

Centre Eau Terre Environnement

Dégradation des substances poly et per-fluoroalkyliques par combinaison de procédés d'électro-oxydation et d'ozonation

Par
Salma Mounir

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître en Sciences (M.Sc.) en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Président du jury et	Jean-François Blais
examineur interne	INRS
Directeur de recherche	Patrick Drogui
	INRS
Directeur de recherche	Kamal EL HAJI
	ISHÉDD
Examineur externe	Céline Vaneeckhaute
	Université Laval

REMERCIEMENTS

Avant d'entamer la présentation de mon travail, je mets cette occasion à profit pour témoigner de ma reconnaissance envers toutes les personnes ayant été disposées à aider et contribuer à la réalisation de mon projet dans les meilleures conditions.

De prime abord, je tiens spécialement à remercier Pr. Patrick Drogui, mon directeur de recherche, pour sa confiance, pour le temps et la patience qu'il dédie généreusement à ses étudiants tout au long de leur formation, et de m'avoir encadrée durant la réalisation de mon projet. Mes remerciements vont également à l'égard de Pr. Kamal El Haji, pour sa présence et ses conseils.

Je me dois de remercier mon mentor également, M. Hamed Arab, de m'avoir épaulée sans relâche durant mes travaux de recherche.

Je remercie également mon équipe de recherche, dont les membres m'ont guidée et m'ont beaucoup appris.

Mes remerciements vont également à l'égard de l'ensemble du corps professoral et administratif de l'INRS et de l'ISHÉDD, dont la priorité a toujours été le bien-être et l'intérêt des étudiants.

Ce projet aurait été mille fois plus difficile à élaborer sans l'aide et la contribution de ces précieux partis.

RÉSUMÉ

Les substances per- et polyfluoroalkyliques (PFAS) sont des produits chimiques d'origine anthropique de plus en plus préoccupantes pour la santé de l'Homme, ainsi que son environnement. Toutefois, la vaste famille des PFAS les rend difficiles à cerner et maîtriser en termes de réglementation et de traitement efficace. Les PFAS sont particulièrement résistants à la biodégradation et aux traitements conventionnels en raison de la liaison Carbone-Fluor présente dans leur structure chimique. Le présent rapport discute de la dégradation des PFAS dans différents types d'eaux, synthétiques et réelles, en utilisant la combinaison des traitements par électro-oxydation avancée (EOA) et par ozonation. Cette étude se subdivise en trois parties distinctes; la première partie consiste en la préparation d'eaux synthétiques contaminées par deux composés PFAS, notamment le PFOA (acide perfluorooctanoïque) et le PFOS (perfluorooctanesulfonate), suivie par l'échantillonnage et la caractérisation d'eaux industrielles contaminées par différents composés PFAS, ainsi que de la cellule électrolytique. Les résultats de cette partie démontrent l'efficacité des électrodes en BDD (Diamant Dopé au Bore) par rapport à celles en Ti_4O_7 sous les conditions imposées lors des tests effectués dans le cadre de l'étude. La deuxième étape comprend des tests sur des eaux synthétiques contaminées par PFOS et PFOA en expérimentant l'effet de la combinaison de l'EOA à l'ozonation. Cette étape a prouvé l'efficacité de la combinaison des deux procédés, électro-oxydation et ozonation, en matière de dégradation des PFAS des eaux usées synthétiques. Enfin, la troisième étape comporte des tests sur des eaux réelles industrielles en étudiant l'effet de différents paramètres opératoires, ainsi que l'effet de la combinaison des deux traitements (EOA + O_3). Au total, 17 PFAS (ex. PFHpA, PFHxA, 5:3 FTB, 5:1:2 FTB, 6:2 FTAB, 6:2 FTCA, PFOS, PFOA, etc.) ont été simultanément mesurés dans les eaux usées réelles. Cette dernière étape a également prouvé l'efficacité de la combinaison, toutefois, au cours des tests, des volumes importants de mousses ont été générés durant le traitement. Ce problème a été remédié en augmentant le volume d'eaux usées traitées et en modifiant le flux d'eau au sein du réacteur (Skid 2). Les meilleurs résultats ont été enregistrés en combinant les procédés EOA et O_3 . Le couplage de ces deux procédés démontre un effet synergique et permet d'atteindre des taux d'abattement allant jusqu'à 97% de dégradation des PFAS (en considérant la somme totale des 17 PFAS mesurés). Ces taux d'abattement les plus élevés ont été enregistrés en utilisant des électrodes anodiques de BDD (diamant dopé au bore), en appliquant une densité de courant 20 mA/cm^2 , un temps d'électrolyse de 180 min, une concentration en électrolyte de 20 mM et une concentration en ozone de 2 mg/L.

Mots-clés: PFAS , Électrolyse, Électro-oxydation, Électro-oxydation avancée (EOA), Ozonation, Dégradation, Eaux synthétiques, Eaux usées, Radicaux hydroxyles, Persulfates.

ABSTRACT

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are man-made chemicals of growing concern for human health and the environment. However, the vast family of PFASs makes them difficult to identify and control in terms of regulation and effective treatment. PFAS are particularly resistant to biodegradation and conventional treatment due to the Carbon-Fluorine bond present in their chemical structure. This report discusses the degradation of PFAS in different types of water, synthetic and real, using the combination of advanced electro-oxidation (AEO) and ozonation treatments. This study is subdivided into three distinct parts; the first part consists of the preparation of synthetic waters contaminated with two PFAS compounds, namely PFOA (perfluorooctanoic acid) and PFOS (perfluorooctanesulfonate), followed by the sampling and characterization of industrial waters contaminated with different PFAS compounds, as well as the electrolytic cell. The results of this part demonstrate the effectiveness of BDD electrodes compared with Ti_4O_7 electrodes under the conditions imposed during the tests carried out as part of the study. The second stage involved tests on PFOS- and PFOA-contaminated synthetic water, to determine the effect of combining EOA with ozonation.

This step demonstrated the effectiveness of combining the two processes, electro-oxidation and ozonation, in degrading PFAS from synthetic wastewater. Finally, the third stage involved tests on real industrial water, studying the effect of different operating parameters, as well as the effect of combining the two treatments (AEO + O_3). A total of 17 PFAS (e.g. PFHpA, PFHxA, 5:3 FTB, 5:1:2 FTB, 6:2 FTAB, 6:2 FTCA, PFOS, PFOA, etc.) were simultaneously measured in real wastewater. This last step also proved the effectiveness of the combination, however, during the tests, large volumes of foam were generated during treatment. This problem was remedied by increasing the volume of wastewater treated and modifying the water flow within the reactor (Skid 2). The best results were achieved by combining the EOA and O_3 processes. The coupling of these two processes demonstrates a synergistic effect, enabling abatement rates of up to 97% of PFAS degradation to be achieved (considering the total sum of the 17 PFAS measured). The highest abatement rates were recorded using BDD (boron-doped diamond) anode electrodes, applying a current density of 20 mA/cm^2 , an electrolysis time of 180 min, an electrolyte concentration of 20 mM and an ozone concentration of 2 mg/L.

Keywords: PFAS, Electrolysis, Advanced electro-oxidation (AEO), Ozonation, Degradation, Synthetic Water, Wastewater, Hydroxyl-radicals, Persulfate.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX	XIII
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
1 INTRODUCTION.....	1
2 BIBLIOGRAPHIE.....	5
2.1 CONTEXTE GÉNÉRAL.....	5
2.2 DÉFINITION ET PROPRIÉTÉS DES PFAS	5
2.2.1 <i>Classification des PFAS</i>	6
2.2.2 <i>Utilisation des PFAS</i>	8
2.2.3 <i>Sources de PFAS</i>	11
2.2.4 <i>Risques des PFAS sur l'Homme et sur l'environnement</i>	13
2.2.5 <i>Normes et régulation des PFAS</i>	15
2.3 TRAITEMENT ET GESTION DES PFAS	19
2.3.1 <i>Techniques de séparation</i>	19
2.3.2 <i>Techniques de dégradation</i>	22
2.3.3 <i>Processus d'électro-oxydation avancée (EOA)</i>	24
2.4 APPLICATIONS DES PROCESSUS D'ÉLECTRO-OXYDATION AVANCÉE POUR LA DÉGRADATION DES PFAS	31
2.5 TRAITEMENT DES PFAS PAR ÉLECTRO-OXYDATION COUPLÉE À L'OZONATION	32
3 OBJECTIFS ET HYPOTHESES DE RECHERCHE	35
3.1 OBJECTIFS	35
3.1.1 <i>Objectif principal</i>	35
3.1.2 <i>Objectifs spécifiques</i>	35
3.2 HYPOTHÈSES DE RECHERCHE	36
4 DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE	37
4.1 PRÉPARATION DES EAUX SYNTHÉTIQUES	38
4.2 ÉCHANTILLONNAGE ET CARACTÉRISATION DES EAUX USÉES INDUSTRIELLES (EUI).....	38
4.3 MONTAGE ET CARACTÉRISTIQUES DES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX	39
4.3.1 <i>Prototype expérimental – Skid 1</i>	39

4.3.2	<i>Prototype expérimental – Skid 2</i>	41
4.4	TRAITEMENT DES EAUX SYNTHÉTIQUES CONTAMINÉS PAR LES PFAS	43
4.5	TRAITEMENT ÉLECTROLYTIQUE DES EAUX USÉES INDUSTRIELLES CONTAMINÉS PAR LES PFAS.....	43
4.6	TECHNIQUES ANALYTIQUES	45
4.6.1	<i>Méthode indirecte de mesure des oxydants par les iodures</i>	45
4.6.2	<i>Méthode de blanchiment de la molécule RNO</i>	45
4.6.3	<i>Méthode de mesure des PFAS dans les eaux usées</i>	46
5	RÉSULTATS ET DISCUSSION	48
5.1	CARACTÉRISATION DU RÉACTEUR ÉLECTROLYTIQUE EN TERMES DE SA CAPACITÉ À GÉNÉRER DES AGENTS OXYDANTS	48
5.1.1	<i>Production des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$)</i>	48
5.1.2	<i>Production des oxydants totaux $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$</i>	51
5.2	TRAITEMENT ÉLECTRO-OXYDATIF DES EAUX SYNTHÉTIQUES ET ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES SUR LA DÉGRADATION DES PFAS	53
5.2.1	<i>Effet du matériel des anodes choisies: BDD versus Ti_4O_7</i>	53
5.2.2	<i>Application du procédé EOA seul comparé à EOA assistée</i>	56
5.3	CARACTÉRISATION INITIALE DES EUI CHARGÉES EN PFAS	61
5.4	TRAITEMENT ÉLECTRO-OXYDATIF DES EUI EN ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES SUR LA DÉGRADATION DES PFAS	64
5.4.1	<i>Effet de la densité de courant</i>	64
5.4.2	<i>Effet direct comparé à l'effet indirect de l'oxydation électrochimique des PFAS</i>	67
5.4.3	<i>Effet du type d'électrolyte: NaCl versus Na_2SO_4</i>	69
5.4.4	<i>Effet direct comparé à l'effet indirect de l'oxydation électrochimique des PFAS</i>	72
5.4.5	<i>Application du procédé EOA seul comparé à EOA assistée par ozonation</i>	74
5.5	ESSAIS COMPLÉMENTAIRES PORTANT SUR LE TRAITEMENT ÉLECTRO-OXYDATIF DES EUI EN UTILISANT DES ÉLECTRODES EN Ti_4O_7	81
6	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	83
6.1	CONCLUSIONS.....	83
6.2	RECOMMANDATIONS.....	85
7	RÉFÉRENCES.....	86

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Représentation des structures générales des deux classes dominantes de PFAS: les acides perfluoroalkyliques carboxyliques (PFCAs) à gauche et les sulfonates perfluoroalkyliques (PFSA) à droite. La variable n fait référence au nombre d'atomes de carbone perfluorés.....	6
Figure 2	Structure générale des PFAS non-polymères.....	7
Figure 3	Classification des PFAS selon Henry et al. (2018).....	8
Figure 4	Risques des PFAS sur la santé de l'Homme (https://www.eea.europa.eu/publications/emerging-chemical-risks-in-europe/emerging-chemical-risks-in-europe).....	14
Figure 5	Photographie du prototype expérimental Skid-1 pour le traitement des eaux industrielles contaminées par les PFAS, structure schématique des électrodes anodiques utilisées (BDD et Ti4O7 phase Magnéli, respectivement) et agencement des électrodes à l'intérieur du réacteur ECA.....	40
Figure 6	E-Peroxone; face avant (a), et face arrière (b). Différentes parties du réacteur incluant: réacteur AEO (1), réservoir (2), pompe (3), débitmètre (4), contrôleur et acquisition de données (5), panneau de contrôle (6), Régulateur de débit de gaz auxiliaire (7), contrôleur de température et bobine (8), générateur d'ozone (9), sonde pH (10).	41
Figure 7	Différentes composantes à l'intérieur de l'E-Peroxone; électrodes maillées avec une tige perpendiculaire (a) fabriquées de BDD ou phase Magnéli comme anodes, et titane comme cathode, Anneaux en polyéthylène à haute densité pour maintenir les électrodes (b), diffuseur de gaz rectangulaire (c), assemblage final des électrodes et du diffuseur de gaz en mode empilé (d)	42
Figure 8	Diagramme de flux du procédé du réacteur E-Peroxone.....	44
Figure 9	Production des radicaux hydroxyles sous différentes densités de courant, en utilisant des anodes en BDD et en Ti4O7; Volume utile: 4,5L; Débit de recirculation: 2LPM; Skid 2	49
Figure 10	Cinétique de blanchiment de la RNO	51
Figure 11	Comparaison de la production des ions persulfates à une intensité de courant de 4A en utilisant des anodes en BDD et en Ti4O7; Volume utile: 4,5 L; Débit de recirculation: 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support Na2SO4: 20 mM; Skid 2	52
Figure 12	Comparaison entre la dégradation des PFOA et PFOS dans une solution mixte à 20 mA/cm2 (4 A) (EOA seule) en utilisant des anodes en BDD et en Ti4O7; Volume utile: 4,5 L; Débit de recirculation: 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support Na2SO4: 20 mM; Skid 2	54
Figure 13	Comparaison entre la dégradation de PFOS à 4A (EOA seule) en utilisant des anodes en BDD et en Ti4O7; Volume utile: 4,5 L; Débit de recirculation: 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support Na2SO4: 20 mM; Skid 2.....	55

Figure 14	Comparaison entre la dégradation de PFOA à 4A (EOA seule) en utilisant des anodes en BDD et en Ti4O7; Volume utile: 4,5 L; Débit de recirculation: 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support Na2SO4: 20 mM; Skid 2.....	56
Figure 15	Dégradation des PFOS et PFOA (solution mixte) avec EOA seule (gauche) ou combinée à l'ozonation (droite) en utilisant des anodes en BDD; Volume utile: 4,5 L; Débit de recirculation: 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support Na2SO4: 20 mM; Skid 2	57
Figure 16	Dégradation de PFOS (seul) et de PFOA (seul) avec EOA seule ou combinée à l'ozonation en utilisant des électrodes en BDD; Volume utile: 4,5 L; Débit de recirculation: 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support Na2SO4: 20 mM; Skid 2.....	59
Figure 17	Traitement de PFOS et PFOA dans une solution mixte à l'ozonation uniquement (Skid 2)	60
Figure 18	Dégradation de PFOA (a) et PFOS (b) du type de traitement (EOA seule et EOA avec injection d'O3 dans la boucle) et des intensités de courant 1A, 2A et 4A correspondant aux densités de courant 5 mA/cm2, 10 mA/cm2 et 20 mA/cm2 (Skid 1)	65
Figure 19	Étude comparative des effets direct et indirect de l'électrolyse: pourcentages d'abattement des PFAS en fonction du type d'électrolyte support (densité de courant 20 mA/cm2) pour différents temps d'électrolyse: 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c) et 180 min (d); Skid 1	68
Figure 20	Effet du type d'électrolyte support: dégradation de PFOA (a) et PFOS (b) en fonction du type d'électrolyte (NaCl vs. Na2SO4) et du type de traitement (EOA seule et EOA-assistée (injection O3 dans la boucle); densité de courant 20 mA/cm2) (Skid 1)	70
Figure 21	Photographie du réacteur ECA et du réservoir du Skid 2 au début de l'injection d'O2 dans la boucle de recirculation; Présence apparente de mousse, le réservoir de mélange étant complètement rempli de mousse. Une certaine quantité de mousse s'est retrouvée à l'extérieur du système (en passant par le système d'évent).....	76
Figure 22	Modification de la configuration du traitement en passant du volume utile de 4.5L à 8.0L dans l'optique de mieux contrôler la formation de la mousse	79

