

Sujet de thèse
École doctorale EEA de Lyon

Merci de compléter l'ensemble des rubriques et de lire les notes de bas de page.

Etablissement d'inscription : Ecole Centrale de Lyon ¹
École doctorale : ED 160 EEA de Lyon dirigée par Mr Delachartre Philippe
Intitulé du doctorat : Génie Electrique ²
Sujet de la thèse : Développement de Capteurs électrochimiques Microbiens Intégrables dans les Réseaux d'Assainissement pour une Détection sélective des micropolluants
Unité de recherche : Ampère ³ , dirigée par Christian Vollaire
Directeur/trice de thèse : Mr VOLLAIRE Christian
Co-directeur/trice de thèse (le cas échéant)⁴ :
Co-directeur/trice de thèse en entreprise (le cas échéant) :

¹ A impérativement choisir dans la liste suivante : Ecole Centrale de Lyon, INSA de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1

² A impérativement choisir dans la liste suivante : Automatique // Electronique, Micro et Nano-électronique, Optique et Laser // Génie Electrique // Ingénierie pour le vivant Traitement du signal et de l'Image)

³ A impérativement choisir dans la liste suivante : Laboratoire Ampère, CITI, CREATIS, INL, LAGEP, LGEF

⁴ Un/une co-encadrant-e n'est pas nécessairement co-directeur/trice de thèse puisque pour remplir ce rôle, il est nécessaire d'être habilité à diriger des recherches (pour plus de précision, voir le règlement intérieur de l'ED EEA, section 3.

Collaboration(s)/partenariat(s) extérieur(s) éventuels⁵ :

Domaine et contexte scientifiques :

Le contrôle de la qualité de l'eau présente aujourd'hui un enjeu majeur aussi bien pour les réseaux municipaux de distribution d'eau potable que pour les usages agricoles et agroalimentaires. En effet, les activités anthropiques telles que l'exploitation minière, l'agriculture ou les activités urbaines continuent à polluer nos ressources en eau avec un large éventail de contaminants chimiques (métaux lourds, hydrocarbures, pesticides, médicaments, perturbateurs endocriniens...) [1]. Depuis 2016 en France, une circulaire impose la recherche de substances dangereuses dans l'eau en amont et en aval des stations d'épuration de plus de 10 000 équivalents habitants et l'identification de l'origine de ces substances afin de les réduire. Au-delà de la réponse à une contrainte réglementaire, la surveillance des pressions polluantes exercées sur les masses d'eau dans les réseaux d'assainissement a pour principale finalité une meilleure maîtrise des rejets au milieu naturel. La mise en place de cette surveillance se heurte à la difficulté d'intégration des méthodes d'essai traditionnellement utilisées pour l'analyse des contaminants dans les réseaux d'assainissement. En effet, les méthodes classiques d'analyse des contaminants chimiques, telles que les méthodes chromatographiques, sont fastidieuses, complexes, et nécessitent des équipements coûteux et des personnels hautement qualifiés. De plus, elles ne conviennent pas à une détection sur site et en temps réel pour la surveillance. Ainsi, il existe aujourd'hui un réel besoin de développer de nouvelles technologies de capteurs sélectifs, autoalimentés et à faible coût qui pourraient facilement s'intégrer dans les réseaux d'assainissement pour fournir une réponse rapide et en temps réel vis-à-vis de différents contaminants chimiques. Les piles à combustible microbiennes (PACM) sont des dispositifs électrochimiques dans lesquels les bactéries sont utilisées comme biocatalyseur pour convertir l'énergie chimique disponible dans l'eau en énergie électrique [2]. Récemment, de nouveaux travaux s'orientent vers l'utilisation des PACM comme biocapteurs pour l'évaluation de la demande biologique en oxygène ainsi que la détection de substances toxiques dans l'eau [3]. Ces biocapteurs offrent l'avantage d'être auto-alimentés et génèrent directement des signaux électriques sans avoir besoin d'un transducteur séparé. Un défi majeur pour le développement de ces biocapteurs, est d'améliorer leur spécificité en développant des biofilms électroactifs capables de distinguer différents polluants toxiques, dans des solutions simples ou complexes.

