



Proposition de thèse (English version below)

Etude du couplage des procédés plasmas non thermique avec des matériaux carbonés fonctionnalisés pour le traitement des eaux

Laboratoire d'accueil : GREMI, site d'Orléans, www.univ-orleans.fr/fr/gremi

La qualité des eaux est une problématique environnementale majeure. De nombreuses contaminations sont observées, avec la détection de nouveaux polluants émergents dits micropolluants (PFAS, molécules pharmaceutiques, herbicides...). Pour traiter ces polluants, différentes techniques sont étudiées. Parmi elles, le plasma non thermique (PNT) couplé au carbone activé (CA) s'avère être une technique de procédé d'oxydation avancée prometteuse. Elle permet de dégrader certaines molécules organiques polluantes et d'engendrer une forte minéralisation signifiant une diminution de la quantité de matière organique présente dans les eaux traitées. Cependant, la minéralisation peut demeurer partielle et des molécules organiques, issues de la dégradation du polluant initial, demeurant dans les eaux, peuvent se révéler néfastes pour l'environnement.

Les plasmas non thermiques initiés dans l'air à pression atmosphérique, utilisés comme Procédés d'Oxydation Avancée, permettent de générer O₃ mais aussi des espèces à faible durée de vie (radical OH, O atomique, ...) avec des potentiels d'oxydation élevés directement au contact du liquide à traiter sans ajout externe d'oxydants. Les concentrations des espèces réactives peuvent être contrôlées avec les paramètres plasmas. Le GREMI a déjà montré une amélioration de la dégradation de nombreuses molécules organiques (paracétamol, glyphosate, ...) dans l'eau avec une augmentation de la minéralisation (diminution du carbone organique en solution), supérieure à 50 % en procédé plasma/catalyse contre 1% avec le plasma seul, et une amélioration du rendement énergétique en couplant le PNT à un catalyseur, malgré la mise en œuvre de catalyseurs à base de fer non optimisés en termes de morphologie, composition et structuration [1]. Une thèse effectuée au GREMI et à l'ICMN [2] a permis de montrer la synergie du couplage plasma/carbones activés (CA) fonctionnalisés avec du fer pour le traitement d'herbicides (2,4-D, glyphosate) en termes de dégradation des molécules polluantes et de minéralisation (jusqu'à 100%). Le matériau carboné fonctionnalisé a alors un rôle de promoteur de radicaux hydroxyles par réaction Fenton au sein du procédé de couplage par l'action du plasma sur la surface du CA. Cela permet d'augmenter l'efficacité du procédé sur l'élimination de molécules récalcitrantes aux procédés conventionnels.

Toutefois, il reste de nombreuses questions afin d'effectuer l'optimisation du procédé couplé et permettre son développement pour son application étendue (rôle du gaz injecté, rôle des espèces oxydantes, effet cocktail, ...) que cette thèse se proposera d'étudier. De même, à partir des études décrites dans la littérature, il reste encore difficile de tirer des conclusions définitives quant à l'efficacité des procédés au regard de la toxicité des eaux traitées. Par conséquent, dans le cadre de cette thèse, les échantillons traités par plasma seul ou plasma/CA avant et après traitement dans les différentes conditions décrites ci-dessus seront analysés d'un point de vue impact biologique au laboratoire CBM à Orléans sur différentes lignées cellulaires.

Ainsi, l'objectif du projet de thèse est i) d'optimiser l'efficacité du traitement par PNT en le couplant à différents CA fonctionnalisés à façon sur des effluents liquides pollués avec des molécules cibles, ii) de comprendre les voies de dégradation et les mécanismes de formation des produits générés, iii) d'évaluer la toxicité des eaux traitées contenant des espèces générées.

Le réacteur plasma mis en œuvre dans ce projet sera un réacteur de type Décharge à Barrière Diélectrique à pression atmosphérique [1,2]. Différents types d'alimentations électriques Haute-Tension seront testées afin de comparer leurs efficacités sur la dégradation des polluants et sur les produits générés et sur la toxicité des solutions traitées *in fine*. Les analyses des effluents traités par plasma et plasma/CA porteront sur la phase liquide pour suivre la dégradation du polluant et les molécules produites (uHPLC, uHPLC-MS), ainsi que le pH et le carbone organique en solution.

Deux types d'effluents liquides sont envisagés dans le cadre de cette thèse en fonction des résultats aux appels à projets auxquels le laboratoire a répondu : 1) traitement des effluents hospitaliers en collaboration avec le Centre Hospitalier Universitaire d'Orléans, et 2) traitement des per et polyfluoroalkylées (PFAS), ces derniers étant dits polluants éternels.