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Liste des utilisations des PFAS dans les produits industriels et de consommation _____	11
Tableau 2	Exemples de sources et voies de contamination par les PFAS _____	12
Tableau 3	Résumé sur la réglementation des différents composés PFAS dans différentes régions _____	17
Tableau 4	Caractérisation initiale des EUI contaminées aux PFAS _____	38
Tableau 5	Caractérisation initiale des eaux usées reçues par Sanexen et contaminées par les PFAS _____	63
Tableau 6	Concentrations résiduelles de PFAS avant et après traitement des eaux réelles en utilisant une cellule électrolytique comprenant des électrodes de Nb/BDD et opérés à différentes densités de courant*.66	
Tableau 7	Concentrations résiduelles de PFAS avant et après traitement des eaux réelles en utilisant deux électrolytes supports différents (Na ₂ SO ₄ et NaCl) _____	71
Tableau 8	Concentrations résiduelles de PFAS avant et après traitement des eaux réelles en utilisant différentes concentrations en électrolyte support, et en comparant les traitements par électro-oxydation seule et électro-oxydation combinée à l’ozonation _____	73
Tableau 9	Concentrations résiduelles de PFAS avant et après traitement des eaux réelles en utilisant l’électro-oxydation seule en comparaison à la combinaison de l’électro-oxydation et de l’ozonation _____	75
Tableau 10	Comparaison des concentrations de PFAS dans les échantillons d’eau brute versus celles mesurées dans la mousse après injection d’ozone _____	78
Tableau 11	Concentrations résiduelles de PFAS avant et après traitement des eaux réelles en utilisant l’électro-oxydation seule en comparaison à la combinaison de l’électro-oxydation et de l’ozonation, en utilisant la nouvelle configuration (8 litres) _____	80

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ACFP	Acides carboxyliques perfluorés
BDD	Diamant dopé au bore
CAG	Charbon actif granulé
CAP	Charbon actif en poudre
C-F	Carbone-fluor
ECA	Électro-catalytique avancé
EO	Électro-oxydation
EOA	Électro-oxydation avancée
EPA	Environmental Protection Agency
FTAB	Bétaïnes fluorotélomères
FTSA	Acides sulfoniques fluorotélomères
h	heure
L	litre
LPM	Litre par minute
MBBR	Bioréacteur à lit mobile
MCL	Niveaux maximaux de contamination
mg	milligramme
Min	minute
m ³	mètre cube
ng	nanogramme
PFAS	Substances poly- et perfluoroalkyliques
PFBA	Acide perfluorobutanoïque
PFBS	Acide perfluorohexane sulfonique
PFCA	Acide carboxylique de perfluoroalkyle
PFDA	Acide perfluorodécanoïque
PFHpA	Acide perfluoroheptanoïque
PFHpS	Acide perfluoroheptane sulfonique
PFHxA	Acide perfluorohexanoïque
PFHxS	Acide perfluorohexane sulfonique
PFOA	Acide perfluorooctanoïque
PFOS	Acide perfluorooctanesulfonique
PFNA	Acide perfluorononanoïque

PFPeA	Acide perfluoropentanoïque
PFPeS	Acide perfluoropentane sulfonique
PFPPrA	Acide perfluoropropanoïque
POA	Procédés d'oxydation avancés
Ppt	partie par trillion
PVC	Polychlorure de vinyle
RNO	p-Nitrosodiméthylaniline
Ti ₄ O ₇	Oxyde de titane Magnéli
UV	Ultraviolet
4:2 FTSA	FTSA avec 4 atomes de carbone fluorés et 2 non fluorés
5:1:2 FTB	Bétaïne fluorotélomère 5:1:2
5:3 FTB	Bétaïne fluorotélomère 5:3
6:2 FTAB	Bétaïne fluorotélomère 6:2
6:2 FTSA	FTSA avec 6 atomes de carbone fluorés et 2 non fluorés
µg	microgramme

1 INTRODUCTION

Les substances poly- et perfluoroalkyliques, plus communément nommées PFAS, sont un groupe de produits chimiques manufacturés par l'Homme et caractérisés par leur forte liaison carbone-fluor (Rekik *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2020). Plus de 5 000 à 10 000 molécules PFAS distinctes ont été découvertes, et la différence entre les individus réside dans leurs longueurs de chaînes carbone ou dans leur groupe fonctionnel (groupe carboxylate, phosphate ou sulfonate) (Buck *et al.*, 2011). La forte liaison C-F des PFAS leur confère une stabilité et une résistance exceptionnelles à la dégradation, d'où la forte demande et la fréquente utilisation dans la fabrication d'ustensiles de cuisine antiadhésifs, de vêtements résistants à l'eau, de mousses anti-incendie, d'emballages alimentaires, etc (Silva *et al.*, 2019; Tokranov *et al.*, 2018). Cependant, cet aspect spécifique constitue également la principale menace liée aux molécules PFAS. En effet, leur forte résistance à la dégradation entraîne une persistance dans l'environnement, permettant la contamination des sources d'eau, du sol et de la chaîne alimentaire (Ma *et al.*, 2023). Par conséquent, l'exposition humaine à ces produits chimiques se manifeste par différentes voies, et leur bioaccumulation dans le corps humain entraîne plusieurs conséquences néfastes telles que des tumeurs, des effets sur le développement du fœtus ou l'allaitement, une altération de la fonction immunitaire, etc (Ankley *et al.*, 2021). En raison de ces préoccupations, de nombreuses mesures ont été prises pour réglementer les concentrations de PFAS dans les rejets et l'eau potable, et plusieurs lignes directrices ont été imposées à différents pays (Dalvi *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2024).

Dernièrement, le traitement de divers types d'eau contaminée par les PFAS a fait l'objet d'une attention croissante et plusieurs techniques ont été étudiées. Par convention, l'échange d'ions et l'adsorption sur charbon actif sont largement approuvés en termes d'efficacité d'enlèvement. Par exemple, Fagbayigbo *et al.* (Fagbayigbo *et al.*, 2017) ont démontré une efficacité d'enlèvement de 90 à 95% pour le PFOA et de 88 à 94% pour le PFOS en utilisant du charbon actif produit à partir de la biomasse et de l'activation chimique. Malgré leur efficacité, l'un des inconvénients inhérents à ces techniques réside dans leur capacité limitée à simplement séparer PFAS de l'eau, en les transférant vers une phase concentrée. Cela implique qu'une étape de traitement supplémentaire sera indispensable pour traiter ce concentrat (Meegoda *et al.*, 2022; Wanninayake, 2021). La sonolyse est une autre technique utilisée pour traiter l'eau contaminée par les PFAS, et peut potentiellement atteindre un taux d'enlèvement de 90% pour le PFOA et le PFOS (Campbell *et al.*, 2009; Wood *et al.*, 2020). Néanmoins, cette technique est considérée

comme très coûteuse et consommatrice d'énergie [28]. Une variété d'autres techniques a fait l'objet d'investigations approfondies, notamment la photolyse (Giri *et al.*, 2011), l'électro-photocatalyse (Wang *et al.*, 2010), l'incinération (Tsang *et al.*, 1998), la biodégradation (Kwon *et al.*, 2014; Senevirathna *et al.*, 2022), l'adsorption sur des polymères (La *et al.*, 2019), etc. Toutefois, compte tenu des facteurs d'efficacité d'enlèvement et de consommation d'énergie, l'Électro-Oxydation (EO) est considérée comme un choix judicieux pour traiter et dégrader les PFAS présents dans l'eau usée.

L'électro-oxydation est considérée comme l'un des Procédés d'Oxydation Avancés (POA), et sa capacité à générer des espèces hautement réactives lui permet d'enlever efficacement les polluants des eaux usées, notamment les PFAS. L'EO se déroule dans une cellule électrochimique, ou un réacteur, qui contient deux types d'électrodes, l'anode et la cathode, immergées dans une solution aqueuse. Le réacteur est généralement relié à un générateur de courant, qui lui fournit l'électricité nécessaire pour être appliquée sur les électrodes, déclenchant ainsi les réactions d'électro-oxydation. Deux types de réactions peuvent se produire: l'oxydation directe à la surface de l'anode, qui implique la génération d'espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles, le peroxyde d'hydrogène, l'acide hypochloreux, l'ozone, etc. Le second type est l'oxydation indirecte à la surface de la cathode, où d'autres agents oxydants peuvent être libérés dans l'eau traitée, provenant soit d'un électrolyte de support, soit de la matrice elle-même. L'EO est également considérée comme une technique polyvalente et flexible, en raison de la possibilité de manipuler différents paramètres pour optimiser le traitement, tels que le type d'électrodes, le type d'électrolyte de support, la concentration des polluants, le temps de traitement, etc.

L'oxydation électrochimique est une technique très proéminente dans le traitement des eaux usées en ce qui a trait à la dégradation des polluants, fonctionnant le plus souvent dans une configuration simple à deux électrodes, ou bien, quelque fois, avec trois électrodes (Khajvand *et al.*, 2022; Mostafazadeh *et al.*, 2022). Cette méthode est privilégiée pour les applications industrielles en raison de son faible coût énergétique, de la simplicité de son instauration et de son fonctionnement dans des conditions ambiantes sans nécessité d'ajout de réactifs (Garcia-Segura *et al.*, 2018). L'EO consiste à appliquer un potentiel ou un courant constant entre une anode et une cathode, ce qui génère des espèces oxydantes très réactives telles que les radicaux hydroxyles ou d'autres espèces oxydantes secondaires qui dégradent directement ou indirectement les contaminants (Nzeribe *et al.*, 2019; Schaefer *et al.*, 2019). Malgré certains inconvénients, tels que les interactions non sélectives et la formation potentielle de sous-produits

toxiques, l'EO s'est avérée efficace pour dégrader les PFAS en laboratoire et à l'échelle pilote (Nzeribe *et al.*, 2019). Les électrodes stables et inertes, comme le diamant dopé au bore (BDD), qui ont fait preuve d'une grande réactivité avec les composés PFAS, sont essentielles à ce processus (Le *et al.*, 2019; Schaefer *et al.*, 2017). Les performances de l'EO peuvent être encore optimisées en l'associant à d'autres techniques, telles que l'ozonation, qui améliore les taux de dégradation et réduit la durée du processus de traitement. En outre, l'introduction de peroxyde d'hydrogène avant l'EO peut réduire de manière significative la formation de sous-produits indésirables tels que le perchlorate, améliorant ainsi les résultats globaux du traitement (Wanninayake, 2021). Dans la littérature, les études sur la dégradation des PFAS utilisent souvent des solutions synthétiques, mais des mélanges industriels de différents composés PFAS devraient également être utilisés pour représenter plus fidèlement les conditions réelles.

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'utilisation potentielle de l'électro-oxydation pour le traitement d'une matrice industrielle réelle de PFAS à l'aide d'un réacteur sur Skid à échelle réduite. La matrice PFAS comprenait dix-sept composés PFAS différents, englobant à la fois des chaînes longues et courtes. La présente étude a pour objectif d'expérimenter divers paramètres de traitement, notamment l'intensité du courant appliqué, la durée du traitement, la concentration et les types de sels, afin de déterminer leurs effets sur l'efficacité de la dégradation des composés PFAS. En outre, l'utilisation combinée de l'électro-oxydation et de l'ozonation pour le traitement des PFAS a été explorée pour étudier les effets synergiques correspondants. L'objectif était d'évaluer non seulement l'impact individuel de chaque paramètre, mais aussi la manière dont leurs interactions pouvaient améliorer le processus de dégradation global, afin d'obtenir une compréhension globale de l'efficacité du traitement dans un environnement semi-industriel.

2 BIBLIOGRAPHIE

2.1 Contexte général

De nature anthropique, les substances poly et per-fluoroalkyliques (PFAS) sont des composés chimiques de plus en plus utilisés par les industries et exploités dans la conception des produits de consommation, étant donné leurs propriétés de résistance à l'eau et à la température. Cependant, les PFAS ont récemment été prouvés comme étant toxiques pour la santé de l'Homme et pour son environnement, d'où la nécessité de recourir à des mesures et des traitements permettant un enlèvement rapide et efficace de ces substances toxiques. Dotés d'une très forte liaison carbone-fluor, la dégradation des PFAS peut présenter un défi face aux traitements conventionnels. Toutefois, en recourant à un traitement d'électro-oxydation avancée (EOA) couplé à une injection de l'ozone tout au long du traitement, des taux de dégradation importants peuvent être atteints. Cette étude permet d'évaluer les performances de dégradation des PFAS sous différentes conditions expérimentales durant un traitement par électro-oxydation seule ou combinée à l'ozonation.

2.2 Définition et propriétés des PFAS

Les substances poly et perfluoroalkyliques (PFAS) représentent une vaste classe (plus de 4 700 entités) (Panieri *et al.*, 2022) de composés chimiques organiques caractérisés par la présence d'au moins un atome de carbone lié à des atomes de fluor. Cette classe comprend deux principaux sous-groupes: les composés perfluorés où tous les atomes d'hydrogène sont substitués par du fluor, et les composés polyfluorés dans lesquels des atomes d'hydrogène sont partiellement remplacés par du fluor (Banks *et al.*, 1994). Une molécule de PFAS est composée d'une chaîne carbonée (hydrophobe) et d'un groupe fonctionnel (hydrophile). La chaîne carbonée est la partie principale de la molécule qui consiste en une série d'atomes de carbone liés entre eux, souvent saturés de liaisons avec des atomes de fluor. Cette chaîne carbonée donne aux PFAS leur caractère hydrophobe et influence leur solubilité, leur stabilité et d'autres propriétés physico-chimiques. Le groupe fonctionnel, quant à lui, est situé à l'extrémité de la molécule et constitue la partie responsable des interactions spécifiques avec d'autres molécules et de la réactivité chimique de la substance. C'est cette partie de la molécule qui lui confère des propriétés physiques, chimiques et toxicologiques distinctes. Dans le cas des PFAS, le groupe fonctionnel peut être constitué d'un groupe carboxylate ou d'un groupe sulfonate (ou encore d'un groupe phosphate).

La Figure 1 présente les structures retrouvées chez les PFAS.

