|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| logo region | Direction de l’Economie Régionale, de l’Innovation et de l’Enseignement Supérieur  Service « Enseignement Supérieur – Technologies – Recherche » |  |

APPEL À PROJETS OUVERTS - ANNÉE 2014

VOLET EXPLORATOIRE

*Remplir le formulaire en respectant les cadres imposés lorsqu’ils existent (fonte minimale autorisée 10 pt)*

**Intitulé du projet : Capteur de gaz électrochimique à base de zéolithes.**

**Acronyme : CAPEZ**

**Mots clés** (5 maximum) : Electrochimie, Détecteurs, Zéolithes, Médecine, Diagnostics

**Thématique concernée :**

⌧ Biologie / Santé

⌧ Chimie

🞎 Environnement

🞎 Sciences humaines et sociales

🞎 Mathématique / Informatique

🞎 Ingénierie / Physique

🞎 Sciences de l’Univers

**Porteur du projet**:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Nom - Prénom : **Oliver SCHÄF** | | Fonction : **CR1** | |
| Laboratoire : **UMR/CNRS 7246 MADIREL** | | Organisme de rattachement : **CNRS Délégation Provence et Corse** | |
| Adresse : **Centre de St Jérôme**  **F-13397 Marseille Cedex 20** | | | |
| E-mail : **Oliver.Schaef@univ-amu.fr** | Tel : **04 13 551 834** | | Fax : **04 13 551 850** |

**Budget du projet :**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **BUDGET GLOBAL** | **MONTANT DEMANDÉ À LA RÉGION** |
| **INVESTISSEMENT** | **18600 € HT** | **14800 € HT** |
| **FONCTIONNEMENT (\*)** | **/** |  |
| **BOURSE POST-DOCTORALE** | **/** |  |

(\*) Concerne uniquement les Sciences humaines, sociales, économiques, juridiques, mathématiques et informatiques.

**Pour le porteur du projet:** *(nom, prénom, signature, date) :* **Oliver SCHÄF, 13 Janvier 2014**

|  |  |
| --- | --- |
| Le Président d’Université **ou**  Le ………………………………….. | Le Délégué Régional de l’Organisme  Le ………………………………….. |

**1. Partie scientifique**

* 1. **Résumé du projet**

Le laboratoire MADIREL possède une expertise reconnue dans le domaine des matériaux nanostructurés et des zéolithes. Il a identifié de nouveaux matériaux susceptibles d’améliorer sensiblement les détecteurs de gaz. Ce projet exploratoire a pour objectif d’utiliser ces nouveaux matériaux pour le développement d’une nouvelle génération de détecteurs de gaz, basés sur l’électrochimie, et dont une application directe est le dépistage de pathologies respiratoires (cancers et maladies pulmonaires). Ces pathologies sont identifiables par l’analyse de molécules marqueurs présentes dans l’haleine. Ce projet se concentrera sur deux molécules caractéristiques de ces maladies : l'oxyde nitrique (NO- molécule marqueur inorganique) et le décanal (C9H19CHO-molécule marqueur organique). La mise au point des détecteurs de ce projet permettra donc l’élaboration d’un nouvel outil de diagnostic dans un cadre scientifique résolument pluridisciplinaire associant chimie, physique et biologie.

Les détecteurs électrochimiques de ce projet sont constitués de matériaux composites contenant des poudres de zéolithes mélangées à des métaux nobles nanostructurés et stabilisées dans une matrice inorganique à base de silice macroporeuse. Les zéolithes sont des adsorbants spécifiques qui permettent une réponse univoque lorsqu’ils sont en contact avec les molécules auxquelles ils sont sensibles. Ce sont des aluminosilicates cristallisés et microporeux de taille de pores entre 0,2 et 2 nm. L’adsorption de molécules connues modifie de manière contrôlée les propriétés électrochimiques du matériau composite utilisé. Ces dernières sont mesurables par des techniques de potentiométrie et de spectroscopie d’impédances complexes. Cette réponse spécifique rend très prometteuses les applications de cette technique de mesure au domaine de la santé, de l’environnement et de la sécurité.

L’utilisation de cette nouvelle technologie de détecteurs est donc ambitieuse. Il s’agit de réaliser un transfert d’un savoir académique bien maîtrisé au MADIREL vers une application industrielle à fort potentiel de développement. L’analyse des données électrochimiques est également bien maîtrisée au sein du MADIREL. Les principaux efforts à fournir se situent donc au niveau de l’optimisation des matériaux, des étapes de synthèse et de fabrication des composites pour des détecteurs de gaz suffisamment sensibles et stables au cours du temps.

* 1. **Cadre général et objectifs du projet.**

Bien qu’utilisés depuis plus de 50 ans, les détecteurs de gaz sont encore aujourd'hui en plein développement. Côté industriel, le marché global des capteurs chimiques et biochimiques connaît la plus forte progression (+9,6% par an) depuis la fin des années 2000 avec un volume de 15 milliards de dollars en 2010 (10% pour le seul marché des capteurs de gaz). Ils offrent potentiellement des applications dans les tous les domaines d’activités : environnement, santé, transport, cosmétiques, agroalimentaire, etc. On conçoit dès lors, que le marché de détecteurs de gaz à bas coût soit florissant et plein d'avenir. Les détecteurs commercialisés aujourd’hui utilisent pour la plupart des matériaux non composites et sont basés sur des techniques spectroscopiques et électrochimiques. Ce sont des techniques standard permettant la conception de capteurs performants. Mais leurs inconvénients sont multiples : consommation en puissance de l'ordre du Watt, prix de revient élevé, complexité de leur électronique, etc. Avec l'émergence des micro/nanosystèmes, les dispositifs de détection se sont simplifiés, miniaturisés, sont devenus portables et intègrent dans un unique équipement, appelé nez électronique intégré, le (ou les) détecteurs, l'alimentation électrique, l'électronique de traitement des données et bien d'autres éléments.

