologique des sols et des eaux. L'isotope 239 du plutonium (^{239}Pu) généré dans les réacteurs nucléaires civils et utilisé à des fins militaires, est un RN émetteur de particules α à longue durée de vie (24 000 ans) hautement toxique qui forme des colloïdes responsables de sa migration rapide dans le milieu naturel. Les accidents nucléaires, notamment ceux de Tchernobyl et Fukushima, et les essais des armes atomiques sont les principales causes de rejets de Pu. Il est présent à l'échelle des ultra-traces (fM ou 10^{-15} M) dans les échantillons environnementaux ; sa quantification requiert donc de fastidieuses étapes de préconcentration et de séparation en milieu acide à l'aide de résines chélatantes et échangeuses d'ions, préalablement à la détermination analytique de sa teneur par ICP-MS ou spectrométrie α . Introduits en 1994, les dispositifs DGT (Diffusive Gradients in Thin films) sont classiquement utilisés par les géochimistes pour échantillonner la fraction biodisponible de métaux toxiques, y compris les RN ($^{134/137}\text{Cs}^+$, UO_2^{2+} , $^{226}\text{Ra}^{2+}$), à l'état de traces dans les eaux de surfaces et du sol. Les DGT sont obtenus par assemblage de deux couches de gels polymériques, l'une diffusive et l'autre complexante, le tout étant maintenu dans un boîtier filtrant.

Récemment, une équipe suisse a démontré qu'il était possible d'utiliser un DGT commercial incorporant une résine Chelex® pour des études de spéciation du Pu et du Th dans divers milieux, permettant ainsi d'estimer la fraction labile de ces métaux dans l'environnement. Néanmoins, ces études ont aussi montré des limites liées notamment à l'absence de sélectivité de la résine Chelex® vis-à-vis des métaux. Actuellement il n'existe pas d'outil DGT capable de discriminer les différentes espèces tétravalentes des actinides (An^{4+}) des métaux de transition di- ou trivalents.

L'objectif du projet de thèse est de lever ce verrou en développant un outil DGT spécifique destiné au suivi environnemental des radionucléides tétravalents. La société partenaire du projet est particulièrement intéressée pour commercialiser les dispositifs.

Nous proposons de concevoir des agents séquestrants bioinspirés de très haute affinité vis-à-vis des métaux tétravalents tels que le plutonium et de haute sélectivité vis-à-vis des métaux di- et trivalents. Dans le cadre d'un projet régional et d'un contrat NEEDS du CNRS, nous avons récemment obtenu la preuve de concept de l'efficacité des ligands envisagés à piéger des RN tels que le thorium(IV) ou l'uranium(IV), mais aussi le zirconium(IV) ou l'hafnium(IV) qui peuvent être considérés comme des analogues "froids" des actinides(IV). L'objectif de cette thèse JCE sera :

1. de synthétiser une famille de ligands de seconde génération et de caractériser leurs propriétés de coordination vis-à-vis du Zr et du Hf sur le plan structural et thermodynamique (spéciation en solution aqueuse afin de déterminer la stœchiométrie et la stabilité des complexes formés);
2. d'immobiliser les meilleurs candidats par greffage sur des supports polymères fournis par notre partenaire industriel en vue de réaliser des DGT et des résines chélatantes pour la séparation et la purification de RN par extraction solide/liquide (e.g. séparation des isotopes $^{89}Zr^{4+}/^{89}Y^{3+}$, le ^{89}Zr utilisé en imagerie nucléaire par tomographie d'émission de positrons est un RN artificiel produit par irradiation cyclotronique de cibles de ^{89}Y).

Le doctorant pourra bénéficier du savoir-faire de l'industriel au cours de stages dans l'entreprise tout en complétant sa formation théorique MAE sur le terrain en interagissant avec les directeurs R&D et marketing de la PME.

Cette thèse sera également développée en collaboration avec deux autres partenaires de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO - UMR CNRS 8608) et de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) de Fontenay-aux-Roses. Nos collègues de l'IPNO seront en charge des études de chélation des RN par les ligands et les résines préparés à Dijon par le doctorant, tandis que ceux de l'IRSN intégreront les résines organiques fonctionnalisées dans les dispositifs DGT avant de les tester en laboratoire. Si ces essais s'avéraient concluants, nos DGT pourraient être éprouvés directement sur le terrain puisque les géochimistes de l'IRSN impliqués dans ce projet pluridisciplinaire ont un accès direct à la plateforme expérimentale construite autour de la tranchée de déchets nucléaires T22 dans la zone d'exclusion de Tchernobyl. *In fine*, la commercialisation des dispositifs DGT et résines serait assurée par le partenaire industriel.

Références

- P. Jewula, J.-C. Chambron, M.-J. Penouilh, Y. Rousselin, M. Meyer, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 22743-22754.
P. Jewula, J.-C. Berthet, J.-C. Chambron, Y. Rousselin, P. Thuéry, M. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1529-1541.
S. Brandès, A. Sornosa-Ten, Y. Rousselin, M. Lagrelette, C. Stern, A. Moncomble, J.-P. Cornard, M. Meyer, *J. Inorg. Biochem.* **2015**, *151*, 164-175.