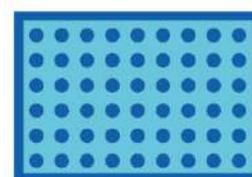
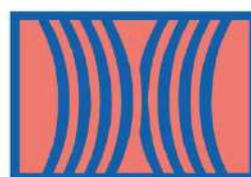


COMMUNICATIONS ORALES

5^e RENCONTRES NATIONALES

de la Recherche sur
les sites et sols pollués

04 et 05 février 2025 - Paris



Recueil des résumés

ATELIER 4C : Applications
innovantes de traitements
des pollutions organiques

En partenariat avec :



Atelier 4C

Applications innovantes de traitements des pollutions organiques

[Techniques de dépollution, modalités de gestion et travaux]

Gestion de la pollution d'une ancienne raffinerie 3

Approche globale combinant des solutions innovantes et optimisées

Traitement des composés organo-nitrés (RDX et TNT) par hydrolyse alcaline 7

Essai en laboratoire et application pleine échelle

Chlorinated Solvent Remediation: A Study on Hydraulic and Reactive Barriers 12

Gestion de la pollution d'une ancienne raffinerie

Approche globale combinant des solutions innovantes et optimisées

Camille Déchelette¹, Barnier Christophe^{1*}, Mathieu Protin¹

¹WSP GOLDER, 31 rue Gorge de Loup, 69009 Lyon, christophe.barnier@wsp.com

Résumé

La préparation du plan de gestion global d'un site nécessite la prise en compte d'un grand nombre de paramètres tel que les volumes et la nature des matériaux à traiter ou les différents niveaux et type de contamination. Ces différents paramètres permettent de sélectionner les technologies en fonction de leur efficacité, les risques associés et les coûts.

Dans le cadre de cette présentation, WSP propose de présenter l'approche globale qui a été appliquée sur un site pour parvenir à une réhabilitation conforme aux objectifs en mettant l'accent sur les technologies innovantes.

Introduction

WSP assiste un client pétrolier dans la préparation du plan de gestion d'une raffinerie de 30 hectares en Normandie, en France. Le site est caractérisé par une forte contamination en TPH (Total petroleum hydrocarbon) dans le sol ainsi que dans des boues stockées dans des lagunes.

Le principal défi en matière de dépollution est le volume élevé de sol et de boues impactées, environ 200 000 m³, et le niveau élevé de contamination (jusqu'à 100 000 mg/kg de TPH, principalement C₂₀-C₄₀). Le vieillissement de la contamination (>50 ans) et la texture fine des sols (principalement limoneux) et des boues étaient également des défis à prendre en compte.

WSP a étudié toutes les solutions de traitement des sols in situ ou sur site afin de limiter le transport de matériaux hors site et l'importation de remblais propres, et donc de réduire l'impact environnemental de l'opération. Cependant, WSP a également pris en compte de nombreux autres paramètres, tels que l'inondabilité d'une partie du site, la présence de forêts et d'espèces animales protégées, et la possibilité de convertir le site en espace naturel ou en ferme solaire.

La stratégie développée par WSP était la suivante :

- Assainissement des sols modérément contaminés (<20 000 mg/kg) à l'aide de biopiles
- Assainissement des sols fortement contaminés par combustion lente ou smoldering
- Mise en évidence de l'immobilité des LNAPL
- Traitement in situ des eaux souterraines quittant le site par une barrière réactive perméable.

La présentation mettra l'accent sur les technologies innovantes et soulignera également l'importance de l'approche globale pour parvenir à une remédiation conforme aux objectifs.

Matériel et méthodes

Bioremédiation :

Les essais de bioremédiation ont consisté en la réalisation d'essais à plusieurs échelles. Les premiers essais ont été réalisés au laboratoire pour vérifier les cinétiques de dégradation atteignables. Ensuite, des essais pilotes sur site ont été réalisés pour confirmer les cinétiques de dégradation sur des volumes de sols plus représentatifs d'un traitement pleine échelle. Les essais pilotes sur site ont notamment intégré le test de biodégradation par landfarming planté de luzerne. Enfin, des essais d'optimisation ont été réalisés à une échelle intermédiaire (fût de 200 L) pour tester l'amélioration du biotraitement par co-compostage.

Smoldering :

Un équipement spécifique a été construit dans le laboratoire du WSP pour les tests de faisabilité. L'équipement est composé d'une colonne de quartz, d'un chauffage pour initier la combustion, d'un thermocouple pour contrôler la combustion et d'un capteur pour contrôler la qualité de l'effluent gazeux. Les essais ont consisté à la mise en colonne de différentes modalités de matériaux (différentes origines, différentes teneurs en eau, différents niveaux de contamination) afin de vérifier dans lesquelles il était possible d'initier et d'entretenir une réaction de combustion. Lors de cette phase expérimentale, la possibilité d'améliorer le paramètre physique qu'est la perméabilité à l'air a également été explorée.

Barrière réactive :

Des essais ont été menés au laboratoire, en colonne, pour trouver/dimensionner une barrière réactive à installer en limite aval du site, cette barrière devant traiter les hydrocarbures au passage de l'eau souterraine. Différentes matrices (charbon actif, organoclay, compost, biochar) ont été testées dans des colonnes de laboratoires. Les essais ont été menés de sorte à différencier les processus de sorption et les processus de biodégradation.

Résultats et discussion

Bioremédiation :

La bioremédiation était une solution initialement exclue par Exxon en raison des caractéristiques des TPH (C₂₀-C₄₀), du vieillissement de la contamination et de la texture fine. WSP a insisté pour effectuer des tests biologiques. Certains tests de faisabilité ont été effectués dans notre laboratoire interne et un test pilote a été réalisé sur le site. L'objectif de ces tests était de vérifier l'efficacité de la méthode et de déterminer l'amendement et le mode d'opération (mélange...) pour obtenir la meilleure cinétique de dégradation.

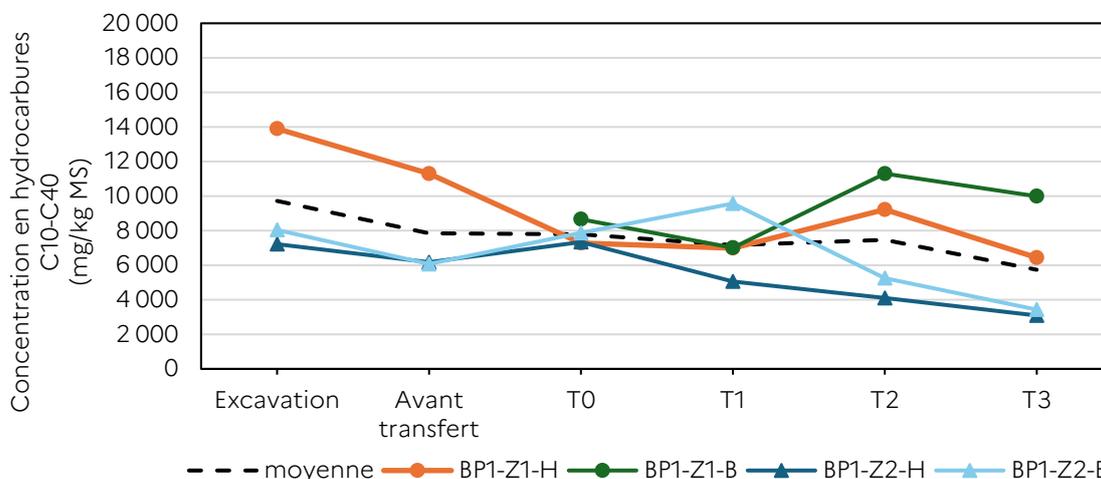


Figure 1: Evolution temporelle de la concentration en hydrocarbures C₁₀-C₄₀ sur les différents essais pilotes de biodégradation réalisés sur site.

Les différents tests ont montré une efficacité très positive et inhabituelle de la biodégradation. La Figure 1 illustre par exemple les résultats de biodégradation en 3 mois dans les essais pilotes sur site.

La caractérisation microbiologique a montré que cette efficacité était induite par la dégradation fongique plus que par la dégradation bactérienne. L'efficacité a été significativement plus élevée pendant les tests de biopile. Le principal paramètre contrôlant la diminution a été le retournement des sols permettant d'augmenter régulièrement la biodisponibilité du TPH. Les essais de co-compostage ont montré que le co-compostage permettait de conserver les cinétiques de biodégradation plus longtemps en diminuant le nombre de retournements mécaniques.

Smoldering :

Le smoldering est une technologie très innovante, jamais testée en France. Des tests préliminaires réalisés par l'université et par une entreprise canadienne ont montré son efficacité pour assainir des sols fortement impactés par le TPH. Les différents tests ont d'abord montré que la perméabilité des sols est suffisante pour injecter la quantité d'oxygène nécessaire au processus de combustion. Ensuite, les tests ont mis en évidence la possibilité de maintenir une réaction de combustion, visible par l'avancé d'un front de température comme illustré dans la Figure 2.

Les essais ont ainsi montré la faisabilité de l'assainissement des sols dont la teneur diminue de 50 000 mg/kg à 8 000 mg/kg. Le bilan énergétique théorique a montré qu'il est possible d'assainir des sols contenant 30 000 mg/kg de TPH mais après séchage à l'air des sols afin de limiter la consommation d'énergie due à l'évaporation de l'eau. Les tests réalisés avec des boues ont montré que cette matrice n'était pas adaptée à la combustion lente

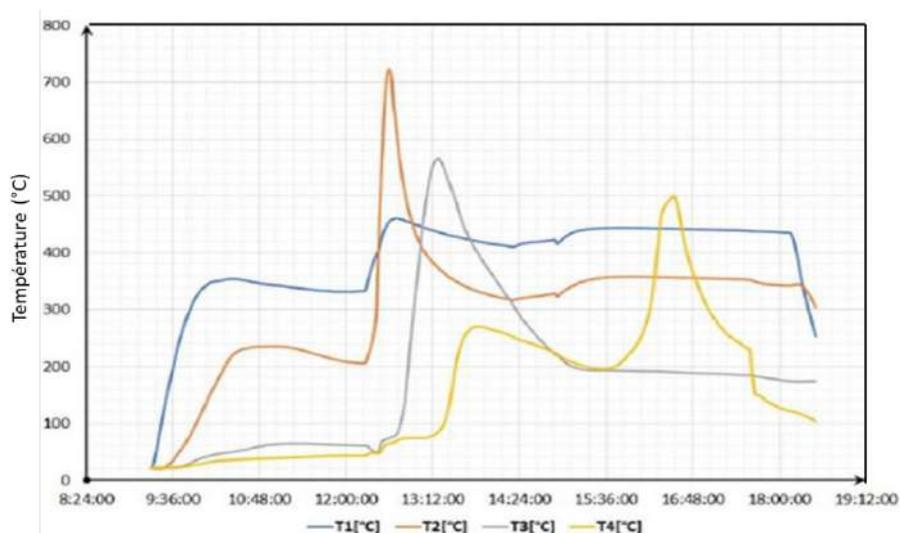


Figure 2 : Evolution temporelle de la température au cours des différents essais de smoldering.

Barrière réactive :

Enfin, les essais de traitement des eaux souterraines ont permis de tester plusieurs matrices et sélectionner la plus adéquate pour être utilisée pour la construction d'une barrière réactive.

Pour le traitement des hydrocarbures dissous, les différents essais ont montré que la zéolithe était particulièrement adaptée pour adsorber mais également pour supporter une biodégradation des hydrocarbures. L'efficacité des différentes matrices est illustrée dans la Figure 3.

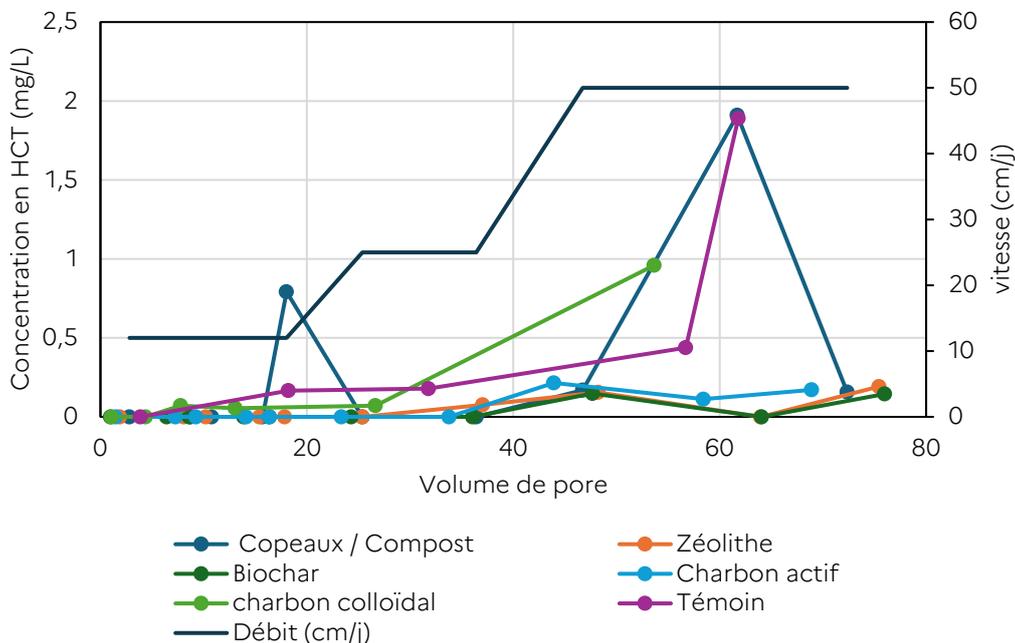


Figure 3 : Evolution des concentrations en Hydrocarbures C10-C40 en sortie de colonne en fonction du volume de pore.

De plus, l'organoclay a montré des capacités importantes pour adsorber les hydrocarbures dissout mais également pour stocker des hydrocarbures sous forme de phase pure en cas de fuite vers l'aval de LNAPL. Les essais ont montré que ce matériau pouvait stocker 110% en masse d'hydrocarbures ce qui les rend très adaptés à l'utilisation recherchée.

Conclusions et perspectives

Les différents essais des technologies de traitement ont permis de montrer que :

- La bioremédiation en biopile avec un retournement des sols au cours de l'essai est très adaptée à la remédiation des sols contenant du TPH dont la teneur en TPH est inférieure à 30 000 mg/kg.
- Le smoldering est adaptée à l'assainissement des sols dont la teneur en TPH est supérieure à 50 000 mg/kg. Cependant, cette technique nécessite de traiter des sols ou résidus avec une très faible teneur en eau.
- La mise en place d'une barrière réactive avec l'application de zéolithe et organoclay permet de gérer le risque de migration vers l'aval de polluants dissous ou sous forme de phase pure.

Plus généralement, la réalisation du plan de gestion sur ce site particulièrement complexe a mis en évidence la nécessité de faire appel à des solutions novatrices, qui doivent être validées lors d'essais de laboratoire, pour pouvoir répondre aux objectifs de gestion.

Traitement des composés organo-nitrés (RDX et TNT) par hydrolyse alcaline

Essai en laboratoire et application pleine échelle

Lotfi DRIDI¹, Boris DEVIC-BASSAGET^{2*}, Olivier IUNG¹, Philippe BLANCHET²

1: GINGER BURGEAP, 143 avenue de Verdun – 82442 Issy-les-Moulineaux, l.dridi@groupeginger.com

2: SARPI REMEDIATION France, 17, rue du Périgord – 69330 Meyzieu, boris.devic-bassaget@veolia.com

Résumé

Cette étude porte sur l'application de l'hydrolyse alcaline comme technique de traitement des terres impactées par des composés énergétiques (TNT, RDX autrement nommé Hexogène). En effet, les composés nitro-aromatiques sont susceptibles de se dégrader rapidement dans des conditions environnementales alcalines (pH élevé).

Des essais de laboratoire en batch ont été réalisés sur des échantillons prélevés sur le site d'étude et impactés en TNT et RDX à des concentrations de respectivement 47 et 1 500 mg/kg MS. Les essais de lixiviation ont montré que le transfert à l'eau des composés énergétiques est important et proche de la solubilité. La détermination des besoins en amendement alcalin a été réalisée pour deux réactifs (chaux hydratée et hydroxyde de sodium). Pour maintenir un pH élevé d'environ 12, deux dosages ont été retenus à 2 et 4 %.

L'application de l'hydrolyse alcaline en laboratoire et en pleine échelle avec un dosage de 2 % en soude a montré des performances remarquables à partir de 28 jours avec dégradation des composés énergétiques (TNT et RDX) ainsi que les produits de dégradation du TNT (4-Amino-2,6-Dinitrotoluène et 2,4,6-Amino-4,6-Dinitrotoluène). Ces performances dépassent généralement 90 % en laboratoire et en traitement pleine échelle. La cinétique de dégradation du TNT est plus rapide que celle observée pour le RDX. L'augmentation des concentrations en nitrites et des nitrates dans certains cas confirme la dégradation alcaline des composés énergétiques.

Introduction et synthèse bibliographique

Dans le cadre des travaux de réhabilitation des terres impactées par des composés énergétiques sur un site localisé dans le Cher (18), la solution de traitement par hydrolyse alcaline a été étudiée. Cette solution représente une alternative à celles souvent appliquées en France comme le confinement et l'enfouissement en décharge.

Les études portant sur l'hydrolyse alcaline en tant que technique de traitement des composés explosifs ont connu leur essor à la fin des années 1990. La dégradation alcaline des composés explosifs secondaires TNT et RDX a été largement étudiée dans les études de laboratoire et sur des démonstrateurs de terrain aux USA. Il a été observé que la chaux hydratée et la soude caustique ont dégradé avec succès les composés explosifs dans les sols fortement impactés.

L'alcalinité obtenue est neutralisée au fil du temps par carbonatation de l'air au contact des sols traités, et par la réaction de l'hydrolyse alcaline sur les composés nitriques. La chimie des sols joue un rôle important dans la réhabilitation des sols impactés par des composés énergétiques par hydrolyse alcaline.

Plusieurs études ont mis en évidence l'efficacité de l'hydrolyse alcaline pour éliminer les composés explosifs dans les sols. En général, le 2,4-dinitrotoluène (2,4-DNT) et les dérivés amino substitués du TNT présentaient des taux de dégradation plus faibles.

En microcosme, les conditions suivantes : 5% massique d'hydroxyde de calcium et 50% massique d'eau, ont montré des temps de demi-vies pour le TNT, le RDX et le HMX de l'ordre de 1 jour à 1 semaine.

Les demi-vies de traitement pour le TNT sont plus courtes que celles observées pour le RDX, tandis que le HMX reste le plus long à se dégrader à pH élevé.

Matériel et méthodes

Essai d'orientation « E2 » - Hydrolyse alcaline en laboratoire

Préalablement au traitement pleine échelle, des essais en laboratoire utilisant plusieurs produits chimiques, catalyseurs et activateurs de pH ont été réalisés sur des sols impactés par des composés nitro-aromatiques.

Le protocole expérimental retenu se base sur une caractérisation initiale des terres impactées, la détermination de la quantité d'amendement alcalin nécessaire pour l'hydrolyse alcaline et l'évaluation des performances en laboratoire.

Pour ces essais, deux réactifs ont été testés : chaux hydratée et hydroxyde de sodium.

L'essai de lixiviation pour évaluer le transfert à l'eau des composés énergétiques a été réalisé avec un agitateur 8 postes pour lixiviation et un rapport L/S=10.