Dans le domaine de la santé, les détecteurs connaissent également des évolutions importantes. L’établissement de diagnostics médicaux peu coûteux, fiables avec des techniques simples et robustes reste en effet un enjeu important notamment pour le tiers monde. Le développement des techniques ‘labs on ship’ constituent de ce point de vue l’un des exemples les plus spectaculaires. D’autres approches, basées sur l’évaporation de micro gouttes de sang sont également développées depuis quelques années. Ces techniques nécessitent des conditions sanitaires parfois difficiles à remplir notamment lorsqu’il s’agit d’analyses sanguines. Une alternative possible est l’utilisation des biomarqueurs. Ceux-ci se retrouvent en nombre dans l’haleine humaine. Les méthodes d’analyse de l’haleine [1] peuvent être classées en deux grands groupes : (1) analyse en phase gazeuse, permettant la mesure directe des biomarqueurs intéressants et (2) l’analyse en phase liquide, i.e. l’exhalation condensée. Récemment les mesures se sont focalisées des groupes de marqueurs associés au stress oxydant : l’oxyde nitrique et plus généralement les composés organiques volatiles (COV). L’oxyde nitrique (NO) exhalé est un composé important pour la maîtrise de l’asthme chez les patients. Il est le plus couramment mesuré par chimiluminescence.Les COVs peuvent être détectés par différentes méthodes [2]: analyse couplée par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse, colorimétrie, spectrométrie à mobilité ionique (IMS), capteurs à base de nanoparticules d’or, nez électronique. Outre l’oxyde nitrique, les COVs les plus communs exhalés par l’humain sont : le décanal (C9H19CHO), le méthanol, l’acétone, l’isoprène, des cétones et aldéhydes, etc [3]. Mais seule l’analyse de NO est déjà utilisée cliniquement, celles de toutes les autres molécules n’en étant qu’au stade de recherche. La mise au point de techniques de détection non-invasives de ces molécules biomarqueurs gazeuses reste donc un problème largement ouvert.

La recherche dans le domaine des biocapteurs est principalement tournée vers le processus hôte-invité. Il s’agit d’une technique de reconnaissance moléculaire dans laquelle le capteur en tant que hôte se lie sélectivement avec la molécule d’intérêt appelée analyte (« invitée »). Malgré ses avantages, cette technique ne permet pas une approche multi-biocapteur c'est-à-dire la détection simultanée de plusieurs analytes. Les nez électroniques [3,4] qui ne fonctionnent pas selon ce principe hote-invité, utilisent une technologie basée sur les propriétés des nanomatériaux (nanotubes de carbone, nanoparticules d’or, microbalance à quartz, …) et peuvent détecter de 2 à 32 COVs. Mais ils ont une sensibilité modérée dans les tests d’haleine. Ils permettent par exemple la détection du cancer des poumons mais cette faible sensibilité les rend efficaces et fiables seulement dans le cas de maladie en phase avancée. C'est-à-dire bien trop tard d’un point de vue du diagnostic médical. Cela démontre la nécessité d’améliorer ces détecteurs pour des analytes caractéristiques des prémices de la maladie de façon à pouvoir débuter les soins au plus tôt.

Les améliorations en sensibilité pourraient se faire soit au niveau d’un pré-traitement plus approprié et plus standardisé/automatisé des échantillons soit de l’augmentation de l’efficacité de capture des molécules d’intérêt [4]. Comme les COVs sont principalement de petits analytes, le développement des nez-électroniques traditionnels de type capteur gaz/vapeur permettant une meilleure sélectivité pourrait apporter un progrès important. Les propriétés remarquables des zéolithes sont, de ce point de vue, encore largement sous exploitée. Elles ont déjà été testées en tant qu’élément convertisseur d’un signal chimique en signal électrochimique [5-12]. Mais il existe encore d’énormes progrès à réaliser pour exploiter tout leur potentiel. C’est donc à l’amélioration de la sensibilité et de la sélectivité de tels capteurs que le MADIREL pourrait contribuer. L’idée principale étant d’intégrer des zéolithes dans les matériaux utilisés pour les détecteurs.

L’objectif de ce projet est donc de s’appuyer sur l’expertise du laboratoire MADIREL dans le domaine des composites pour **synthétiser de nouveaux matériaux incluant des zéolithes**. L’utilisation de matériaux nanostructurés (métaux nobles) et ultra spécifiques (zéolithes) permet en effet d'envisager de nouvelles générations de détecteurs de gaz utiles non seulement dans le domaine de la santé mais aussi dans celui de l’environnement. L’entreprise SETNAG, partenaire de ce projet (cf. lettre de soutien jointe au dossier), est particulièrement intéressée par la fabrication industrielle et la commercialisation de telles innovations.