Cette thèse s'effectuera en étroite collaboration avec deux laboratoires du campus d'Orléans : l'ICMN (UMR 7374) qui fonctionnalisera et caractérisera les carbones activés et le CBM (UPR4301) pour les analyses biologiques.

[1] Korichi N., Aubry O., Rabat H., Cagnon B., Hong D. (2020) *Catalysts*, 10(9), 959

[2] Mohamed Ali A. (2024), thèse de l'Université d'Orléans, en cours de publication, soutenue le 13 février 2024.

Autres Références

Ajo P. *et al.* (2018) *J. Environ. Chem. Eng.*, doi.10.1016/j.jece.2018.02.007

Panorel I. *et al.* (2013) *Environ. Technol.*, doi.10.1080/09593330.2012.722691

Magureanu M. *et al.* (2015) *Water Res.*, doi.10.1016/j.watres.2015.05.037

Baloul Y. *et al.* (2017) *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, doi.10.1051/epjap/2017160472

Compétences :

Le(la) candidat(e) devra avoir de solides connaissances dans une ou plusieurs des thématiques suivantes : chimie environnementale et/ou chimie analytique et/ou plasma non thermique.

Le(la) candidat(e) devra avoir un goût prononcé pour le travail expérimental et un fort intérêt pour le travail en équipe.

Procédure de recrutement

1. Pour candidater, adressez votre dossier complet de candidature avant le 12 avril 2024. Le dossier devra comporter :

- CV détaillé,
- lettre de motivation,
- relevés de notes M1 et M2,
- lettre de recommandation responsable stage M2,
- résumé d'une page du mémoire de M2 (ou du stage si celui-ci est en cours),
- coordonnées de références (personnes susceptibles d'être contactées).

2. Après sélection des dossiers, un ou deux entretiens seront réalisés avec l'équipe encadrante afin de sélectionner jusqu'à 3 candidats pour une audition qui sera réalisée par l'Ecole Doctorale « Énergie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers » à partir de mi-mai 2024.

3. L'audition par l'école doctorale conduira à un classement des candidats retenus.

Contacts et dépôts du dossier de candidature :

Dr Olivier Aubry, olivier.aubry@univ-orleans.fr, tél. +33 (0)2 38 49 46 05

Description du laboratoire d'accueil

Le laboratoire GREMI est situé sur le campus de l'université d'Orléans à proximité du campus CNRS, du BRGM et de l'INRAE. Il compte une vingtaine d'enseignants-chercheurs, une dizaine de chercheurs CNRS et université et 11 IT/BIATSS permanents ainsi qu'une vingtaine de CDD (doctorants, post-doctorants et ingénieurs).

Les recherches menées au laboratoire s'inscrivent dans le domaine des plasmas et des procédés plasmas et laser. Les approches sont bâties sur un socle pluridisciplinaire en physique, optique, chimie, matériaux, énergétique. Elles couvrent un ensemble d'applications qui relèvent principalement de l'ingénierie pour l'énergie, l'électronique, la biologie, la dépollution, la métrologie, la modification d'écoulements, la sécurité aéronautique.



Thesis Proposal

Study of the coupling of non-thermal plasma processes with functionalized activated carbon for water treatment

Laboratory: GREMI, Orléans (France), www.univ-orleans.fr/fr/gremi

The quality of water is a major environmental issue. Many contaminations are observed, especially by new detected emerging pollutants (PFAS, herbicides, pharmaceutical molecules...). To treat these pollutants, various decontamination techniques are being studied. Among them, Non-Thermal Plasma (NTP) coupled with Activated Carbon (AC) proved to be a promising advanced oxidation process technique. This coupled process can degrade polluting organic molecules and lead to significant mineralization, meaning a decrease in the amount of organic matter present in treated water. However, mineralization can remain partial, and organic molecules resulting from the degradation of the initial pollutant remaining in the water can prove harmful to the environment.

Non-thermal plasma initiated in air at atmospheric pressure, used as Advanced Oxidation Processes, generates O_3 as well as short-lived species (such as hydroxyl radicals, atomic oxygen, etc.) with high oxidation potentials directly in contact with the liquid to be treated without the addition of external oxidants. The concentrations of reactive species can be controlled with plasma parameters. GREMI has already shown an improvement in the degradation of many organic molecules (e.g., paracetamol, glyphosate, etc.) in water with an increase in mineralization (degradation of the organic carbon in solution) of over 50% in plasma/catalysis process compared to 1% with plasma alone, and an improvement in energy efficiency despite the use of iron-based catalysts not optimized in terms of morphology, composition, and structure.