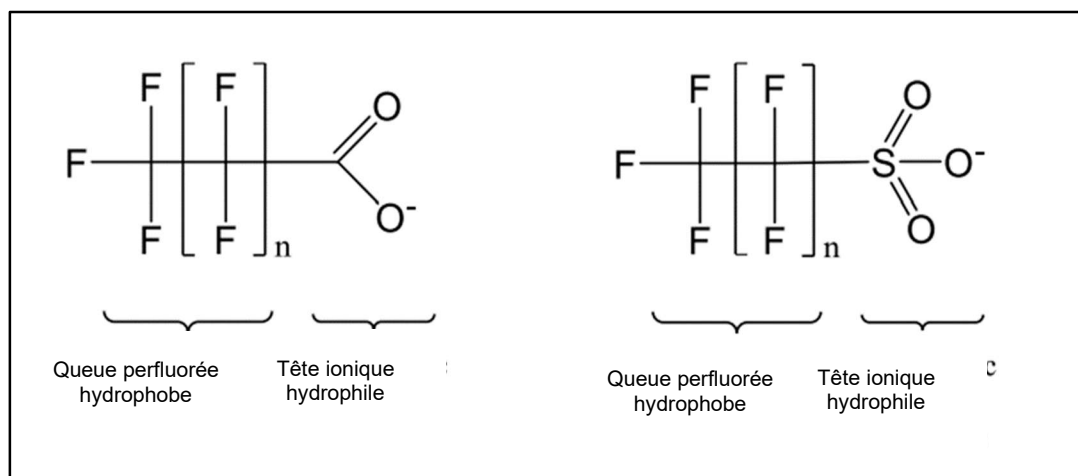


Figure 1 Représentation des structures générales des deux classes dominantes de PFAS: les acides perfluoroalkyle carboxyliques (PFCAs) à gauche et les sulfonates perfluoroalkyle (PFSA) à droite. La variable n fait référence au nombre d'atomes de carbone perfluorés

Les PFAS se distinguent par leur stabilité chimique remarquable, attribuable à la forte liaison carbone-fluor et à la nature hydrophobe des chaînes perfluorées. Cette stabilité confère aux PFAS une résistance à la dégradation dans les environnements naturels et biologiques, contribuant ainsi à leur persistance et à leur mobilité dans l'environnement (Brunn *et al.*, 2023). En raison de leur hydrophobicité, les PFAS présentent une affinité pour les graisses et repoussent l'eau, ce qui les rend précieux dans de nombreuses applications industrielles telles que les revêtements antiadhésifs et les textiles imperméables. De plus, leur faible tension superficielle favorise leur utilisation dans les détergents.

2.2.1 Classification des PFAS

D'après Buck *et al.* (Buck *et al.*, 2011), la vaste famille des PFAS peut être classifiée en deux grandes catégories selon la structure chimique de ses éléments; les polymères et les non-polymères. Les PFAS polymères sont des macromolécules formées à la suite d'une combinaison de plusieurs molécules plus petites et identiques, ou par des monomères, dans un modèle répétitif. La famille des polymères comprend les fluoropolymères, les polyéthers perfluorés polymériques et les polymères fluorés à chaîne latérale. Toutefois, cette étude se concentre sur les PFAS non-polymères, qui quant à eux, comprennent deux sous-classes de PFAS distinctes: les substances perfluoroalkyle et les substances polyfluoroalkyle. Les substances

perfluoroalkyliques sont des composés dont la chaîne de carbone est entièrement fluorée. Cette première sous-classe est ensuite subdivisée en plusieurs types de substances perfluoroalkyles, parmi lesquelles on retrouve les perfluorocarbones, les fluorures de perfluoroalcane sulfonyle et les acides perfluoroalkyles. Cette dernière sous-classe comprend certaines des substances les plus étudiées et réglementées (acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) et acide perfluorooctanoïque (PFOA)). La Figure 2 illustre la structure générale des PFAS non-polymères composés de deux parties: une chaîne carbone fluorée et un groupement fonctionnel (Panieri *et al.*, 2022). La longueur de la chaîne carbone (varie entre C4 et C17) est considérée comme facteur principal prédisant les propriétés des PFAS (Panieri *et al.*, 2022).

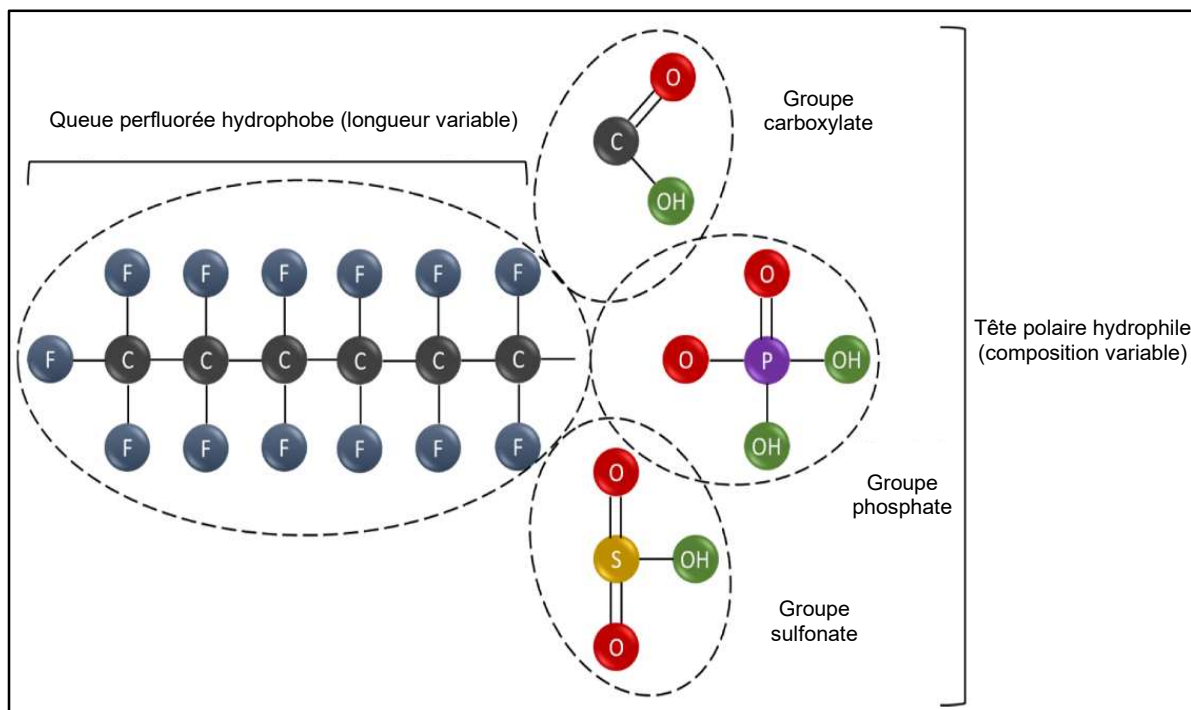


Figure 2 Structure générale des PFAS non-polymères

La Figure 3 présente la classification des PFAS en fonction de leur structure chimique (Henry *et al.*, 2018).

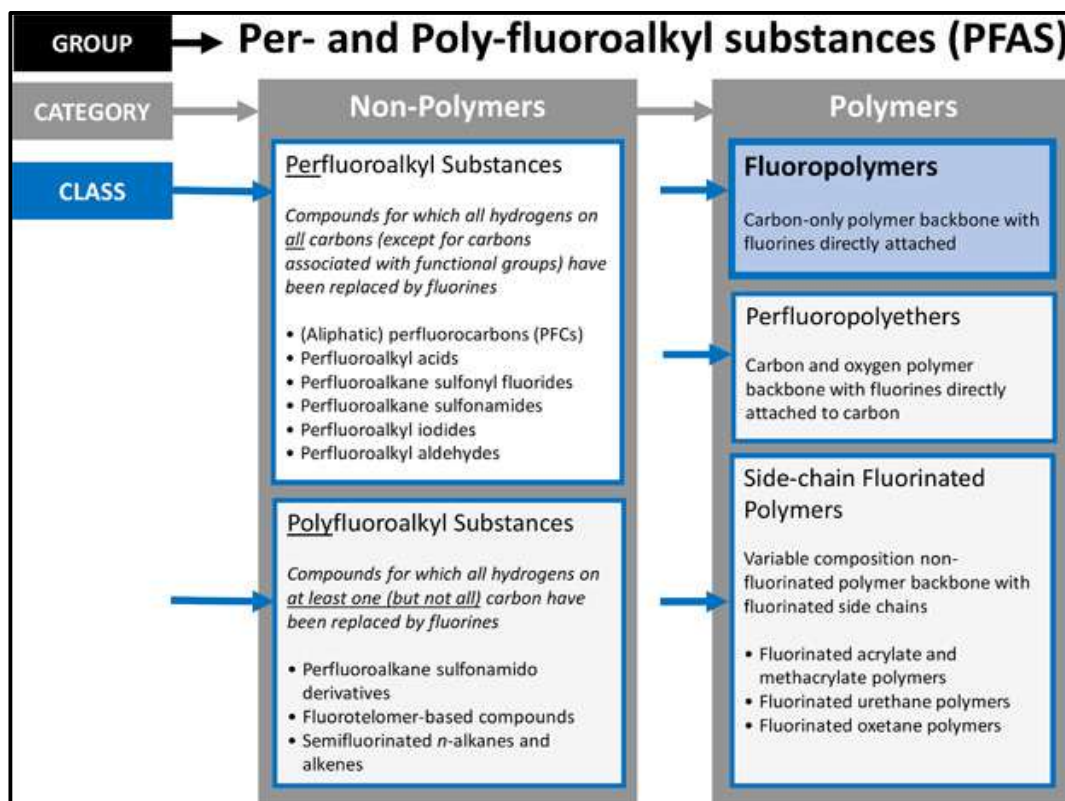


Figure 3 Classification des PFAS selon Henry *et al.* (2018)

Le PFOA et PFOS sont les PFAS les plus mentionnés dans la littérature puisqu'ils constituent le produit final de la dégradation de la majorité des composés perfluorés. Ils sont également bioaccumulatifs et causent des effets néfastes sur l'environnement et sur la santé de l'Homme.

2.2.2 Utilisation des PFAS

Les PFAS ont tout d'abord été largement exploités à partir des années 1960, où leur première utilisation documentée fut pour des fins militaires et industrielles en raison de leurs propriétés uniques. Durant cette période, les PFAS ont été utilisés sous forme de mousses d'extinction d'incendies (Prevedouros *et al.*, 2006). Leur utilisation était répandue dans divers contextes militaires, notamment sur les bases aériennes et à bord des navires, ainsi que dans les secteurs de productions pétrolière et gazière, du raffinage et dans les installations aéroportuaires. Des

exercices d'entraînement réguliers, impliquant l'application des mousses d'extinction d'incendies contenant des PFAS, étaient exécutés, occasionnant des déversements directs dans les milieux aquatiques et terrestres et engendrant ainsi une dissémination généralisée de ces composés dans l'environnement.

Ensuite, l'utilisation des PFAS s'est étendue bien au-delà des bases militaires, et ceux-ci sont devenus omniprésents dans de nombreux aspects de notre vie quotidienne en raison de leurs propriétés remarquables. Ces composés sont largement employés dans les revêtements antiadhésifs pour une gamme variée de produits, des poêles aux emballages alimentaires, offrant une protection contre la graisse, l'huile et l'humidité. Les textiles imprégnés de PFAS sont utilisés dans les vêtements, les meubles et les tentes pour leur conférer une résistance aux taches et à l'eau (propriété hydrofuges). Plusieurs études ont même prouvé que les PFAS se retrouvent dans l'industrie cosmétique pour leurs vertus chimiques hydrophobes et leur capacité à former un film, ce qui est supposé accroître la durabilité, la facilité d'étalement et la tenue des produits. En outre, des avantages tels qu'une absorption cutanée améliorée du produit et une texture de peau optimisée ont également été documentés à la suite de l'utilisation de produits imprégnés de PFAS (Shaikh *et al.*, 2023).

Ces composés sont également présents dans de nombreux produits de nettoyage et détergents pour leur capacité à faciliter le nettoyage en abaissant la tension superficielle de l'eau. En outre, les PFAS sont utilisés dans diverses applications industrielles telles que les lubrifiants, les agents anti-mousses ainsi que dans des applications électroniques et médicales pour leur résistance aux produits chimiques et à la chaleur. Le

Tableau 1 indique divers secteurs et types d'utilisation des PFAS, polymériques et non-polymériques (Panieri *et al.*, 2022).

Tableau 1 Liste des utilisations des PFAS dans les produits industriels et de consommation

Types de PFAS	Secteur d'utilisation
Polymériques	Revêtements antiadhésifs Fil dentaire et lotions Revêtement des tuyaux de gaz Poêles antiadhésives et contenants Etc.
Non-polymériques	Prévention des incendies Aviation et Aérospatial Produits ménagers (détergents, traitements pour les tapis, cuir, textiles, etc) Produits médicaux Produits cosmétiques Production pétrolière et minière Etc.

2.2.3 Sources de PFAS

Parmi les sources potentielles de PFAS, les produits manufacturés jouent un rôle prédominant. Les textiles traités pour résister à l'eau et aux taches, les mousses anti-incendie utilisées dans la lutte contre les feux (Dahlbom *et al.*, 2024), ainsi que les emballages alimentaires imperméables et les ustensiles de cuisine antiadhésifs, constituent des vecteurs contribuant largement à la propagation de ces substances. Ces produits peuvent libérer les PFAS dans l'environnement durant leur utilisation, et même après leur rejet par divers mécanismes, y compris l'usure, le lavage et la dégradation. Les processus industriels constituent une autre source critique de PFAS. Les industries chimiques, les procédés de traitement de surface des métaux tels que le chromage et le placage (Manojkumar *et al.*, 2023), ainsi que les installations de traitement des eaux usées, sont des points névralgiques de libération de PFAS. Les effluents industriels, les boues de traitement des eaux usées et les émissions atmosphériques provenant de ces processus contiennent souvent des concentrations élevées de PFAS, contribuant ainsi à leur propagation dans les écosystèmes aquatiques et terrestres (Abunada *et al.*, 2020). En outre, les sites de décharges, les installations d'incinération de déchets et les sites contaminés tels que les sites militaires où des mousses anti-incendie ont été utilisées, représentent des sources de contamination de PFAS. Les lixiviats provenant des décharges et les résidus de combustion peuvent introduire ces substances dans les sols et les eaux souterraines, aggravant leur dissémination et leur persistance dans l'environnement. Les émissions atmosphériques, incluant les particules et les gaz, facilitent le transport à longues distances des PFAS, ce qui peut entraîner

des dépôts atmosphériques qui contaminent les sols et les plans d'eau à des distances significatives des sources initiales. Ce phénomène est amplifié par la capacité des PFAS à résister à la dégradation environnementale, ce qui permet leur bioaccumulation dans les chaînes alimentaires et leur bioamplification dans les organismes vivants (Pérez *et al.*, 2013). Enfin, les produits de consommation courante contenant des PFAS, tels que les produits de nettoyage, les cosmétiques et les peintures, contribuent à l'exposition humaine et environnementale. Lorsqu'ils sont utilisés et éliminés, ces produits libèrent des PFAS dans les systèmes de gestion des déchets et l'environnement, augmentant ainsi le risque de contamination diffuse. La complexité et la diversité des sources de PFAS nécessitent une approche intégrée pour leur gestion et leur réduction, impliquant des régulations strictes, des technologies de traitement avancé et une sensibilisation accrue du public aux risques associés à ces substances. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** comporte différentes sources et voies de contamination par les PFAS.