Mots-clefs : Capteurs électrochimiques, micropolluants, microfabrication, assainissement

Objectifs de la thèse :

⁵ Hors contrats doctoraux fléchés UMI par l'établissement, les sujets de thèse en cotutelle ne sont pas acceptés.

L'objectif de ce travail de thèse est de développer une solution intégrée de surveillance en ligne de la qualité de l'eau en utilisant un ensemble de biocapteurs à base de PACM capables de détecter et d'identifier la présence de substances toxiques de manière spécifique. Pour détecter spécifiquement les polluants chimiques, la stratégie envisagée dans ce projet est de faire croître sur des électrodes des bactéries en présence d'une substance toxique (cible à détecter) afin d'obtenir des biofilms résistants à cette molécule. Ces biofilms seront ensuite utilisés pour détecter d'une manière sélective la molécule polluante par une mesure différentielle du signal électrique par rapport à une référence à base d'un biofilm non-adaptés (formés en absence du polluant cible). Cette approche qui, à notre connaissance, n'a jamais été décrite dans la littérature, permettrait de répondre aux besoins d'identification de la nature précise des substances toxiques en ligne et en temps réel dans les réseaux d'assainissement.

Verrous scientifiques :

La configuration de biocapteurs à base des PACM exploite le fait que le signal électrique généré par la biopile est directement lié au métabolisme des bactéries électroactives colonisant la surface anodique (biofilms anodiques) [4, 5]. Par conséquent, toute perturbation de l'activité métabolique des biofilms anodiques suite à une interaction avec une substance toxique, se traduit par une modification du signal électrique généré par la PACM. Les biocapteurs à base de PACM offrent l'avantage d'être auto-alimentés et de générer directement des signaux électriques sans avoir besoin d'un transducteur séparé, ce qui est le cas de la plupart des systèmes de biocapteurs. Cependant, les biocapteurs à base de PACM sont sensibles à une toxicité globale et il est difficile de les utiliser pour identifier la nature et l'origine des substances toxiques dans l'échantillon d'eau. Un défi majeur pour le développement de ces biocapteurs est d'améliorer leur spécificité en développant des biofilms électroactifs capables de distinguer différents polluants toxiques, dans des solutions simples ou complexes. Jusqu'à présent, l'identification de la nature précise des substances toxiques en ligne et en temps réel dans les réseaux d'assainissement reste impossible.

Contributions originales attendues :

L'objectif de ce travail de recherche est de développer une solution intégrée de surveillance en ligne de la qualité de l'eau en utilisant un ensemble de biocapteurs à base de PACM capables de détecter et d'identifier la présence de substances toxiques de manière spécifique. Pour détecter spécifiquement les polluants chimiques, la stratégie envisagée dans ce travail est de faire croître sur des électrodes des bactéries en présence d'une substance toxique (cible à détecter) afin d'obtenir des biofilms anodiques résistants à cette molécule. En effet, la formation du biofilm en présence de la substance toxique permettrait de l'enrichir avec des bactéries capables de transformer la molécule toxique et obtenir un biofilm adapté à cette substance. Ce procédé est employé dans la bioremédiation pour dépolluer les sols en sélectionnant des bactéries à même de se

nourrir et de dégrader des substances toxiques [6]. Ainsi, la présence du polluant cible dans l'eau à analyser n'altérerait pas l'activité métabolique du biofilm adapté et pourrait même entraîner une augmentation du signal électrique du biocapteur au lieu de le diminuer. C'est biofilms seront ensuite utilisés pour détecter d'une manière sélective la molécule polluante par une mesure différentielle du signal électrique par rapport à une référence à base d'un biofilm non-adaptés (formés en absence du polluant cible). Cette approche qui, à notre connaissance, n'a jamais été décrite dans la littérature, permettrait de répondre aux besoins de sélectivité de la détection des polluants qui n'existe pas avec l'approche classique des biocapteurs à base de PACM. Des résultats préliminaires obtenus récemment au laboratoire Ampère ont montré la possibilité de développer de biofilms électroactifs résistants au ions Cu^{2+} . L'utilisation de ces biofilms dans des biocapteurs à flux continu a montré une augmentation du signal électrique du capteur en présence des ions Cu^{2+} , comparé à des biofilms non-adaptés à ces ions. L'avantage principal de l'approche proposée est lié aux possibilités de miniaturisation des capteurs, de leur auto-alimentation, et de la possibilité de transmission des données sans fil (via Bluetooth et Wi-Fi) offertes par la technologie des nouveaux potentiostats. Les analyses de la qualité de l'eau et la transmission des données en temps réel présenteraient une avancée technologique majeure. La preuve de concept proposée pour ce projet est un système complet de mesure de plusieurs micropolluants minéraux et organiques.