**Références**

[1] Szulejko JE, McCulloch M, Jackson J, McKee DL, Walker JC, Solouki T. IEEE Sensors J, 2010,10,185–210

[2] Phillips M, et al., Chest 123: 2115-2123, 2003

[3] Di Natale, Macagnano A, Martinelli E, Paolesse R, D’Arcangelo G, et al., et al., Biosens

[4] Phillips M, et al., Cancer Biomark 3: 95-109, 2007

[5] Schaf, O.; Ghobarkar, H.; Knauth, P. Zeolites for chemical sensors. Edited By: Grimes, Craig A.; Dickey, Elizabeth C.; Pishko, Michael V. Encyclopedia of Sensors (2006), 10, 491-499.

[6] Schaef, O.; Wernert, V.; Ghobarkar, H.; Knauth, P. Microporous Stilbite single crystals for alcohol sensing. Journal of Electroceramics (2006), 16(1), 93-98.

[7] Schaf, O.; Ghobarkar, H.; Knauth, P. Sensor response of stilbite single crystals under "in situ" conditions. Materials Research Society Symposium Proceedings (2003), 756, 187-192.

[8] Schaf, O.; Ghobarkar, H.; Adolf, F.; Knauth, P. Influence of ions and molecules on single crystal zeolite conductivity under in situ conditions. Solid State Ionics (2001), 143(3,4), 433-444.

[9] Schaf, O.; Ghobarkar, H.; Steinbach, A. C.; Guth, U. Basic investigations on zeolite application for electrochemical analysis. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry (2000), 367(4), 388-392.

[10] Schaf, O.; Ghobarkar, H.; Guth, U. Effects of water and combustibles on single crystal zeolite conductivity. Ionics (1999), 5(1 & 2), 1-9.

[11] Schaf, O.; Ghobarkar, H.; Guth, U. Sensors for combustible gas components using modified single crystal zeolites. Ionics (1997), 3(3 & 4), 282-288.

[12] I. Marr, S. Reiss, G. Hagen, R. Moos, Sensor, 11(2011) 7736-7748.

**1-3 Caractère exploratoire**

**1.3.1 Originalité des nouveaux concepts ou des problématiques abordées**

Le saut conceptuel proposé dans ce projet est l’utilisation de zéolithes dans les détecteurs. Les zéolithes sont des monolithes microporeux présentant des propriétés d’adsorptions sélectives et connus pour avoir une bonne conductivité de surface. Leur conductivité électrique globale reste toutefois trop faible pour permettre des mesures électrochimiques significatives et ce, quelles que soient les molécules adsorbées [5-11]. L’originalité de ce projet part du constat que leur association à des matériaux nanostructurés devrait permettre de mieux exploiter leur conductivité de surface et donc conduire à une technologie originale pour l’amélioration des capacités techniques des détecteurs. Les détecteurs à base de zéolithes sont actuellement très peu étudiés bien qu’elles permettent une réponse électrochimique spécifique des molécules adsorbées. L’idée principale ici est de travailler avec des poudres de zéolithes et de les utiliser dans une matrice de polymère silicique macroporeux contenant des nanoparticules de métaux nobles. Ce projet ouvre donc toute une série d’axes de recherche originaux et novateurs dont les plus notables sont :

- la possibilité d’améliorer la sensibilité des détecteurs par l’utilisation de zéolithes aux propriétés de sélectivité bien contrôlées. Les zéolithes utilisées au MADIREL constitueront une base d’étude pouvant ensuite être étendue à d’autres matériaux destinés à la détection d’autres molécules. Les changements de conductivité complexe induits par l’interaction avec les molécules seront décrits.

- la prise en compte du fait que les structures zéolitiques les plus adsorbantes ne sont pas les meilleurs conducteurs ioniques. Leur recouvrement trop important peut inhiber les échanges électroniques et donc limiter l’intérêt du signal d’impédance. Cela pose le problème de la contribution de la conductivité de la surface externe de la zéolithe sur la sensibilité totale de la zéolithe (toujours en fonction de la molécule adsorbée).

- les propriétés et la sensibilité (non-spécifique et spécifique) de la matrice silicique macroporeuse dans laquelle se trouvent des nanoparticules de métaux nobles mais aussi la sensibilité spécifique de ces nanonoparticules dans la matrice en présence et absence des zéolithes. D’importantes études des effets liés à la matrice et à la capacité d’adsorption des zéolithes sont donc à réaliser.

- la possibilité de réaliser des mesures simultanées de plusieurs composés organiques volatiles. L’association de zéolithes aux propriétés de sélectivité différentes et de matériaux nanostructurés et de porosités contrôlées devrait permettre une première approche à ce problème

- l’étude des phénomènes d’hystérésis, de temps de réponse et de la dérive de la réponse électrochimique du matériau. L’idée ici est d’améliorer les performances des détecteurs notamment en termes de sensibilité, de sélectivité, de stabilité, de reproductibilité, de réversibilité, de temps de réponse et de recouvrement.