Le dosage de l'amendement alcalin a été effectué avec un agitateur multiposte. Dans chaque bécher, 20 g de sol ont été mis en contact avec la dose de réactif appropriée et 20 ml d'eau. Le mélange est ensuite mis en agitation pendant 30 mn. Le pH et la température ont été mesurés. L'essai a été réalisé en triplicat.

A partir du dosage retenu, les essais d'hydrolyse alcaline en laboratoire ont été réalisés à l'aide d'un malaxeur de laboratoire pour la préparation des différentes conditions expérimentales.

Un suivi analytique a été réalisé au bout de 7 et 28 jours afin d'évaluer la faisabilité du traitement par hydrolyse alcaline. Les composés de dégradation des composés explosifs ont également été analysés.



Figure 1 : Préparation des conditions pour le dosage de l'amendement alcalin

Mise en œuvre du traitement pleine échelle

Sur la base des essais de laboratoire, le traitement pleine échelle a été réalisé moyennant un équipement spécifique Rotomix permettant d'assurer une meilleure homogénéisation et intégration des réactifs avec les sols contaminés.

Le traitement sur site a démarré le 28/08/2023. 31 lots ont été préparés en assurant le mélange des terres contaminées avec le réactif choisi et l'eau pour atteindre les conditions d'alcalinité optimale permettant d'assurer un traitement efficace.

Le monitoring du traitement a été fait sur la base de mesures de pH en fonction du temps sur les différents lots et l'atteinte des objectifs de réhabilitation.



Figure 2 : Répartition des différents lots traités par hydrolyse alcaline

Résultats et discussion

Essai d'orientation « E2 » - Hydrolyse alcaline en laboratoire

Les essais en laboratoire ont été réalisés avec deux réactifs : l'hydroxyde de sodium et la chaux éteinte. Les dosages réalisés pour la détermination des besoins en amendement alcalin pour l'hydrolyse alcaline ont montré qu'un dosage à 2 % pour la chaux éteinte ou la soude permettent d'atteindre des conditions favorables avec un pH d'environ 12 nécessaire pour activer la réaction d'hydrolyse alcaline.

Compte tenu de ces éléments, la quantité de réactif nécessaire pour ce traitement a été jugée acceptable d'un point de vue économique.

Sur la base de ce dosage, différentes conditions expérimentales ont été préparées en fonction de la teneur en eau (15 à 20 %).

Le traitement par hydrolyse alcaline donne des performances remarquables à 7 et 28 jours avec destruction des composés énergétiques en utilisant la soude. Ces performances dépassent généralement 90 % et atteignent même 100 % pour certains composés. De même des taux d'abattement importants pour les produits de dégradation du TNT (4-Amino-2,6-Dinitrotoluène et 2-Amine-4,6-Dinitrotoluène) sont observés. L'augmentation des concentrations en azote global et particulièrement en nitrites confirme la dégradation alcaline des composés énergétiques.

Paramètre	Unité	Témoin - Concentration initiale	(chaux éteinte)	Abattement (%)	C7 - 28j (Soude)	Abattement (%)
Matière sèche	%	98,8	82,9	-	83,7	-
pH-H ₂ O		-	12,6	-	11,5	-
Composés azotés						
Azote Kjeldahl (NTK)	g/kg MS	<5	0,24	-	0,20	-
Nitrate	mg/kg MS	71	30	-	120	-
Nitrite	mg/kg MS	<5	130	-	140	-
Métaux et métalloïdes						
Arsenic (As)	mg/kg Ms	4	4,2	-	4,9	-
Baryum (Ba)	mg/kg Ms	32	33	-	19	-
Cadmium (Cd)	mg/kg Ms	0,1	<0,1	-	<0,1	-
Chrome (Cr)	mg/kg Ms	16	14	-	11	-
Mercurie (Hg)	mg/kg Ms	0,06	<0,05	-	<0,05	-
Nickel (Ni)	mg/kg Ms	6	5,5	-	5,7	-
Plomb (Pb)	mg/kg Ms	8,2	8,9	-	6,8	-
Composés énergétiques						
1,3,5-Trinitrobenzène	mg/kg Ms	3,7	<0,050	99	<0,050	99
4-Amino-2,6-Dinitrotoluène	mg/kg Ms	3,1	0,53	83	0,27	91
2-Amino-4,6-dinitrotoluène	mg/kg Ms	0,82	0,095	88	<0,05	94
2,4,6-Trinitrotoluène (TNT)	mg/kg Ms	47	0,35	99	<0,050	99
Hexogène	mg/kg Ms	1500	5,9	99	<0,20	99
Octogène (HMX)	mg/kg Ms	44	3,4	92	0,12	99

Tableau 1 : Abattements calculés pour l'essai d'hydrolyse alcaline

Ces différents essais ont démontré la faisabilité du traitement par hydrolyse alcaline sur les sols impactés par des composés explosifs du site et ont permis de définir les dosages à utiliser pour obtenir des abattements satisfaisants des concentrations en polluants.

Traitement pleine échelle

La mise en œuvre du traitement pleine échelle a été réalisée avec de la chaux vive 0-2 mm en respectant un dosage de 5 % par mesure de sécurité. Ce choix porte sur le conditionnement de la chaux vive en granulé de quelques mm permettant de limiter l'envol des poussières. Une attention particulière aux mesures d'hygiène et sécurité a été apportée au traitement pleine échelle.

Le traitement par hydrolyse alcaline a été mené par voie humide sur les matériaux dont les concentrations étaient supérieures à l'objectif de réhabilitation (51 mg/kg MS pour le TNT et 38 mg/kg MS pour le RDX).

Le mode opératoire appliqué sur site repose sur les étapes suivantes :

- apport d'eau à hauteur de 20 à 25% de la masse de sols ;
- transfert des big-bags de réactifs par la pelle mécanique vers la zone de sol à traiter ;
- mise en route de la brumisation ;
- ouverture du big-bag par le fond, épandage du réactif sur les sols à traiter ;
- mélange et brassage du réactif au rotomix ;
- mise en andains des sols.

La réception des sols mis en traitement a été réalisée par lot d'environ 200 m³.

Après 4 mois, tous les lots ont été réceptionnés avec des concentrations en composés explosifs inférieures aux objectifs de réhabilitation.



Figure 3 : Mise en œuvre du traitement en pleine échelle

Pour certains lots, une durée de 118 jours a été nécessaire pour atteindre les objectifs de réhabilitation principalement pour l'hexogène (RDX) dont la demi-vie de traitement est plus longue que celle observée pour le TNT. Durant cette période, la valeur de pH a été mesurée pour vérifier le besoin d'amendement supplémentaire de chaux. Compte tenu des résultats, aucun amendement complémentaire n'a été réalisé. A T48, la quantification des nitrites (44 mg/kg MS) confirme la dégradation alcaline des composés énergétiques.

		Objectif réhabilitation	Zone 9 Casier 18 - T0	Zone 9 Casier 18 - T14	Zone 9 Casier 18 - T21	Zone 9 Casier 18 - T48	Zone 9 Casier 18 - T96	Zone 9 Casier 18 - T118
Nom du lot			Lot 27					
Date de prélèvement			25/10/2023	09/11/2023	16/11/2023	13/12/2023	13/12/2023	21/02/2024
Volume de chaux ajouté (m ³)			2	2	2	2	2	2
pH			12.50	12.40	12.50	12.50	12.50	12.40
Paramètres	Unité							
Composés azotés								
Nitrates	mg/kg MS	-	-	-	-	16	-	-
Azote Kjeldahl (NTK)	g/kg MS	-	-	-	-	0.84	-	-
Nitrites	mg/kg MS	-	-	-	-	44	-	-
Composés énergétiques								
4-Amino-2,6-Dinitrotoluène	mg/kg MS	-	3.60	10	4.90	5.40	5.00	4.70
2-Amino-4,6-dinitrotoluène		-	<5,0	4.20	0.72	<1,0	1.30	0.36
2,4,6-Trinitrotoluène (TNT)		51	35	230	35	3.90	29	2
Hexogène (RDX)		38	210	330	73	81	120	26

Tableau 2 : Evolution des concentrations après traitement en fonction du temps

Conclusions et perspectives

Les essais en laboratoire ont été décisifs pour mettre en œuvre un traitement par hydrolyse alcaline des terres impactées par des composés explosifs. Ces essais ont permis à la fois de déterminer l'amendement alcalin et valider la faisabilité compte tenu des taux d'abattement enregistrés.

Sur la base des résultats de l'essai de laboratoire, le traitement pleine échelle a été mis en œuvre avec des moyens techniques spécifiques pour l'intégration de la chaux vive moyennant un rotomix (malaxeur à tambour rotatif sur pelle mécanique) et des mesures d'hygiène et sécurité pour la protection des travailleurs.

Au bout de 4 mois de traitement, tous les lots ont été réceptionnés avec des concentrations inférieures à l'objectif de réhabilitation pour le TNT et le RDX. Aucune évolution particulière sur les produits de dégradation du TNT n'a été observée. La quantification des nitrites confirme la dégradation alcaline des composés énergétiques. Le monitoring du traitement a permis de confirmer que la demi-vie de traitement du RDX est plus longue que celle observée pour le TNT.

Références

Heilmann H. M., Wiesmann U. and Stenstrom M. K. (1996) : Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of High Explosives RDX and HMX in Aqueous Solution and Adsorbed to Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol* (1996), 30, 5, 1485-1492.

Davis J. L., Nestler C. C., Felt D. R. and Larson S. L. (2007) : Effect of treatment pH on the End Products of the Alkaline Hydrolysis of TNT and RDX. *Environmental Quality and Installations Program*. US Army Corps of Engineers. ERDC/EL TR-07-4.

Larson S.L., Davis J.L, Andy Martin W., Felt D. R., Nestler C. C., Brandon D. L., Fabian G. and O'Connor G. (2007) : Grenade Range Management Using Lime for Metals Immobilization and Explosives Transformation. *Environmental Security Technology Certification Program*. US Army Corps of Engineers. ERDC/EL TR-07-5 (91 p).

Felt D. R., Nestler C. C., Davis J. L. and Larson S. L. (2007) : Potential for Biodegradation of the Alkaline Hydrolysis End Products of TNT and RDX. *Environmental Quality Technology Program*. US Army Corps of Engineers. ERDC/EL TR-07-25.

Johnson J. L., Felt D. R., Andy Martin W., Britto R., Nestler C. C. and Larson S. L. (2011) : Management of Munitions Constituents in Soil Using Alkaline Hydrolysis. *Environmental Quality and Installations Program*. US Army Corps of Engineers. ERDC/EL TR-11-16 (50 p).

Salter-Blanc A. J., Bylaska E. J., Ritchie J. J. and Tratnyel P. G. (2013) : Mechanisms and Kinetics of Alkaline Hydrolysis of the Energetic Nitroaromatic Compounds 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) and 2,4-Dinitroanisole (DNAN). *Environ. Sci. Technol* (2013), 47, 13, 6790-6798.

Chlorinated Solvent Remediation: A Study on Hydraulic and Reactive Barriers

Cihan OKUTAN^{1*}, Olivier ATTEIA¹

¹: UMR EPOC, Bordeaux-INP, ENSEGID, Pessac, France

*: Corresponding Author

Abstract

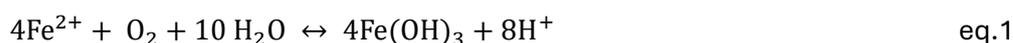
Hydraulic barriers have been operated for many years at polluted sites but have mostly limited performance. These barriers, designed to confine contaminated groundwater to a limited area, are experiencing reduced effectiveness, posing risks of pollution spreading.

To establish the research work, a site contaminated by chlorinated solvents has been selected where a hydraulic barrier has been operated for about 15 years. In the past years, an in-depth investigation has been conducted on this actively functioning hydraulic barrier. This study specifically addresses the observed decline in efficiency, particularly in recent years, as well as the increased frequency of maintenance. The research encompasses a comprehensive analysis of several critical parameters, including the geochemical properties of groundwater, well geometry, pumping dynamics, and aquifer characteristics. The focuses are at two points of view; (1) understanding the clogging mechanisms and chemical reactions that occur around the pumping well, (2) conceptual design of a permeable barrier with reactive materials for the removal of chlorinated contaminants.

Introduction

Chlorinated solvents are widely used in many industrial activities around the world due to their ease of accessibility, low cost, and chemically enduring stability (Kueper et al., 2014). Due to increased usage in the past century, chlorinated hydrocarbons such as tetrachloroethene (PCE), trichloroethene (TCE), and dichloroethane (DCE) are commonly found in soils, surface waters and groundwater. These chemical compounds are released into the environment through industrial processes and waste disposal. Because of their toxicity, they pose serious risks to human health and the environment.

In hydraulic barriers, oxygen is the main element that lead to the iron hydroxide precipitates. The presence of these encrustations can lead to various problems in the wells such as reduced pumping flow and increased maintenance requirements. Management and prevention of iron encrustations include some strategies such as water treatment for reducing iron content, regularly maintenance to remove iron accumulations and the controlling the oxygen enter to the anoxic zone. When the ferrous iron (Fe²⁺) containing groundwater encounters oxygen or oxygen-rich groundwater (or shallow water), hydrous ferric oxides are formed as a result of an oxidation. The equation of the precipitation of iron (III) hydroxide is shown below:



The mixing of oxic and anoxic water is a common process of chemical precipitation (Houben, 2003a, 2003b). Van Beek (2010) has defined this situation as a four-stage mechanism, which are idle equilibrium (phase 1), formation of the drawdown cone (phase 2), stable drawdown cone (phase 3), and filling of the drawdown cone with groundwater from different origins due to pump shutdown (phase 4). Especially during the fourth phase, iron hydroxide compounds formed due to pump shutdown can move towards the bottom of well upon pump reactivation or due to gravitational forces. Additionally, they can adhere to the pump or the well screen slots and remain fixed. In this case, the adhered iron hydroxide will serve as a protective layer for the iron hydroxide deposits that will form with the groundwater mixture when the pumping becomes active again. Bustos Medina et al. (2013) investigated the chemical clogging occurring during inactive and active periods in pumping wells by examining the distribution of pH, dissolved oxygen, electrical conductivity within the well, and how these vary along the wellbore, to study the formation of iron hydroxide deposits resulting from the mixing of anoxic

and oxic groundwater. As a result of the study, it was noted that frequent on/off switching of the pump in wells with iron hydroxide clogging affects the development of the clogging. Phase 3 represents ideal conditions for pumping. However, a continuous pumping system may not be operationally possible.

Concerning chemical treatment, the injection of permanganate solution for treatment of chlorinated solution has been evaluated in many studies. The general equation of permanganate reaction with TCE is (Borden et al., 2010):



Due to the requirement for injection to have direct contact with contamination, injection wells should be installed in a series. The dechlorination reaction could be followed stoichiometrically with the production of Cl^- . In heterogeneous environments where there are areas of low hydraulic conductivity, increasing the injection quantity is necessary to enhance the technical efficiency of permanganate injection. Moreover, success of method is generally achieved in cases where the aquifer's permeability is high. This requires regular injections of TCE and thus maintenance and large amounts of permanganate. Instead of injecting liquid phase (flushing or direct pushing), the controlled release methods which enhance the longevity of oxidants provide stabilization of chemical oxidant while contaminated groundwater passing through the barrier. Several researchers focused on encapsulation of chemical oxidants for environmental remediation (Kang et al., 2004; King et al., 2021; Nzewi et al., 2009).

In this study, experiments were conducted based on two different barrier designs. The first involves investigating the performance decline due to chemical clogging in the existing hydraulic barrier. To this end, research was conducted on possible mechanisms that could cause chemical clogging and the current situation. The second involves examining the transition to permeable reactive barriers as a more resilient solution compared to the existing hydraulic barrier. This includes studying the removal efficiency of TCE concentration through oxidation and reduction and enhancing the longevity of potassium permanganate to ensure stabilization during the contamination's passage through the barrier.

Material and methods

For the analysis of clogging, pumping test between double packer were used that could simply be defined as pumping in the limited test zone between two plugs that provide temporary isolation in place with the packer. It involves determining the hydraulic conductivity value in the test zone with the pumping performed at a constant flow rate after achieving steady-state conditions and the head (determined by pressure) difference measured by the pressure transducer already positioned in the test zone, in a 30 cm long test range limited by two packers. During the pumping tests along the borehole, the vertical distribution of physicochemical properties of groundwater such as dissolved oxygen, conductivity, pH, temperature and concentrations of iron and TCE (trichloroethylene) were measured with the Target Sampler (Atteia et al., 2017). Additionally, the dissolved oxygen concentration in the groundwater, which is possible cause of chemical clogging, was measured using sensor and titration (Winkler) methods. The iron concentration in groundwater samples taken from specific depths was determined using the ICP-OES method, and the TCE concentration was determined using gas chromatography with a PID detector.

For chemical remediation, a column test was conducted using sand as a porous medium. The main objective of the column test was determining the kinetics of oxidation of TCE by potassium permanganate included in xanthan polymer as a retardation material. Before filling the column, 2 g/l solution of xanthan polymer was prepared by adding slowly to deionized (DI) water at room temperature. The solution was constantly stirred (750 r/min) with a magnetic stirrer for 1 h. Then, an amount potassium permanganate (KMnO₄) was measured and added directly to the prepared xanthan solution under constant stirring. The oxidant solution was protected from light and heat differences to avoid any of photodegradation. This resulted in a final polymer concentration of 2000 mg/l and oxidant concentration of 200 mg/l in the solution.

A column was designed with two nested cylindrical volumes; the inner volume containing a polymer oxidant medium and the outer volume containing clean sand. The inner column (approx. ID = 21 mm, L = 86 mm) was packed with 250/500 µm mesh sand saturated with a polymer oxidant solution containing permanganate, while the rest of the column (ID = 90 mm, L = 36 mm) was packed with sand having same particle size with bulk density of 1.42 g/cm³ and a porosity of 46 %. 2 pore volumes (PV) of DI water were flushed through the column by a peristaltic pump with a flow of 2.17 ml/min. The injection of trichloroethylene (TCE) at a concentration of 5000 µg/L (1 PV) was carried out considering the delay caused by the pipes in the experimental setup. To test the kinetics of TCE oxidation, the TCE concentration was determined using gas chromatography prior to injection. After the TCE injection, the column was allowed to stay without flow for 4 hours. This waiting period was necessary to examine the potential reactions and oxidative processes of TCE by potassium permanganate in the column. Following the waiting period, around 2 PV of DI water was injected into the column to push the TCE concentration, expected to be oxidized, towards the sampling point. The concentration of unoxidized TCE was measured at the sampling point for evaluation.

Results and discussion

Hydraulic barrier clogging

Figure 1 shows both the hydraulic conductivity calculated from the 8 pumping experiments conducted in A1 well and the chemical/physicochemical properties of the groundwater samples. As expected, concentration of dissolved oxygen shows a decreasing trend by depth. Along the A1 well, in the 11-18 m depth profile, hydraulic conductivity (K) values vary between $4.24 \cdot 10^{-6}$ and $7.54 \cdot 10^{-5}$ m/s, with also a general decreasing trend. Decrease of hydraulic conductivity at the depth of 16 m could be linked to local clogging, possibly result of iron precipitation in the gravel pack and/or pump surface. As with dissolved oxygen, electrical conductivity (EC) and pH show a decreasing trend with depth. pH and EC, both characteristics increase after the depth of 16 m. It would be possible for HCO₃⁻ (bicarbonate) concentration to influence both pH and electrical conductivity. Bicarbonate ions can buffer the pH of water, thereby stabilizing it, which could result in the observed pH trends. Additionally, because bicarbonate ions contribute to the overall ionic content of the water, they can also affect the electrical conductivity. Therefore, the joint variation in pH and EC could indeed be due to changes in HCO₃⁻ concentration.

