

Ecole Doctorale 459 « Sciences Chimiques Balard » Université de Montpellier

Electrodes multifonctionnelles pour le traitement des perfluoroalkyles et des polyfluoroalkyles

Multifunctional electrodes for the treatment of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances

Financement de thèse : Contrat doctoral établissement

Date de début : Octobre 2024

Co-directrice de thèse : Dr. Mona Semsarilar **Co-directeur de thèse** : Prof. Marc Cretin

Co-encadrante : Dr. Stella Lacour

Institut d'accueil : Institut Européen des Membranes de Montpellier, UMR5635 (UM, ENSCM, CNRS)

Equipe d'accueil : Département « Interface, Physico-Chimie et Polymères » (IP2)

Résumé de la thèse en français :

Les perfluoroalkyles et les polyfluoroalkyles (PFAS) représentent une grande famille de plus de 4700 produits chimiques de synthèse. Les PFAS sont parmi les produits chimiques synthétiques les plus persistants à ce jour ; ils se dégradent très faiblement dans l'environnement naturel et ont été trouvés dans le sang et le lait maternel des personnes et de la faune partout dans le monde. La contamination de l'eau potable par ces substances est un problème croissant puisqu'il est extrêmement difficile pour les usines de traitement de l'eau de les éliminer. Une méthode efficace pour s'en affranchir est la dégradation électrochimique par électro-oxydation [1, 2], mais elle nécessite une étape de pré-concentration compte tenu de la faible concentration initiale de ces polluants dans les eaux. Dans le cadre de ce projet, nous développerons tout d'abord des matériaux fonctionnels sélectifs aux molécules ciblées. Sur la base de notre expérience [3], notre choix se portera dans un premier temps sur des matériaux de type COF (Covalent Organic Framework) fluorés qui présentent une potentialité importante en terme de capacité d'adsorption mais dont la sélectivité est à optimiser, par exemple en jouant sur la taille des pores du matériau. Des études physico-chimiques permettront de déterminer les capacités et les cinétiques d'adsorption et de désorption des nanopoudres préparées, vis-à-vis des PFAS ciblés ; elles compléteront les caractérisations structurales classiques des matériaux. Dans une deuxième partie de la thèse, les nanomatériaux adsorbants les plus prometteurs seront déposés en couche mince sur une électrode active vis-à-vis de la dégradation des PFAS (*i.e.* Phase Magnéli sous-stoechiométrique de TiO_2 et/ou Diamant Dopé au Bore –BDD-) de manière à réaliser le couplage adsorption/électrodégradation sur ce système. Le traitement électrochimique par oxydation avancée sur les électrodes poreuses multifonctionnelles sera réalisé selon l'expertise développée par le laboratoire d'accueil [4, 5]. Le travail inclura un travail en chimie analytique pour l'identification des sous-produits de dégradation des PFAS et le cas échéant l'identification des chemins réactionnels.

Le candidat doit avoir une formation en chimie et/ou en chimie des matériaux. Des connaissances en chimie physique et/ou en électrochimie et/ou chimie analytique seront les bienvenues. La langue de travail sera l'anglais et le français.

Ecole Doctorale 459 « Sciences Chimiques Balard » Université de Montpellier

Mots clés : COFs (Réseaux Organiques Covalents), synthèse et caractérisation, physico-chimie des interfaces, électrochimie, traitement de l'eau.

Résumé de la thèse en anglais :

Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) represent a large family of over 4,700 synthetic chemicals. PFAS are among the most persistent synthetic chemicals that do not degrade in the natural environment and have been found in the blood and breast milk of human and wildlife around the world. PFAS contamination of drinking water is a growing problem, as it is extremely difficult for water treatment plants to eliminate them. Electrochemical degradation by electro-oxidation [1, 2] is an effective method of eliminating them. However, this requires a pre-concentration step, given the low initial concentration of these pollutants in water. In this project, first functional material with specific selectivity towards PFAS will be developed. Based on obtained preliminary results [3], initially the focus will be on developing fluorinated COFs (Covalent Organic Framework). The pore size of these COFs will be optimized in order to increase the selectivity as well as the rapidity of the adsorption. Different physico-chemical characterization methods will be used to determine adsorption/desorption capacities as well as the adsorption kinetics of the prepared material with respect to the targeted PFAS. In the second part of the thesis, the most promising developed adsorbent will be anchored to the surface of an active electrode (i.e. sub-stoichiometric TiO₂ Magnetic Phase and/or Boron-Doped Diamond - BDD-) in form of a thin film. This approach would lead to formation of a material that can couple adsorption/electrodegradation reactions. Advanced oxidation treatment on multifunctional porous electrodes will be carried out according to the methods developed within the team [4, 5]. Analytical tools will be used for identifying the PFAS degradation by-products and, if necessary, the identification of the reaction pathways.

The candidate should have a background in chemistry and/or materials chemistry. Knowledge of physical chemistry and/or electrochemistry and/or analytical chemistry will be appreciated. The working language will be English and French.

Key words: Covalent Organic Frameworks (COFs) synthesis and characterization, physical chemistry of interfaces, electrochemistry, water treatment.

References:

- [1] J. Radjenovic and D. L. Sedlak, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49, 11292-11302.
- [2] C. E. Schaefer, C. Andaya, A. Burant, C. W. Condee, A. Urriaga, T. J. Strathmann and C. P. Higgins, *Chem. Eng. J.*, 2017, 317, 424-432.
- [3] C. Gomri, 2023, Thèse de Doctorat en Chimie et Physico-chimie des Matériaux : Advanced Water Remediation: Adsorption and Electrooxidation Techniques for Effective PFAS Treatment, Université Montpellier, France.
- [4] M. Kateb, C. Trellu, A. Darwich, M. Rivallin, M. Bechelany, S. Nagarajan, S. Lacour, N. Bellakhal, G. Lesage, M. Héran, M. Cretin, *Water Research*, 2019 62(1) 446-455.
- [5] C. Trellu, B. P. Chaplin, C. Coetsier, R. Esmilaire, S. Cerneaux, C. Causserand, M. Cretin, *Chemosphere*, 2018, 208, 159-175



Ecole Doctorale 459 « Sciences Chimiques Balard » Université de Montpellier

Contacts: Mona Semsarilar mona.semsarilar@umontpellier.fr
Marc Cretin marc.cretin@umontpellier.fr
Stella Lacour stella.lacour-cartier@umontpellier.fr