**1.3.2 Originalité des stratégies proposées pour lever des verrous dans des domaines de recherche déjà établis**

La macroporosité, la présence de nanoparticules de métaux nobles et la présence de zéolithes posent le problème de la synthèse d’un tel matériau composite. C’est pourquoi ce projet s’articule autour de trois axes originaux :

- **Axe 1 : Synthèse de zéolithes** avec des propriétés électrochimiques spécifiques aux deux marqueurs de ce projet : l’oxyde nitrique et le décanal. Les zéolithes sont obtenues par synthèse hydrothermale à haute pression. La bonne conductivité électrique de surface des zéolithes, leurs propriétés d’adsorption ultra spécifiques et leur sensibilité constituent les paramètres clefs de cette synthèse et plus globalement pour la performance des détecteurs. Cette technique de synthèse est originale et constitue une expertise spécifique au MADIREL notamment pour les zéolithes d’aluminosilicates cristallisés et microporeux. Elle pourrait être utilisée pour la synthèse d’autres zéolithes de type VSV(Na) par exemple, rendues partiellement sémiconductrices par substitution de l’aluminium par le zinc et pour la synthèse des nouvelles zéolithes zincosilicate (Li) avec des propriétés de sélectivité adaptées à d’autres marqueurs que ceux sur lesquels se concentre ce projet.

- **Axe 2 : Synthèse de nanoparticules de métal noble et des matériaux macroporeux.** Cette axe vise à lever les verrous concernant la synthèse d’une matrice inorganique à base de silice macroporeuse et de nanoparticules de métaux nobles. Cette matrice doit permettre de connecter les zéolithes et ainsi faciliter la circulation des charges électriques. L’ajout de nanoparticules métalliques en faible quantité permet d’augmenter la conductivité de la matrice.Celle-ci doit également présenter une surface interne importante tout en ayant une bonne tenue mécanique. Ces deux contraintes, pas toujours simples à concilier, s’avèrent indispensables pour l’élaboration de détecteurs. La macroporosité est fondamentale pour le passage des gaz à analyser : le flux de matière doit être suffisant pour permettre une détection fiable des molécules à analyser. Une grande surface interne permet par ailleurs l’obtention d’une surface réactionnelle bien plus importante que pour des matériaux classiques et donc une meilleure sensibilité. Enfin, une tenue mécanique suffisante est nécessaire pour assurer une bonne robustesse du composite et ainsi faciliter son utilisation dans les procédés industriels.

- **Axe 3 : Caractérisation du composite**. Les matériaux présélectionnés dans les axes 1 et 2 seront mélangés et co-déposés sur un substrat isolant (alumine ou silicium). Une électrode d’or en couche mince aura au préalable été déposée sur ce substrat de façon à assurer le contact électronique. Elle permettra les mesures électrochimiques d’impédance et de capacité sous différents régimes de fréquence et en fonction des conditions atmosphériques, de température et de reproductibilité du signal.

**1.3.3 Perspectives en cas de succès**

L’objectif de ce projet est la synthèse et la caractérisation d’un matériau composite contenant des zéolithes dont la sélectivité permettrait la détection de molécules marqueurs comme l'oxyde nitrique et le décanal dans l’haleine humaine. L’utilisation de zéolithes dans ce contexte constitue une première et devrait aboutir à l’émergence d’un nouveau concept de capteurs de gaz. Utilisés comme détecteurs, ces matériaux ouvrent en effet des perspectives originales tant dans le domaine de la santé que de l’environnement. Bien que très fondamental, ce projet vise également à réaliser un transfert d’expertise du MADIREL vers l’industrie et notamment l’entreprise SETNAG. Il devrait en effet faire la démonstration de l’intérêt des zéolithes pour l’analyse qualitative et quantitative des gaz et donc permettre des développements commerciaux de premier plan. L’entreprise SETNAG souhaite, en cas de succès, produire et commercialiser ces nouveaux détecteurs.

En cas de succès, les procédés de synthèse et de caractérisations de ce projet pourraient naturellement être étendus à la détection d’autres molécules gazeuses. La conception de détecteurs plus sensibles et à même de détecter simultanément plusieurs molécules pourrait également être envisagée. Un rapprochement avec d’autres partenaires industriels de la Région, liés notamment à l’environnement, pourrait alors être réalisé. Ce projet pourrait enfin, dans un cadre plus large, permettre d’utiliser les réseaux de recherche sur lesquels s’adosse le MADIREL pour la préparation projets nationaux (ANR) et internationaux (UE ou ESA).

**1.4 Calendrier du projet :**

**Mois 0 à 9 : Synthèse des zéolithes et des matrices macroporeuses.**

Dans cette première période, l’accent sera mis sur la synthèse des zéolithes et l’étude de leurs propriétés spécifiques d’adsorption. Il en sera de même pour la synthèse des nanoparticules et des matériaux macroporeux.

**Mois 3 à 18 : Formulation et formation de couches sur substrat isolant.**

Les composés sélectionnés dans la première période, seront ensuite associés les uns aux autres pour former le matériau composite. Les propriétés de ce composite vont dépendre de la formulation utilisée, et notamment de la proportion de zéolithes et de nanoparticules. Une attention particulière sera notamment prêtée à l’amélioration des propriétés de conductivité. Durant cette deuxième période, les composites créés seront déposés en couche sur des substrats isolants (CSI) et la stabilité de ces systèmes en terme et contrainte électrique, thermique et de pression sera testée.