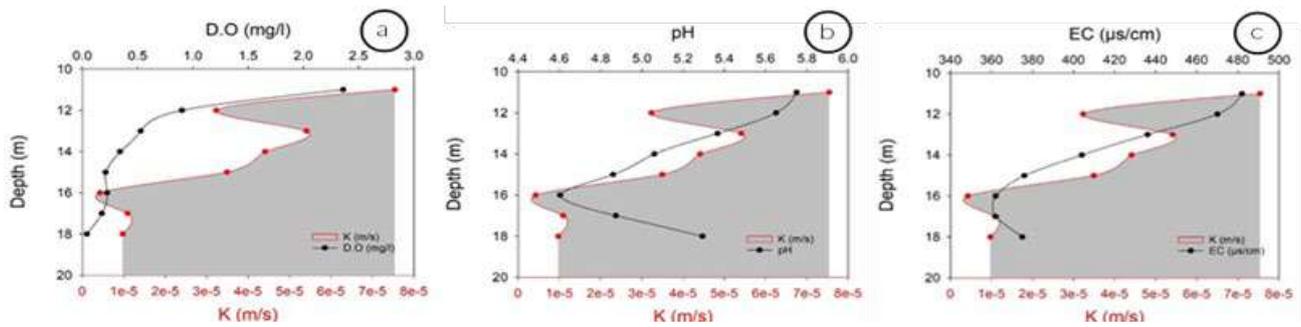


Figure 1 : Hydraulic conductivity and (a) DO, (b) pH and (c) EC correlations with depth on A1 well

Figure 2 represents presence of iron throughout the well A1. The dissolved oxygen concentration is decreasing from 10 to 16 m with anoxic conditions starting around 14 m. However, iron can be found at almost all depths with two high concentrations, at 11 and 17 m. Even the concentrations found between 12 and 16 m should not occur in presence of O₂. This suggests that iron and oxygen are mixed in the well or the gravel pack and that the oxidation reaction is not completed, which is consistent with the important iron oxides precipitation in the pump, tubing and stripping unit.

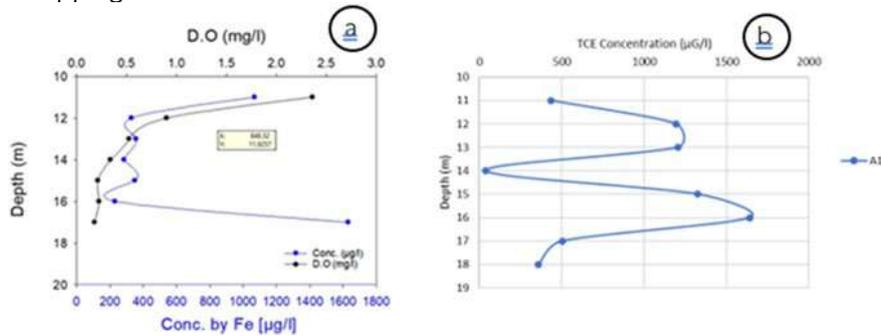


Figure 2 : Concentration of (a) iron by ICP-OES and (b) TCE by GC on A1 well

Based on the results above, the oxygen source causing the formation/precipitation of iron hydroxide was investigated. The presence of oxygen at a depth of approximately 16 m within the formation (about 6 m below the groundwater table) could be due to the presence of oxygen in the well and/or infiltrating water. Therefore, the strategy focused on preventing chemical clogging by cutting off the oxygen entering the well. To block the oxygen coming from the wellhead, a packer was installed above the pump. Additionally, to block the oxygen coming from the unsaturated zone into the gravel pack, surfactant foam was injected starting 50 cm above the packer. However, although two-thirds of the oxygen from the wellhead was successfully blocked, no reduction due to the foam injection was detected. Table 1 presents the different situations that includes pumping situation (scenario A), pumping with packer installation (scenario B) and situation after injection of foam at well A1.

Well	A1		
Depth (m)	12.5		
Scenario	A	B	C
D.O (mg/l)	0.584	0.225	0.220
STD	0.002	0.005	

Tableau 1 : Dissolved oxygen concentration at A1 well

TCE oxidation

Throughout the experiment, the sand medium containing the oxidant solution in the inner column was exposed to approximately 2 PV before the TCE injection, 1 PV during the TCE injection, and 2 PV of DI and solution during sampling. When the monitoring of TCE at the column test was done, TCE concentration upgradient (Co) and sampling point (C) were compared. The injected TCE concentration decreased by approximately 90% compared to the initial concentration by the end of the experiment. The oxidation product MnO₂ was visually attempted to be detected in the column medium at the end of the experiment, but it could not be seen.

Conclusions and perspectives

This study is conducted at a contaminated site to address (1) the performance decline of an existing hydraulic barrier due to chemical clogging and the associated increase in maintenance costs, and (2) reduce contamination concentrations through oxidative reduction methods. The reaction mechanism causing chemical clogging can occur when the cone of depression, created by pumping, brings oxygen-rich groundwater into contact with oxygen-poor but Fe⁺²-rich groundwater. The physicochemical properties of the groundwater were measured to determine dissolved oxygen concentrations vertically. Efforts were made to prevent the contact between oxygen, potentially coming from the wellhead or the unsaturated zone, and dissolved iron ions through the use of a packer and surfactant foam injection. Samples taken after packer isolation showed lower dissolved oxygen concentrations compared to samples without isolation, indicating that oxygen from the wellhead could be blocked, potentially reducing chemical clogging. However, a comparison of dissolved oxygen concentrations in samples taken after packer isolation with those taken after foam injection revealed that foam injection did not contribute to blockage of oxygen, additionally. Although concentrations were lower compared to the non-isolated condition, there was still oxygen transfer from the unsaturated zone, which could lead to iron precipitation.

Oxidation is an effective method for reducing TCE concentration. In a column setup, the use of potassium permanganate together with Xanthan was tested to see if the oxidant remained more stable in the medium for a longer period. In this experiment, a 4-hour residence time was defined for the oxidative reduction of TCE. By extending this period and increasing the interaction time between TCE and the oxidant, the efficiency of the oxidation can be improved. Additionally, the effect of using polymer at different concentrations on the retention time of the oxidant in the experimental zone could be more investigated. Preliminary findings from the pilot study are in progress and will be reported in the final presentation.

Our study reveals that the performance decline in hydraulic barriers due to chemical clogging can be mitigated by understanding the underlying mechanisms. These findings advance the current knowledge in environmental engineering by providing insights into barrier maintenance and efficiency. Furthermore, transitioning to permeable reactive barriers (PRBs) shows promise in enhancing contaminant removal through oxidation and reduction processes. The tests conducted on redox reactions so far have been carried out under laboratory conditions. Future research is planned to be in field scale to enhance the effectiveness and longevity of remediation materials for PRBs.

References

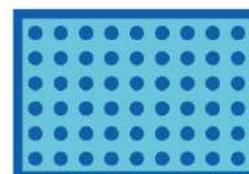
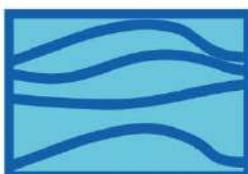
- Atteia, O., Cohen, G., Essouayed, E., & Momtbrun, M. (2017). Localisation des strates contaminées d'aquifères hétérogènes par préleveur ciblé simple ou multi-pompes. *Environnement & Technique*, 370.
- Borden, R., Cha, K. Y., Simpkin, T., & Lieberman, M. T. (2010). *Design Tool for Planning Permanganate Injection Systems*: Defense Technical Information Center. <https://doi.org/10.21236/ADA569542>
- Houben, G. J. (2003a). Iron oxide incrustations in wells. Part 1: Genesis, mineralogy and geochemistry. *Applied Geochemistry*, 18(6), 927–939. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00242-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00242-1)
- Houben, G. J. (2003b). Iron oxide incrustations in wells. Part 2: Chemical dissolution and modeling. *Applied Geochemistry*, 18(6), 941–954. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00185-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00185-3)
- Kang, N., Hua, I., & Rao, P. S. C. (2004). Production and Characterization of Encapsulated Potassium Permanganate for Sustained Release as an in Situ Oxidant. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(17), 5187–5193. <https://doi.org/10.1021/ie0499097>
- King, N. S., Luster-Teasley, S., & Clark, C. J. (2021). Preliminary Analyses of Controlled Release of Potassium Permanganate Encapsulated in Polycaprolactone. *Journal of Water Resource and Protection*, 13(01), 32–43. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2021.131003>
- Kueper, B. H., Stroo, H. F., Vogel, C. M., & Ward, C. H. (Eds.). (2014). *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-6922-3>
- Nzewi, E., Reddy, G., Luster-Teasley, S., Kabadi, V., Chang, S.-Y., Schimmel, K., & Uzochukwu, G. (Eds.). (2009). *Proceedings of the 2007 National Conference on Environmental Science and Technology*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-88483-7>
- Van Beek, K. (2010). *Cause and prevention of clogging of wells abstracting groundwater from unconsolidated aquifers*. Vrije Universiteit.

COMMUNICATIONS ORALES

5^e RENCONTRES NATIONALES

de la Recherche sur
les sites et sols pollués

04 et 05 février 2025 - Paris



Recueil des résumés

ATELIER 4D : Nouvelles approches
pour la gestion des sites pollués par
des PFAS

En partenariat avec :



Atelier 4D

Nouvelles approches pour la gestion des sites pollués par des PFAS

[Techniques de dépollution, modalités de gestion et travaux]

Mobilization of PFAS from heterogeneous soils 3

Desorption by alcohol/bio-polymer mixture

Optimization of PFOA defluorination using DMSO/NaOH mixture 9

Dégradation sonochimique d'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) dans une matrice aqueuse 14

Bilan énergétique, suivi des paramètres en temps réel, et potentiel de changement d'échelle

Etude multi-méthode de la contamination en composés fluorés (pfas) sur un site d'entraînement d'extinctions d'incendies 18

Devenir des PFAS dans un sol structuré 25

Rôle des particules colloïdales et macropores

Mobilization of PFAS from heterogeneous soils

Desorption by alcohol/bio-polymer mixture

Ali Batikh^{1,2,3*}, Stéfan Colombano¹, Maxime Cochenne¹, Dorian Davarzani¹, Arnault Perrault³, Julie Lions¹, Julien Grandclément³, Dominique Guyonnet¹, Anne Togola¹, Clément Zornig¹, Nicolas Devau¹, Fabien Lion¹, Amir Alamooti¹, Sébastien Bristeau¹, Mohamed Djemil¹, Eric D. van Hullebusch²

¹ : BRGM (French Geological Survey), 3 Avenue Claude Guillemin, Orléans, 45100, France

² : Université Paris Cité, Institut de physique du globe de Paris, CNRS, F-75005 Paris, France

³ : COLAS Environnement, 91, rue de la Follieuse, 01700 Miribel, France

*: Corresponding author: a.batikh@brgm.fr

Résumé

La remédiation des sols contaminés par des substances per- et polyfluoroalkyles (PFAS) est une tâche complexe en raison des propriétés uniques de ces composés. Le rinçage in situ du sol à l'aide de solvants a été considéré comme une technique d'assainissement pour les sols contaminés par des PFAS. L'utilisation de fluides non-newtoniens, présentant une viscosité variable en fonction du taux de cisaillement appliqué, peut offrir certains avantages en améliorant l'efficacité du processus, en particulier dans les milieux poreux hétérogènes. Dans ce travail, l'efficacité du mélange alcool/bio-polymère (AP) dans la récupération d'un mélange de PFAS dans le sol a été testée à l'échelle du laboratoire. Le comportement non newtonien de l'AP a été examiné par des mesures rhéologiques, confirmant que l'ajout de l'alcool n'affectait pas le comportement non-newtonien du polymère. La désorption par batch avec l'alcool a montré une récupération des PFAS de plus de 95 %, portée à plus de 98 % avec l'ajout du bio-polymère. Des expériences sur colonne 1D ont révélé des dépassements dans les courbes de percée des PFAS pendant l'injection de l'alcool et le mélange AP, en raison d'une sur-solubilisation. Le mélange AP a permis de récupérer plus que 95 % des PFAS.

Introduction

Les substances per- et polyfluoroalkyles (PFAS) sont des polluants environnementaux persistants en raison de leur utilisation répandue dans des produits tels que les textiles imperméables, les ustensiles de cuisine antiadhésifs et la mousse aqueuse de lutte contre les incendies (AFFF) (Houde et al., 2011). Ces substances chimiques sont connues par leur fortes liaisons carbone-fluor, qui les rendent résistantes à la dégradation chimique et thermique (Sun et al., 2024) et ont été qualifiées de « substances chimiques éternelles ». Les PFAS sont omniprésents dans l'air, l'eau et le sol, et leur présence présente des risques importants pour la santé humaine et les écosystèmes en raison de leur nature bio-accumulative (Brunn et al., 2023). Des études ont montré que les concentrations de PFAS dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable dépassent souvent les seuils de sécurité fixés par les agences de réglementation telles que l'EPA et l'Union européenne, indiquant des risques sanitaires importants, notamment la toxicité rénale, l'hépatotoxicité et la cancérogène (Johnson et al., 2022; European Commission, 2018; Qian et al., 2017). Le sol est un réservoir critique pour les PFAS, la contamination provenant de sources telles que les rejets industriels, la lixiviation des décharges et l'utilisation extensive d'AFFF dans les opérations militaires et aéroportuaires (Niarchos et al.,

2022). Les concentrations de PFAS signalées dans le sol varient considérablement, mais peuvent atteindre des niveaux alarmants dans les sites contaminés (Dauchy et al., 2017).

La remédiation des sols contaminés par les PFAS est un défi en raison de leur stabilité chimique. Les méthodes traditionnelles ex-situ telles que le traitement thermique, la bio-remédiation et le lavage du sol sont coûteuses et perturbatrices. Le lavage des sols in situ à l'aide de solvants tels que l'alcool est apparu efficace pour la récupération des PFAS dans le cadre d'études en batch et en colonnes (Deng et al., 2015). Cependant, des défis subsistent dans le rinçage du sol in situ en raison de la perméabilité hétérogène, ce qui entraîne la création de voies préférentielles, avec pour conséquence la formation des vastes zones non traitées dans des zones peu perméables. L'utilisation des fluides non-newtoniens, tels que les bio-polymères, peuvent améliorer l'homogénéité de l'injection d'additifs dans des sols hétérogènes, ce qui a conduit à des récentes avancées dans la technologie de rinçages des sols in situ (Omirbekov et al., 2023)

Cette étude vise à évaluer l'efficacité d'un mélange alcool/bio-polymère pour récupérer les PFAS de sols contaminés. Elle implique la caractérisation des propriétés rhéologiques du mélange alcool/bio-polymère, la réalisation d'expériences en batch et en colonne pour évaluer la désorption des PFAS.

Matériel et méthodes

Matériel

Quatre représentants des PFAS, (PFOS, PFOA, PFHxS et PFBS) ont été utilisés pour les expériences de sorption et désorption. L'eau ultra-pure a été obtenue à partir d'un système Milli-Q, des solvants de chromatographie tels que l'acétate d'ammonium, du CaCl_2 pour ajuster la force ionique, de l'alcool et le bio-polymère ont été fournis par Sigma-Aldrich. Le sol utilisé dans cette étude est un sol artificiel composé de 92% de sable de quartz, 5% d'argile minérale et 3% de la matière organique.

Méthodes

Le comportement rhéologique de toutes les solutions préparées a été analysé à l'aide d'un rhéomètre contrôlé Haake Mars 60 Thermo Fisher afin de comprendre l'effet de l'alcool sur le comportement non newtonien du polymère. Chaque concentration de solution du polymère avec et sans l'ajout de l'alcool a été examinée en trois exemplaires. Le taux de cisaillement a été mesuré dans le temps avec la force spécifiée.

Dans les expériences en batch, des tubes en polypropylène de 50 ml ont été utilisés pour tester la sorption et la désorption. Chaque composé PFAS a été mélangé à une concentration de 5 mg/L dans l'eau Milli-Q avec 10mM de CaCl_2 . Des tubes contenant 11,25 g de sol et 25 ml de solution PFAS ont été préparés en trois exemplaires, mélangés sur un agitateur orbital à 160 tr/min pendant différents intervalles de temps. Après les échantillons ont été centrifugés et le surnageant a été analysé par LC-MS/MS. Pour les tests de désorptions, le même sol humide des tests de sorption a été traité avec des solutions de l'alcool sans PFAS, avec et sans le polymère à des différentes concentrations du polymère. Les suspensions ont été mélangées de la même manière, centrifugées et analysées.

Une série d'expériences en colonne 1D a été menée pour déterminer la sorption des PFAS étudiés sur le sol et l'efficacité de chaque solution de rinçage pour la désorption des PFAS. Les colonnes ont été compactées par le sol, leur étanchéité a été testée, puis une injection de l'eau déminéralisée verticalement a eu lieu afin saturer le milieu poreux. Une expérience de traçage non réactif a été réalisée en introduisant 5 PV du traceur pour quantifier la dispersivité et les conditions d'écoulement des milieux poreux. Pour examiner le comportement de sorption de tous les PFAS étudiés, 5 PV d'une solution aqueuse de PFAS avec une concentration de 5 mg/l ont été injectés dans une direction verticale ascendante à un débit de 2 ml/min pour assurer un déplacement stable par rapport à la gravité. Une fois l'injection de sorption terminée, une injection de rinçage a été effectuée en introduisant horizontalement 5 PV de solution exempte de PFAS. Les courbes de percée dans l'effluent pour le traceur et les PFAS ont été représentées graphiquement comme le rapport de la concentration relative (C_0) à la concentration initiale (C) en fonction de la PV injectée.

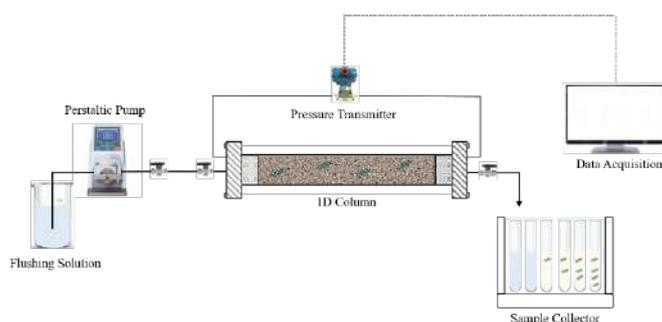


Figure 1 : Dispositif expérimental de la colonne 1D

Résultats et discussion

Comportement rhéologique du mélange alcool/bio-polymère

Le comportement cohérent d'amincissement par cisaillement a été maintenu pour toutes les concentrations de polymère en présence d'alcool. En outre, l'ajout d'alcool n'a pas entraîné de changements substantiels dans les caractéristiques rhéologiques du polymère. Pour toutes les concentrations de polymère, une homogénéité a été observée dans le mélange avec l'alcool, ce qui est cohérent avec les mesures rhéologiques ainsi que les observations rapportées par Flahive et al. (1994).