Programme de recherche et démarche scientifique proposée :

Le travail de recherche suivra trois tâches. Les deux premières peuvent être menées en parallèle :

Tâche I : Conception et architecture des biocapteurs

Objectifs: Concevoir une architecture de biocapteur optimisée pour un fonctionnement dans des conditions de combustibles saturés et non saturés (architecture des dispositifs, matériau et structure des électrodes, membranes et transfert de masse, charge externe...) en tenant compte des contraintes inhérentes aux réseaux d'assainissement. Etude de la mise en place d'un système d'acquisition et de transmission sans fils des données alimenté par l'énergie produite par les biocapteurs

Livrables: Dispositifs opérationnels de biocapteurs non spécifiques alimentant un système d'acquisition et de transmission de données à distance.

Tâche II : Structuration de biofilms adaptés et non-adaptés aux polluants

Objectifs: Structurer des biofilms électroactifs sur les anodes des biocapteurs à partir d'échantillons d'eaux usées dans des conditions favorisant le développement de bactéries résistantes ou non-résistantes aux polluants modèles.

Livrables: Biofilms anodiques adaptés et non adaptés aux polluants modèles.

Tâche III : Validation de l'approche de détection sélective :

Objectifs: Valider les performances des biofilms développées dans des conditions de laboratoire. La sensibilité, la spécificité ainsi que la résilience des biocapteurs seront déterminées dans des conditions de fonctionnement discontinues et contrôlées. Des tests seront également réalisés sur des eaux usées brutes domestiques ou industrielles fournis par SUEZ-SEQUALY (station d'épuration de la Feyssine à Villeurbanne), enrichies si nécessaire avec les différents composés sélectionnés. Livrables: Un système complet de mesure de plusieurs micropolluants minéraux et organiques communiquant à distance (un démonstrateur).

Encadrement scientifique :

- **Description du comité d'encadrement :** [à compléter avec le rôle dans l'encadrement scientifique (en termes de compétences scientifiques, etc.) et le pourcentage d'implication du directeur de thèse ⁶ et des autres membres du comité⁷]

Nom Prénom	Labo / Equipe	Compétences scientifiques	Taux d'encadrement %
Mr VOLLAIRE Christian	Ampère Energie Electrique	Christian VOLLAIRE apportera ses compétences en génie électrique et électronique de puissance pour l'optimisation et la gestion de l'énergie électrique et la transmission de données sans fils.	30
Mr Haddour Naoufel	Bioingénierie	Naoufel HADDOUR apportera ses compétences en bioélectrochimie pour l'étude de l'adaptation des biofilms et la détection spécifique des polluants.	35
Mr Cabrera Michel	Energie électrique	Michel CABRERA apportera ses compétences en plastronique pour l'étude de l'architecture et les matériaux à utiliser pour la construction des biocapteurs et leur intégration dans les réseaux	35

⁶ Le directeur de thèse doit être un HdR rattaché à l'ED EEA ou en passe de le devenir avant juin de l'année en cours ou bénéficier d'une dérogation du Conseil Scientifique lors du dépôt du sujet de thèse.