**Mois 18 à 24 : Caractérisation électrochimique et tests des capteurs.**

Cette troisième période sera consacrée à la caractérisation des CSI par des mesures de spectrométrie d’impédance complexe sous environnement contrôlé en température et en pression. Ces mesures permettront de démontrer l’intérêt des matériaux composites utilisés, de mesurer leur sensibilité à la détection de molécules gazeuses et de valider le cas échéant le concept de détecteurs de ce projet.

**1.5 Moyens d’équipement et de fonctionnement demandés**

Nous souhaiterions nous équiper d’un spectromètre d’impédance complexe, qui serait principalement destiné~~s~~ aux mesures électrochimiques. C’est l’outil principal de caractérisation de nos dispositifs. Des relevés de résistances et de capacités réguliers seront effectués ce qui demande une grande disponibilité de l’appareil de mesure. Le spectromètre d’impédance Zennium de la société ZAHNER-elektrik GmbH est actuellement le meilleur équipement pour la réalisation de ces mesures.

**1.6 Actions de diffusion scientifique envisagées** (indiquer le type de public visé, les collaborations éventuelles avec des partenaires…)

**D’un point de vue académique**, les résultats du projet de recherche seront diffusés par publication dans des journaux scientifiques internationaux et lors de conférences dans des congrès nationaux et internationaux. Comme il devrait démontrer la faisabilité de nouveaux capteurs chimiques en couche à base de zéolithes, il constituera également un socle sur lequel s’appuieront des demandes d’ANRs ou de projets européens. Le sujet pourra alors être élargi au domaine de l’environnement. Dans ce contexte, un rapprochement vers les équipes du CEREGE ou du LCA du site de l’Arbois pourrait naturellement s’opérer.

**D’un point de vue technique**, ce projet devrait générer un nouveau savoir-faire basé sur la nanotechnologie appliquée aux détecteurs composites. L’utilisation de matériaux contenant des zéolithes ouvre de ce point de vue des perspectives remarquables. Cet aspect du projet pourrait être valorisé par la prise de brevets.

**D’un point de vue industriel,** l’intérêt de la société SETNAG à s’associer comme partenaire de ce projet démontre le potentiel sous-jacent à l’élaboration de nouveaux capteurs. La sélectivité et les sensibilités attendues pourraient en effet conduire à l’ouverture d’importants marchés dans le domaine de la santé, de la sécurité et de l’environnement. Cela pourrait faire émerger de nouvelles demandes, motiver l’élaboration d’autres matériaux composites mais dans le cadre de partenariats recherche/industrie élargis.

**1.7 Publications du porteur de projet** (et des éventuels participants au projet)

N’indiquer que les publications des 5 dernières années parues dans des journaux internationaux à comité de lecture. Indiquer le nombre de brevets déposés dans les 10 dernières années.

1. Berge-Lefranc, D.; Pizzala, H.; Paillaud, J. L.; Schaef, O.; Vagner, C.; Boulet, P.; Kuchta, B.; Denoyel, R. Adsorption of small uremic toxin molecules on MFI type zeolites from aqueous solution.

Adsorption (2008), 14(2/3), 377-387.

2. Berge-Lefranc, David; Eyraud, Marielle; Schaef, Oliver.: Electrochemical determination of p-cresol concentration using zeolite-modified electrodes. Comptes Rendus Chimie (2008), 11(9), 1063-1073.

3. Berge-Lefranc, David; Pizzala, Helene; Denoyel, Renaud; Hornebecq, Virginie; Berge-Lefranc, Jean-Louis; Guieu,Regis; Brunet, Philippe; Ghobarkar, Habib; Schaf, Oliver. Mechanism of creatinine adsorption from physiological solutions onto mordenite. Microporous and Mesoporous Materials (2009), 119(1-3), 186-192.

4. Narasimhan, L.; Boulet, Pascal; Kuchta, Bogdan; Schaef, Oliver; Denoyel, Renaud; Brunet, Philippe. Molecular Simulations of Water and Paracresol in MFI Zeolite: A Monte Carlo Study. Langmuir (2009), 25(19), 11598-11607.

5. Boulet, Pascal; Narasimhan, L.; Berge-Lefranc, David; Kuchta, Bogdan; Schaf, Oliver; Denoyel, Renaud. Adsorption into the MFI zeolite of aromatic molecule of biological relevance. investigations by Monte Carlo simulations. Journal of Molecular Modeling (2009), 15(6), 573-579.

6. Berge-Lefranc, David; Schaf, Oliver; Denoyel, Renaud; Berge-Lefranc, Jean-Louis; Guieu, Regis; Brunet, Philippe; Hornebecq, Virginie. The extraction of creatinine from a physiological medium by a microporous solid and its quantification by diffuse reflectance UV spectroscopy. Microporous and Mesoporous Materials (2010), 129(1-2), 144-148.

7. Narasimhan, L.; Boulet, Pascal; Kuchta, Bogdan; Vagner, Christelle; Schaef, Oliver; Denoyel, Renaud. Adsorption of paracresol in silicalite-1 and pure silica faujasite. A comparison study using molecular simulation. Applied Surface Science (2010), 256(17), 5470-5474.

8. Pellegrino, Perrine; Mallet, Bernard; Delliaux, Stephane; Jammes, Yves; Guieu, Regis; Schaef, Oliver. Zeolites are effective ROS-scavengers in vitro. Biochemical and Biophysical Research Communications (2011), 410(3), 478-483.