Expériences de désorption en batch

La figure 2 illustre le pourcentage de récupération totale du PFOA, du PFOS, du PFHxS et du PFBS en fonction des différentes solutions de récupération. Après 24 heures d'agitation dans l'eau, le pourcentage de PFAS désorbés était de $44,5 \pm 2 \%$, $79 \pm 6 \%$, $82 \pm 7 \%$ et $100 \pm 11 \%$ pour le PFOS, le PFOA, le PFHxS et le PFBS, respectivement. La désorption des PFAS du sol est le résultat d'une compétition entre la tête anionique et la queue hydrophobe. Comme le montre la figure 2, la solution d'alcool améliore la récupération des PFAS, en particulier pour le PFOS, puisque son pourcentage de désorption a été multiplié par deux pour atteindre $95,5 \pm 2,5 \%$ par rapport à l'eau. L'effet de l'alcool sur l'amélioration de la désorption des autres PFAS était mineur, les éliminations de l'APFO et du PFHxS ayant augmenté de 15 % pour atteindre $97,5 \pm 4,5 \%$ et $97,9 \pm 1,5 \%$. Cela montre que la solubilité des PFAS dans l'alcool est supérieure à celle de l'eau pure. Ces résultats sont comparables à ceux de la littérature. (Deng et al., 2015) ont utilisé de l'éthanol pour régénérer du charbon actif contaminé par des PFOS et ont découvert qu'après 24 heures, l'éthanol était capable d'éliminer plus de 98 % des PFOS. L'ajout de trois concentrations différentes de bio-polymère à la solution d'alcool a entraîné une augmentation supplémentaire de 3 % de la récupération, atteignant une efficacité de $99 \pm 2 \%$ pour le PFOS, le PFOA et le PFHxS. Ces résultats suggèrent que la concentration du bio-polymère a un impact négligeable sur l'efficacité de l'alcool dans la désorption des PFAS, car le pourcentage de récupération reste constant dans tous les échantillons.

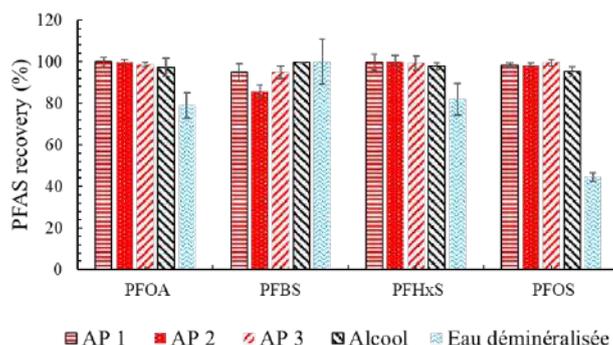


Figure 2 : Pourcentage totale de récupération des PFAS en utilisant différentes solutions de récupérations.

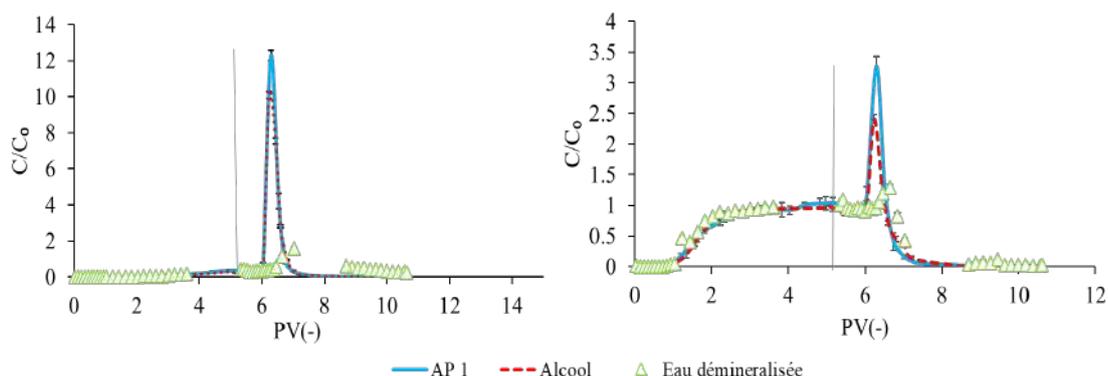


Figure 3 : Courbe de percée pour (a) PFOS, (b) PFOA. La ligne bleue représente la zone transitoire entre l'injection des PFAS et la désorption.

Expériences de sorption et de désorption sur colonne 1D

Comme le montre la figure 3, les concentrations du PFOA et du PFOS après presque 1 PV d'injection de solutions de rinçage ont augmenté dans l'eau et l'alcool avec et sans le polymère. L'intensité et la surface du pic obtenu après le rinçage à l'eau sont devenues plus faibles et plus serrées, tandis que la chaîne carbonée et l'hydrophobicité des PFAS ont diminué. Le temps d'élution des PFAS était plus rapide dans l'alcool avec et sans polymère que dans l'eau. L'effet du temps d'élution était plus marqué pour les PFAS à chaîne plus longue. Le PFOS ($C = 8$) a été élué pour 0,3 PV et le PFOA pour 0,2 PV plus rapidement dans les solutions d'alcool que dans l'eau. Cette percée plus rapide suggère que l'alcool augmente la solubilité des PFAS et renforce les forces de solubilité par rapport aux forces hydrophobes. Lauwers et al. (2023) ont montré que la queue hydrophobe des PFAS peut être solvatée par des solvants organiques tels que l'éthanol, ce qui affaiblit l'interaction hydrophobe.

Comme le montre la figure 4, la récupération des PFAS a augmenté proportionnellement à l'ajout d'éthanol et de polymère à une solution d'eau pure. La présence de 50 % d'éthanol v/v dans la solution d'eau a augmenté le pourcentage de récupération de près de 20 % pour atteindre 94 % pour le PFOA, 85 % pour le PFHxS et 84 % pour le PFOS, à l'exception du PFBS, comme nous l'avons vu précédemment en raison de sa solubilité accrue. La présence du polymère dans l'alcool a permis d'augmenter le pourcentage de récupération à plus de 92 % pour tous les PFAS, et ce mélange représente une solution prometteuse pour le rinçage in situ des PFAS.

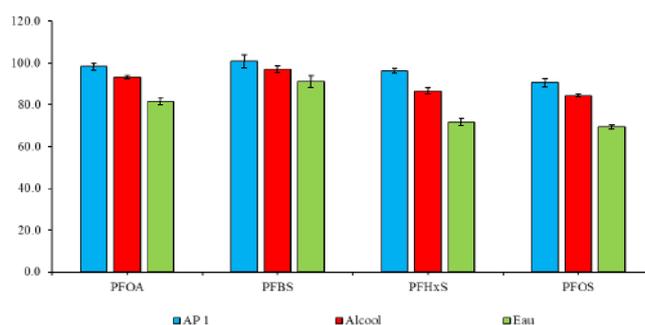


Figure 4 taux de récupération de chaque PFAS

Conclusions et perspectives

Cette étude visait à évaluer l'efficacité du mélange de bio-polymère, avec de l'alcool pour améliorer la récupération de divers composés à chaîne carbonée PFAS dans le sol. A cette fin nous avons démontré que :

- L'alcool n'a pas altéré les propriétés rhéo-fluidifiants du polymère.
- L'alcool a permis de récupérer plus de 95% des PFAS, ce pourcentage étant amélioré pour atteindre plus de 98% en présence du polymère lors des essais en batch.
- L'alcool a amélioré la récupération des PFAS par rapport à l'eau, atteignant 85% pour le PFOS, 94% pour le PFOA et le PFHxS, et 96% pour le PFBS grâce à un mécanisme de su-solubilisation.
- La présence de bio-polymère dans la solution d'alcool a entraîné un déplacement plus uniforme des PFAS et une amélioration des pourcentages de récupération, atteignant plus de 97% pour le PFOA, le PFHxS, le PFBS et 92% pour le PFOS.

Les futures investigations devraient inclure des tests sur des sols caractérisés par une perméabilité plus faible et des niveaux de diversité plus élevés pour évaluer de manière approfondie l'adéquation de la méthode sur une large gamme de types de sols.

Références

- Brunn, H., Arnold, G., Körner, W., Rippen, G., Steinhäuser, K.G., Valentin, I., 2023. PFAS: forever chemicals—persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites. *Environ. Sci. Eur.* 35, 20.
- Cousins, I.T., DeWitt, J.C., Glüge, J., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Ng, C.A., Scheringer, M., Wang, Z., 2020. The high persistence of PFAS is sufficient for their management as a chemical class. *Env. Sci. Process. Impacts* 22, 2307–2312.
- Dauchy, X., Boiteux, V., Bach, C., Colin, A., Hemard, J., Rosin, C., Munoz, J.-F., 2017. Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility. *Sci. Total Environ.* 576, 549–558.
- Deng, S., Nie, Y., Du, Z., Huang, Q., Meng, P., Wang, B., Huang, J., Yu, G., 2015. Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon. *Adv. Anal. Treat. Technol. Environ. Fate Emerg. Contam.* 282, 150–157.
- Flahive, J.J., Foufopoulos, A., Etzel, M.R., 1994. Alcohol Precipitation of Xanthan Gum from Pure Solutions and Fermentation Broths. *Sep. Sci. Technol.* 29, 1673–1687.
- Houde, M., De Silva, A.O., Muir, D.C.G., Letcher, R.J., 2011. Monitoring of Perfluorinated Compounds in Aquatic Biota: An Updated Review. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7962–7973.
- Johnson, G.R., Brusseau, M.L., Carroll, K.C., Tick, G.R., Duncan, C.M., 2022. Global distributions, source-type dependencies, and concentration ranges of per- and polyfluoroalkyl substances in groundwater. *Sci. Total Environ.* 841, 156602.
- Lauwers, A., Vercammen, J., De Vos, D., 2023. Adsorption of PFAS by All-Silica Zeolite β : Insights into the Effect of the Water Matrix, Regeneration of the Material, and Continuous PFAS Adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15, 52612–52621.
- Niarchos, G., Ahrens, L., Kleja, D.B., Fagerlund, F., 2022. Per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS) retention by colloidal activated carbon (CAC) using dynamic column experiments. *Environ. Pollut.* 308, 119667.
- Omirebekov, S., Colombano, S., Alamooti, A., Batikh, A., Cochennec, M., Amanbek, Y., Ahmadi-Senichault, A., Davarzani, H., 2023. Experimental study of DNAPL displacement by a new densified polymer solution and upscaling problems of aqueous polymer flow in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 252, 104120.
- Podder, A., Sadmani, A.H.M.A., Reinhart, D., Chang, N.-B., Goel, R., 2021. Per and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) as a contaminant of emerging concern in surface water: A transboundary review of their occurrences and toxicity effects. *J. Hazard. Mater.* 419, 126361.
- Punyapalakul, P., Suksomboon, K., Prarat, P., Khaodhiar, S., 2013. Effects of Surface Functional Groups and Porous Structures on Adsorption and Recovery of Perfluorinated Compounds by Inorganic Porous Silicas. *Sep. Sci. Technol.* 48, 775–788.
- Qian, J., Shen, M., Wang, P., Wang, C., Hu, J., Hou, J., Ao, Y., Zheng, H., Li, K., Liu, J., 2017. Co-adsorption of perfluorooctane sulfonate and phosphate on boehmite: Influence of temperature, phosphate initial concentration and pH. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 137, 71–77.
- Sun, R., Babalol, S., Ni, R., Dolatabad, A.A., Cao, J., Xiao, F., 2024. Efficient and fast remediation of soil contaminated by per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) by high-frequency heating. *J. Hazard. Mater.* 463, 132660.

Remerciements

La recherche qui a conduit à ces résultats a reçu un financement du programme H2020 de l'Union européenne (H2020/2014-2020) sous la convention de subvention n° 101036449. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet PROMISCES. Les auteurs tiennent à remercier le BRGM (Service Géologique Français), COLAS ENVIRONNEMENT, et l'ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie) pour le cofinancement du projet. Les auteurs remercient également la Région Centre-Val de Loire et le Fonds européen de développement régional pour leur soutien financier au projet PIVOTS.

Optimization of PFOA defluorination using DMSO/NaOH mixture

Raphael Tur^{1,2*}, Stéphanie Betelu¹, Romain Rodrigues¹, Stéfan Colombano¹, Dorian Davarzani¹, Sébastien Bristeau¹, Julien Grandclément², Arnault Perrault², Julie Lions¹, Eric Van Hullebusch³, Ioannis Ignatiadis¹

¹ BRGM, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Orléans, France

² Colas Environnement, Lyon, France

³ IPGP, Institut de Physique du Globe de Paris, Paris, France

*Contact : r.tur@brgm.fr

Résumé

Les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) sont un groupe de composés chimiques synthétiques polluants, utilisés dans diverses applications industrielles (textiles, peinture, etc.) C'est pourquoi Trang et al.¹ ont étudié le traitement en solution aqueuse de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) à une concentration de 36 g/L via l'utilisation d'un mélange de DMSO (solvant polaire aprotique) et NaOH (108 g/L) à faible température (80 – 120°C) et démontré la génération d'anions fluorures (F⁻; 90 % du fluor total), et de sous-produits de dégradation tels que l'acide trifluoroacétique (TFA). Dans la présente étude, la défluorination du PFOA a été étudiée à ~900 mg/L sur une période de 6 jours à une température de 90, 120 et 140°C. La concentration en PFOA a été sélectionnée pour diminuer, de 20 mg/L à 20 µg/L, la limite de quantification du PFOA et de ses sous-produits, tout en permettant les mesures des F⁻. L'influence du rapport volumique DMSO/H₂O et du rapport molaire NaOH/PFOA sur l'efficacité du traitement a été étudiée. Les mesures par chromatographie liquide ultra-haute pression couplée à un spectromètre de masse (UPLC-MS) et par titration potentiométrique des F⁻ ont montré l'abattement total du PFOA à 120 et 140°C, après 6 heures et 1 heure respectivement, avec la génération de F⁻ (80 % du fluor total) et de sous-produits de dégradation (TFA, acide perfluorobutanoïque (PFBA)), à leurs tours dégradés au cours des 6 jours de réaction. Les essais d'optimisation ont montré la nécessité de maintenir au minimum un rapport volumique DMSO/H₂O de 2/1 et un rapport molaire NaOH/PFOA de 21/1 pour assurer une défluorination efficace du PFOA.

Introduction

Les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) sont des molécules de synthèse persistantes et omniprésentes dans l'environnement. Présentant au moins un carbone entièrement fluoré et un groupe fonctionnel, il existe une diversité importante de PFAS allant de 5 000 à plus de 40 000 substances différentes. Leur persistance dans l'environnement est due aux propriétés de la liaison C – F (électronégativité importante, haute stabilité chimique, etc.) qui limitent l'atténuation naturelle dans le système sol-sédiment-eau. Cette omniprésence dans ces milieux est le résultat d'une utilisation des PFAS dans de nombreuses industries (ustensiles de cuisine, mousses anti-incendie, peinture et autres) grâce aux propriétés lipophobes, hydrophiles et hydrophobe de ces molécules, ce qui en fait des surfactants très efficaces. Une fois celles-ci dispersées dans l'environnement, leur comportement varie. Les molécules les moins mobiles s'accumulent et constituent des stocks secondaires de PFAS, se diffusant par la suite dans l'environnement. Les molécules plus mobiles s'infiltrent quant à elles vers les eaux souterraines, les lacs, les rivières, etc. Enfin, les récentes études toxicologiques² ont montré que des PFAS telles que l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) ou l'acide perfluorosulfonique (PFOS) ont des effets cancérigènes sur l'Homme.

C'est dans l'objectif de répondre à ce type de problématique que le projet européen H2020 PROMISCES a été conçu et lancé pour une durée de 3 ans à partir de mai 2022. Ce projet a pour but de contribuer à une économie circulaire et durable, d'améliorer la protection de la santé humaine et de l'environnement et de surmonter les obstacles posés par la présence de substances hautement persistantes, mobiles et potentiellement toxiques dans le système sol-sédiment-eau. Sous l'égide du BRGM, de Colas Environnement et de IPGP, une thèse a aussi été lancée avec pour objectif de déterminer les mécanismes et cinétiques de dégradation et/ou d'adsorption des PFAS afin de développer de procédés de traitement des PFAS.

Matériel et méthodes

Trang et al.¹ ont étudié le traitement thermique à basse température (80-120°C) du PFOA (36 g/L), en utilisant un mélange de diméthylsulfoxyde, DMSO (rapport molaire DMSO/PFOA de 145/1), d'hydroxyde de sodium, NaOH (rapport molaire NaOH/PFOA de 31/1) et d'eau ultra pure (rapport volumique DMSO/H₂O de 8/1). L'activation du DMSO par le chauffage permet la décarboxylation du PFOA (Figure 1) entraînant l'apparition d'un premier sous-produits instable (INT1). Ce dernier libère un fluor tout en créant un alcène (INT1-INT2). Ce second sous-produit réagit ensuite avec les OH⁻ présents en solution et subit une défluoration progressive (INT2-INT14). Cet INT14 présente un nouveau groupe carboxylique pouvant alors réagir avec le DMSO. Ce cycle de dégradation simplifié se répète donc jusqu'à l'obtention de l'acide trifluoroacétate (TFA).

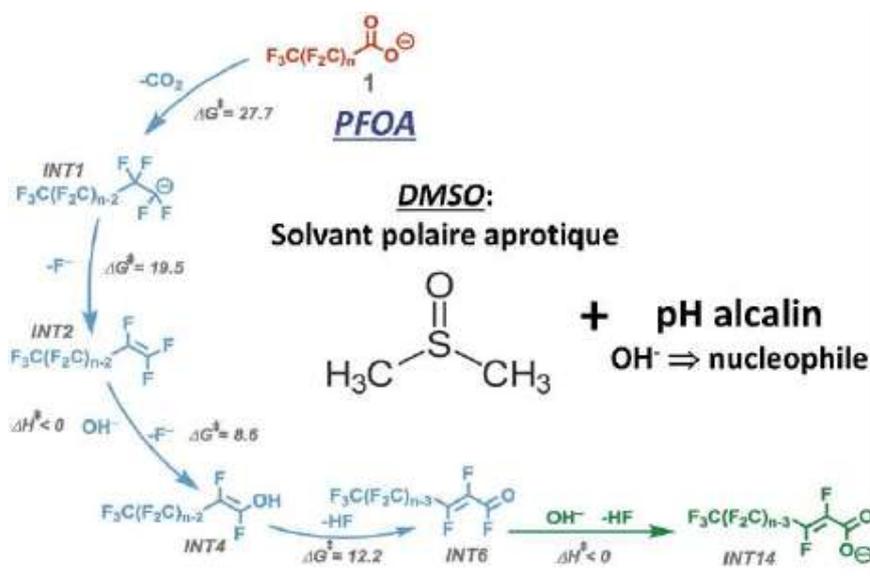


Figure 1: Cycle de dégradation simplifié du PFOA dans un mélange de DMSO et NaOH avec activation par le chauffage à basse température¹

Les conditions expérimentales présentées ci-dessus ont été optimisées dans le but de proposer une solution afin de lutter contre la contamination environnementale du PFOA et son supposé principal sous-produit de dégradation, le TFA. C'est dans cet objectif que le protocole expérimental a été adapté en réduisant la concentration en PFOA à 900 mg/L afin de diminuer la limite de quantification des PFCA analysés de 20 mg/L à 20 µg/L, tout en permettant la mesure du fluor inorganique (F⁻) en solution, produit par la défluoration progressive des PFCA. L'influence du ratio volumique DMSO/H₂O, ainsi que du ratio molaire NaOH/PFOA sur l'efficacité du traitement a été étudiée afin de minimiser le volume de DMSO et la quantité en NaOH tout en optimisant la dégradation du PFOA et de ses sous-produits.

Les mélanges réactionnels obtenus après chauffage à 90°C, à 120°C et à 140°C pendant 6 jours ont été analysés par UPLC-MS pour quantifier le PFOA, l'acide perfluoroheptanoïque (PFHpA), l'acide perfluorohexanoïque (PFHxA), l'acide perfluoropentanoïque (PFPeA), l'acide perfluorobutanoïque (PFBA) et semi-quantifier les sous-produits 325 m/z, 275 m/z, 229 m/z, 225 m/z et 114 m/z (TFA). La titration potentiométrique a été utilisée pour analyser le fluor inorganique (F⁻), grâce à l'utilisation d'une électrode sélective. Le MEB-SDE a permis d'analyser les minéraux fluorés, précipités sur une surface d'or, d'un mélange évaporé de PFOA/DMSO/NaOH (20 µL) après interaction.

