

SOUTENANCE DE THESE

Uliana PINAEVA



Jeudi 3 octobre 2019 à 14h00

Amphi Becquerel

Membrane-électrodes en PVDF fonctionnalisées pour la détection des métaux toxiques dans l'eau

Le greffage radio-induit de polymères fonctionnels, tels que le poly(acide acrylique) (PAA), la poly(4-vinyl pyridine) (P4VP) et le poly(bis[2-(methacryloyloxy) ethyl phosphate (B2MP), dans la structure nanoporeuse de membranes en poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) à traces attaquées est ici rapporté, l'objectif étant la préconcentration sélective des ions Pb(II), Hg(II) et U(VI) en solution dans l'eau. Les membranes en PVDF à traces attaquées sont fabriquées par irradiation aux ions lourds rapides suivie par la révélation chimique des traces. Les membranes nanoporeuses en PVDF ainsi créées sont ensuite fonctionnalisées dans la porosité grâce à la présence de radicaux résiduels à la paroi des nanopores. La spectroscopie RPE a été utilisée pour déterminer la quantité et la réactivité des radicaux piégés, notamment dans le cas d'une fonctionnalité nouvelle comme le B2MP. Il a été montré que ces radicaux, alkyles et peroxydes, étaient en quantité suffisante pour initier une polymérisation radicalaire en présence des trois monomères étudiés. Le FESEM, le FTIR et une méthode moins conventionnelle comme le potentiel Zeta ont permis la caractérisation des groupes fonctionnels. Dans le cas du greffage de la P4VP dans les nanopores, la mesure des états de charges à la surface des nanopores *versus* le pH a montré que le greffage était uniforme et relativement dense tout au long des canaux poreux. L'objectif de ce travail étant de développer des capteurs électrochimiques innovants pour la détection des métaux toxiques, une étude en adsorption a confirmé des capacités de sorption très efficaces des membranes à traces en PVDF greffées dont les groupes fonctionnels facilitent les réactions de coordination partant d'une interaction électrostatique pure inhérente au PAA à la complexation chélatante avec la P4VP en passant par celle du B2MP. L'effet complexant modéré du B2MP dans le cas de l'adsorption de l'U(VI) est dû à la co-existence de groupements échangeurs d'ions et chélatants dans la structure du B2MP. Pour la détection électrochimique, les membranes en PVDF nanoporeuses radio-greffées sont converties en électrodes. La préconcentration de métaux toxiques adsorbés dans la nanoporosité permet de diminuer la limite de sensibilité de la voltammétrie à redissolution à des concentrations sub-ppb ($\mu\text{g/L}$). Les données acquises en photoluminescence résolue en temps (TRPL) et en XPS ont approfondi la compréhension du mécanisme de coordination du complexe $\text{U(VI)} \cdot \text{B2MP}$.

Mots clés: PVDF; irradiation; traces attaquées; radio-greffage; adsorption sélective; métaux toxiques