

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : Science des Matériaux

Par

Marcelo AMARO DE ANDRADE

Recycling Wastewater Adsorbents for Energy Storage Applications

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 07 Octobre 2025

Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN) – UMR 6502 CNRS

Rapporteurs avant soutenance :

Florence DUCLAIROIR Directrice de Recherche au CEA, Grenoble - France
Encarnacion RAYMUNDO-PIÑERO Directrice de Recherche au CEMHTI, Orléans - France

Composition du Jury :

Présidente : Rosa PALACIN Professeure Chercheuse à ICMAB, Bellaterra – Spain (*à préciser après la soutenance*)
Examineurs : Patrik JOHANSSON Professeur à Chalmers University of Technology, Göteborg – Sweden
Florence DUCLAIROIR Directrice de Recherche au CEA, Grenoble – France
Encarnacion RAYMUNDO-PIÑERO Directrice de Recherche au CEMHTI, Orléans – France

Dir. de thèse : Thierry BROUSSE Professeur à l'IMN, Nantes – France
Co-dir. de thèse : Olivier CROSNIER Maître de Conférence à l'IMN, Nantes – France

Titre : Recyclage des adsorbants des eaux usées pour l'applications dans le stockage d'énergie

Mots clés : Économie circulaire ; Dépollution des métaux lourds ; Stockage électrochimique d'énergie ; Valorisation des déchets ; Mécanismes d'adsorption ; Matériaux durables.

Résumé : Cette thèse traite des enjeux environnementaux et énergétiques liés à la pollution des eaux usées par les métaux lourds, en adoptant une approche circulaire qui associe la dépollution et le stockage d'énergie. La revalorisation des adsorbants chargés de métaux en composants actifs pour des dispositifs de stockage électrochimique a été étudiée. Ces matériaux remplissent ainsi un double rôle : purification de l'eau, puis stockage d'énergie, leur offrant une seconde vie. Le défi consiste à dépasser le modèle à usage unique des adsorbants, en intégrant leur fin de vie dans un processus à valeur ajoutée, un lien entre le traitement des polluants et l'application technologique de valorisation des déchets. L'oxyde de graphène réduit (rGO) a été choisi comme adsorbant modèle en raison de ses propriétés compatibles avec les deux fonctions.

Une première preuve de concept a démontré que le rGO saturé en ions Hg^{2+} peut être directement réutilisé comme électrode redox-active, avec une capacité de charge supérieure de plus de 15 % à celle du matériau vierge. L'étude approfondit les mécanismes d'adsorption et de comportement électrochimique par des techniques de caractérisation avancées, incluant l'utilisation de synchrotron. Le concept a ensuite été élargi à d'autres matériaux, comme les MXenes, et à divers cations tels que Cu^{2+} et Pb^{2+} . Enfin, des assemblages en cellule complète ont été réalisés à partir de combinaisons d'adsorbants chargés et testés dans différentes électrolytes aqueuses, validant le concept initial d'« énergie à partir des déchets ».

Title : Recycling Wastewater Adsorbents for Energy Storage Applications

Keywords: Circular Economy, Heavy Metals, Electrochemical Energy Storage, Waste Valorization, Adsorption, Sustainable Materials.

Abstract: This thesis addresses the environmental and energetic challenges posed by heavy metal pollution in wastewater through a circular approach that merges environmental remediation with energy storage. It explores the repurposing of functional materials capable of capturing heavy metal contaminants from water into active components in electrochemical energy storage devices at the end of their lifespans. By doing so, the materials serve a dual role – first in purifying water, and then in storing energy – providing them a second life. The key challenge addressed is to move beyond single-use remediation materials by integrating their disposal into a value-adding process, closing the loop between environmental cleanup and technological utility. Reduced graphene oxide (rGO) was selected as a model adsorbent thanks to its desired characteristics shared

between the two domains, such as high surface area, conductivity, and affinity toward heavy metal cations. A first proof-of-concept demonstrated that rGO, after adsorbing Hg^{2+} from aqueous solutions, could be directly reused as a redox-active electrode material, increasing its initial charge capacity by over 15% compared to pristine rGO. This study develops with a mechanistic approach on both cation adsorption and finally electrochemical behaviour using advanced characterization techniques and synchrotron facilities. The concept was expanded to other materials, such as MXenes, and different cations, including Cu^{2+} and Pb^{2+} . Finally, hybrid full-cell assemblies using combinations of adsorbents with various metals were constructed and tested in multiple aqueous electrolytes, proving the initial “Energy from Garbage” concept.