Résultats et discussion

La réaction d'abattement du PFOA suit une cinétique de premier ordre. Elle atteint 95 % à 90°C après six jours. L'abattement total est observé après seulement six heures à 120°C et une heure à 140°C (Figure 2). La défluoruration du PFOA et de ses sous-produits atteint 70 % après 6 jours de réaction à 90°C, et 80 % après seulement 18 heures à 120°C et 12 heures à 140°C (Figure 2).

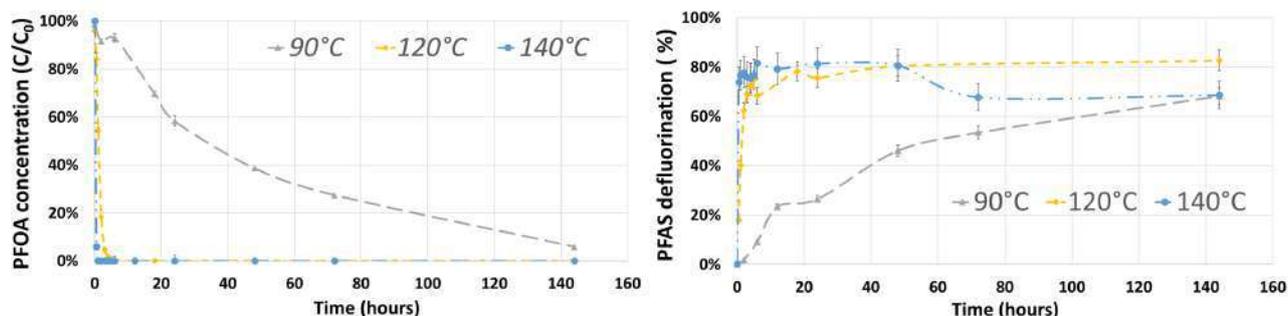


Figure 2 : Evolution de la concentration (C/C_0 en %) et défluoruration du PFOA et ses sous-produits (en %) à 90°C, 120°C et 140°C pendant 6 jours

Le suivi temporel des teneurs en sous-produits (comparées à la concentration initiale en PFOA) par UPLC-MS a permis de montrer la production de PFBA (2 % après 2 heures), PFPrA (2 % après 3 heures) et TFA (12 % après 6 heures). Le PFBA et le TFA sont ensuite totalement dégradés après 12 heures et 144 heures respectivement et le PFPrA partiellement dégradé après 144 heures de de réaction (Figure 3). Les teneurs en PFHpA, PFHxA et PFPeA sont inférieures à la limite de quantification (20 µg/L) après 30 minutes.

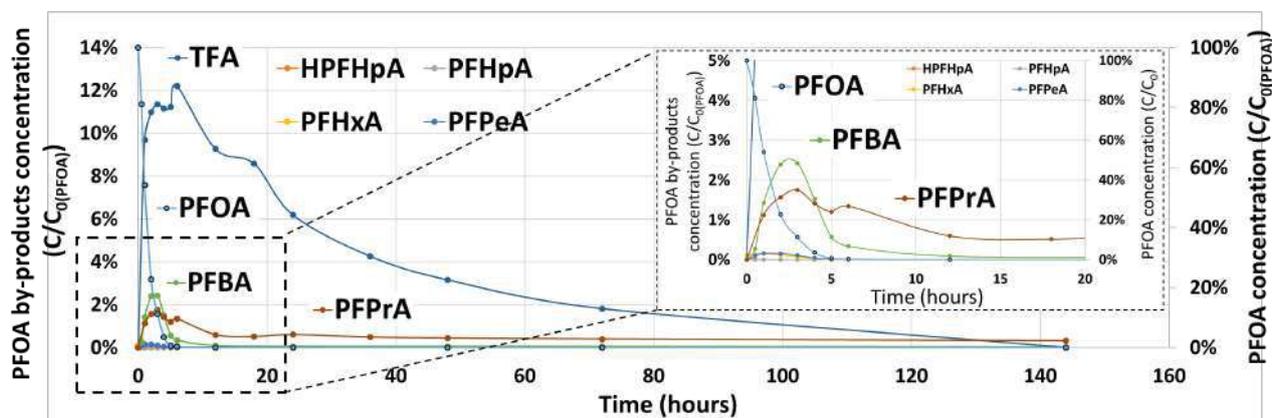


Figure 3 : Evolution de la concentration du PFOA et des sous-produits TFA, PFPrA, PFBA, PFHpA, PFHxA, HPFHpA, PFPeA ($C/C_{0(PFOA)}$ en %) dans le mélange DMSO/NaOH à 120°C pendant 6 jours

Les molécules semi-quantifiées sont produites au cours des 12 premières heures, puis dégradées totalement après 18 heures pour le 325 m/z et partiellement après 6 jours (>90 % de dégradation) pour 225 m/z, 229 m/z et 275 m/z (Figure 4). Cependant, la défluoruration n'a pas dépassé le maximum de 80 % après 6 jours de réaction et laisse penser à la présence d'autres sous-produits récalcitrants en solution. Des études sont en cours afin de les identifier.

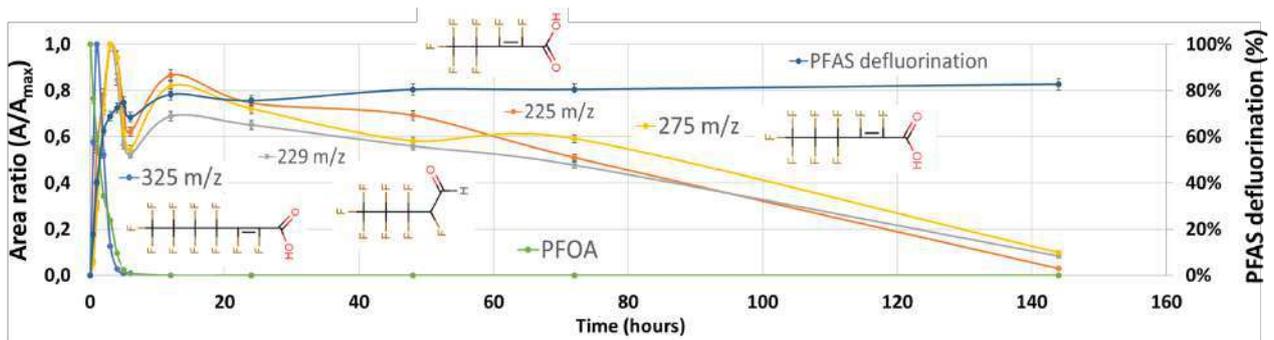


Figure 4 : Défluorination des PFAS et abondance relative du PFOA et des sous-produits 225 m/z, 229 m/z, 275 m/z, 325 m/z dans le mélange DMSO/NaOH à 120°C pendant 6 jours

Les expériences d'optimisation menées à 120°C pendant 72 heures ont mis en évidence la nécessité de maintenir un rapport volumique DMSO/H₂O au moins quatre fois plus élevé et un rapport molaire NaOH/PFOA vingt-et-une fois supérieur pour assurer une défluorination efficace du PFOA tout en minimisant les sous-produits (Figure 5).

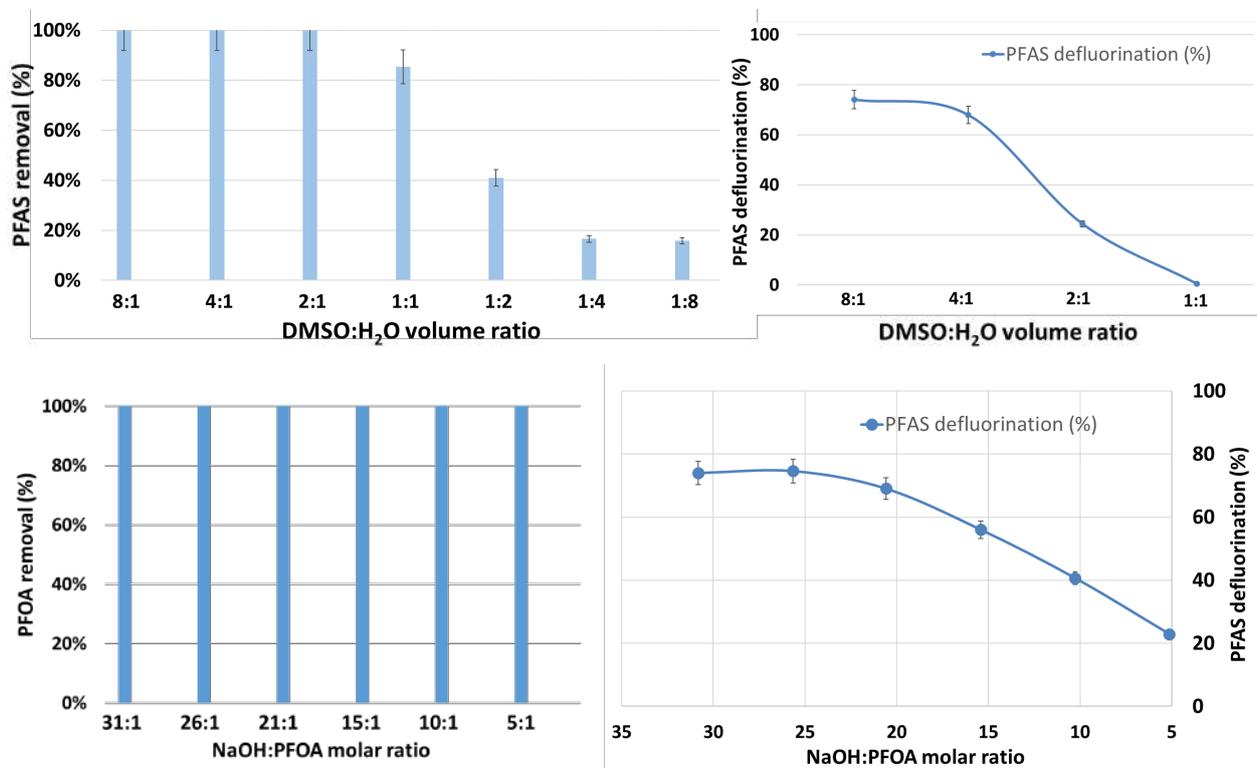


Figure 5 : Influence du rapport volumique DMSO/H₂O et du rapport molaire NaOH/PFOA sur l'abattement PFOA (en %) et la défluorination du PFOA et ses sous-produits (en %) à 120°C pendant 72 heures

Conclusions et perspectives

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence la dégradation efficace du PFOA et d'une partie de ses sous-produits à 120°C dans un mélange DMSO/NaOH après 6 jours. Les essais d'optimisation ont permis d'identifier des conditions optimales d'abattement du PFOA, avec un rapport volumique DMSO/H₂O au moins quatre fois plus élevé et un rapport molaire NaOH/PFOA vingt-et-une fois supérieur. Ces conditions restent prometteuses pour une application terrain, dans le cas d'une sur-concentration en amont des PFCAs (via des techniques telles que le « foam fractionation », utilisation de résines ou de membranes, etc.) afin de diminuer un maximum le volume d'eau en solution. Ce procédé pourrait être une alternative à des techniques de dégradation plus énergivores, telles que l'incinération à 800°C ou l'hydrothermal alcalin.

Références

1. Low-temperature mineralization of perfluorocarboxylic acids | Science. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.abm8868#f2>.
2. Zahm, S. *et al.* Carcinogenicity of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid. *The Lancet Oncology* **25**, 16–17 (2024).

Remerciements

Ce projet a reçu un financement du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne dans le cadre de la convention de subvention n° 101036449. Les auteurs remercient également Borensztajn S. pour les analyses au MEB-SDE.

Dégradation sonochimique d'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) dans une matrice aqueuse

Bilan énergétique, suivi des paramètres en temps réel, et potentiel de changement d'échelle

Debabrata Panda^{1,3}, Maxime Cochenec^{1*}, Benjamin Laulier², Stéfan Colombano¹, Sébastien Bristeau¹, Anne Togola¹, Nicolas Devau¹, Julie Lions¹, Eric D. van Hullebusch³

1 BRGM, F-45060 Orléans, France

2 SinapTec, 7 avenue Pierre et Marie Curie, 59260, Lezennes, France

3 Université Paris Cité, Institut de Physique du Globe de Paris, CNRS, F-75005, Paris, France

* Orateur (m.cochennec@brgm.fr)

Résumé

Le traitement par sonochimie d'eau ultrapure et dopée avec de l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) est conduit en variant les différents paramètres opératoires (concentration en PFOS, température de la solution, densité de puissance, etc.). Le dispositif de sonochimie (générateurs de SinapTec) assure le suivi en temps réel des principaux paramètres, ce qui permet, en le combinant à des analyses calorimétriques, de calculer précisément l'efficacité énergétique de la dégradation/minéralisation du PFOS. La dégradation et la minéralisation ont été mesurées par chromatographie LC MS/MS et par chromatographie ionique, respectivement. La dégradation observée après 180 minutes de sonochimie varie entre 88 et 97 %. La dégradation maximale est observée pour la densité de puissance maximale (270 W L⁻¹) et la fréquence maximale (500 kHz). La température, dans la gamme 25 – 35 °C, n'a pas d'effet significatif sur la dégradation ou la minéralisation. La consommation électrique par unité de volume, et pour un abattement de la concentration d'un facteur 10, est la plus basse rapportée dans la littérature à ce jour (d'un facteur 2), et s'élève à 750 kW h m⁻³. Bien que cette consommation reste élevée, ce travail montre que des gains d'efficacité très importants en termes de consommation d'énergie, le facteur limitant de cette méthode, sont réalisables. L'application de la technique à une matrice plus complexe (eaux souterraines polluées par un mélange de PFAS) fait l'effet de travaux en cours de finalisation.

Introduction

L'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) est l'une des substances per- et polyfluoroalkyles (PFAS) les plus utilisées dans les produits de consommation et les applications industrielles, en raison de ses propriétés chimiques et physiques uniques (Wee et Aris 2023). Le PFOS est lié à de graves problèmes de santé et d'environnement, qui ne se limitent pas à la perturbation endocrinienne, aux malformations congénitales et au cancer (US EPA 2016). La concentration de PFOS dans les eaux souterraines peut atteindre localement jusqu'à 5

mg/L, d'après les dernières données (Zareitalabad et al. 2013; Johnson et al. 2022). Le PFOS est également un des acides perfluorés le plus inerte, et donc difficile à éliminer par les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées en raison de ses caractéristiques physicochimiques. Même si des méthodes d'oxydation avancées telles que l'ozonation (Lin et al. 2012), le traitement électrochimique (Schaefer et al. 2017), la photochimie (Li et al. 2022) et leur approche combinée (Trojanowicz et al. 2018) ont été utilisées pour l'élimination du PFOS, elles ne sont pas encore identifiées comme permettant une minéralisation complète du PFOS (absence de sous-produits de dégradation potentiellement dangereux), contrairement à la sonochimie (Nzeribe et al. 2019). Malgré de nombreux travaux sur l'application de la sonochimie aux matrices fluides contaminées par des PFAS (Sidnell et al. 2022), seul un article présente à notre connaissance une analyse de la consommation électrique à l'aide de mesures calorimétriques et par l'usage de la notion d'EEO (Electric Energy per Order) (Ilic et al. 2023). L'EEO est une grandeur permettant d'exprimer la consommation électrique nécessaire par unité de volume et pour diminuer d'un facteur 10 le polluant. C'est une notion utilisée communément et recommandée par l'IUPAC comme critère pour les comparaisons entre les procédés d'oxydation avancés (Bolton et al. 2001). Ce travail propose une analyse approfondie de l'EEO permettant de servir comme résultats de référence afin de travailler au changement d'échelle. En effet, l'aspect énergivore de ce type de techniques est un frein certain au changement d'échelle.

Matériel et méthodes

L'acide perfluorooctanesulfonique ($C_8F_{17}SO_3K$, PFOS, 99%), l'acétate d'ammonium (qualité HPLC), et le méthanol (qualité HPLC), sont obtenus par Fisher Scientific. Ces produits chimiques ont été utilisés sans étape de purification supplémentaire. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultrapure (Milli-Q). Le générateur, le réacteur, et le logiciel de suivi/commande ont été réalisés sur-mesure par SinapTec (France). Le logiciel permet le suivi en temps réel des paramètres primaires des expériences (fréquence, puissance, etc.).

Le traitement sonochimique a duré 180 minutes pour chaque expérience. La densité de puissance a été variée dans la gamme $150/270 \text{ W L}^{-1}$, pour une fréquence fixe de 500 kHz. Un essai à une fréquence de 22 kHz a été réalisé, pour une densité de puissance de 200 W L^{-1} . La température de la solution a été maintenue à une température fixe dans la gamme $25 - 35 \text{ }^\circ\text{C}$. Enfin, différentes valeurs de la concentration initiale en PFOS ont été testées ($1 \mu\text{g L}^{-1}$ à 5 mg L^{-1}). Le dispositif expérimental est illustré sur la Figure 1. Les prélèvements ont été effectués à différents temps, et la densité de puissance a été adaptée en direct pour compenser la perte de volume associée au prélèvement. Les échantillons ont ensuite été stockés à $2 \text{ }^\circ\text{C}$, avant analyse.

Concernant l'analyse des PFAS par chromatographie LC MS/MS, la limite de quantification est de 20 ng L^{-1} . Le volume d'injection était de $10 \mu\text{L}$ et la phase mobile était un mélange de 2 mM d'acétate d'ammonium dans H_2O (A) et 2 mM d'acétate d'ammonium dans Méthanol (B) à un débit de $0,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La concentration en ion fluorure (F) a été déterminée par chromatographie ionique à conductivité supprimée avec un système Metrohm IC-940 (Herisau, Suisse). Le système de chromatographie était équipé d'une colonne analytique Metrohm Metrosep A Supp 7 ($4 \times 250 \text{ mm i.d.}$) et d'une colonne de garde Metrosep C Trap1 ($4 \times 30 \text{ mm i.d.}$). La séparation IC a été effectuée à $45 \text{ }^\circ\text{C}$ et l'éluant était constitué de carbonate de sodium $3,6 \text{ mmol/L}$ (Na_2CO_3). Le débit était de $0,8 \text{ ml min}^{-1}$ et le temps d'exécution de 10 minutes.

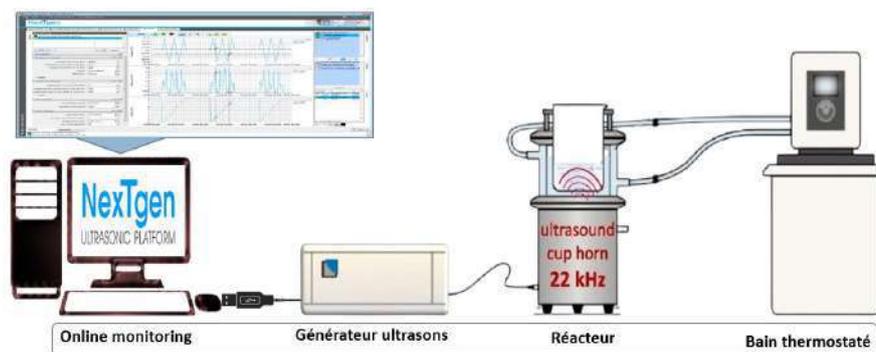


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental.