A thesis carried out at GREMI and ICMN labs demonstrated the synergy effects of plasma/functionalized activated carbon (AC) coupling for the treatment of herbicides (2,4-D, glyphosate) in terms of degradation of polluting molecules and mineralization (close to 100%). The functionalized carbon material acts as a promoter of hydroxyl radicals by Fenton reaction within the coupling process by the action of plasma on the surface of AC. This increases the efficiency of the process in eliminating molecules resistant to conventional processes.

However, there are still many questions to be answered in order to optimize the coupled process and enable its development for extended application (role of injected gas, role of oxidizing species, cocktail effect, etc.), which this thesis will propose to investigate. Similarly, based on the studies described in the literature, it is still difficult to draw definitive conclusions regarding the effectiveness of the processes regarding the toxicity of the treated water. Therefore, within the framework of this thesis, samples treated by plasma alone or plasma/AC before and after treatment under the various conditions described above will be analyzed from a biological impact perspective at the CBM laboratory in Orleans using different cell lines.

Thus, the objective of the thesis project is i) to optimize the efficiency of NTP treatment by coupling it with various custom-functionalized ACs on polluted liquid effluents containing target molecules, ii) to understand the degradation pathways and mechanisms of formation of the generated products, iii) to evaluate the toxicity of treated waters containing generated species.

The plasma reactor implemented in this project will be an atmospheric pressure Dielectric Barrier Discharge reactor. Different types of high-voltage power supplies will be tested to compare their efficiencies in pollutant degradation, generated products and the toxicity of the treated solutions.

Analyses of the effluents treated by plasma and plasma/AC will focus on the liquid phase to monitor pollutant degradation and produced molecules (uHPLC, uHPLC-MS), as well as pH and organic carbon in solution.

Two types of liquid effluents are envisaged in the framework of this thesis depending on the results of calls for projects to which the thesis supervisor has responded: treatment of hospital effluents in collaboration with the



Hospital of Orleans or treatment of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), the latter being referred to as eternal pollutants.

This thesis will be carried out in collaboration with two laboratories on the Orleans campus: ICMN (UMR7374), which will provide and characterize the functionalized activated carbons, and CBM (UPR4301) for biological analyses.

[1] Korichi N., Aubry O., Rabat H., Cagnon B., Hong D. (2020) *Catalysts*, 10(9), 959

[2] Mohamed Ali A. (2024), PhD thesis, University of Orleans, currently under publication, defended on February 13, 2024.

Other References

Ajo P. et al. (2018) *J. Environ. Chem. Eng.*, doi.10.1016/j.jece.2018.02.007

Panorel I. et al. (2013) *Environ. Technol.*, doi.10.1080/09593330.2012.722691

Magureanu M. et al. (2015) *Water Res.*, doi.10.1016/j.watres.2015.05.037

Baloul Y. et al., (2017) *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, doi.10.1051/epjap/2017160472

Skills

The candidate should have solid knowledge in one or more of the following areas: environmental chemistry, analytical chemistry, and/or non-thermal plasma.

The candidate must have a strong preference for experimental work and teamwork.

B2 French level.

Recruitment Procedure

1. To apply, submit your complete application by April 12, 2024. The application include:

- Detailed CV,
- Motivation letter,
- M1 and M2 transcripts,
- Letter of recommendation from M2 internship supervisor,
- One-page summary of M2 thesis (or ongoing internship if applicable),
- Contact information (individuals who may be contacted).

2. After the selection of dossiers, one or two interviews will be conducted with the supervising team to select up to 3 candidates for an audition, which will be conducted by the Doctoral School "Energy, Materials, Earth, and Universe" starting from mid-May 2024.

3. The audition by the doctoral school will result in a ranking of selected candidates.

Contact and submission of application

Dr. Olivier Aubry, olivier.aubry@univ-orleans.fr, phone number: +33 (0)2 38 49 46 05

Description of GREMI laboratory

GREMI is located on the campus of the University of Orléans near the CNRS campus, BRGM, and INRAe.

The GREMI laboratory has around twenty faculty members, a dozen CNRS and university researchers, and 11 permanent IT/BIATSS staff, as well as around twenty fixed-term contracts (doctoral students, postdoctoral researchers, and engineers). The research conducted at the laboratory falls within the field of plasmas and plasma and laser processes. The approaches are on a multidisciplinary foundation in physics, optics, chemistry, materials, and energy. They cover a range of applications mainly related to engineering for energy, electronics, biology, pollution control, metrology, flow modification, and aeronautical safety.