Tableau 2 Exemples de sources et voies de contamination par les PFAS

Sources de contamination	Voies d'exposition	Références
Eau potable contaminée	Ingestion	(Hu <i>et al.</i> , 2021)
Mousses anti-incendie	Contamination environnementale, exposition indirecte	(Salvatore <i>et al.</i> , 2022)
Sol contaminé	Contact, ingestion, absorption par les plantes	(Abunada <i>et al.</i> , 2020)
Air contaminé	Inhalation	(Abunada <i>et al.</i> , 2020)
Emballage alimentaire	Migration dans les aliments, ingestion	(Abunada <i>et al.</i> , 2020)
Produits de consommation (textiles, cosmétiques, etc.)	Contact cutané, ingestion	(Guo <i>et al.</i> , 2009)

2.2.4 Risques des PFAS sur l'Homme et sur l'environnement

En tant que composés persistants, bio accumulatifs et toxiques, les PFAS peuvent s'accumuler dans l'organisme humain par le biais de diverses voies d'exposition, notamment la consommation d'eau potable contaminée, d'aliments tels que les poissons et fruits de mer, ainsi que l'inhalation de poussières domestiques et industrielles. Des études épidémiologiques ont mis en évidence des associations entre l'exposition aux PFAS et plusieurs effets néfastes sur la santé. Même une exposition à des niveaux faibles peut être problématique en raison du caractère cumulatif de ces substances (De Silva *et al.*, 2021). Par exemple, ces substances sont connues comme étant des perturbateurs endocriniens (Coperchini *et al.*, 2021; Starnes *et al.*, 2022), entraînant des altérations de la fonction thyroïdienne et des déséquilibres hormonaux. En outre, l'exposition aux PFAS a été corrélée à une diminution de la fonction immunitaire (Starnes *et al.*, 2022), augmentant la susceptibilité aux infections et réduisant l'efficacité des vaccins, notamment chez les enfants. Des études ont également montré que les PFAS peuvent perturber le métabolisme lipidique, ce qui conduit à des anomalies telles que l'hypercholestérolémie et l'obésité (Rebholz *et al.*, 2016). De plus, il existe des preuves liant les PFAS à une augmentation des risques de certains cancers, notamment le cancer des reins et des testicules (Boyd *et al.*, 2024). Les effets sur la croissance et le développement sont particulièrement préoccupants, avec des recherches indiquant que l'exposition prénatale et infantile aux PFAS peut entraîner des retards de développement, une réduction du poids à la naissance, et des déficits cognitifs (Kikanme *et al.*, 2024). Ces effets sont hypothétiquement liés à des interactions complexes des PFAS avec les récepteurs hormonaux, perturbant ainsi les voies de signalisation cellulaire cruciales pour le développement normal. La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** illustre quelques risques des PFAS sur la santé humaine.

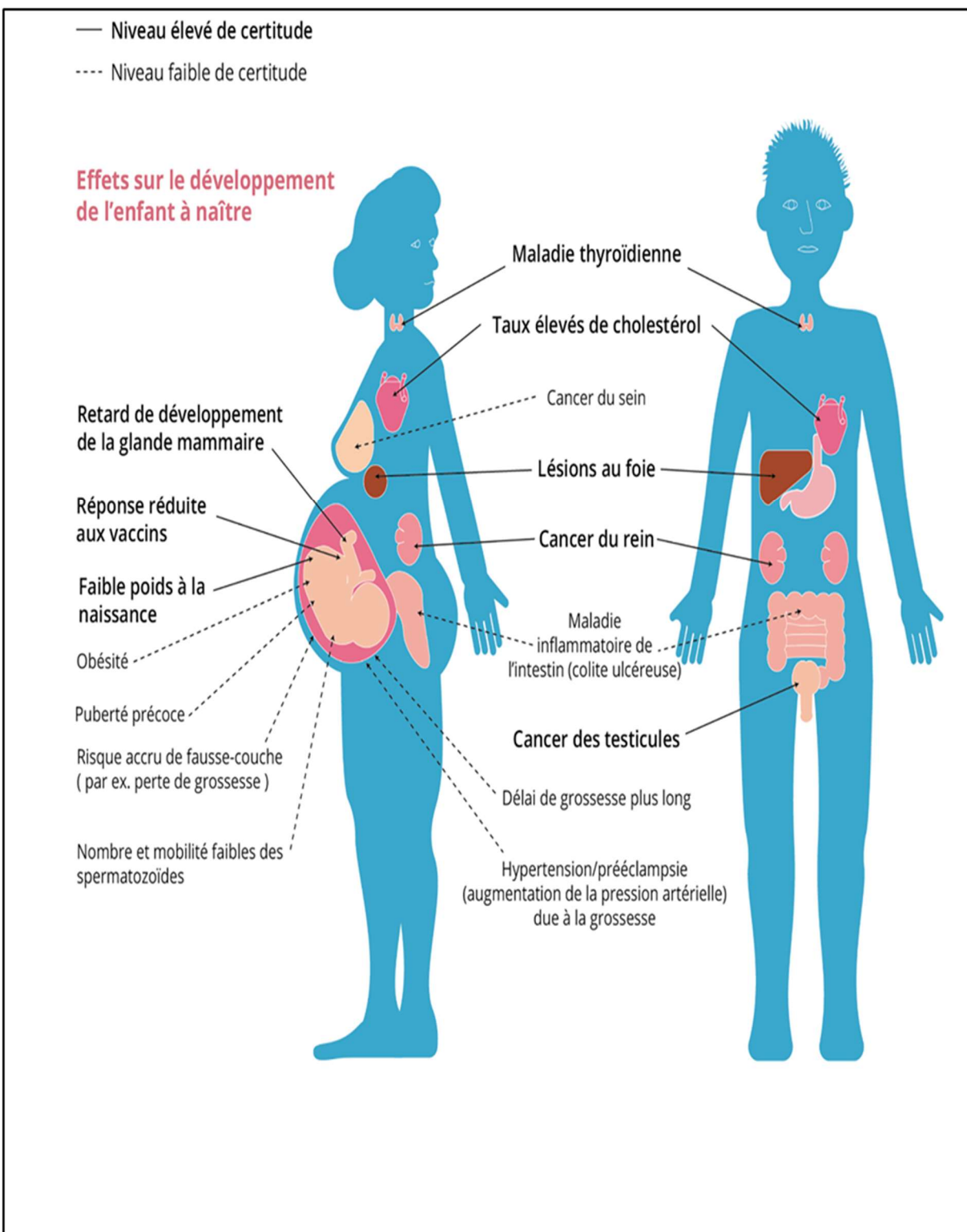


Figure 4 Risques des PFAS sur la santé de l'Homme (<https://www.eea.europa.eu/publications/emerging-chemical-risks-in-europe/emerging-chemical-risks-in-europe>)

La toxicité des PFAS ne se limite pas à affecter la santé humaine, mais peut avoir des effets néfastes sur les espèces aquatiques et terrestres. Ceux-ci compromettent particulièrement les espèces aquatiques, provoquant des anomalies de développement, des troubles reproductifs et une mortalité accrue chez les poissons, les amphibiens et les invertébrés aquatiques (Ahrens *et al.*, 2015). De plus, les PFAS agissent comme perturbateurs endocriniens, influençant négativement la croissance, le développement et la reproduction des animaux sauvages (Jensen *et al.*, 2008). La bioaccumulation et la biomagnification de ces substances entraînent des concentrations élevées chez les prédateurs au sommet de la chaîne alimentaire, tels que les oiseaux de proie et les mammifères marins, augmentant leur risque de toxicité (Houde *et al.*, 2011). Des études ont également démontré que l'exposition aux PFAS peut induire des anomalies de développement et des troubles de la reproduction chez diverses espèces, y compris les oiseaux et les mammifères (Letcher *et al.*, 2010). En outre, les PFAS peuvent affaiblir le système immunitaire des animaux, les rendant plus vulnérables aux maladies et aux infections (DeWitt *et al.*, 2012). Ainsi, l'impact néfaste des PFAS sur la faune souligne la nécessité de réguler et de limiter l'utilisation de ces substances pour préserver la biodiversité et la santé des écosystèmes naturels.

2.2.5 Normes et régulation des PFAS

La gestion des PFAS présente un défi multidimensionnel qui requiert une approche stratégique intégrant des mesures réglementaires, de surveillance et de traitement. Les autorités régulatrices dans plusieurs juridictions ont établi des normes et des directives visant à restreindre l'utilisation et l'enlèvement des PFAS, ainsi qu'à surveiller leur présence dans l'environnement et les produits de consommation. Ces initiatives réglementaires sont conçues pour atténuer les risques sur la santé humaine et l'écosystème associés à l'exposition aux PFAS.

À l'échelle mondiale, les régulations sur les PFAS varient considérablement. Aux États-Unis, l'Environmental Protection Agency (EPA) a établi des seuils provisoires pour certains PFAS dans l'eau potable, tels que le PFOA et le PFOS, à 4 ng/L. Aux États-Unis, les États prennent souvent des mesures plus rigoureuses que le gouvernement fédéral. Par exemple, l'État du Michigan a établi des niveaux maximaux de contaminants pour sept PFAS dans l'eau potable, allant de 8 à 16 ppt (Rabinow, 2022). De même, la Californie a adopté des limites strictes pour le PFOA et le PFOS dans l'eau potable, fixant les niveaux respectivement à 5,1 ppt et 6,5 ppt. L'Union européenne, quant à elle, a interdit l'utilisation de PFOA et de ses dérivés sous le règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) (echa.europa.eu/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas). Celle-ci recommande deux limites

spécifiques de PFAS dans l'eau potable. La première suggère une limite de 0,1 µg/L pour une somme de 20 PFAS mentionnés dans la directive 2020/2184 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2020 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (data.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj). Ces 20 PFAS sont les suivants: PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFBS, PFPS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, PFUnS, PFDoS et PFTrDS. La deuxième suggère une limite de 0,5 µg/L pour la somme de tous les PFAS mesurables dans l'eau.

Au Canada, les concentrations maximales acceptées sont recommandées par Santé Canada. En février 2023, Santé Canada a publié un objectif provisoire recommandant un niveau maximum de 30 ng/L pour les PFAS totaux dans l'eau potable (www.inspq.qc.ca/pfas/normes-eau-potable). Cette limite de PFAS combinés dans l'eau potable est relativement stricte comparée aux normes d'autres juridictions. Les provinces et territoires peuvent également avoir des réglementations spécifiques. Par exemple, le Québec suit de près ces recommandations et ajuste ses normes en fonction des directives fédérales. Le Tableau 3 présente les normes concernant la réglementation de quelques PFAS dans l'eau potable dans plusieurs pays (Rekik et al., 2024).

Tableau 3 Résumé sur la réglementation des différents composés PFAS dans l'eau potable dans différentes régions

PFAS (ng/L)	US EPA	Union européenne	Pays							
			Australie	Pays-Bas	Suède	Royaume-Uni	Canada	Danemark	Allemagne	Italie
PFOA	4	500	560	90	90	100	200	2	90	500
PFOS	4	500	70	-	90	100	600	2	90	30
PFNA	1	500	-	-	-	-	-	-	-	-
PFBA	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-
PFBS	1	500	-	-	-	-	-	-	-	-
PFHxS	1	500	70	-	-	-	-	-	-	-
PFHxA	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-
PFPeA	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-
PFHpA	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-
PFOSA	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-
PFDA	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-
6:2FTS	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-
8:2FTS	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-
Gen-X	1	500	-	-	-	-	-	-	-	-

2.3 Traitement et gestion des PFAS

En ce qui concerne le traitement des PFAS, diverses technologies ont été développées pour éliminer ou atténuer leur présence dans les milieux aquatiques, terrestres et les déchets. Ces techniques peuvent être divisées en deux catégories; des techniques de séparation et des techniques de dégradation. Les techniques de séparation des PFAS se traduisent par un transfert de pollution (de la phase liquide à la phase solide). Par comparaison, les techniques de dégradation permettent une décomposition totale (transformation des PFAS en CO_2 et H_2O) ou une décomposition partielle des PFAS (transformation des grosses molécules en petites molécules).

2.3.1 Techniques de séparation

2.3.1.1 Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif est adopté comme traitement d'eau potable en raison de sa structure microporeuse qui permet aux polluants d'adhérer aux surfaces de ses pores. Cette adsorption se produit grâce aux forces de Van Der Waals, ou également à la suite d'interactions chimiques. L'adsorption sur charbon actif est utilisée comme technologie de traitement de l'eau potable, et est principalement employée afin d'améliorer les paramètres organoleptiques en éliminant les composés responsables des goûts et des odeurs, les sous-produits de désinfection, les pesticides et le chlore de l'eau traitée. Le charbon actif peut être utilisé sous forme de poudre (CAP) ou de granules (CAG). Plusieurs facteurs peuvent influencer sur l'efficacité du traitement par charbon actif, notamment la porosité du matériau adsorbant, le temps de contact des phases solides/liquides et l'affinité de la surface de l'adsorbant pour la surface organique (énergie de liaison).

Le charbon actif est considéré comme traitement à faible coût pour le traitement des PFAS (Militao et al., 2021) en raison du faible coût des matériaux, de la capacité à le régénérer et à le réutiliser. D'après (Belkouteb et al., 2020), l'analyse de différents scénarios d'exploitation du GAC a démontré que les objectifs de traitement et les coûts de régénération du CAG influencent en grande partie les coûts globaux de son utilisation. Dans cette même étude, pour des objectifs de traitement de 10 ng/L and 85 ng/L, les coûts unitaires des filtres à CAG ont varié de 0,08 à 0,10 €/m³ d'eau traitée et de 0,020 à 0,025 €/m³ d'eau traitée, respectivement, pour une somme de 11 PFAS (acides carboxyliques perfluoroalkyliques C3-C9 (PFCA): PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA; acides perfluoroalkyliques sulfoniques (PFSA) en C4, C6, C8: PFBS, PFHxS, PFOS; acide fluorotélomère sulfonique 6:2: 6:2 FTSA).

L'adsorption des PFAS sur la surface du charbon actif dépend de la longueur de la chaîne carbone et de la nature du groupe fonctionnel, et relève des interactions électrostatique et hydrophobiques également (Appleman *et al.*, 2014). L'adhérence des PFAS à la surface du charbon augmente exponentiellement avec l'augmentation de la longueur de leur chaîne carbone, étant donné qu'une chaîne carbone plus longue implique une plus grande surface hydrophobe.

Les deux types de charbon actif (en poudre et granulaire) ont été prouvés efficaces pour séparer les PFAS de l'eau. En effet, Hansen *et al.* ont trouvé que le CAP permet de meilleurs pourcentages d'enlèvement des PFAS allant de 60 à 90%, en comparaison au CAG avec lequel l'abattement des PFAS variait de 20 à 40% (Hansen *et al.*, 2010). Toutefois, les auteurs suggèrent que dans la pratique, le CAG serait plus préconisé en raison de sa capacité à opérer même sous de hauts débits d'eau, et à résister au colmatage et de la possibilité de régénération du CAG.

En vue d'augmenter l'efficacité du traitement des PFAS à l'aide de CAG, des tests ont été conduits en modifiant la surface des CAG afin d'en augmenter la basicité (Zhi *et al.*, 2016). La modification du CAG s'est faite en appliquant une haute température ou en appliquant des traitements de gaz ammoniac (NH_3). La comparaison entre les deux voies de modification montre que le traitement du charbon avec du NH_3 serait plus efficace pour l'augmentation de la basicité de la surface du charbon, ce qui aurait un impact positif sur la qualité de l'enlèvement des PFAS de l'eau traitée. Les résultats obtenus dépendent également de la nature du charbon utilisé (noix de coco, bois, fibres de charbon actif à base de polymère phénolique, etc.). Les meilleurs résultats sont observés avec l'utilisation des charbons à base de bois et des fibres de charbon actif.