Résultats et discussion

Les résultats des tests montrent que la température n'a pas d'impact significatif sur la dégradation (cinétique et à la fin de la réaction), sur la gamme étudiée (25 – 35 °C). La fréquence de 22 kHz, qui est généralement considérée comme une « basse » fréquence dans le domaine des ultrasons, n'a pas permis de dégrader efficacement le PFOS. A l'opposée, les tests effectués à 500 kHz ont donné les meilleurs taux de dégradation. En particulier, la densité de puissance maximale (270 W L⁻¹) permet d'atteindre la plus grande valeur de dégradation (97 %). La concentration en ion fluorure au cours du temps est inversement proportionnelle à la concentration en PFOS, ce qui dénote une minéralisation. La balance des composés fluorés permet de déterminer que la minéralisation est > 95 % dans les conditions optimales. L'évolution de la concentration en ion fluorure au cours du temps est donnée dans la Figure 2.

Les analyses calorimétriques ont permis de mesurer un rendement calorimétrique d'environ 30 %. En prenant en compte le coefficient de la cinétique de dégradation de 1^{er} ordre (0,02 min⁻¹), nous obtenons un EEO d'environ 750 kW h m⁻³. Cette valeur est plus de deux fois plus faible que la seule valeur d'EEO disponible dans la littérature (1644 kWh m⁻³) (Ilić et al. 2023). Nous avons pu attribuer ce résultat à la génération d'une cavitation plus intense grâce à la conception unique du réacteur et à l'optimisation appropriée des paramètres de réaction via le système de contrôle intégré.

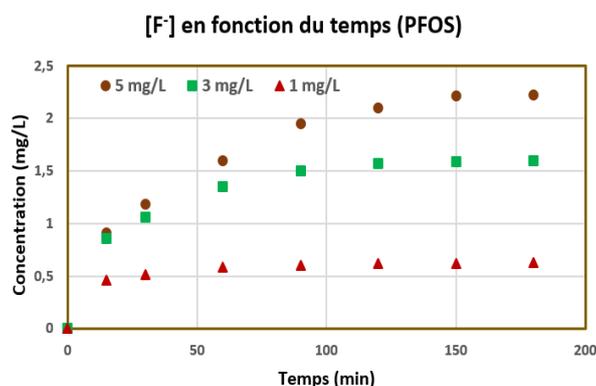


Figure 2 : Concentration en ions fluorure au cours du temps (densité de puissance 270 W L⁻¹ et température de 25 °C), pour trois concentrations initiales différentes en PFOS.

Conclusions et perspectives

La dégradation de PFOS par sonochimie a été étudiée dans la littérature scientifique dans des conditions de laboratoire contrôlées, mais avec des mesures de paramètres manquants, en particulier ceux liés à la consommation électrique. Des études et des expériences supplémentaires sont donc nécessaires pour combler ce manque, et aider à développer la sonochimie des eaux contaminées par des PFAS à l'échelle industrielle. Ce travail a permis de montrer que la consommation d'énergie, et donc l'efficacité, peuvent être estimés précisément, à condition de réaliser des mesures calorimétriques rigoureuses et à calculer des grandeurs comme l'EEO. Nous avons mesuré une consommation électrique de 750 kW h par m⁻³ de solution traitée (sur la base d'une dégradation du PFOS de 90%), ce qui est deux fois moins important que la valeur la plus basse disponible dans la littérature. Bien que cette consommation reste importante, ce travail montre que des gains très significatifs d'efficacité énergétique sont accessibles, alors qu'il s'agit d'un des principaux facteurs limitant le changement d'échelle. Des travaux sont en cours de finalisation concernant l'application à une matrice complexe (eaux souterraines avec un mélange de PFAS à la suite d'une pollution). Des développements sont également en cours afin de pouvoir traiter un flux plus important en jouant sur la densité de puissance.

Références

- Bolton, James R., Keith G. Bircher, William Tumas, et Chadwick A. Tolman. 2001. « Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Technologies for Both Electric- and Solar-Driven Systems (IUPAC Technical Report) ». *Pure and Applied Chemistry* 73 (4): 627-37. <https://doi.org/10.1351/pac200173040627>.
- Ilić, Nebojša, Afrina Andalib, Thomas Lippert, Oliver Knoop, Marcus Franke, Patrick Bräutigam, Jörg E. Drewes, et Uwe Hübner. 2023. « Ultrasonic degradation of GenX (HFPO-DA) – Performance comparison to PFOA and PFOS at high frequencies ». *Chemical Engineering Journal* 472 (septembre):144630. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144630>.
- Johnson, Gwynn R., Mark L. Brusseau, Kenneth C. Carroll, Geoffrey R. Tick, et Candice M. Duncan. 2022. « Global distributions, source-type dependencies, and concentration ranges of per- and polyfluoroalkyl substances in groundwater ». *Science of The Total Environment* 841 (octobre):156602. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156602>.
- Li, Chenguang, Yifei Wang, Yaye Wang, Zunyao Wang, et Qingguo Huang. 2022. « Electrochemical oxidation combined with UV irradiation for synergistic removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in water ». *Journal of Hazardous Materials* 436 (août):129091. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129091>.
- Lin, Angela Yu-Chen, Sri Chandana Panchangam, Cheng-Yi Chang, P. K. Andy Hong, et Han-Fang Hsueh. 2012. « Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate via ozonation under alkaline condition ». *Journal of Hazardous Materials* 243 (décembre):272-77. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.029>.
- Nzeribe, Blossom Nwedo, Michelle Crimi, Selma Mededovic Thagard, et Thomas M. Holsen. 2019. « Physico-Chemical Processes for the Treatment of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): A Review ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 49 (10): 866-915. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1542916>.
- Schaefer, Charles E., Christina Andaya, Aniela Burant, Charles W. Condee, Ana Urriaga, Timothy J. Strathmann, et Christopher P. Higgins. 2017. « Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate: Insights into mechanisms and application to groundwater treatment ». *Chemical Engineering Journal* 317 (juin):424-32. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.107>.
- Sidnell, Tim, Richard James Wood, Jake Hurst, Judy Lee, et Madeleine J. Bussemaker. 2022. « Sonolysis of Per- and Poly Fluoroalkyl Substances (PFAS): A Meta-Analysis ». *Ultrasonics Sonochemistry* 87 (juin):105944. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105944>.
- Trojanowicz, Marek, Anna Bojanowska-Czajka, Iwona Bartosiewicz, et Krzysztof Kulisa. 2018. « Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances ». *Chemical Engineering Journal* 336 (mars):170-99. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.153>.
- « US EPA Health Effects Support Document for Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) ». 2016.
- Wee, Sze Yee, et Ahmad Zaharin Aris. 2023. « Environmental impacts, exposure pathways, and health effects of PFOA and PFOS ». *Ecotoxicology and Environmental Safety* 267 (novembre):115663. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115663>.
- Zareitalabad, P., J. Siemens, M. Hamer, et W. Amelung. 2013. « Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctanesulfonic Acid (PFOS) in Surface Waters, Sediments, Soils and Wastewater – A Review on Concentrations and Distribution Coefficients ». *Chemosphere* 91 (6): 725-32. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.024>.

Remerciements

Ce travail a reçu un financement du programme H2020 de l'Union européenne (H2020/2014-2020) sous la convention de subvention n° 101036449. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet PROMISCES. Les auteurs tiennent à remercier le BRGM (Service Géologique Français), COLAS ENVIRONNEMENT, et l'ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie) pour le cofinancement du projet. Les auteurs remercient également la Région Centre-Val de Loire et le Fonds européen de développement régional pour leur soutien financier au projet PIVOTS.

Etude multi-méthode de la contamination en composés fluorés (pfas) sur un site d'entraînement d'extinctions d'incendies

Quentin Dubois^a, Anne Briot-Dietsch^b, Hélène Budzinski^a, Laura Duciel^b, Marc-André Delsuc^b, Patrick Pardon^a, Eric Michel^c, Hugo Carronnier^d, Pierre Labadie^{a*}

^aUMR 5805, EPOC, Université de Bordeaux/CNRS, Bordeaux, France

^bCasc4de,67400 Illkirch-Graffenstaden, France

^cEMMAH, INRAE, Avignon Université, Avignon, France

^dValgo, 75008 Paris, France

Contact : pierre.labadie@cnrs.fr

Résumé

Les travaux réalisés lors de cette étude ont pour but de dresser un état des lieux d'un site d'entraînement aux extinctions d'incendies de feu d'hydrocarbures désaffecté, en milieu aéroportuaire où l'utilisation passée d'agents formant un film flottant (AFFF) fluorés est avérée. L'étude s'est en partie focalisée sur la spatialisation de la contamination en PFAS sur une échelle horizontale et verticale par 3 méthodes d'analyses qui se sont révélées complémentaires. Sur les 37 molécules recherchées, les principaux composés retrouvés sont le 6 : 2 FTAB (<0.02-3600ng/g) ainsi que le PFOS (<0.3-1400ng/g, dw). Il a également été détecté des composés appartenant à la famille des acides carboxyliques (PFCAs) et des acides sulfoniques (PFSA) sur l'ensemble des points de prélèvements, ainsi que des fluorotélomères sulfonates (FTSAs) dans 90% des échantillons analysés. L'analyse des horizons les plus profonds a mis en avant une migration des PFAS, allant jusqu'à une [PFAS]_{totale} = 6 000 ng/g dans l'horizon 50-70cm sur un des deux points de prélèvement les plus contaminés. Dans un second temps, des analyses complémentaires, non-spécifiques, par des procédés d'oxydations de type TOP (Total Oxidisable Precursor assay) et de la RMN du fluor (RMN ¹⁹F), ont été utilisées afin d'avoir une meilleure appréhension de l'ampleur réelle de la contamination en PFAS. Ces méthodes ont montré que la contamination en PFAS était plus étendue que ce que montraient les analyses ciblées d'un facteur 3 avec les méthodes d'oxydations et plus de 10 avec la RMN du fluor, méthode non-ciblée qui évalue la [PFAS]_{totale} à plus de 17 000 ng/g sur l'horizon 50-70cm précédemment évoqué et qui met en évidence une pollution organofluorée complémentaire.

Introduction

Les substances poly ou perfluoroalkylés (PFAS) surnommées les « polluants éternels », doivent ce surnom à la stabilité extrême de certains PFAS dans l'environnement (aucun processus de dégradation connu dans le milieu naturel). Ils sont une classe de molécule comprenant plus de 10 000 composés aux propriétés spécifiques. Ces propriétés sont principalement dues à la présence de liaisons Carbone-Fluor (C-F), l'une des plus stables en chimie organique [1]. Elle confère aux PFAS des capacités tensioactives remarquables ainsi qu'une grande stabilité thermique et chimique. De nombreux PFAS présentent un groupement fonctionnel hydrophile, ce qui rend ces molécules amphiphiles. Ces propriétés font que les PFAS sont utilisés dans de nombreux domaines industriels [2].

L'usage intensif de ces composés a entraîné leur dissémination dans l'environnement, et au début des années 2000, leur omniprésence a été mise en évidence [3]. Ces molécules ont, notamment, été détectées dans des régions reculées du globe où l'activité anthropique est faible [4]. Les PFAS ont une toxicité avérée, l'Agence

Nationale de Sécurité Sanitaire (ANSES) a publié en 2015 un compte-rendu des effets toxiques avérés et potentiels des composés fluorés. Ils ont, par exemple, des effets néfastes sur le développement de l'embryon, un effet immuno-toxique et hépatotoxique[5]. Le PFOA a été classé, en 2023, comme substances cancérigènes et possède également des effets immunodépresseurs reconnus, ce qui peut poser problème dans le cadre de l'utilisation de vaccins [6-7].

L'étude de la dissémination des molécules fluorés dans l'environnement nécessite une meilleure compréhension des points d'émission de ces composés. Dans cette étude, il a été proposé de s'intéresser à l'un de ces points de diffusion et d'estimer la contamination du site ainsi que le transfert des polluants vers les horizons de sols les plus profonds. Les sites d'entraînement à la lutte anti-incendie sont reconnus comme étant des points majeurs d'émissions et de diffusion de composés poly- et perfluorés[8-11]. Dans le cadre du projet « Impact des PFAS : devenir et Ecotoxicologie des Mélanges » (IPANEMA), un état des lieux a été réalisé sur l'un de ces sites se situant dans un milieu aéroportuaire, le site étant désaffecté depuis la fin des années 90.

L'étude de la contamination a été spatialisée sur l'ensemble de l'ancien site d'entraînement ; 10 points de prélèvement ont été sélectionnés et, sur chacun de ces points, jusqu'à 4 horizons de sols ont été échantillonnés (0 à 110 cm de profondeur). L'objectif de ces travaux est d'appréhender la contamination sur l'ensemble du site avec : i) la réalisation d'un état des lieux de la contamination présente sur le site, ii) l'observation de la migration éventuelle des PFAS vers les horizons les plus profonds et iii) la réalisation d'un comparatif des méthodes d'analyses globales des organofluorés (Oxydation de composés précurseurs d'acide perfluorés et RMN du fluor) avec les analyses ciblées.

Matériel et méthodes

Dix points de prélèvement ont été effectués pour caractériser la contamination en PFAS, 9 de ces points sont situés directement sur l'ancien site d'entraînement et le dernier est situé à une centaine de mètres du site. Pour 6 points de prélèvements, 4 horizons (0-15, 15-30, 50-70, 90-110 cm) de sols ont pu être collectés, pour les 4 points restants seul 2 à 3 horizons ont pu être collectés.

Analyses ciblées par MS/MS

Les analyses ciblées ont été réalisées selon le protocole proposé par Macorps et al. 2023 [12]. Brièvement, 25-1 000 mg de sols ont été utilisés pour les extractions au micro-ondes avec du méthanol et 50 mM d'acétate d'ammonium en tant que solvant d'extraction. L'extrait est ensuite filtré sur laine de verre, purifié sur cartouche graphite Envi-Carb 250 mg avant injection en LC-MS/MS.

39 PFAS sont suivis lors des analyses ciblées, les acides perfluoroalkylés carboxyliques (PFCAs C₃-C₁₃) et sulfoniques (PFSA C₄, C₆-C₈, C₁₀), les fluorotélomères sulfonates (n : 2 FTSA, avec n=4,6,8 et10), les fluorotélomère sulfonamidoalkyle bétaïne (n : 2 FTAB, avec n=6 et8), le perfluorooctane sulfonamide et ces dérivés (FOSA/FOSAA), le perfluorométhyl cyclohexane sulfonate (PFECHS), les bis (n :2 fluorotélomère) phosphate (n : 2 diPAP, avec n=6 et 8), des éthers perfluoroalkylés (ADONA, GEN-x), deux composés émergents chlorés (9Cl-PFONS et le 11-ClPFODs) et un fluorotélomère carboxylate le FPePA.

Analyses non ciblées par TOP et dTOP assay

Le protocole d'oxydation TOP assay a été adapté de Macorps et al. 2023 [12] et le protocole de direct TOP (dTOP) assay de Göckener et al. 2021[13]. Le principe de ces méthodes consiste à former des espèces radicalaires qui vont pouvoir oxyder les composés précurseurs d'acides perfluorés (pré-PFAAs) en composés perfluorés dosés lors des analyses ciblées, notamment les PFAS présentant des fonctions acides carboxyliques (PFCAs). La différence entre le TOP et le dTOP assay réside dans la matrice sur laquelle l'oxydation est réalisée. Pour le TOP assay, l'oxydation se fait sur un extrait ayant subi le protocole d'extraction ci-dessus alors que dans le cas du dTOP assay l'oxydation est réalisée directement sur l'échantillon. Les oxydants utilisés lors des expériences sont le persulfate de potassium et la soude. Ces méthodes sont en cours de développement ainsi, le protocole pourrait être amené à évoluer.

Analyses par RMN ¹⁹F

Les spectres ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance I de 600 MHz équipé d'une CryoSonde à résonance quadruple de 5 mm QCI-F. Les extractions des échantillons de sol pour les analyses RMN ¹⁹F ont été réalisées dans du DMSO, sous agitation pendant une nuit à température ambiante. Suite à l'extraction, le surnageant est récupéré et analysé directement. Les acquisitions de RMN ¹⁹F sont réalisées sur une gamme allant de -50 à -220 ppm, Gamme Spectrale des Fluors Organiques (GSFO), correspondant essentiellement à des composés contenant des atomes de fluor liés à un atome de carbone. La quantification est obtenue à partir de l'intégration des pics et d'un étalonnage externe réalisé à partir du PFOS.

Résultats et discussion

1. Analyses ciblées par MS/MS

Les analyses ciblées ont révélé la présence de deux composés majoritaires : le 6:2 FTAB et le PFOS avec des gammes de concentrations variant respectivement entre <0.02-3 600 ng/g et <0.3-1 400ng/g. Il a également été identifiés des composés fréquemment détectés sur les sites contaminés par les AFFF: des PFCAs (abondance relative variant entre 0.5-68% sur l'ensemble des échantillons), des PFSAs (hors PFOS, 0.5-68%), des FTSA (0-30%), du PFECHS (0-8%) et des FOSA/FOSAA (0-7%). La concentration maximale quantifiée pour la totalité des PFAS (Σ PFAS, 6000ng/g) a été retrouvée dans un horizon de sols de profondeur 50-70cm sur le point de prélèvement le plus contaminé (Figure 1).

Les concentrations totales retrouvées (40-3100 ng/g) sont en adéquation avec d'autres études réalisées sur des sites d'entraînement qui ne sont plus utilisés [10], [14]. Sur cette vue aérienne, il est également constaté qu'avec un éloignement du point d'émission de mousses (S4) il y a une diminution de la concentration, cette tendance est également observée dans la littérature [15], [16].

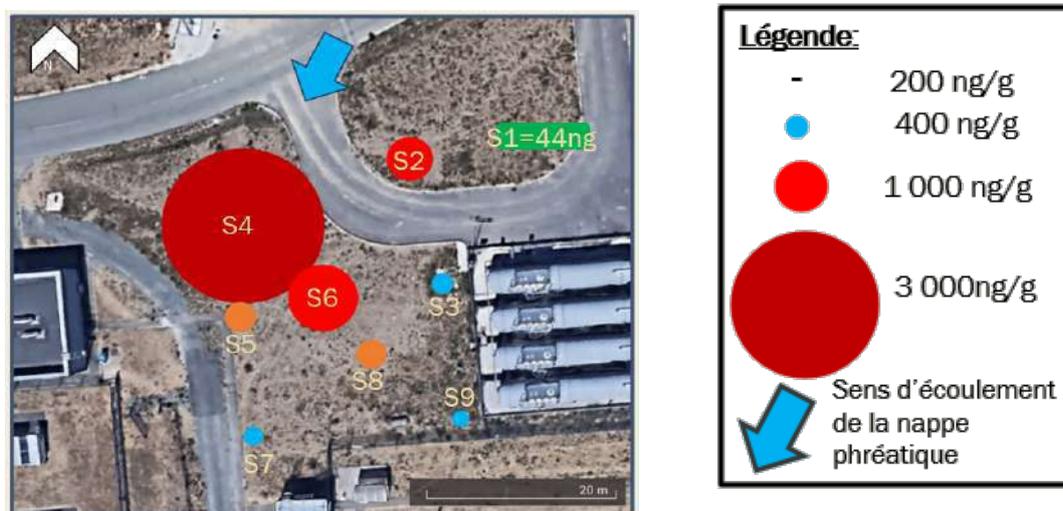


Figure 1 : Vue aérienne du site étudié avec les concentrations totales moyennes en PFAS associées à chaque point de prélèvement

L'examen du profil moléculaire de chacun des points de prélèvement a montré que la répartition des composés n'était pas uniforme et qu'elle variait d'un point de prélèvement à l'autre. Bien que le PFOS et le 6 :2 FTAB soient les deux composés majoritaires sur chacun des points de prélèvement du site d'entraînement, leur proportion relative diffère selon l'emplacement.

