Sujet de stage de Master II / Ecole d'ingénieur

Titre – Développement d'échantillonneurs passifs (DGT) pour la quantification des ions perchlorates dans des eaux de nappes souterraines.

Contexte – Les perchlorates ClO_4^- sont des ions présents à l'état de trace dans les eaux souterraines qui peuvent, en grande quantité, interférer dans le processus d'adsorption de l'iode par la thyroïde affectant ainsi, entre autres, la croissance et le développement neurologique, surtout chez les jeunes enfants. Très solubles dans l'eau, les seuils limites en perchlorates recommandés par l'ANSES pour l'eau potable étaient fixés respectivement à 4 µg/L et à 15 µg/L pour les enfants et les adultes. La présence des ions perchlorates dans le milieu aquatique est multiple. Ainsi, on peut les retrouver dans de nombreuses applications industrielles et en particulier dans les domaines tels que les activités militaires (poudres d'armes à feu), aérospatiales (propulseurs de fusées) ou encore pyrotechniques. Outre les rejets industriels précédemment cités, une des hypothèses la plus probable sur l'origine des perchlorates dans le milieu aquatique et notamment les eaux souterraines peut être expliquée par la présence de résidus d'explosifs, en décomposition, utilisés il y a un siècle pendant la Première Guerre mondiale. Dans la région Hauts-de-France, cette théorie est d'autant plus marquée par le fait que les zones les plus touchées par cette pollution aux perchlorates correspondent à l'ancienne ligne de front entre Arras et Douai. Une autre source importante des perchlorates dans les sols puis les nappes est l'utilisation en agriculture intensive d'engrais nitratés, importés du Chili entre la fin du XIXème siècle et le début du XXème siècle.

La problématique « perchlorates » revient régulièrement dans les médias ces dernières années suite aux nombreuses périodes de sécheresse affectant la ressource en eau. Toujours en région Haut-de-France et en particulier sur les territoires de la Métropole Européenne Lilloise (MEL), les dernières années ont été critiques quant au renouvellement et au réapprovisionnement des nappes souterraines par les eaux de pluie. Pour pallier les problèmes de distribution de l'eau dans le réseau, la MEL a dû, par exemple, décider d'utiliser d'autres forages dans lesquels la contamination en perchlorates est plus marquée se rapprochant alors des concentrations limites recommandées. Mesurer pour comprendre l'origine et le devenir des perchlorates dans les eaux souterraines pour au final améliorer la qualité de l'eau pompée est l'un des objectifs prioritaires qu'affiche clairement la Métropole Européenne de Lille dans la gestion de cette ressource.

Cet anion a une densité de charge faible et est peu réactif, ce qui limite le recours à certaines techniques analytiques comme la spectrophotométrie par formation d'un complexe coloré. La technique de mesure la plus utilisée est la chromatographie ionique en deux dimensions avec une détection conductimétrique. L'appareillage est coûteux et le temps d'analyse est d'environ 50 minutes car il est nécessaire de réaliser deux séparations successives avant l'analyse. En effet, de nombreuses interférences provenant d'autres anions rendent les analyses par la chromatographie ionique classique inopérante.

A partir de ces constats, et étant donné que la problématique perchlorate est prégnante dans les masses d'eaux souterraines de la MEL, il est apparu intéressant de développer un échantillonneur passif de type DGT (Diffusive Gradients in Thin films) permettant d'accumuler sélectivement les ions perchlorates que l'on pourrait alors exposer directement dans les piézomètres des eaux souterraines à étudier. Cet outil, doté de résines spécifiques, est déjà très utilisé pour l'accumulation passive et intégrée de nombreuses espèces en solution telles que les métaux, les phosphates, l'arsenic ou encore les sulfures. L'intérêt d'utiliser un tel échantillonneur sera multiple et devrait permettre de s'affranchir des problèmes précédemment évoqués à savoir : (i) une accumulation in situ des perchlorates permettant d'obtenir des concentrations plus élevées et donc mieux adaptées pour l'analyse ; (ii) une accumulation au moins partiellement sélective ce qui permettrait de supprimer une partie des interférences ; et (iii) l'utilisation d'une chromatographie ionique classique si les interférents sont suffisamment éliminés pendant la phase d'adsorption in situ et/ou de désorption.

Le développement d'un tel échantillonneur nécessitera plusieurs phases de développement au cours du stage et sera suivi, selon l'avancement du projet, par des campagnes de validation et d'intercalibration sur le terrain. Ainsi, le/la stagiaire recruté(e) aura pour missions de : (i) synthétiser, en se basant sur des études précédentes, ces échantillonneurs passifs (EP) pour l'ion perchlorate ciblé dans cette étude (synthèse de résines chélatantes spécifiques, stabilité des gels…) (ii) développer un système d'agitation/vibration *in situ* pour éliminer la couche de diffusion pouvant se former dans des milieux sans convection tels que les piezomètres, (iii) exposer ces EP à différents pas de temps (journée, semaine, mois), (iv) traiter (choix de l'éluant) et analyser les résines issues des EP exposés avec les outils analytiques adaptés (Chromatographie ionique…) et (v) calculer et interpréter les résultats issus des campagnes de prélèvements.

Encadrement – Ludovic Lesven (LASIRE) assurera l'encadrement du/de la stagiaire entre le laboratoire (développement de DGT, tests résines, analyses par chromatographie) et le terrain (exposition des DGT dans des piézomètres). Des discussions sur les résultats auront lieux avec les différents partenaires du projet.

Calendrier – Stage à pourvoir entre début février et fin juillet 2025.

Profil recherché – L'étudiant(e) aura une formation de chimiste. Il/elle devra faire preuve d'initiatives et devra planifier et organiser les missions sur le terrain. Un goût pour la chimie analytique et environnementale est exigé car de nombreuses optimisations et séries d'analyse sont à prévoir. Une expérience en analyse spectroscopique et/ou préparation d'échantillons serait un plus.

Contacts – Les candidatures (CV + lettre de motivation + relevés de notes L3 et M1) sont à envoyer par courriel aux personnes suivantes : ludovic.lesven@univ-lille.fr

Date limite de candidature – 31 octobre 2024

Gratification : environ 620 €/mois