9. Berge-Lefranc, D.; Vagner, C.; Calaf, R.; Pizzala, H.; Denoyel, R.; Brunet, P.; Ghobarkar, H.; Schaef, O. In vitro elimination of protein bound uremic toxin p-cresol by MFI-type zeolites. Microporous and Mesoporous Materials (2012), 153, 288-293.

10. Ghobarkar, Habib; Knauth, Philippe; Schaef, Oliver; Edited By: Knauth, Philippe; Di Vona, Maria Luisa. Morphology and structure of solid acids. Solid State Proton Conductors (2012), 5-24.

11. Narasimhan, L.; Kuchta, B.; Schaef, O.; Brunet, P.; Boulet, P. Mechanism of adsorption of p-cresol uremic toxin into faujasite zeolites in presence of water and sodium cations – A Monte Carlo study. Microporous and Mesoporous Materials (2013), 173, 70-77.

1. Grigorescu, C. E. A.; Tortet, L.; Monnereau, O.; Argeme, L.; Trodahl, H. J.; Granville, S.; Bittar, A.; Budde, F.; Ruck, B. J.; Williams, G. V. M.; et al. Structural and optical properties of GaN-based nanocrystalline thin films. Thin Solid Films (2008), 516(7), 1617-1621.
2. Di Vona, M. Luisa; Sgreccia, Emanuela; Licoccia, Silvia; Alberti, Giulio; Tortet, Laurence; Knauth, Philippe. Analysis of Temperature-Promoted and Solvent-Assisted Cross-Linking in Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) Proton-Conducting Membranes. Journal of Physical Chemistry B (2009), 113(21), 7505-7512.

3. Aboulaich, Abelmaula; Bouchet, Renaud; Delaizir, Gaelle; Seznec, Vincent; Tortet, Laurence; Morcrette, Mathieu; Rozier, Patrick; Tarascon, Jean-Marie; Viallet, Virginie; Dolle, Mickael. A new approach to develop safe all-inorganic monolithic li-ion batteries. Advanced Energy Materials (2011), 1(2), 179-183.

4. Monnereau, O.; Tortet, L.; Grigorescu, C. E. A.; Savastru, D.; Iordanescu, C. R.; Guinneton, F.; Notonier, R.; Tonetto, A.; Zhang, T.; Mihailescu, I. N.; et al. Chromium oxides mixtures in PLD films investigated by Raman spectroscopy. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (2010), 12(8), 1752-1758.

5. Delaizir, Gaelle; Viallet, Virginie; Aboulaich, Abdelmaula; Bouchet, Renaud; Tortet, Laurence; Seznec, Vincent; Morcrette, Mathieu; Tarascon, Jean-Marie; Rozier, Patrick; Dolle, Mickael. The Stone Age Revisited: Building a Monolithic Inorganic Lithium-Ion Battery. Advanced Functional Materials (2012), 22(10), 2140-2147.

6. Delaizir, Gaelle; Viallet, Virginie; Aboulaich, Abdelmaula; Bouchet, Renaud; Tortet, Laurence; Seznec, Vincent; Morcrette, Mathieu; Tarascon, Jean-Marie; Rozier, Patrick; Dolle, Mickael. Batteries: The Stone Age Revisited: Building a Monolithic Inorganic Lithium-Ion Battery Advanced Functional Materials (2012), 22(10), 1993.

7. Rusu, M. I.; Savastru, R.; Savastru, D.; Tenciu, D.; Iordanescu, C. R.; Feraru, I. D.; Zoita, C. N.; Notonier, R.; Tonetto, A.; Chassigneux, C.; et al. Pulsed laser deposition of (Co, Fe)-doped ZnSnSb and MnGeSb thin films on silicon. Applied Surface Science (2013), 284, 950-955.

1. Nehru, Kasi; Jang, Yukyeong; Oh, Sunok; Dallemer, Frederic; Nam, Wonwoo; Kim, Jinheung

Oxidation of hydroquinones by a nonheme iron(IV)-oxo species. Inorganica Chimica Acta (2008), 361(8), 2557-2561.

2. Prabhakaran, R.; Anantharaman, S.; Thilagavathi, M.; Kaveri, M. V.; Kalaivani, P.; Karvembu, R.; Dharmaraj, N.; Bertagnolli, H.; Dallemer, F.; Natarajan, K. Preparation, spectroscopy, EXAFS, electrochemistry and pharmacology of new ruthenium(II) carbonyl complexes containing ferrocenylthiosemicarbazone and triphenylphosphine/arsine. Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2011), 78A(2), 844-853.

3. Prabhakaran, R.; Sivasamy, R.; Angayarkanni, J.; Huang, R.; Kalaivani, P.; Karvembu, R.; Dallemer, F.; Natarajan, K. Topoisomerase II inhibition activity of new square planar Ni(II) complexes containing N-substituted thiosemicarbazones: Synthesis, spectroscopy, X-ray crystallography and electrochemical characterization. Inorganica Chimica Acta (2011), 374(1), 647-653.

4. Prabhakaran, Rathinasabapathi; Palaniappan, Kalaivani; Huang, Rui; Sieger, Monica; Kaim, Wolfgang; Viswanathamurthi, Periyasamy; Dallemer, Frederic; Natarajan, Karuppannan. Can geometry control the coordination behaviour of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-N(4)-phenylthiosemicarbazone? A study towards its origin. Inorganica Chimica Acta (2011), 376(1), 317-324.