L'étude de la contamination, dans les différents horizons de sols, a mis en avant une migration des PFAS vers les horizons les plus profonds, indiquant un phénomène de lixiviation de ces composés. De plus, une étude de 2020 (« Diagnostic environnemental du milieu souterrain » GINGER BURGEAP) a montré que la nappe phréatique située sous l'aéroport était également contaminée. Cependant, ce phénomène n'est pas généralisé sur l'ensemble du site d'entraînement, et sur certains points de prélèvement, la contamination est concentrée dans les horizons supérieurs.

2. Analyses non-ciblées TOP et dTOP assay

Le comparatif entre les deux méthodes a été réalisé sur un échantillon de l'horizon 15-30 cm du point de prélèvement S8 pour le moment, donc les tendances observées ne peuvent pas être généralisées à l'ensemble du site. Une étude sur un plus grand nombre d'échantillons permettra une meilleure comparaison entre ces deux méthodes.

Comparaisons préliminaire TOP et dTOP

Pour l'échantillon testé, les résultats préliminaires des méthodes TOP montrent la présence de pré-PFAAs, précurseurs d'acides perfluorés, non quantifiés précédemment lors des analyses ciblées (pré-PFAAs_{non-ciblés}). Des différences significatives sont observées entre les deux méthodes d'oxydations, le TOP génère 9 fois moins de PFCAs que le dTOP. La différence observée s'explique par l'oxydation dans le dTOP assay de pré-PFAAs_{non-ciblés} ou pré-PFAAs_{ciblés}, qui ne sont pas extraits lors du traitement par le solvant méthanol + acétate d'ammonium du TOP assay.

L'utilisation seule du TOP assay fournit, dans ce cas-là, une sous-estimation de la contamination en composés précurseurs d'acides perfluorés. Cela montre que le TOP assay seul ne permet d'avoir un aperçu global de la contamination d'un milieu, il ne permet d'oxyder que les composés extractibles et non tous les composés, à l'inverse du dTOP. D'ailleurs, la concentration totale en PFAA mesurée par le TOP assay est similaire aux analyses ciblées alors qu'elle est multipliée par 3 avec le dTOP assay (ce qui tend à conforter l'hypothèse d'une oxydation de pré-PFAA non extractibles avec le mélange MeOH/acétate).

Analyse de l'oxydation de quelques précurseurs de PFAA.

Les taux d'oxydation de chacun des pré-PFAAs_{ciblés} ont été calculés pour chacune des méthodes testées, il est apparu que 99% et 97% de la Σ pré-PFAAs_{ciblés}, dans le TOP et dTOP respectivement, sont oxydés. Cependant, dans le cas du dTOP l'oxydation de certains pré-PFAAs_{ciblés} n'est pas totale (Figure 2). Les fluorotéломères sulfonates (FTSAs) ainsi que le Perfluorooctane sulfonamide (FOSA) ne sont pas complètement oxydés, ce qui suggère que ces composés sont des espèces intermédiaires d'oxydation générées lors de l'oxydation. La quantité de précurseurs présents dans l'échantillon pourrait donc être sous-estimée même dans le cas du dTOP. Des tests complémentaires vont être réalisés pour confirmer ces hypothèses.

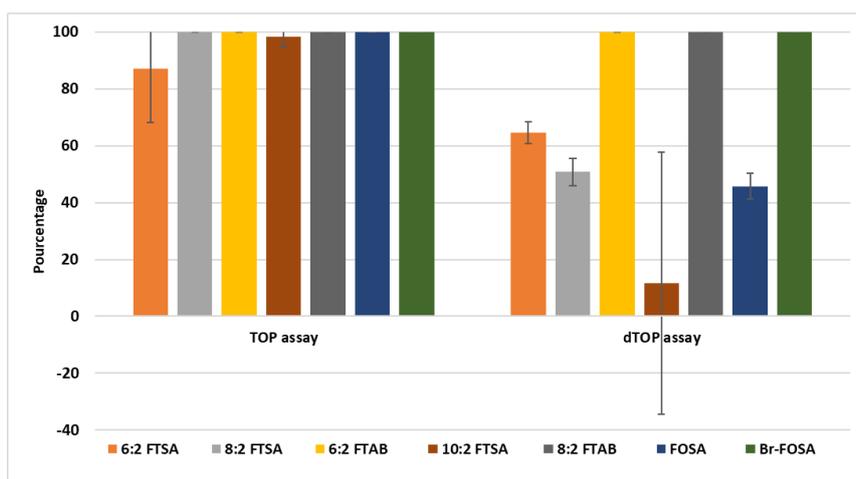


Figure 2 : Taux d'oxydation moyen de chacun des pré-PFAAs_{ciblés} analysés dans l'échantillon

3. RMN du fluor

L'utilisation de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du fluor, en tant que méthode non ciblée, permet d'avoir une vision complémentaire avec une perception plus réaliste de l'ampleur de la pollution fluorée sur le site, même si la différenciation des polluants individuels impliqués n'est pas évidente. Des investigations supplémentaires sont en cours pour tenter de les identifier. En effet, lorsque les espèces présentes dans un échantillon sont structurellement proches, par exemple avec des groupes fonctionnels similaires ou des arrangements atomiques voisins, les signaux RMN correspondants peuvent se chevaucher ou être très similaires empêchant une distinction sans ambiguïté des espèces d'une même série/famille.

Les résultats chiffrés sont exprimés à travers trois grandeurs complémentaires permettant de décrire la pollution d'un échantillon: une teneur minimale en PFAS exprimée en Eq. PFOS (ng/g), reflétant les concentrations en PFAS « classiques » (PFCA, PFSA, PFPA, FASA, FTOH, FTSA, FTCA ou N-alkyl FASA...) évaluées lors des analyses ciblées ; une teneur globale en atomes de fluor soluble (ng/g) complétant la représentation en prenant en compte de manière indissociée tous les polluants fluorés présents ; et enfin, une teneur globale extrapolée en Eq. PFOS (ng/g) visant à simplifier l'interprétation et permettre une meilleure « visualisation » de l'ampleur de la contamination. Par ailleurs, d'un point de vue qualitatif, aucun signal « détectable » correspondant au motif monofluoré -CHF- n'est observé.

Les teneurs obtenues avec la RMN ^{19}F sont plus élevées que celles obtenues avec les analyses ciblées (Figure 3). Il y a donc une sous-estimation de la quantité de PFAS présent que ce soit avec les analyses ciblées ou avec les analyses de type TOP. Toutefois les tendances des profils de contamination-restent cohérentes entre les méthodes, comme le montre le graphique 3.

Par contre si, pour les analyses ciblées, le point de prélèvement le plus contaminé est le 4 avec une concentration max de 6 000ng/g pour les analyses ciblées, avec la RMN ^{19}F le point de prélèvement le plus contaminé est le 2 avec une teneur extrapolée en Eq. PFOS de 79 000 ng/g à l'horizon 15-30 cm. En comparaison, sur ce point de prélèvement 2, la concentration totale en PFAS mesurée en analyse ciblée dans l'horizon concerné est de 1 700ng/g. Ces écarts significatifs sont essentiellement dû à des composés fluorés non identifiés à ce stade, de profils différents de ceux de PFAS perfluorés « classiques » mais avec des signaux pouvant évoquer des motifs éthers CF_3O -, -OCF_2 - ou hydrogénés $\text{-CF}_2\text{CH}_2$ -.

En ce qui concerne la sensibilité, les techniques d'analyse MS et de RMN diffèrent. La RMN ^{19}F étant moins sensible certains composés dits classiques peuvent ne pas être détectés car présents sous les limites de détection (LOD) de la méthode. Dans ces cas précis les analyses ciblées, plus sensibles, complètent les résultats en révélant une contamination par ces produits de l'ordre du ng/g.

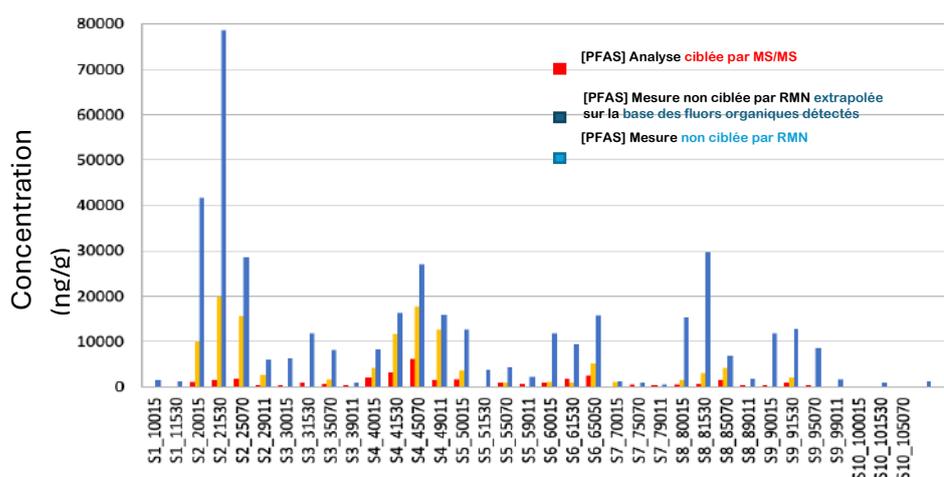


Figure 3 : Evolution de la concentration totale en PFAS et autre organofluorés entre la RMN du fluor et les analyses ciblées

Conclusions et perspectives

La contamination en composés fluorés et notamment PFAS a été étudiée par 3 méthodes d'analyses sur un site aéroportuaire d'entraînement d'extinctions d'incendies. Les analyses ont mis en évidence une contamination généralisée sur l'ensemble du site d'entraînement. Des PFAS ont été quantifiés sur l'ensemble des points de prélèvement ainsi que dans tous les horizons de sols, indiquant un phénomène de migration par lixiviation, des horizons superficiels vers les horizons les plus profonds. Cette migration n'est pas homogène sur tout le site, ce qui peut être attribué aux précédentes réhabilitations du site ou à la composition variable des sols d'un point à l'autre. Les analyses ciblées montrent une prédominance de deux composés, le 6 :2 FTAB et le PFOS.

Les analyses non spécifiques, telles que l'oxydation de type TOP ou la résonance magnétique nucléaire (RMN), montrent qu'avec les analyses ciblées la quantification des PFAS sur ce site est sous-estimée et celles d'autres éventuels polluants organofluorés non pris en compte.

Par rapport au TOP assay, le dTOP assay présente l'avantage d'oxyder l'ensemble des précurseurs présents dans l'échantillon, offrant ainsi une représentation plus complète de la contamination en PFAS existante sur le site par rapport aux analyses MS classiques. EN effet, le TOP assay ne reflète pas complètement la contamination en précurseurs d'acides perfluorés et peut sous-estimer la concentration en pré-PFAAs présents dans l'échantillon. Il permet néanmoins de donner une idée de la part de précurseurs extractibles.

Enfin, la RMN ¹⁹F, bien que nettement moins sensible que les analyses par MS, permet une quantification au plus proche de la réalité de pollutions fluorées d'envergure en prenant en compte tous les fluors PFAS ou non-PFAS.

Pour compléter cette étude, les données sur les propriétés des sols seront utilisées pour mieux comprendre les profils de migrations observés, sachant que la matière organique joue un rôle important dans la mobilité des PFAS dans les sols. La méthode d'oxydation dTOP assay doit également être perfectionnée avant de réaliser un comparatif avec le TOP assay sur un plus grand nombre d'échantillons, afin d'obtenir une vue plus globale sur la migration des composés précurseurs, qui peuvent servir de réservoir d'acides perfluorés pendant plusieurs années.

Cette contribution permettra donc de i) présenter les résultats obtenus lors des analyses ciblées (abondance relative et profils verticaux), ii) présenter les résultats obtenus par des approches non ciblées, type MS- dTOP assay et RMN, iii) réaliser une comparaison entre les méthodes d'analyses utilisées lors de l'étude et iv) de présenter les facteurs qui influencent la migration des PFAS.

La contribution est envisagée sous forme de présentation orale à deux voix, associant le laboratoire EPOC de l'Université de Bordeaux pour les analyses MS et la société Casc4de de Strasbourg pour les analyses RMN

Références

- [1] M. P. Krafft et J. G. Riess, « Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability—Part one », *Chemosphere*, vol. 129, p. 4-19, juin 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.039.
- [2] J. Glüge *et al.*, « An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) », *Environ. Sci.: Processes Impacts*, vol. 22, n° 12, p. 2345-2373, 2020, doi: 10.1039/D0EM00291G.
- [3] K. A. Barzen-Hanson et J. A. Field, « Discovery and Implications of C₂ and C₃ Perfluoroalkyl Sulfonates in Aqueous Film-Forming Foams and Groundwater », *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 2, n° 4, p. 95-99, avr. 2015, doi: 10.1021/acs.estlett.5b00049.
- [4] D. Muir *et al.*, « Levels and trends of poly- and perfluoroalkyl substances in the Arctic environment – An update », *Emerging Contaminants*, vol. 5, p. 240-271, 2019, doi: 10.1016/j.emcon.2019.06.002.
- [5] C. Lau, K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens, et J. Seed, « Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings », *Toxicological Sciences*, vol. 99, n° 2, p. 366-394, oct. 2007, doi: 10.1093/toxsci/kfm128.
- [6] J. C. DeWitt, M. M. Peden-Adams, J. M. Keller, et D. R. Germolec, « Immunotoxicity of Perfluorinated Compounds: Recent Developments », *Toxicol Pathol*, vol. 40, n° 2, p. 300-311, févr. 2012, doi: 10.1177/0192623311428473.

- [7] L. Liang *et al.*, « Immunotoxicity mechanisms of perfluorinated compounds PFOA and PFOS », *Chemosphere*, vol. 291, p. 132892, mars 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132892.
- [8] C. A. Moody, G. N. Hebert, S. H. Strauss, et J. A. Field, « Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA Electronic supplementary information (ESI) available: Map of location of Wurtsmith Air Force Base, Oscoda, MI and surrounding states. See <http://www.rsc.org/suppdata/em/b2/b212497a/> », *J. Environ. Monitor.*, vol. 5, n° 2, p. 341-345, mars 2003, doi: 10.1039/b212497a.
- [9] R. H. Anderson, G. C. Long, R. C. Porter, et J. K. Anderson, « Occurrence of select perfluoroalkyl substances at U.S. Air Force aqueous film-forming foam release sites other than fire-training areas: Field-validation of critical fate and transport properties », *Chemosphere*, vol. 150, p. 678-685, mai 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.014.
- [10] M. Filipovic, A. Woldegiorgis, K. Norström, M. Bibi, M. Lindberg, et A.-H. Österås, « Historical usage of aqueous film forming foam: A case study of the widespread distribution of perfluoroalkyl acids from a military airport to groundwater, lakes, soils and fish », *Chemosphere*, vol. 129, p. 39-45, juin 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.005.
- [11] A. Nickerson, A. C. Maizel, P. R. Kulkarni, D. T. Adamson, J. J. Kornuc, et C. P. Higgins, « Enhanced Extraction of AFFF-Associated PFASs from Source Zone Soils », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 54, no 8, p. 4952-4962, avr. 2020, doi: 10.1021/acs.est.0c00792.
- [12] N. Macorps, P. Labadie, F. Lestremau, A. Assoumani, et H. Budzinski, « Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in surface sediments: Occurrence, patterns, spatial distribution and contribution of unattributed precursors in French aquatic environments », *Science of The Total Environment*, vol. 874, p. 162493, mai 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.162493.
- [13] B. Göckener, A. Fliedner, H. Rüdell, I. Fettig, et J. Koschorreck, « Exploring unknown per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment – The total oxidizable precursor assay as helpful tool in research and regulation », *Science of The Total Environment*, vol. 782, p. 146825, août 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146825.
- [14] A. Nickerson *et al.*, « Spatial Trends of Anionic, Zwitterionic, and Cationic PFASs at an AFFF-Impacted Site », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 55, no 1, p. 313-323, janv. 2021, doi: 10.1021/acs.est.0c04473.
- [15] A. Kärrman, K. Elgh-Dalgren, C. Lafossas, et T. Møskeland, « Environmental levels and distribution of structural isomers of perfluoroalkyl acids after aqueous fire-fighting foam (AFFF) contamination », *Environ. Chem.*, vol. 8, no 4, p. 372, 2011, doi: 10.1071/EN10145.
- [16] X. Dauchy *et al.*, « Deep seepage of per- and polyfluoroalkyl substances through the soil of a firefighter training site and subsequent groundwater contamination », *Chemosphere*, vol. 214, p. 729-737, janv. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.003.

Remerciements

Les travaux présentés ont pu être réalisés dans le cadre du projet « Impact des PFAS : devenir et Ecotoxicologie des Mélanges (IPANEMA) financé par l'ADEME. Les équipes du laboratoire Eau et Environnement de l'Université Gustave Eiffel (LEE), ainsi que l'UMR ECOSYS ont également participé à la réalisation de ce projet. Les analyses des PFAS ont pu être réalisées grâce au soutien de la plateforme d'analyse de spectrométrie de masse PLATINE de l'UMR EPOC 5805.

Titre anglais de la présentation :

Multi-method study of PFAS contamination at a fire-training site.

Devenir des PFAS dans un sol structuré

Rôle des particules colloïdales et macropores

Elisabeth FRIES^{1,2}, Denis COURTIER-MURIAS², Pierre LABADIE³, Chloé CAUREL¹, Béatrice BECHET²,
Pierre-Emmanuel PEYNEAU², Hélène BUDZINSKI³, Eric MICHEL^{1*}

1 : EMMAH, INRAE, Avignon Université, Avignon, France

2 : LEE, Université Gustave Eiffel, Nantes, France

3 : EPOC, CNRS, Université de Bordeaux, France

* contact : eric.michel@inrae.fr

Résumé

Les mousses anti-incendie contiennent un mélange de substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS). Celles-ci sont persistantes dans l'environnement, et les sites d'entraînement des pompiers constituent une source de contamination pour les sols, leur biota et les eaux souterraines. Le devenir des PFAS dans les sols a été principalement étudié en utilisant des situations expérimentales modèles : sols recompactés, souvent saturés, et contaminés artificiellement avec quelques molécules. Nous avons étudié pour la première fois le devenir des PFAS dans un sol structuré en soumettant des colonnes de sol non perturbé, prélevées sur un ancien site d'entraînement des pompiers, à une série de pluies simulées. Ces expériences ont montré que (i) lorsque la longueur de la chaîne perfluorée n_c était ≤ 7 , la diffusion était le mécanisme limitant le transport, (ii) les particules colloïdales facilitaient la mobilité de certains fluoro-télomères et acides perfluorés avec $n \geq 8$, (iii) les conditions hydrodynamiques, liées à la structure du sol, déterminaient l'étendue du transport en phase colloïdale des PFAS. Ces résultats ont permis de préciser le modèle conceptuel du devenir des PFAS dans le sol et de proposer les mécanismes qu'il conviendrait d'étudier pour l'améliorer.