Une autre étude conduite par (Appleman *et al.*, 2013) a prouvé que l'utilisation du charbon actif dans une eau contaminée aux PFAS en présence de matières organiques dissoutes entraîne un colmatage des pores de l'adsorbant, ce qui entrave l'enlèvement des PFAS de l'eau. Le colmatage peut également se produire à la suite de l'adhérence de PFAS de longue chaîne, qui peuvent former des agrégats sur la surface de l'adsorbant, limitant ainsi sa capacité à adsorber davantage de PFAS de courte chaîne (Dixit *et al.*, 2021; Gagliano *et al.*, 2020; Yadav *et al.*, 2022).

2.3.1.2 Échange d'ions

Un échangeur d'ions est un matériau solide, généralement une résine, capable d'éliminer des polluants dissous par échange d'ions (cations ou anions). La résine échangeuse d'ions se présente sous forme de substances solides comportant une structure basique immobile dotée de groupes fonctionnels porteurs de charge, et d'autres ions contrepartie libres. Ces ions contrepartie remplacent ainsi par quantités équivalentes les ions dissous dans la matrice à traiter.

Dans le domaine du traitement de l'eau, les principaux échangeurs d'ions utilisés sont ceux fabriqués à partir de polymères de polystyrène ou d'acrylate, et sont produits sous forme de plastiques poreuses de diamètres allant de 0,3 à 1,3 mm, et qui contiennent environ 50% d'eau (Edel *et al.*, 2018). Les échangeuses d'ions ont particulièrement été utilisées afin d'éliminer les ions inorganiques tels que le sulfate, l'ammonium, l'arsenic et le nitrate. Elles sont également utilisées pour éliminer la matière organique naturelle (Bolto *et al.*, 2002; Cornelissen *et al.*, 2009; Humbert *et al.*, 2005; Levchuk *et al.*, 2018). Cette technologie est particulièrement préconisée dans le domaine du traitement de l'eau du fait de sa haute efficacité, sa capacité de régénération élevée, sa facilité d'utilisation, son empreinte carbone réduite et son potentiel régénératif (Karbassiyazdi *et al.*, 2023). En effet, bien que plus coûteuses que le charbon actif, les résines échangeuses d'ions font preuve d'une capacité d'adsorption des PFAS supérieur à celle du charbon actif (90% à 99% d'élimination pour les PFAS anioniques (Ateia *et al.*, 2019). Les résines présentent également une plus grande affinité pour les PFAS hydrophiles que ne peut adsorber le charbon actif, qui cible mieux les composés hydrophobes.

On distingue entre deux types d'échangeuses d'ions; des résines chargées positivement, utilisées dans le cas des PFAS de nature anionique tels que acides sulfoniques ou carboxyliques, ou des résines à base de polymères hydrophobes avec des sites d'échange cationique, ciblant à la fois l'adsorption et l'échange d'ions. Le mécanisme de séparation des PFAS consiste, en plus de l'adsorption hydrophobique, en un ensemble d'interactions électrostatiques entre la résine chargée positivement ou négativement et les PFAS de charges opposées (Esfahani *et al.*, 2023). Dans le cas des PFAS, des échangeuses d'anions sont utilisées en raison de la nature anionique de ces contaminants (Goss, 2008). De tels résines échangeuses d'anions comportent des groupes fonctionnels chargés positivement et pourront ainsi réagir avec les anions. Cette technologie a émergé pour l'enlèvement des PFAS, notamment les PFAS ayant de courtes chaînes qui sont difficiles à éliminer par adsorption sur charbon actif.

Plusieurs paramètres peuvent affecter l'efficacité d'une résine échangeuse d'ions, à savoir sa structure qui peut être sous forme de gel ou microporeuse, sa composition (polyacrylique ou polystyrène) ou encore les groupement fonctionnels qu'elle contient (Esfahani *et al.*, 2023).

Les échangeuses d'anions telles que IRA910, IRA400, IRA67, IRA 958, IRA96 ont été prouvées capables d'enlever PFOS, PFOA, PFHxS, PFHxA, PFBS, PFBA, and GenX avec de hauts pourcentages pour une durée de 240 h (Maimaiti *et al.*, 2018). Dans une autre étude, Lampert *et al.* ont comparé six différentes résines échangeuse d'ions à quatre autres technologies: adsorption sur charbon actif, adsorption sur des solides de fluorure de calcium, évaporation et

extraction liquide-liquide. Par exemple, le filtre US A-714 a enlevé les PFOS à <1 mg/L ($\text{PFOS}_0 = 151$ mg/g•résine) et les PFOA à 13 mg/L ($\text{PFOA}_0 = 686$ mg/g•résine) (Lampert *et al.*, 2007).

2.3.2 Techniques de dégradation

2.3.2.1 Procédés photo-catalytiques

Les techniques assistées par la lumière, telles que la photolyse ou la photocatalyse, sont des processus durant lesquels la dégradation se produit à la suite d'une interaction des photons émis avec les contaminants cibles, ou encore en déclenchant une chaîne de réactions résultant de l'adsorption de la lumière par le catalyseur (Rekik *et al.*, 2024). Sous une lumière UV, les photocatalyseurs présents dans l'eau forment des espèces oxydantes telles que les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) ou d'autres intermédiaires générés photo-chimiquement (Verma *et al.*, 2024). Dans un système photo-catalytique, trois éléments sont considérés: une source de lumière, un catalyseur et un oxydant. En effet, le catalyseur semi-conducteur absorbe la lumière UV pour produire des électrons de bande de conduction, et des trous dans la bande de valence, ce qui conduit à la dégradation de la molécule de PFAS par des réactions d'oxydoréduction. La réaction sous irradiation par rayons UV et a un pH élevé (pH = 11,8) peut se produire par suite d'un transfert de charge vers le solvant, résultant en une génération des radicaux hydroxyles. Ainsi, l'électron agit en tant qu'espèce réductrice principale et peut détruire les liaisons C-C et C-F des PFAS (Verma *et al.*, 2024). Olalekan et al. mentionnent que les processus photo-catalytique ont la particularité de pouvoir régénérer le photo-catalyseur, étant donné que celui-ci subit des réactions cycliques, et est régénéré à la fin du cycle catalytique (Olatunde *et al.*, 2020). On distingue entre deux cas de figure: le catalyseur peut être dans la même phase que le système de réaction, on parle donc d'un catalyseur homogène, ou il peut être dans une phase différente de celle du système, on parle alors d'un catalyseur hétérogène.

La photocatalyse est le processus le plus exploré en matière de dégradation des PFAS en raison des nombreuses recherches conduites sur le développement de nouveaux matériaux de catalyseurs semi-conducteurs (Olatunde *et al.*, 2020). Dans une étude menée par (Wen *et al.*, 2023), la dégradabilité photo catalytique de PFOA, PFOS et de GenX a été comparée en utilisant des photo catalyseurs en Fe-zeolite. Après 7 h d'irradiation, le traitement a résulté en un enlèvement de 79% pour GenX et 100% pour PFOA et PFOS.

2.3.2.2 Ozonation

L'ozone est un oxydant puissant dont la réactivité est très sélective et orientée vers les parties de molécules organiques riches en électrons. L'ozonation se base sur la réaction de l'ozone gazeux

avec les polluants dans l'eau traitée. Ainsi, l'ozone peut agir par voie directe sur les polluants ou encore par voie radicalaire (oxydation indirecte) (Von Sonntag *et al.*, 2012). Bien que la littérature mentionne que l'ozone soit capable d'oxyder directement les micropolluants qui réagissent rapidement (Von Sonntag *et al.*, 2012), celui-ci est encore plus efficace lors de sa transformation en radicaux hydroxyles, qui sont des agents oxydants permettant la dégradation des micropolluants. Plusieurs paramètres peuvent influencer l'efficacité du traitement par ozone (oxydation directe) ou par radicaux hydroxyles (oxydation indirecte), notamment le pH, la température, l'alcalinité, etc.

Dans les études précédentes sur le traitement des PFAS, l'ozonation est davantage utilisée comme technique de séparation pour effectuer un fractionnement par mousse (Vo *et al.*, 2024). Toutefois, (Thomas *et al.*, 2020) prouvent que l'ozone peut oxyder les PFAS et permet d'enregistrer des taux de dégradation allant de 75% à 97% pour le PFOS. L'ozonation contribue à éliminer d'autres PFAS, tels que 6:2 FTS, PFHxS, PFOA, et PFNA.

2.3.2.3 Sonolyse

La sonolyse est un traitement physico-chimique qui permet de fractionner les molécules en appliquant des ondes ultrasonores avec une fréquence supérieure à 20 kHz (Sidnell *et al.*, 2022). La propagation d'ondes sonores dans un milieu aqueux génère des cycles de détente et de compression, résultant en un phénomène de cavitation acoustique. Ce processus implique la formation et la croissance de microbulles gazeuses jusqu'à un rayon critique, suivi de leur implosion. Cette implosion, appelée cavitation inertielle, crée localement des conditions extrêmes de température et de pression sur des échelles de temps microscopiques (Campbell *et al.*, 2009; Gole *et al.*, 2018). Ces conditions extrêmes causent une décomposition par pyrolyse des substances dissoutes dispersées dans la phase vapeur ou sur les interfaces bulles-eau. L'implosion des bulles de cavitation induit une homolyse de la vapeur d'eau interne, générant des radicaux hydroxyles, ainsi que des atomes d'oxygène et d'hydrogène. Ces espèces radicalaires hautement réactives sont capables de dégrader les composés organiques présents à l'intérieur des bulles, à l'interface bulle-liquide, et dans la phase aqueuse environnante. Des arguments suggèrent que la dégradation des PFAS se produit par adsorption à l'interface de la bulle, suivie d'un clivage du groupe fonctionnel. D'autres étapes du mécanisme vers la minéralisation restent à prouver (Sidnell *et al.*, 2022).

Un réacteur de sonolyse a été testé dans une étude conduite par (Kulkarni *et al.*, 2022), dans lequel des eaux souterraines ont été traitées à 700 kHz pour un traitement par lots à différentes densités de puissance (122, 203 et 305 W/L) et températures de fonctionnement (15°C et 25°C).

Le traitement sonolytique a permis d'éliminer de 93 à 100% des 15 PFAS identifiés dans les eaux souterraines, et les taux de dégradation des PFAS ont augmenté proportionnellement à l'augmentation de la densité de puissance et de la température dans des conditions de fonctionnement de 25°C. Pour toutes les conditions expérimentales évaluées, les meilleurs taux d'élimination ont été observés pour les acides carboxyliques perfluorés (ACFP) [par exemple, 95,1% à 100% pour l'acide perfluorohexanoïque (PFHxA)]. De même, une élimination plus importante a été observée pour les PFAS à chaîne plus longue [par exemple, de 95,4% à 99,5% pour l'acide perfluorooctanoïque (PFOA)] par rapport aux PFAS à chaîne courte [de 56,9% à 90,4% pour l'acide perfluorobutanoïque (PFBA)]. En outre, la formation de nitrate a été observée, avec des concentrations inférieures aux niveaux maximaux de contamination (MCL). En résumé, les résultats montrent que la sonolyse est une méthode efficace pour dégrader les PFAS dans les eaux souterraines contaminées, tout en présentant l'avantage de ne pas générer de PFAS à chaîne courte ni de sous-produits d'oxydation problématiques comme le chlorate et le perchlorate.

2.3.3 Processus d'électro-oxydation avancée (EOA)

Afin d'éliminer les contaminants de l'eau, les procédés d'électro-oxydation utilisent principalement de l'électricité. Toutefois, l'utilisation des technologies électro-oxydatives est limitée à cause du coût élevé des électrodes catalytiques et de leur consommation d'énergie. L'élaboration de normes strictes a cependant alloué une meilleure exploitation de ces processus et de bénéficier de leur versatilité, leur efficacité énergétique élevée, leur facilité d'automatisation et leur faible coût car le réactif majeur est l'électron généré in-situ (Yan *et al.*, 2014).

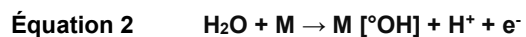
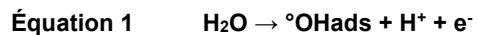
2.3.3.1 Mécanisme de fonctionnement

L'électro-oxydation se base sur un échange d'électrons entre les électrodes et l'eau traitée, généralement sans ajout de réactifs. Cette particularité la distingue des autres technologies et lui permet d'être considérée comme une technologie verte.

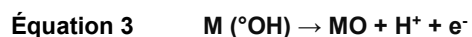
La réaction d'électro-oxydation repose sur deux mécanismes principaux:

Oxydation directe

Durant l'oxydation directe, la molécule d'eau est directement oxydée à la surface de l'anode. L'oxydation directe consiste à générer (par décomposition de la molécule d'eau) des radicaux hydroxyles adsorbés ($\cdot\text{OH}$) sur l'électrode anodique. Les radicaux libres réagissent par la suite avec les polluants organiques (Comninellis, 1994). Les radicaux hydroxyles adsorbés sont générés selon la réaction suivante:



Comninellis et De Battisti (Comninellis et al., 1996) proposent un mécanisme simple quand la surface de l'anode est formée par un oxyde métallique MO. Dépendamment de l'anode utilisée, une réaction d'oxydation directe a deux cas plausibles. Dans le cas d'anodes à faible surtension en oxygène, les radicaux hydroxyles sont fortement associés à la surface anodique. Un couple rédox MO/M intermédiaire est alors formé, permettant la dégradation des composés organiques.



Une réaction de décomposition de MO, résultant en la production de d'oxygène, peut accompagner la réaction (3):



Dans le cas d'anodes à forte surtension en oxygène, les radicaux hydroxyles sont faiblement associés à la surface anodique. Ainsi, les radicaux hydroxyles dégradent les polluants organiques en composés intermédiaires, puis les minéralisent par la suite.



Une réaction parasite peut accompagner les réactions de dégradation, induisant à la production de molécules d'oxygène à partir des radicaux hydroxyles:

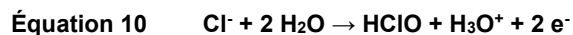
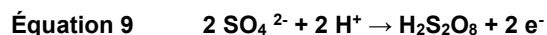
Équation 8 $2^{\circ}\text{OH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

L'efficacité de la dégradation d'un composé organique repose en grande partie sur la relation entre le transfert de masse et le transfert d'électrons. Ce dernier est déterminé par l'activité de l'électrode et la densité du courant (Anglada et al., 2009a).

L'EOA avancée est une technologie efficace pour la dégradation des polluants organiques (Kruthika *et al.*, 2013). Plusieurs paramètres peuvent influencer cette efficacité, notamment le type et le potentiel des électrodes utilisées, la densité de courant, le transfert de masse, le type d'électrolytes et le type de la cellule électrochimique (Panizza *et al.*, 2008). Toutefois, le type de l'anode joue le rôle le plus important dans l'oxydation anodique. Les anodes de diamant dopé au bore (BDD) sont devenues récemment réputées pour leur grande efficacité dans le domaine du traitement de l'eau. Celles-ci sont des électrodes non-actives à forte surtension en oxygène. Les propriétés électro-catalytiques de ces anodes leur confèrent une large application dans le domaine du traitement de l'eau, étant donné que celles-ci permettent l'oxydation des polluants organiques, la dégradation des surfactants, la décoloration des solutions, l'oxydation des composés benzoïques, l'oxydation des acides carboxyliques et la dégradation des triazines. L'utilisation des anodes en BDD en procédé EOA permet, le plus souvent, une minéralisation complète des composés organiques (Canizares et al., 2005).