5. Kalaivani, P.; Prabhakaran, R.; Dallemer, F.; Poornima, P.; Vaishnavi, E.; Ramachandran, E.; Padma, V. Vijaya; Renganathan, R.; Natarajan, K. DNA, protein binding, cytotoxicity, cellular uptake and antibacterial activities of new palladium(II) complexes of thiosemicarbazone ligands: effects of substitution on biological activityMetallomics (2012), 4(1), 101-113.

6. Kalaivani, P.; Prabhakaran, R.; Ramachandran, E.; Dallemer, F.; Paramaguru, G.; Renganathan, R.; Poornima, P.; Vijaya Padma, V.; Natarajan, K. Influence of terminal substitution on structural, DNA, Protein binding, anticancer and antibacterial activities of palladium(II) complexes containing 3-methoxysalicylaldehyde-4(N)-substituted thiosemicarbazones. Dalton Transactions (2012), 41(8), 2486-2499.

7. Prabhakaran, R.; Kalaivani, P.; Poornima, P.; Dallemer, F.; Paramaguru, G.; Vijaya Padma, V.; Renganathan, R.; Huang, R.; Natarajan, K. One pot synthesis of structurally different mono and dimeric Ni(II) thiosemicarbazone complexes and N-arylation on a coordinated ligand: a comparative biological study. Dalton Transactions (2012), 41(31), 9323-9336.

8. Kalaivani, P.; Prabhakaran, R.; Poornima, P.; Dallemer, F.; Vijayalakshmi, K.; Padma, V. Vijaya; Natarajan, K. Versatile coordination behavior of salicylaldehydethiosemicarbazone in ruthenium(II) carbonyl complexes: synthesis, spectral, x-ray, electrochemistry, DNA binding, cytotoxicity, and cellular uptake studies. Organometallics (2012), 31(23), 8323-8332.

9. Prabhakaran, R.; Kalaivani, P.; Huang, R.; Poornima, P.; Vijaya Padma, V.; Dallemer, F.; Natarajan, K. DNA binding, antioxidant, cytotoxicity (MTT, lactate dehydrogenase, NO), and cellular uptake studies of structurally different nickel(II) thiosemicarbazone complexes: synthesis, spectroscopy, electrochemistry, and x-ray crystallography. Journal of Biological Inorganic Chemistry (2013), 18(2), 233-247.

10. Chandraprakash, Kumarasamy; Sankaran, Mathan; Uvarani, Chokalingam; Shankar, Ramasamy; Ata, Athar;

Dallemer, Frederic; Mohan, Palathurai Subramaniam. A strategic approach to the synthesis of novel class of dispiroheterocyclic derivatives through 1,3 dipolar cycloaddition of azomethine ylide with (E)-3-arylidene-2,3-dihydro-8-nitro-4-quinolone. Tetrahedron Letters (2013), 54(29), 3896-3901.

11. Prabhakaran, R.; Kalaivani, P.; Poornima, P.; Dallemer, F.; Huang, R.; Vijaya Padma, V.; Natarajan, K.

Synthesis, DNA/protein binding and in vitro cytotoxic studies of new palladium metallothiosemicarbazones.

Bioorganic & Medicinal Chemistry (2013), 21(21), 6742-6752.

12. Kalaivani, P.; Prabhakaran, R.; Poornima, P.; Huang, R.; Hornebecq, V.; Dallemer, F.; Vijaya Padma, V.; Natarajan, K. Synthesis and structural characterization of new ruthenium(II) complexes and investigation of their antiproliferative and metastatic effect against human lung cancer (A549) cells. RSC Advances (2013), 3(43), 20363-20378.

1 Brevet déposé en 2011 :, par Dolle, Michael; Rozier, Patrick; Delaizir, Gaelle; Tarascon, Jean Marie; Viallet, Virgnie; Morcrette, Mathieu; Seznec, Vincent; Bouchet, Renaud; Aboulaich, Abdelmaula; Tortet, Laurence: Process for preparation of a monolithic lithium ion battery by sintering under pulsed current. PCT Int. Appl. (2011), WO 2011101603 A1 20110825.

**2. Montage du projet**

**2.1 Equipe(s) participant au projet** (intitulé, laboratoire et organisme de rattachement, responsables concernés, coordonnées tel et mail)

Laboratoire MADIREL UMR/CNRS 7246

Aix-Marseille Université

Centre Scientifique de Saint Jérôme

F-13397 Marseille Cedex 20

Tous les acteurs de ce projet sont rattachés à l’équipe « Interfaces entre Phases Condensées et Transport » du laboratoire MADIREL.

Responsable scientifique et responsable de la synthèse des zéolithes

Oliver SCHÄF, Chargé de recherche - CNRS

oliver.schaef@univ-amu.fr

Tel : 04 13 55 18 34

Responsable synthèse des macroporeux et mesures de caractérisation

Laurence TORTET, Maître de Conférences

laurence.tortet@univ-amu.fr

Tel : 04 13 55 18 36

Responsable synthèse des nanoparticules et leur caractérisation

Frederic Dallemer, Professeur

frederic.dallemer@univ-amu.fr

Tel : 04 13 55 18 17

**2.2 Apports respectifs des équipes** le cas échéant (du point de vue scientifique, technologique)

Les scientifiques impliqués dans ce projet possèdent des expertises complémentaires. Ceci permettra d’en réaliser les objectifs en s’appuyant sur des bases scientifiques solides et reconnues. L’aspect pluridisciplinaire de ce projet ne constitue donc pas un problème. Les tâches seront réparties comme précisé dans la section 2.1.

