# Titre en français

**Développement d’une nouvelle technologie hybride de traitement des micropolluants et d’autogestion énergétique**

# Titre en anglais

**Development of a novel hybrid technology for micropollutant treatment and energy self-management**

# Résumé en français

Le stress hydrique actuel renforce le besoin de réutiliser les eaux usées, ce qui demande la réduction des micropolluants organiques ou polluants éternels présents dans l’eau à la sortie des stations d’épuration des eaux usées (STEPs). Les procédés d’oxydation avancée (POAs) représentent une alternative efficace aux traitements classiques, cependant, leur implémentation s’avère difficile à cause de leur consommation énergétique. La technologie Galvano-Fenton (GF) est un POA qui se base sur l’utilisation d’électrodes en fer (ou déchets ferreux) bon marché et de cuivre, qui à travers d’un procédé spontané de corrosion et la présence de peroxyde d’hydrogène (*H2O2)­* catalysent la réaction de Fenton et produisent des radicaux hydroxyle (*OH•*) capables de dégrader les polluants persistants dans les eaux usées sans avoir le besoin d’un apport externe d’énergie. Les limitations qui empêchent son implémentation dans l’industrie ont été identifiés clairement : le couts d’investissement, les problématiques de stockage et manipulation du *H2O2* et finalement, les limitations pour utiliser l’énergie produite dans le système. Conséquemment, les travaux développés dans cette thèse ont visé à répondre à ces questions.

En premier temps, le travail a été concentré dans le remplacement du cuivre, la cathode du système, afin de réduire les couts économiques et environnementaux du procédé. Le choix de travailler avec du biochar a été faite, matériau qui est obtenu à partir des déchets de biomasse. Un protocole de fabrication a permis d’obtenir du biochar conducteur à base de bois de cèdre (à 900 °C) qui a prouvé son efficacité dans le rôle de la cathode du système pour la dégradation d’un polluant modèle (le vert de malachite, VM). Une étude paramétrique a été mise en place pour trouver les meilleures conditions d’opération pour l’efficacité de dégradation comme le pH du milieu, la température, la concentration initiale du *H2O2*, le rapport surfacique des électrodes, etc., ce qui a permis de bien connaitre le procédé dans une configuration en batch.

L’étape suivante du travail a visé l’implémentation d’un réacteur en flux pour rapprocher la technologie à des applications plus réelles (en continue). Une restructuration des électrodes surfaciques vers des électrodes volumiques a été faite. Un design d’électroréacteur en se basant sur un réacteur à lit fixe a été conçu avec de la laine d’acier comme anode et du biochar à base de cèdre à 900 °C en pastilles comme cathode. Une étude paramétrique a été mise en place pour trouver les meilleurs paramètres d’opération comme le rapport massique des électrodes où le débit d’opération. Ensuite, une étude technico-économique a été faite avec quatre polluants d’intérêt (Atrazine, Alachlore, Bisphénol A, Ethinylestradiol) pour trouver les couts énergétiques et économiques d’opération. À partir de cette étude, il a été possible de montrer la capacité du procédé à dégrader des polluants complexes (80% jusqu’à 100% de dégradation) avec des performances énergétiques et économiques qui s’avèrent compétitives vis-à-vis d’autres POAs existants dans l’industrie.

Finalement, le besoin des alternatives pour le *H2O2* classique a été abordé avec deux axes de recherche. Le premier a correspondu au remplacement direct du *H2O2* classique par du percarbonate de sodium, qui a démontré une capacité de dissolution rapide et une performance de dégradation partielle des polluants éternels à dégradation complexe (40% de dégradation) dans le système GF en flux. Le deuxième axe de recherche a abordé le concept des cathodes à air, pour le développement d’un protocole de fabrication qui visait la production des électrodes à air capables de réduire l’oxygène dans l’air pour produire du *H2O2* *in situ* en utilisant l’énergie produite dans le système, ce qui a permis de prouver la possibilité d’élaborer des cathodes à air en utilisant un catalyseur carboné biosourcé (charbon actif) avec une performance similaire à des cathodes à air commerciaux.

**Mots clés** : micropolluants organiques ; polluants éternels ; procédés d’oxydation avancée ; Fenton ; eaux usées ; biochar ; consommation d’énergie ; couts d’opération ; cathodes à air

# Résumé en anglais (Abstract)

The current water stress reinforces the need to reuse wastewater, this requires the reduction of organic micropollutants or eternal pollutants present in water leaving wastewater treatment plants (WWTPs). In this context, advanced oxidation processes (AOPs) represent an effective alternative to conventional treatments, but their implementation is proving difficult due to their high energy consumption. Galvano-Fenton (GF) technology is an AOP based on the use of inexpensive iron (or ferrous scrap) electrodes and copper, which through a spontaneous corrosion process and the presence of hydrogen peroxide (*H2O2­*) catalyze the Fenton reaction and produce hydroxyl radicals (*OH•*) capable of degrading persistent pollutants in wastewater without the need for external energy input. The limitations that hinder its implementation in the industry have been clearly identified: the investment costs, the problematic of stocking and handling hydrogen peroxide and finally, the limitations to seize the energy produced in the system. Consequently, the work developed in this thesis has aim to respond to these questions.

Firstly, the work focused in replacing the copper, the system’s cathode, to reduce the economic and environmental costs of the process. The choice of worming with biochar has been made, a material that is obtained from biomass waste. A fabrication protocol has allowed to obtain conductive biochar from cedar wood (at 900 °C) which has proven its efficiency in the cathode role of the system for the degradation of a model pollutant (the malachite green, MG). A parametric study has been set up to find the better operating conditions for the degradation efficiency such as the medium’s pH, the temperature, the initial hydrogen peroxide concentration, the surface ratio of the electrodes, the medium’s conductivity, etc., which has enabled to know the process in a batch configuration as much as possible.

The following step of the work aimed to implement a flow reactor to bring the technology closer to real applications (in continuous state). The restructuration of the surface electrodes into volume electrodes was carried out. An electroreactor design based on a fixed bed reactor was conceived with steel wool as anode and 900°C cedar wood biochar in pellets as cathode. A parametric study was set up to find the best operating parameters such as the mass ratio of the electrodes or the operating flow rate. Following this, a technical-economic study was performed with four interest pollutants (Atrazine, Alachlor, Bisphenol A, Ethinylestradiol) in order to obtain the energy and operating costs of the process and compare them against other advanced oxidation processes that exist in the industry. From this study, it was possible to display the capacity of the process to degrade complex pollutants (from 80% to 100% of degradation) with energetic and economic performances that prove to be competitive vis-a-vis other AOPs.

Lastly, the need for alternatives for the classical hydrogen peroxide has been approached through two different research axes. The first one corresponding to the direct replacement of the classical hydrogen peroxide with sodium percarbonate, a stable detergent salt which can be handled easily, which has shown a capacity of fast dissolution and a partial degradation performance of the more complex degradation eternal pollutants (40% of degradation) in the GF in flow mode. The second research axe employed the air cathode concept, envisaging the development of a fabrication protocol that contemplated the production of air electrodes capable of reducing the oxygen present in the air to produce hydrogen peroxide *in situ* with the energy produced in the system, which has allowed to prove the possibility of elaborating air cathodes whilst utilizing a biosourced carbonaceous catalys (active charbon) with a performance that can be similar to those from commercial air cathodes.

**Keywords :** organic micropollutants ; eternal pollutants ; advanced oxidation processes ; Fenton ; wastewater ; biochar ; energy consumption ; operating costs ; air cathodes