Oxydation indirecte

L'oxydation indirecte consiste à générer électro-chimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. Par exemple, en présence d'ions sulfates et d'ions chlorures, ceux-ci peuvent être oxydés à l'anode et formés respectivement en solution l'acide persulfurique ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (équation 9) et l'acide hypochloreux (HClO) (équation 10), des oxydant puissants capables d'oxyder ou de modifier la structure des molécules organiques réfractaires (Canizares et al., 2005) et conduire ainsi à la formation de composés plus oxydés.



Toutefois, l'oxydation indirecte peut être influencée par plusieurs paramètres, tels que le matériau des électrodes utilisées, la densité de courant appliquée et le type d'électrolyte de support.

2.3.3.2 Paramètres influençant les processus d'électro-oxydation avancée

Choix des électrodes

Une réaction d'électro-oxydation est fortement influencée par le choix des électrodes utilisées. Celles-ci doivent répondre à un nombre de critères afin de permettre une haute efficacité au procédé. Les électrodes doivent alors avoir une stabilité physique et chimique élevées, les protégeant d'une potentielle corrosion durant leur utilisation. Elles doivent également avoir une conductivité électrique élevée afin de minimiser leur résistance électrique intrinsèque et leur accorder une meilleure stabilité et durabilité. Les électrodes devraient en plus faire preuve d'activité catalytique et enfin, avoir un faible rapport entre leur coût et leur durée de vie (Anglada *et al.*, 2009a). Afin de produire une concentration de radicaux hydroxyles relativement élevés, une anode doit avoir une forte surtension en oxygène (Samet *et al.*, 2006), sinon une large portion du courant serait utilisée dans la production de l'oxygène en tant que réaction parasite, baissant ainsi l'efficacité du procédé (Jeong *et al.*, 2009). De ce fait, on distingue deux types d'anodes; des anodes actives et des anodes inactives. Les anodes actives possèdent une faible surtension en hydrogène et favorisent ainsi les réactions secondaires. Parmi les anodes actives on retrouve celles en graphite (Gr), en platine (Pt), en oxyde d'iridium (IrO_2) et en oxyde de ruthénium (RuO_2), etc. D'autre part, les anodes inactives présentent une forte surtension en oxygène, et permettent alors la minéralisation des polluants via la génération des radicaux hydroxyles (Panizza *et al.*, 2008). La forme et la structure des électrodes devraient également être considérées durant une réaction d'EOA. Une cellule électrolytique peut ainsi contenir des électrodes circulaires ou rectangulaires, pleines ou déployées, dépendamment des conditions hydrodynamiques du réacteur. Dans le but d'optimiser la réactivité des anodes et de permettre une meilleure production d'espèces oxydantes, les anodes en métal déployé seraient plus préconisées, étant donné qu'elles augmentent la surface d'échange entre l'électrolyte et l'électrode. Le

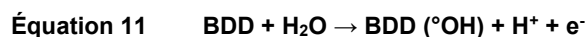
Tableau 4 présente les différents potentiels d'évolution d'oxygène pour différentes anodes, avec comme condition l'utilisation d'une concentration de 0,5 M de H_2SO_4 .

Tableau 4 Potentiels d'évolution d'oxygène pour différentes anodes (0,5 M de H₂SO₄)

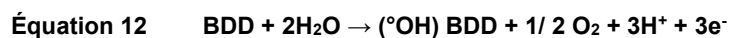
Anode	Potentiel (V)
Pt	1,6
IrO ₂	1,6
Graphite	1,7
SnO ₂	1,9
Si/BDD	2,3
Ti/BDD	2,7
Ti ₄ O ₇	2,8

Choix des électrodes

La densité de courant représente le flux de courant électrique qui traverse une surface donnée, et constitue un paramètre crucial aux réactions d'EOA (Gengec *et al.*, 2012). Celle-ci constitue un paramètre crucial dans une réaction d'électro-oxydation puisqu'elle influence directement la cinétique de la réaction et le coût du procédé. La densité de courant induit à l'augmentation de la génération des radicaux hydroxyles qui promeuvent une oxydation indirecte plus intensive (Pacheco *et al.*, 2011; Rabaaoui *et al.*, 2013);

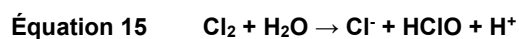


Toutefois, dépasser la valeur optimale de densité de courant peut ne plus avoir d'effet sur la dégradation, et introduit une diminution de l'efficacité de l'anode (Daghrir *et al.*, 2013). En effet, une augmentation remarquable des réactions secondaires et de la production d'oxygène sur la surface anodique sont observées à la suite d'une grande augmentation de la densité de courant.



Effet de l'électrolyte de support

Essentiellement, les technologies électro-oxydatives utilisent l'électron comme réactif de base. Toutefois, la présence d'électrolytes de support peut être requise (Yavuz *et al.*, 2012). Plusieurs types de sels peuvent être utilisés, notamment le sulfate de sodium (Na_2SO_4), le chlorure de sodium (NaCl), le bromure de sodium (NaBr) et le nitrate de sodium (NaNO_3). L'ajout respectif de ces électrolytes à un effluent permet d'améliorer sa conductivité et de générer des oxydants forts capables d'oxyder des polluants organiques (González *et al.*, 2011). Par exemple, les ions sulfates (SO_4^{2-}) peuvent être oxydés en ions persulfates ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), tandis que l'oxydation anodique des ions chlorures (Cl^-) permet la production du chlore (Cl_2) (réactions 13 et 14) et de l'acide hypochloreux (HClO) (réaction 15).



Cependant, l'utilisation du NaCl est limitée du fait que le chlore peut réagir avec des composés organiques et conduire à la formation de composés organochlorés considérés comme cancérigènes (Li *et al.*, 2012). Plusieurs paramètres peuvent affecter la génération de ce type d'oxydants, à savoir le type et le matériau de l'anode, le courant imposé, le pH, le type d'électrolyte et la température (Jeong *et al.*, 2009; Martínez-Huitle *et al.*, 2008).

2.3.3.3 Avantages et inconvénients des processus d'électro-oxydation avancée

Les procédés d'électro-oxydation avancée disposent de divers avantages. Ils sont reconnus comme des technologies non polluantes et respectueuses de l'environnement (Ouarda *et al.*, 2020). En effet, l'EOA ne requiert pas forcément d'ajout de réactifs chimiques étant donné que les agents oxydants sont générés in-situ. Parmi les autres avantages de l'EOA on retrouve sa versatilité, puisqu'elle est capable de dégrader les polluants dans différents types d'effluents (issus par exemple des industries pharmaceutiques, textiles, etc.). Un réacteur d'EOA peut également opérer dans des conditions ambiantes (température, pression) et est facile à automatiser. Dans le cas de composés toxiques réfractaires, l'EOA permettrait de les transformer en composés biodégradables traitables par voie écologique. De plus, l'EOA peut être employée

comme pré-traitement ou comme traitement tertiaire pour les effluents traités (Ouarda *et al.*, 2020).

Cependant, l'EOA a également des inconvénients. Lorsque l'effluent à traiter n'est pas assez conducteur, la consommation d'énergie peut être élevée (Chaplin, 2018). Cet inconvénient peut être résolu par l'ajout d'un électrolyte support afin de permettre un bon fonctionnement du procédé. Dans le cas de l'utilisation d'ions Cl^- , des composés organochlorés peuvent être générés durant l'oxydation indirecte, ce qui peut présenter un grand inconvénient également (Li *et al.*, 2012). De plus, des dépôts de sous-produits d'oxydation peuvent se former sur les surfaces des électrodes et entraîner leur encrassement. Ces dépôts devront être régulièrement nettoyés afin de ne pas nuire à l'efficacité du procédé (Anglada *et al.*, 2009b).

2.4 Applications des processus d'électro-oxydation avancée pour la dégradation des PFAS

L'électro-oxydation avancée est un procédé largement étudié et exploité pour le traitement de différents types d'effluents, et pour la dégradation de différents types de polluants. En effet, plusieurs études ont testé l'efficacité de l'EOA en matière de dégradation des PFAS, dont (Gomez-Ruiz *et al.*, 2017) qui l'ont appliquée sur des effluents d'une station de traitement des eaux usées. L'enlèvement de 8 types de PFAS différents a été étudié dans ce cas, tout en considérant que les eaux traitées contiennent également de la matière organique et des anions inorganiques. Les tests ont été conduits sur des volumes de 2 L d'eau en utilisant des anodes en BDD, en appliquant une densité de courant de 50 mA/cm^2 , ce qui a permis l'atteinte d'un taux d'enlèvement de 99,7% des PFAS présents. Des anodes en Ti_4O_7 ont été également étudiées pour des effluents dans lesquels les concentrations initiales de PFOA et de PFOS étaient respectivement <86 et 35 ng/L (Le *et al.*, 2019). Dans cette étude, des taux de dégradation de PFOA et de PFOS ont atteint $3\,415 \pm 203 \text{ } \mu\text{mol/m}^2/\text{h}$ et $2\,436 \pm 106 \text{ } \mu\text{mol/m}^2/\text{h}$, respectivement. D'autres anodes ont été étudiées en vue d'évaluer l'oxydation des PFAS, dont PbO_2 , SnO_2 et RuO_2 (Le *et al.*, 2019).

L'électro-oxydation peut également être exploitée en combinaison avec d'autres procédés dans le but d'augmenter l'efficacité du traitement. En effet, une combinaison de l'électro-oxydation à l'électrocoagulation a pu enlever 10 PFAS différents, particulièrement ceux de longues chaîne (Shi *et al.*, 2021). Une anode en zinc a été utilisée pour l'électrocoagulation, et une autre en Ti_4O_7 pour l'électro-oxydation. En explorant cette combinaison, l'étude suggère une séparation initiale des PFAS de l'effluent par électrocoagulation, suivie du traitement du concentrât de flocs afin de détruire les PFAS par électro-oxydation. Le traitement par électro-oxydation est effectué sur le

concentrât de floccs récupérés lors de l'électrocoagulation, qui sont ensuite dissous dans une solution de H_2SO_4 (4,5 M), puis complétés à 10 mL avec de l'eau Milli-Q.

2.5 Traitement des PFAS par électro-oxydation couplée à l'ozonation

Le présent projet porte sur la dégradation des PFAS dans des effluents réels et synthétiques en utilisant une combinaison de procédés d'électro-oxydation combinés à l'ozonation. Bien que quelques études aient été menées en explorant cette combinaison, il existe cependant très peu d'études portant sur son application pour le traitement des PFAS. Un exemple peut être donné en citant l'étude de Rahmani et al. (Rahmani et al., 2018), qui utilisent la combinaison de l'électro-oxydation et l'ozonation afin d'éliminer l'antibiotique ciprofloxacine en solution aqueuse. Les anodes utilisées sont en Ti/PbO_2 . Avec une concentration initiale de 0,12 mM, un temps de contact de 120 min et sous une densité de courant de 32 mA/cm^2 , le CIP a atteint des taux de décomposition de 70% via trois voies de dégradation; 1) 2) Électro-oxydation directe et indirecte sur la surface des électrodes et 3) électro dégradation par radicaux hydroxyles absorbés physiquement. En revanche, les quatrième et cinquième voies se produisent durant l'électro-oxydation combinée à l'ozone, ce qui a augmenté l'efficacité d'élimination à plus de 94% dans les conditions suivantes: temps de contact de 90 min et densité de courant de 24 mA/cm^2 . Les études de voltampérométrie ont montré que le CIP et les intermédiaires formés ont été dégradés complètement. Le système combiné était plus performant et nécessitait une densité de courant plus faible, une plus grande durabilité de l'électrode ainsi qu'une consommation d'énergie plus faible.

Une autre étude effectuée par (Audino et al., 2023) s'est également penchée sur l'application de l'ozone et de l'électro-oxydation, individuellement ou en combinaison, pour la dégradation des contaminants émergents contenus dans les eaux usées hospitalières, en concentrant sur les composants pharmaceutiques. Des tests ont été conduits sur des eaux usées synthétiques contenant quatre composants pharmaceutiques réfractaires; carbamazépine, kétoprofène, lorazépam et époxycarbamazépine. Ces composés ont été traités individuellement, puis ensemble en solution à une concentration de 1 mg/L pour chacun. Les meilleurs résultats ont été observés en utilisant la combinaison de l'électro-oxydation avec l'ozonation. Ce traitement a été validé en utilisant des eaux usées réelles précédemment traitées avec un bioréacteur à lit mobile (MBBR), avec une application d'un test de toxicité de l'effluent final en utilisant un test d'inhibition par *Vibrio fischeri*. Les résultats de ce test ont prouvé que l'application de la combinaison de l'électro-oxydation à l'ozonation comme traitement tertiaire, après un traitement biologique,

s'avère être une solution très prometteuse pour les eaux usées hospitalières, permettant l'obtention d'un effluent non toxique et d'une dégradation complète des composés réfractaires.

3 OBJECTIFS ET HYPOTHESES DE RECHERCHE

3.1 Objectifs

3.1.1 Objectif principal

L'objectif principal du présent projet est de concevoir un procédé hybride combinant l'électro-oxydation et l'ozonation pour le traitement des eaux contaminées par les PFAS. Cette combinaison de procédés (appelé E-Peroxone) devrait être adaptée pour le traitement de concentrés de PFAS issus des eaux industrielles.

3.1.2 Objectifs spécifiques

Le premier sous-objectif est de concevoir et tester un procédé hybride (Procédé E-Peroxone) combinant électro-oxydation avancée et ozonation pour la dégradation simultanée de divers types de PFAS présents dans différents types d'eaux fournies par notre partenaire industriel Sanexen. L'unité expérimentale devrait respectivement intégrer des électrodes anodiques de BDD (pour Boron Doped Diamond) et des électrodes catalytiques conçues sur mesure de Ti_4O_7 de type Magnéli. Ce premier sous-objectif inclut l'évaluation de l'unité expérimentale en termes de sa capacité à générer, in situ, des espèces oxydantes (ex. $H_2S_2O_8$, $\cdot OH$).

Le deuxième sous-objectif est d'évaluer les performances épuratoires du système en appliquant le procédé E-Peroxone sur des eaux synthétiques respectivement contaminées par les PFOA et PFOS. Des essais ont été réalisés sur des eaux synthétiques à la fois contaminées par les PFOA et PFOS sous diverses conditions expérimentales en utilisant respectivement les électrodes anodiques de BDD et Ti_4O_7 .

Le troisième sous-objectif est d'évaluer l'efficacité du procédé E-Peroxone sur des effluents réels contaminés aux PFAS. L'influence de différents paramètres tels que la densité de courant, le type et la concentration d'électrolytes, le temps d'électrolyse ont été testés. Le rôle de l'ozone dans la dégradation des PFAS a également été évalué lors de l'application du procédé E-Peroxone.

3.2 Hypothèses de recherche

La première hypothèse de recherche est basée sur la conception d'un réacteur E-Peroxone capable de dégrader les composés PFAS par trois voies; i) une électro-oxydation directe des polluants sur la surface anodique en présence des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$: générés par décomposition H_2O sur la surface anodique); ii) une électro-oxydation indirecte due à la génération en solution d'espèces réactives oxydatives (persulfates ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), etc.) et iii) une oxydation supplémentaire induite par l'injection de l'ozone. L'utilisation d'électrodes catalytiques (BDD et en Ti_4O_7) à forte surtension en oxygène devrait permettre d'oxyder efficacement les PFAS. La surtension en oxygène pour une électrode de BDD se situe entre 2,3 et 2,7 V, alors que celle du Ti_4O_7 est estimée à 1,319 V.