Les équipements demandés viendront compléter le parc de caractérisation déjà disponible au MADIREL. Les molécules marqueurs pour les maladies respiratoires - NO molécule modèle inorganique et décanal (C10H20O) molécule modèle organique – proposées dans le projet d’étude sont intéressantes pour la société SETNAG qui propose, dans le cadre de ce projet et pour toute sa durée, de mettre à disposition un banc de test pour le dosage de quatre gaz/gaz avec vapeur.

Le laboratoire MADIREL mettra également à disposition un thermostat ultra-précis pour le dosage des vapeurs (H2O et décanal) par vaporisation, et notre équipe INPACT, un four thermo régulé protégé contre les ondes électromagnétiques pour effectuer les tests sur les composés des capteurs et les capteurs eux-mêmes.

**2.3 Demande de financement d’un post-doctorant dans le cadre du projet : ❒** oui **x** non

**Si oui, justifier cette demande dans le cadre du projet :**

**Un candidat est-il déjà pressenti**  : **❒** oui **❒** non

**Si oui :**

Nom – Prénom :

Age :

Nationalité :

Adresse personnelle:

E-mail :

Intitulé de la thèse :

Date de soutenance :

Etablissement d'obtention du diplôme :

Localisation (ville, pays) :

Situation actuelle du post doctorant :

***NB****:*

*Le candidat post-doc devra réunir les conditions suivantes :*

*- Jeune chercheur titulaire d'une thèse ou d'un diplôme équivalent obtenu hors région Provence-Alpes-Côte d’Azur et se trouvant, au moment de la demande, en poste ou en stage post-doctoral dans un laboratoire situé hors région Provence-Alpes-Côte d’Azur. Une attention particulière sera portée aux candidats de nationalité étrangère.*

*- Agé de 35 ans maximum au moment du dépôt du dossier*

*- La durée du séjour doit être au minimum de 12 mois consécutifs*

**PLAN DE FINANCEMENT - INVESTISSEMENT**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| * Ne concerne que les dépenses engagées et justifiées par le bénéficiaire de la subvention * La Région ne peut financer plus de 80% des dépenses éligibles. Son intervention est plafonnée à 80 000 € * Les cofinancements doivent impérativement être acquis dans l’année * Les montants doivent être précisés: **HT ou TTC**  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | **PROJET**(ACRONYME) **: CAPEZ**  **BENEFICIAIRE** (renseigner impérativement)**:*CNRS Délégation Provence et Corse pour le compte du MADIREL\_UMR7246*** | | | | | | | **DÉPENSES** | | | **RECETTES** | | | | **DÉtail** | **Montant (€)** | **TTC** | **Origine** | **Montant (€)** | **A (acquis) ou**  **S (sollicité)**  **(\*)** | | **INVESTISSEMENT :**  Station de mesure électrochimiques  (potentiostat) | 18600 (HT) |  | **Ressources propres du laboratoire gestion CNRS : contrat MICROPOAS SETNAG**  **Autres (préciser)**  **Région PACA**  (Objet de la présente demande) | 3800 (HT)  14800 (HT) |  | | **TOTAL**  **DEPENSES (\*\*)** |  |  | **TOTAL**  **RECETTES (\*\*)** | 18600 HT |  | | (\*) Indiquer la date prévue de la réponse aux financements sollicités  (\*\*) Le total des recettes doit être égal au total des dépenses | | | | | | |

**PLAN DE FINANCEMENT - FONCTIONNEMENT**

* Ne concerne que les dépenses engagées et justifiées par le bénéficiaire de la subvention hors salaires des personnels statutaires
* La Région ne peut financer plus de 80% des dépenses éligibles
* Les cofinancements doivent impérativement être acquis dans l’année
* Les montants doivent être précisés: **HT ou TTC**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **PROJET**(ACRONYME) **:**  **BENEFICIAIRE** (renseigner impérativement)**:** | | | | | | | |
| **DÉPENSES** | | | | | **RECETTES** | | |
| **DÉtaiL** | **MONtant (€) TTC** | | | | **Origine** | **Montant (€)** | **A (acquis) ou**  **S (sollicité)**  **(\*)** |
| **Post-doctorant**  **Autres dépenses de fonctionnement**  *(dans les domaines des sciences humaines, sociales, économiques, juridiques, Mathématiques et informatiques)* | Nbre d’heures | Coût horaire | | Total | **Ressources propres du laboratoire**  **Autres** *(préciser)*  **Région PACA**  *(objet de la présente demande)* |  |  |
|  |  | |  |
|  | | | |
| **TOTAL**  **DEPENSES (\*\*)** |  | |  | | **TOTAL**  **RECETTES (\*\*)** |  |  |

(\*) Indiquer la date prévue de la réponse aux financements sollicités

(\*\*) Le total des recettes doit être égal au total des dépenses