⁷ Dans le cas d'un comité d'encadrement réparti sur plusieurs établissements, la plus grande partie de l'encadrement est effectuée par des membres de l'établissement. Si l'encadrement de la thèse implique des membres hors de l'ED EEA, la part de l'encadrement des membres ED doit être très supérieure à 50%.

		d'assainissement	

- Le comité d'évaluation de l'HCERES ayant demandé à l'école doctorale de limiter la taille du comité d'encadrement à deux membres (directeur de thèse compris), il est impératif de ne proposer des comités d'encadrement de taille plus importante que si cela est absolument nécessaire⁸ et **de le justifier soigneusement.**

- **Intégration au sein du (ou des) laboratoire(s)** (Département/Equipe(s) impliquée(s)) (**pourcentage du temps travail au sein de ce ou ces laboratoire(s)**) :

100 % à Ampère, département Energie Electrique et département Bio ingénierie

⁸ Un certain nombre de commissions type CNU ne reconnaissent un co-encadrement qu'au-delà d'un certain pourcentage. Souvent l'encadrement est considéré comme effectif si > 30%.

Financement de la thèse : Contrat doctoral de l'établissement d'inscription

Profil du candidat recherché (prérequis) :

Le(la) candidat(e) devra avoir une formation de type ingénieur ou de master avec des compétences en électrochimie, en micro-fabrication et/ou en génie électrochimique. Des connaissances en analyse de l'eau seraient appréciées.

Objectifs de valorisation des travaux de recherche :

Ces travaux de recherche présentent un grand potentiel sur plusieurs plans, à savoir, scientifique, technologique et commercial. Par conséquent, les résultats doivent être valorisés et protégés efficacement. Pour cela, la stratégie adoptée sera la suivante : Etant donné que ce projet peut avoir des applications industrielles et commerciales, nous viserons d'abord à protéger nos résultats significatifs avec des brevets pertinents. La propriété intellectuelle sera une priorité et la protection des résultats précédera toute publication scientifique. Nous serons donc toujours en contact avec les structures de gestion pour l'évaluation et / ou la protection de la propriété intellectuelle (tel que PULSALYS) afin de protéger et diffuser efficacement nos découvertes. Par la suite, les résultats protégés par des brevets seront publiés dans des articles scientifiques, des revues à comité de lecture et des conférences nationales / internationales.

Compétences qui seront développées au cours du doctorat :

Le doctorant sera formé durant sa thèse à l'analyse électrochimique et à l'élaboration de systèmes bioélectrochimiques. Il pourra également acquérir des compétences en fabrication additive et la plastronique. Il développera aussi des compétences dans l'analyse de la qualité de l'eau.

Perspectives professionnelles après le doctorat :

Le docteur pourra postuler en France ou à l'étranger à des emplois post-doctoraux universitaires dans le domaine du génie électrochimique, qu'à des postes d'ingénieur hautement qualifié dans des entreprises des secteurs environnement et analyse de l'eau.

Références bibliographiques sur le sujet de thèse :

[1] S. R. Carpenter, E. H. Stanley, and M. J. Vander Zanden, "State of the World ' s Freshwater Ecosystems?: Physical , Chemical , and Biological Changes," doi: 10.1146/annurev-environ-021810-094524.

- [2] A. Paitier, A. Godain, D. Lyon, N. Haddour, T. M. Vogel, and J. M. Monier, “Microbial fuel cell anodic microbial population dynamics during MFC start-up,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 92, no. November 2016, pp. 357–363, 2017, doi: 10.1016/j.bios.2016.10.096.
- [3] M. Li, S. Zhou, and Y. Xu, “Performance of Pb(II) reduction on different cathodes of microbial electrolysis cell driven by Cr(VI)-reduced microbial fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 418, no. January, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.032.
- [4] B. H. Kim, I. S. Chang, G. C. Gil, H. S. Park, and H. J. Kim, “Novel BOD (biological oxygen demand) sensor using mediator-less microbial fuel cell,” *Biotechnol. Lett.*, vol. 25, no. 7, pp. 541–545, 2003, doi: 10.1023/A:1022891231369.
- [5] B. E. Logan and K. Rabaey, “Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies,” *Science (80-.)*, vol. 337, no. 6095, pp. 686–690, 2012, doi: 10.1126/science.1217412.
- [6] B. A. J. Poursat, R. J. M. van Spanning, P. de Voogt, and J. R. Parsons, “Implications of microbial adaptation for the assessment of environmental persistence of chemicals,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 23, pp. 2220–2255, 2019, doi: 10.1080/10643389.2019.1607687.