La deuxième hypothèse suggère que les anodes en BDD seraient mieux adaptées pour le traitement des eaux synthétiques contaminées par les PFAS, et que les meilleurs taux de dégradation des polluants seraient observés lors de l'application de la combinaison de l'électro-oxydation à l'ozonation.

La deuxième hypothèse de recherche suggère que des paramètres tels que la densité du courant, le type et la concentration d'électrolyte, le temps d'électrolyse influeraient sur l'efficacité du traitement des eaux réelles contaminées par les PFAS.

4 DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE

Dans le but d'atteindre l'objectif principal de cette étude (conception d'un procédé hybride combinant l'électro-oxydation à l'ozonation, adapté au traitement des PFAS contenus dans des effluents synthétiques et industriels), trois activités ont été menées.

La première activité a consisté à concevoir un réacteur électrolytique et évaluer sa capacité à générer des agents oxydants tels que les radicaux hydroxyles ou les persulfates, étant donné que ces espèces jouent un rôle primordial dans la dégradation des PFAS.

La deuxième activité a consisté à préparer et à traiter des eaux synthétiques contaminées par les PFAS (PFOS et PFOS) sous différentes conditions et avec deux types d'anodes (Ti_4O_7 et BDD). Cette expérience, nous permettrait de sélectionner celles qui seraient les plus adéquates au traitement des eaux industrielles contaminées par les PFAS. L'effet synergique de la combinaison des deux procédés (combinaison de l'électro-oxydation à l'ozonation) a également été étudié.

Enfin, la troisième activité consistait à traiter des eaux réelles industrielles contaminées par les PFAS en utilisant les anodes sélectionnées à la fin de la deuxième activité, sous diverses conditions telles que la densité de courant, le temps de traitement, le type et concentration de l'électrolyte, etc. Des tests ont également été conduits afin de tester l'effet de l'injection de l'ozone durant le traitement par électro-oxydation dans l'optique de prouver l'effet synergique de la combinaison des deux procédés.

4.1 Préparation des eaux synthétiques

Les réactifs PFOA et PFOS ont été fournis par Sigma Aldrich avec une pureté de 98%, sous forme de mélange d'isomères ramifiés et linéaires. Le réactif Na₂SO₄ a été fourni par le même fournisseur.

Deux solutions mères d'une concentration de 1 000 mg/L ont été préparées en injectant 50 mg de PFOA ou de PFOS dans deux volumes séparés de 50mL d'eau ultrapure. Après les avoir agités, les deux solutions ont servi à la préparation de trois types de matrices distinctes: i) une matrice contenant à la fois PFOA (0,5 mg/L) et PFOS (0,5 mg/L); ii) une matrice de PFOA seul (1 mg/L) et; iii) une matrice de PFOS seul (1 mg/L).

4.2 Échantillonnage et caractérisation des eaux usées industrielles (EUI)

Les eaux résiduaires ont été fournies par la compagnie SANEXEN Environmental Services Inc. Cinq chaudières de 20 L d'eaux résiduaires issues de différentes activités industrielles ont été reçues et traitées au laboratoire. Ces chaudières sont conservées dans une chambre froide à une température de 4°C en date du 16 juin 2022.

La caractérisation initiale des EUI a révélé qu'elles sont fortement chargées en matière organique et en métaux tel que présenté au Tableau 7.

Tableau 5 Caractérisation initiale des EUI contaminées aux PFAS

Paramètres	Valeurs
Conductivité (mS/cm)	12,6
DCO (mg/L)	729
P (mg/L)	1,4
Ca (mg/L)	180
Mg (mg/L)	90
K (mg/L)	171
S (mg/L)	17,5
Na (mg/L)	775
Al (mg/L)	0,2
Ba (mg/L)	0,9
Fe (mg/L)	2,81
Mn (mg/L)	2,74

Les EUI ont été traitées par le procédé E-Peroxone. Le procédé E-peroxone met en jeu l’ozone et d’autres espèces oxygénées telles que le persulfate ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) et le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) générées par voie électrolytique. Appelé électro-peroxone, ce procédé consiste à utiliser des électrodes anodiques à base de BDD ou de Ti_4O_7 afin de convertir les ions sulfates en $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et d’oxyder simultanément la molécule d’eau en radicaux hydroxyles (procédé d’oxydation avancée (EOA)). En somme, E-Peroxone combine EOA et ozonation. Cette approche devrait permettre l’augmentation du pouvoir oxydant du procédé.

4.3 Montage et caractéristiques des dispositifs expérimentaux

4.3.1 Prototype expérimental – Skid 1

Un prototype expérimental appelé Skid-1 a été adapté pour la dégradation des PFAS. Ce prototype comprend un réservoir pour mélange d’une capacité de 1,5 L et un réacteur EOA ayant un volume utile de 3,0 L. Le réacteur EOA (en PVC) a une forme cylindrique de 13 cm de diamètre et de 23 cm de hauteur. Une pompe à engrenage (à vitesse variable) est utilisée pour la recirculation de l’eau dans le réacteur. Deux anodes et deux cathodes sont utilisées. Elles sont placées en position stable et horizontale et connectées individuellement au générateur de courant. Le courant a été fourni par une alimentation en courant continu (Sorensen DCS40-75 E, MagnaPower Electronics Inc., Flemington, New Jersey, États-Unis). Les électrodes sont disposées (en parallèle) de telle sorte qu’une anode soit immédiatement suivie d’une cathode avec une distance inter-électrode de 1 cm. Les deux anodes se présentent sous forme circulaire en métal déployé de niobium (Nb) recouvert de diamant dopé au bore (BDD) ayant chacune 20,8 cm^2 d’aire de maille et 92,2 cm^2 d’aire de surface vide entre les mailles. Les deux cathodes se présentent également sous forme circulaire en métal déployé de titane (Ti) ayant chacune 20,8 cm^2 d’aire de maille et 92,2 cm^2 d’aire de surface vide entre les mailles. Le rapport surface anodique/volume d’eau traitée était de 10,4 cm^2/L . Des électrodes Ti_4O_7 (phase Magnéli) ont été conçues sur mesure pour être intégrées dans le réacteur EOA du Skid-1. Il est également important de souligner, ici, que le Skid-1 a été adapté pour qu’il soit possible d’injecter dans la boucle de recirculation des espèces oxydantes sous forme gazeuse (O_2 ou O_3) en vue de catalyser les réactions électrochimiques. Le Skid-1 a un volume utile total de 4,5 L et fonctionne en mode dynamique en circuit fermé. Une photographie de ce prototype est présentée à la Figure 5.

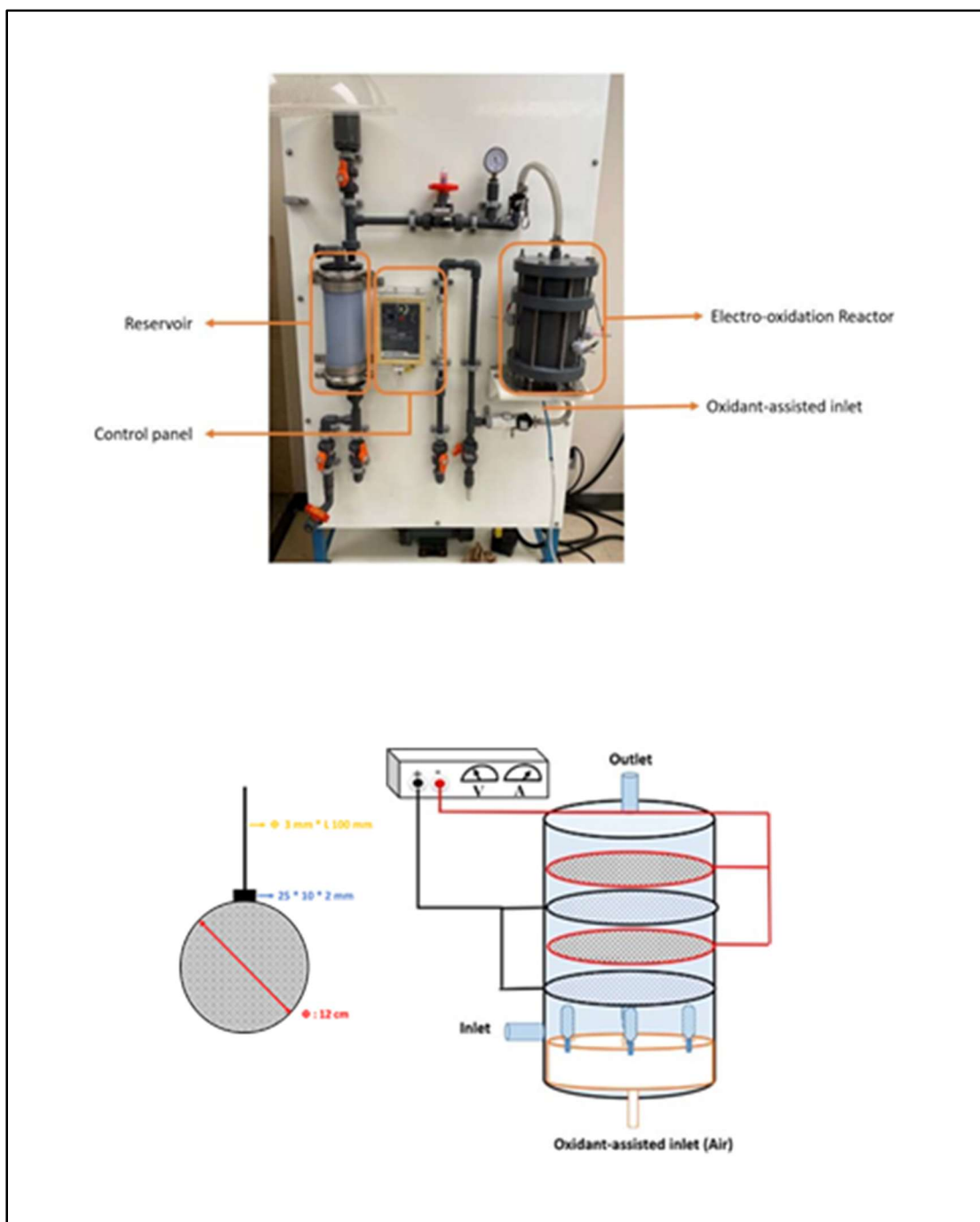


Figure 5 Photographie du prototype expérimental Skid-1 pour le traitement des eaux industrielles contaminées par les PFAS, structure schématique des électrodes anodiques utilisées (BDD et Ti4O7 phase Magnéli, respectivement) et agencement des électrodes à l'intérieur du réacteur ECA

4.3.2 Prototype expérimental – Skid 2

Au cours de cette étude, une cellule électrochimique cylindrique, ayant comme capacité 10 L, a été exploitée pour évaluer les capacités épuratoires de l'E-Peroxone. Comme il est affiché sur le schéma (Figure 6), le Skid 2 est pourvu d'un enregistreur destiné à enregistrer des données variables telles que la température du réservoir, le potentiel, le débit, le pH, etc., et possède la capacité d'intégrer davantage de dispositifs de contrôle. De plus, une bobine de refroidissement/chauffage dans le réservoir est mise en place pour réguler la température de l'eau (électrolyte) durant le processus EOA.



Figure 6 E-Peroxone; face devant (a), et face arrière (b). Différentes parties du réacteur incluant: réacteur AEO (1), réservoir (2), pompe (3), débitmètre (4), contrôleur et acquisition de données (5), panneau de contrôle (6), Régulateur de débit de gaz auxiliaire (7), contrôleur de température et bobine (8), générateur d'ozone (9), sonde pH (10).

La Figure 6 présente des détails sur les électrodes ainsi que sur les configurations de gaz assisté par un oxydant. Les électrodes circulaires (anodes et cathodes) se présentent sous forme de métal déployé ayant un diamètre de 120 mm et comportant des plaques de dimensions 25 mm (longueur) x 10 mm (largeur) x 2 mm (épaisseur) soudées à leur périmètre. Une tige de connexion mesurant 6 mm (diamètre) x 220 mm (longueur) est soudée de façon verticale à la plaque d'électrode circulaire. Un support en polyéthylène haute densité permet de maintenir les électrodes à une distance inter-électrode de 1 cm. En dessous du réacteur, des distributeurs de gaz rectangulaires injectent l'ozone. En tout, cinq électrodes sont utilisées dans le procédé E-Peroxone, dont trois sont des électrodes en titane servant de cathodes, et deux sont des anodes de BDD (Diamant Dopé au Bore) ou de Ti_4O_7 (phase Magnéli). La Figure 7 présente la configuration intérieure du réacteur E-Peroxone.

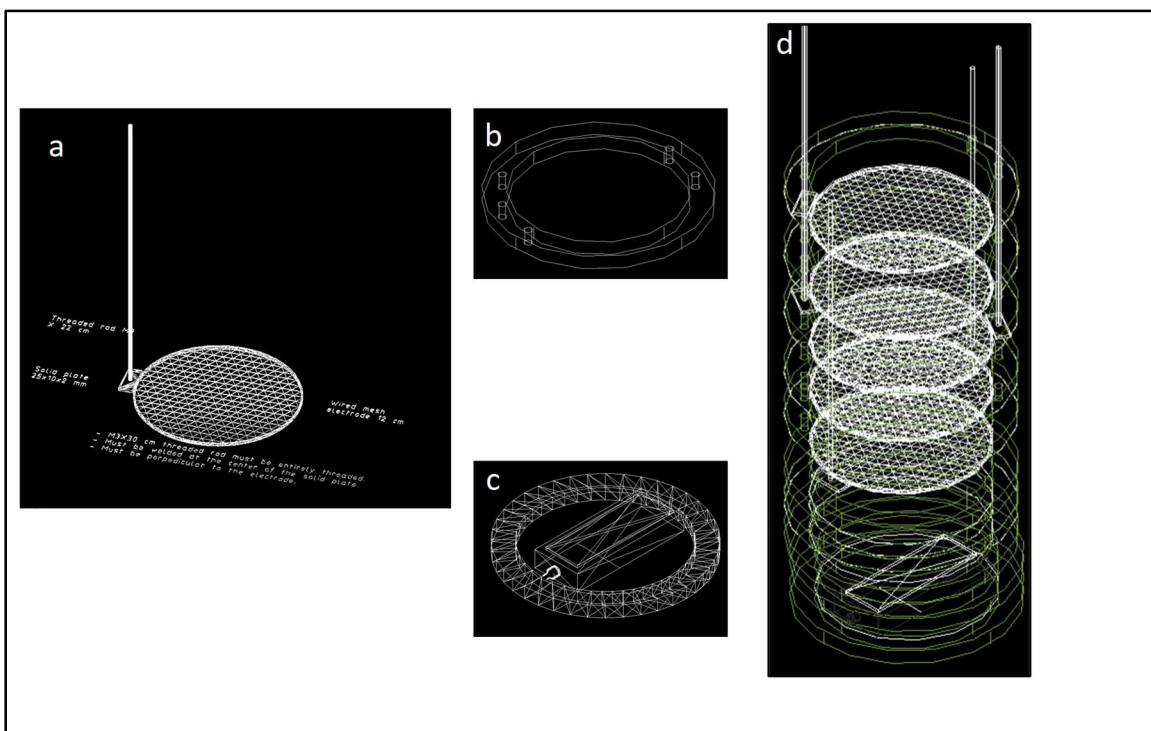


Figure 7 Différentes composantes à l'intérieur de l'E-Peroxone; électrodes maillées avec une tige perpendiculaire (a) fabriquées de BDD ou phase Magnéli comme anodes, et titane comme cathode, Anneaux en polyéthylène à haute densité pour maintenir les électrodes (b), diffuseur de gaz rectangulaire (c), assemblage final des électrodes et du diffuseur de gaz en mode empilé (d)

4.4 Traitement des eaux synthétiques contaminés par les PFAS

Une concentration de 20 mM de Na_2SO_4 (2,86 g/L) a été injectée dans chacune des matrices afin d'en augmenter la conductivité et pour favoriser la production d'espèces oxydantes.