Introduction

Le terme "substances per- et polyfluoroalkylées" (PFAS) désigne une large classe de molécules qui contiennent au moins un groupe méthyl (-CF₃) ou méthylène (-CF₂-) perfluoré.¹ Les propriétés de ces molécules ont conduit à leur usage dans un grand nombre d'applications depuis les années quarante et font que ces molécules sont persistantes dans l'environnement—ou peuvent être métabolisées en substances qui le sont—, bioaccumulables et néfastes pour la santé humaine et animale.

Le sol joue un rôle prépondérant dans le devenir des PFAS : il retarde leur arrivée dans les aquifères et permet leur internalisation par les cultures et le biota. Depuis 2009,² le transport des PFAS dans les sols fait ainsi l'objet d'un nombre croissant, mais encore réduit, d'études expérimentales. Les travaux ont le plus souvent considéré des sols modèles : colonnes remplies de sable ou de sol broyé et recompacté, saturées en eau et contaminées artificiellement avec une ou quelques molécules. Ces situations expérimentales présentent des limites car : (i) les sols sont souvent contaminés par des mélanges de PFAS,³ qui peuvent conduire à des phénomènes d'adsorption compétitive,⁴ le devenir d'une espèce isolée est ainsi différent de celui qu'elle aurait en mélange ; (ii) *in situ*, les PFAS sont présents dans les sols pendant des années, permettant à des processus lents (ex : métabolisation, transport vers la microporosité du sol par diffusion ou au cours des cycles d'humidification/séchage) d'affecter le devenir de ces molécules^{6,7} ; (iii) deux modes de transport dans les sols structurés n'ont pas pu être considérés : (a) le transport en phase-colloïdale, qui facilite la mobilité de molécules ayant une forte affinité pour les constituants du sol et seraient peu mobiles autrement.⁸ Ce

mécanisme pourrait contribuer à la mobilité des PFAS à chaînes longues qui interagissent fortement avec la matière organique, elle-même supposée immobile ; (b) le transfert préférentiel de l'eau dans la porosité la plus large du sol (macropores liés à l'action de la faune du sol ou des racines), qui en court-circuitant les pores les plus fin pourrait faciliter le transfert vertical des PFAS présents en phase colloïdale ou aqueuse.

Ainsi, les mécanismes qui déterminent le devenir des PFAS dans les situations expérimentales étudiées jusqu'ici ne sont pas forcément les mêmes que dans des conditions de terrain. Nous avons exploré ces mécanismes en considérant une situation expérimentale plus réaliste : des pluies simulées sur des colonnes de sol non perturbé contaminé par un cocktail de molécules. Ces travaux permettront *in fine* des choisir les mécanismes à inclure dans les modèles numériques visant à décrire le devenir de ces molécules.

Matériel et méthodes

Quatre colonnes de sol de 25 cm de haut ont été extraites à deux positions (S5 et S8) d'un site d'entraînement des pompiers abandonné en 1996. Elles sont notées ici S5-4, S5-7, S8-1 et S8-3. Leurs macropores de diamètre > 1 mm ont été visualisés en tomographie de rayons X. Le sol est un limon-sableux. Ses teneurs en matière organique sont 2.7 et 4.7 % pour S5 et S8 respectivement. La contamination du sol (de 0 à 15 cm et de 15 à 25 cm de profondeur) a été déterminée en LC-MS/MS (39 molécules ciblées). Sept pluies successives ont été simulées sur chaque colonne : les trois premières à une intensité de 10 mm h⁻¹, les suivantes à 25 mm h⁻¹. La durée de la période "sèche" avant chaque pluie —un facteur qui avec l'intensité de la pluie affecte la mobilisation de particules colloïdales— était de 3, 48, 114, 3, 48, 114, et 216 heures respectivement. Les effluents des colonnes ont été collectés en 8 à 12 fractions de 25 ml. Leur conductivité et concentrations en particules colloïdale et PFAS (LC-MS/MS) ont été déterminées. Afin d'identifier la contribution des colloïdes à la mobilité des PFAS, la concentration en PFAS de chaque fraction a été mesurée à la fois (i) dans le surnageant d'un échantillon centrifugé, exempt de particules supérieures à 20 nm, pour déterminer la concentration c_{sup} des PFAS "en solution" et (ii) dans l'échantillon non centrifugé contenant l'ensemble des PFAS, "en solution" et adsorbés sur des colloïdes pour déterminer la concentration totale de l'échantillon c_{tot} . Le rapport $f_{col} = (c_{tot} - c_{sup})/c_{tot}$ indique la contribution de la phase colloïdale au transfert. Toutes les fractions recueillies au cours de la pluie 6 ont été analysées. Ces résultats sont discutés dans ce document. Pour les autres pluies, trois échantillons ont été analysés : la première fraction recueillie et deux échantillons composites correspondant au régime permanent identifié sur les hydrogrammes et au drainage après arrêt de la pluie. Ces données seront aussi évoquées à l'oral.

Résultats

La tomographie révèle que les macropores > 1 mm représentent 2.5 et 4 % du volume des colonnes de S8-1 et S8-3 respect. et moins de 2 % pour les colonnes de S5. La moitié inférieure de S5-7 est dépourvue de macropores. Lors des pluies, le comportement hydrodynamique des colonnes était différent selon le site : dominé par des écoulements préférentiel (S8) ou majoritairement matriciel (accumulation d'eau en surface, S5).

Vingt-six molécules, sur les 39 recherchées, ont été quantifiées dans les sols. Leur concentration totale était de 1.6 µg g⁻¹ (0-15 cm) et 0.3 µg g⁻¹ (15-25 cm) sur le site 5 et 0.4 et 0.7 µg g⁻¹ pour les deux profondeurs de S8. Les molécules les plus concentrées, quel que soit le site et la profondeur étaient le fluoro-télomère [6:2 FTAB](#) et le [PFOS](#). Parmi les molécules présentes dans le sol, 17 avaient des concentrations dans les effluents de la pluie 6 supérieures aux limites de détection (LoD) et quantification (LoQ) et trois aux LoD : [PFHpS](#), 8 :2 FTAB, [PFDoA](#). Le 6:2 FTAB, l'acide à chaîne courte [PFPeA](#) et le PFOS étaient les trois composés les plus concentrés.

L'évolution temporelle des concentrations de chaque molécule, au cours d'une pluie, est différente. Pour certaines molécules, cette évolution ressemble à celle de la conductivité des effluents (qui elle-même est similaire à celle des anions et cations majeurs dans les effluents) ; pour d'autres elle ressemble plutôt à celle de la concentration en colloïdes. Ces observations qualitatives sont confirmées par des régressions linéaires entre (i) concentrations en PFAS, et (ii) concentration en colloïdes ou conductivité des effluents (Fig. 1). Ainsi les

molécules telles que $4 \leq n_c \leq 7$ (avec n_c le nombre d'atomes de carbone perfluorés) ont une dynamique de lessivage —dans les quatre colonnes— très proche de celle des ions majeurs du sol (Fig. 1), tandis qu'une dynamique proche de celle des colloïdes est observée essentiellement dans les colonnes du site 5, pour des molécules avec $n_c \geq 8$ (7 molécules pour la colonne S5-7 et 5 pour S5-4). Le ratio f_{col} confirme que les colloïdes ont en effet contribué —dans le premier échantillon recueilli après le début de la pluie, qui est celui le plus concentré en colloïdes— au transfert de 5 molécules pour la colonne S5-7 (8 :2 FTS, 10 :2 FTS, PFOS, PFDA, PFUnA), et une seule pour les colonnes S8-3 (PFUnA) et S5-7 (PFDoA) (Fig. 1).

Pour explorer les mécanismes impliqués dans le transfert des PFAS, nous avons calculé —en faisant l'hypothèse que les molécules présentes en phase aqueuse ou solide (adsorbées sur du sol immobile ou mobile sous forme de colloïdes) étaient à l'équilibre thermodynamique— les constantes de partage : (i) $K_{d,soil}$ ($ml\ mg^{-1}$) comme le rapport c_{sol} / c_{tot} où c_{sol} ($ng\ g^{-1}$) est la concentration de chaque molécule dans le sol et les valeur de c_{tot} ($ng\ ml^{-1}$) sont moyennés sur toute la durée de la pluie 6 et (ii) $K_{d,colloïd}$ ($ml\ mg^{-1}$) pour les cas où du transport en phase colloïdale a été mis en évidence par f_{col} , comme $(c_{tot} - c_{sup}) / (c_{sup} \times c_{tot} - c_{coll})$ avec c_{coll} ($mg\ ml^{-1}$) la concentration en particule colloïdale.

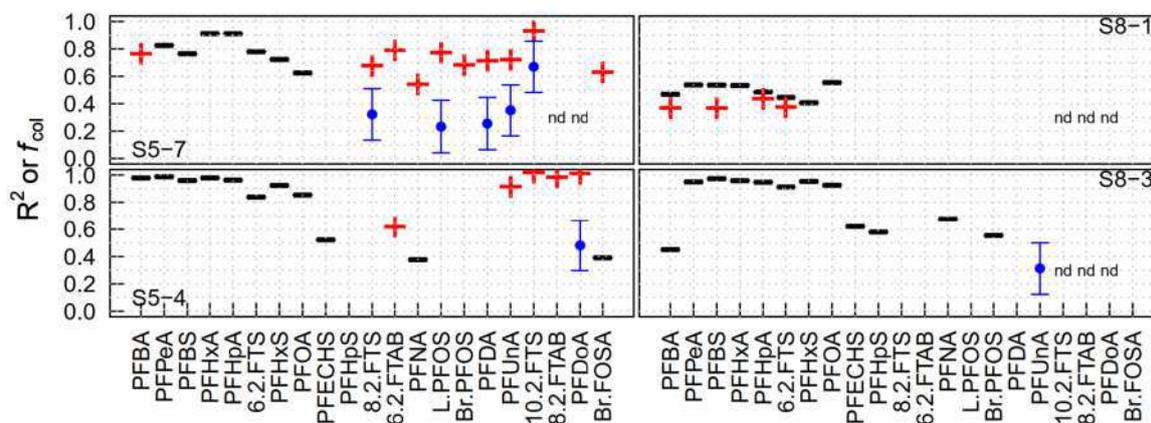


Figure 1. Ratio f_{col} indiquant la contribution de la phase colloïdale au transfert (cercle et barres d'erreur bleus) et coefficients de corrélation de Pearson (R^2) obtenus lors de régressions linéaires entre les concentrations de chacune des molécules de PFAS quantifiées dans les effluents et (i) la conductivité des effluents (trait horizontal noir) ou la concentration en particules colloïdales (croix rouge). Seuls sont représentés les R^2 pour lesquels la régression était significative ($p < 0.05$). Nombre de mesures considérées : 10, 11, 9 et 12 pour S5-7, S5-4, S8-3 et S8-1 respectivement. nd = non détecté pour toutes les mesures.

Les valeurs de $K_{d,soil}$ sont presque toutes situées au-dessus des valeurs maximales de la littérature à l'exception de celle du PFOA ($n_c=7$), proche des valeurs minimales (Fig. 2). Si, comme attendu, $K_{d,soil}$ croît d'environ un demi ordre de grandeur pour chaque groupement ($-CF_2-$) supplémentaire pour $n_c \geq 8$, les composés à chaîne perfluorée plus courte ne montrent aucune tendance de $K_{d,soil}$ en fonction de n_c (Fig. 2, PFCA). Enfin, les valeurs de $K_{d,colloïd}$ sont identiques, en considérant les incertitudes (non indiquée Fig.2), à celles de $K_{d,soil}$.

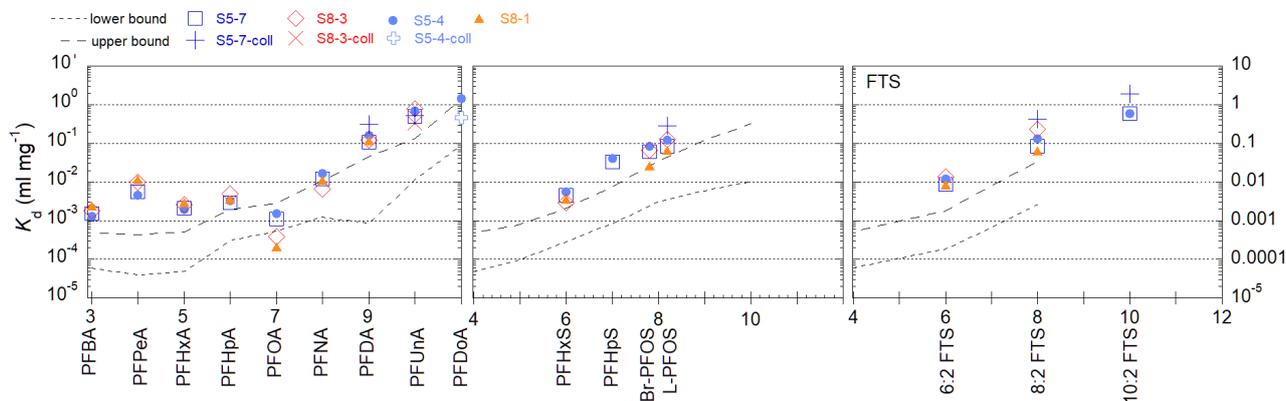


Figure 2. Constante de partage apparente K_d , en fonction de la longueur de la chaîne perfluorée. K_d est calculée pour chaque molécule et, lorsque f_{col} est significativement différent de zéro, pour la fraction colloïdale (voir texte). Les lignes discontinues grises indiquent les valeurs de K_d maximales et minimales calculées par Nguyen et al.⁹ pour dix sols de caractéristiques différentes à partir de données recueillies lors d'expériences de sorption en batch de chaque molécule individuellement.

Discussion

Les composés à chaîne courte ($4 \leq n_c \leq 7$) ont une dynamique d'éluion similaire à celle de la conductivité des effluents (Fig. 1). Celle-ci dépend de la surface de contact eau-sol et de la durée de ce contact —et donc de la vitesse de l'eau dans les pores. Les mêmes facteurs contrôlent le lessivage des molécules qui ont une affinité modérée pour les constituants du sol et dont la concentration, dans le sol et l'eau, atteint l'équilibre rapidement. Pour ces composés, comme pour les ions, le mécanisme le plus lent—limitant le lessivage— est probablement la diffusion, dans un gradient de potentiel chimique, depuis les pores le plus fins au sein des agrégats où les concentrations en PFAS sont fortes —car c'est là que se trouve la surface disponible pour la sorption et la matière organique— vers les pores où l'eau d'infiltration (de faible concentration en PFAS et faible force ionique) s'écoule. Cette hypothèse est étayée par les valeurs de $K_{d,sol}$ qui sont indépendantes de n_c pour les PFCA avec $n_c \leq 7$ (Fig. 2, à gauche).

Des composés ayant des chaînes perfluorées longues ($8 \leq n_c \leq 13$) ont été identifiés dans les sols. La plupart ($n_c \leq 11$) étaient aussi présents dans les effluents des colonnes. La corrélation des évolutions temporelles des concentrations de ces molécules et celles des colloïdes suggère une contribution de cette phase à leur devenir (Fig. 1). Elle a été confirmée par des valeurs de f_{col} différentes de zéro, dans les premiers 25 ml d'eau élués, pour six molécules (Fig. 1). La contribution des colloïdes au transfert de ces molécules (f_{col}) tend à augmenter avec n_c , (Fig. 1). Les valeurs de $K_{d,sol}$ et $K_{d,col}$ augmentent aussi avec la longueur de chaîne perfluorée n_c , suggérant que leurs interactions avec le sol, immobile ou sous forme de colloïdes sont régies par des interactions hydrophobes entre chaîne perfluorée et matière organique (Fig. 2). Cette hypothèse est étayée par une analyse du carbone organique total (COT) dans ces échantillons : 35 à 43% du COT des premiers 25 ml d'effluent se trouvait sous forme colloïdale. Ainsi, la matière organique colloïdale du sol contribue à la mobilité de certains fluoro-télomères et acides perfluorés avec $n \geq 8$.

Bien que le transport de colloïdes soit favorisé par les écoulements préférentiels dans les macropores du sol,⁸ le transfert en phase colloïdale des PFAS a été observés essentiellement pour S5-7 (Fig. 1) qui avait un comportement hydrodynamique de type matriciel et une concentration en colloïdes de 1.1 mg ml⁻¹, inférieure à celle de S8-3 (2.0 mg ml⁻¹) et S5-4 (1.4 mg ml⁻¹). Cette observation inattendue est probablement liée au fait que la surface d'échange sol-eau d'un écoulement matriciel est plus importante —et au plus près des pores fins contenant les PFAS— que celle d'un écoulement préférentiel, cantonné à une faible fraction de l'espace poral. Ainsi, les macropores ne semblent pas faciliter le transfert en phase colloïdale des PFAS.

La seule étude concernant le transport en phase colloïdale des PFAS (colonne remplie d'agrégats de sol contaminés artificiellement par le PFOA)⁵ a montré que 17% du PFOA était lessivé en phase colloïdale. Nos résultats ne montrent pas de transport colloïdal pour le PFOA. Il est possible que la présence non pas d'une molécule mais d'un cocktail de PFAS ait conduit à des phénomènes de sorption compétitive, favorisant la sorption des composés à chaîne longue (ou, à longueur de chaîne égale, de ceux ayant un groupement terminal sulfonique) au détriment de ceux à chaîne courte (ou ayant une fonction carboxylique). Ainsi la contamination importante du sol par le PFOS et de molécules ayant $n_c > 8$ pourrait expliquer l'absence de transport en phase colloïdale du PFOA ainsi que (i) la mobilité du PFOA limitée par la diffusion plutôt que la désorption et (ii) la faible valeur de son $K_{d,sol}$ comparée à celles observées par Nguyen *et al.*⁹ Les phénomènes de sorption compétitive —peu étudiés dans les sols— pourraient être un mécanisme à ne pas négliger pour comprendre le transport de PFAS en mélange.

Conclusions et perspectives

- Cette étude est la première à documenter le transport en phase colloïdale de plusieurs PFAS à chaîne longue dans un sol non perturbé. Elle indique que l'on ne doit plus ignorer les particules colloïdales en tant que phase porteuse des PFAS, et qu'il convient d'étudier —et de prendre en compte dans les modèles ce processus de transport.
- La diffusion, plutôt que la désorption, est le mécanisme limitant le transfert des molécules ayant un nombre de carbone $n_c \leq 7$. Ce comportement s'il était attendu pour $n_c \leq 5$ est surprenant pour le PFOA. Il pourrait résulter d'un phénomène de sorption compétitive qui a reçu peu d'attention dans les sols et qu'il conviendrait d'étudier.

Références

- ¹OECD. 2021. [Series on Risk Management No. 61](#).
- ²Murakami et al. 2009. [Environ. Sci. Technol., 43\(10\), 3480-3486](#).
- ³Barzen-Hanson et al. 2017. [Environ. Sci. Technol., 51\(4\), 2047-2057](#).
- ⁴Gellrich et al. 2012. [Chemosphere, 87\(9\), 1052-1056](#).
- ⁵Borthakur et al. 2021. [Environ. Pollut. 286, 117297](#)
- ⁶Pignatello & Xing. 1995. [Environ. Sci. Technol., 30\(1\), 1-11](#).
- ⁷Alexander. 2000. [Environ. Sci. Technol., 34\(20\), 4259-4265](#).
- ⁸McCarthy & Zachara. 1989. [Environ. Sci. Technol., 23\(5\), 496-502](#).
- ⁹Nguyen et al. 2020. [Environ. Sci. Technol., 54\(24\), 15883-15892](#).

Remerciements

Nous remercions l'ADEME pour le financement de ces travaux (projet IPANEMA) ainsi que le département AgroEcoSystem d'INRAE et l'Université Gustave Eiffel pour le financement de la thèse d'E. Fries.