Chacune des matrices citées ci-dessus a été traitée en utilisant l'EOA seule ou en combinant l'EOA à l'ozonation (O_3). Un total de 6 conditions expérimentales a été étudié dans l'ordre suivant:

- Test 1 - EOA seule en présence de PFOA (0,5 mg/L) + PFOS (0,5 mg/L)
- Test 2 - EOA + O_3 en présence de PFOA (0,5 mg/L) + PFOS (0,5 mg/L)
- Test 3 - EOA seule en présence de PFOA (1 mg/L)
- Test 4 - EOA + O_3 en présence de PFOA (1 mg/L)
- Test 5 - EOA seule en présence de PFOS (1 mg/L)
- Test 6 - EOA + O_3 en présence de PFOS (1 mg/L)

Pour ces tests, le temps de traitement a été fixé à 120 min et l'intensité de courant maintenue à 4A (densité de courant de 20 mA/cm²). Les échantillons ont été prélevés à T=0 min, 30 min, 60 min, 90 min et 120 min.

4.5 Traitement électrolytique des eaux usées industrielles contaminés par les PFAS

Au début de chaque expérience, un volume de 4,5 L est introduit dans le réacteur. Celui-ci est par la suite recirculé depuis la cellule électrochimique au réservoir de recirculation pendant deux min afin de mieux homogénéiser la solution. Un échantillon T_0 est prélevé avant le début de la réaction électrochimique. Le courant est ensuite imposé à une intensité relative au type de test à réaliser. Le débit de recirculation des eaux à l'intérieur du réacteur est de 2 LPM et le temps de traitement est généralement de 180 min, mais peut varier selon les paramètres étudiés. Pour les expériences conduites en présence d'ozone, celui-ci est produit in-situ, simultanément, à une concentration de 3 mg/L et à un débit de 5,5 LPM en introduisant de l'air au générateur d'ozone intégré dans le procédé d'E-Peroxone.

Les échantillons prélevés sont conservés dans une chambre froide à une température de 4 °C. À la fin de l'ensemble des expériences, ceux-ci ont été acheminés à la compagnie Sanexen en vue d'une analyse LC-HRMS (Chromatographie Liquide – Spectrométrie de Masse Haute Résolution).

Le diagramme de flux de procédé (DFP) du réacteur est présenté à la Figure 8.

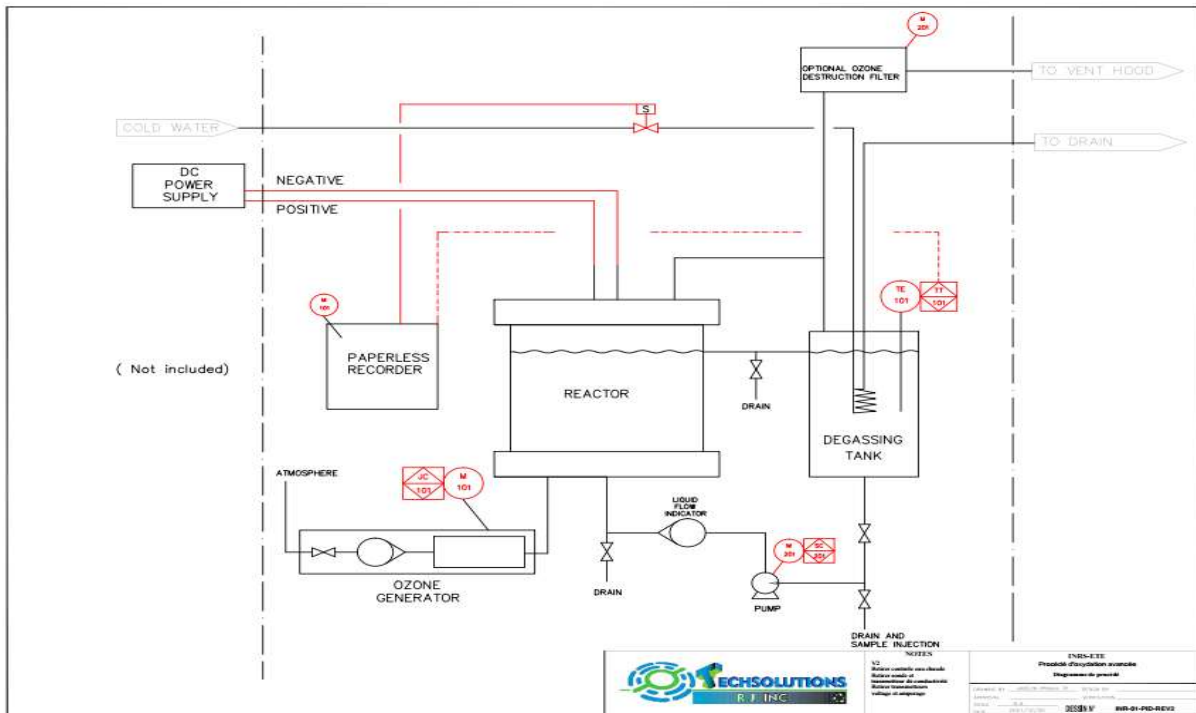


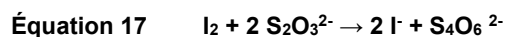
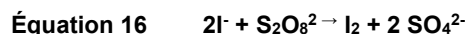
Figure 8 Diagramme de flux du procédé du réacteur E-Peroxone

4.6 Techniques analytiques

4.6.1 Méthode indirecte de mesure des oxydants par les iodures

La méthode indirecte de mesure des oxydants par les iodures constitue une approche chimique permettant la quantification de la production d'oxydants. L'utilisation du sulfate de sodium lors de l'électrolyse conduit à la génération d'ions persulfates ($S_2O_8^{2-}$) générés par oxydation anodique des ions sulfates. Ces ions persulfates sont reconnus pour leur capacités, en tant qu'oxydants puissants, à décomposer la matière organique.

En présence d'oxydants, les ions iodures subissent une oxydation en iode, induisant une coloration jaune de la solution (réaction 16). Par la suite, l'ensemble de la solution est titré avec une solution de thiosulfate jusqu'à l'équivalence (réaction 17).



4.6.2 Méthode de blanchiment de la molécule RNO

RNO (N, N-Dimethyl-4-nitroso-aniline, pureté de 97%) a été fourni par Sigma Aldrich. La solution mère de de RNO (4.10^{-3} mol/L) a été préparée dans un bécher contenant 1 L de solution tampon, où 600,7 mg de RNO a été ajoutée et agitée à 900 rpm pour une durée de 24 h. Si elle est tenue à l'abri de la lumière, la solution mère RNO reste stable pour plusieurs semaines.

12 mL de la solution mère sont ensuite transférés dans un bécher de 2 L contenant 1 L de solution tampon. Le mélange final obtenu constitue la solution synthétique de RNO d'une concentration de $4,8 \times 10^{-5}$ mol/L, à laquelle 20 mM de sulfate de sodium Na_2SO_4 a été ajouté afin d'augmenter la conductivité.

Les solutions tampons ont été préparées en utilisant du phosphate de sodium dibasique anhydre Na_2HPO_4 (pureté de 99%) et du phosphate de potassium monobasique KH_2PO_4 (pureté de 99%). Le pH de la solution tampon est de 7,0.

Sept tests ont été conduits afin de mesurer la capacité de deux anodes différentes à générer les radicaux hydroxyles. Les trois premiers tests ont été conduits en utilisant des anodes en BDD, trois autres en utilisant des anodes en Ti_4O_7 (sous les mêmes conditions). Un dernier test a

ensuite été réalisé en injectant l’ozone dans les meilleures conditions expérimentales préalablement déterminées. Les expériences ont été menées dans l’ordre suivant:

- Test A: à 10 mA/cm² (2 A) avec des anodes en BDD
- Test B: à 20 mA/cm² (4 A) avec des anodes en BDD
- Test C: à 40 mA/cm² (8 A) avec des anodes en BDD
- Test D: à 10 mA/cm² (2 A) avec des anodes en Ti₄O₇
- Test E: à 20 mA/cm² (4 A) avec des anodes en Ti₄O₇
- Test F: à 40 mA/cm² (8 A) avec des anodes en Ti₄O₇
- Test G: à 40 mA/cm² (8 A) + ozone avec des anodes en BDD

Un volume de 4,5 L a été injecté dans le réacteur à un débit de 2 LPM. Après 2 min de circulation, le courant a été fourni par un générateur de courant (Sorensen DC 40-75 E, Magna-Power Electronics Inc., Flemington, New Jersey, USA). Pour l’expérience combinant l’électro-oxydation et l’ozonation, l’ozone est déclenché en même temps que le courant et ce, après avoir échantillonné à T₀. Chaque test a duré 60 min. Les échantillons ont ensuite été pris à 10, 20, 30, 40, 50 et 60 min.

4.6.3 Méthode de mesure des PFAS dans les eaux usées

L’analyse des PFAS a été effectuée au moyen d’une chromatographie liquide à ultra-haute performance couplée à une spectrométrie de masse haute résolution Q Exactive Orbitrap (UHPLC-HRMS). L’analyse a été réalisée sur une plage de masse de 150 à 1 000 m/z, en utilisant les modes d’acquisition par balayage complet en ionisation par électronébulisation positive et négative. Des colonnes Thermo Hypersil Gold C18 ont été employées pour le processus de séparation chromatographique. De l’eau HPLC contenant 0,1% d’acide formique et de l’acétonitrile contenant 0,1% d’acide formique ont servi respectivement de phases mobiles A et B. En raison de la concentration élevée en PFAS dans les échantillons, ceux-ci ont tous été dilués au 1/25^e avant leur injection dans le système LC-MS. Le Tableau 6 indique les limites de détection de différents PFAS dans l’eau usée.

Tableau 6: Limites de détection de différents PFAS dans l'eau usée

	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFPeS	PFHpA	5-3 FTSA	PFHxS	6-2 FTSA	PFOA	PFHpS	PFNA	PFOS
Limite de detection (µg/L)	2	1	0	1	1	1	12	1	2	1	1	1	1

5 RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 Caractérisation du réacteur électrolytique en termes de sa capacité à générer des agents oxydants

5.1.1 Production des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$)

Afin de quantifier la capacité des électrodes à générer les radicaux hydroxyles nécessaires à la dégradation des PFAS présents dans l'eau lors de la réaction d'EOA, la méthode de blanchiment de la RNO a été utilisée. Cette méthode consiste à piéger le radical par le p-nitrosodimethylaniline (RNO) en un adduit stable, lequel est par la suite analysé par spectrophotométrie d'absorption UV-visible (pic d'absorption à 440 nm) (Muff *et al.*, 2011).

La Figure 9 présente l'évolution de la concentration de radicaux hydroxyles en fonction du temps pour différentes densités de courant (10, 20 et 40 mA/cm² correspondant à des intensités de courant de 2, 4 et 8 A, respectivement) en utilisant respectivement les anodes de BDD et Ti₄O₇. La concentration en radicaux hydroxyles augmente au cours du temps d'électrolyse. Cette augmentation est d'autant plus importante que la densité de courant augmente. Les plus hautes concentrations en $\cdot\text{OH}$ sont observées en utilisant une densité de courant de 40 mA/cm², et les plus basses avec une densité de 10 mA/cm². Pour les anodes en BDD, les concentrations finales en $\cdot\text{OH}$ varient entre 0,35 μM et 1,6 μM pour des densités de courant allant de 10 mA/cm² à 40 mA/cm². En comparaison, pour les anodes en Ti₄O₇, les concentrations des radicaux hydroxyles varient entre 0,22 μM et 0,4 μM pour les mêmes densités de courant, respectivement. Il peut être également intéressant d'évaluer la vitesse de production de radicaux hydroxyles. La vitesse de production des radicaux hydroxyles est égale à la vitesse de disparition du RNO;

Équation 18
$$r = \frac{d[\text{RNO}]}{dt} = -k[\text{RNO}]$$

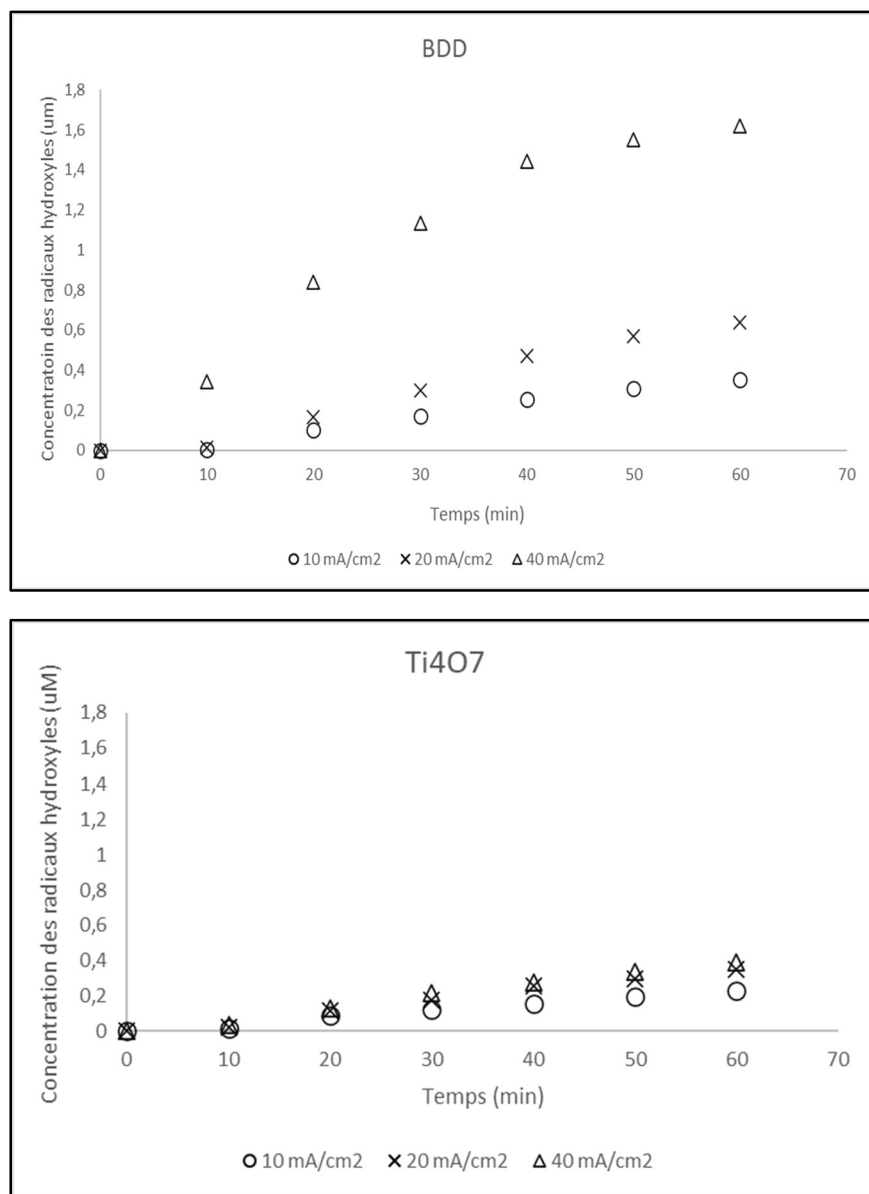
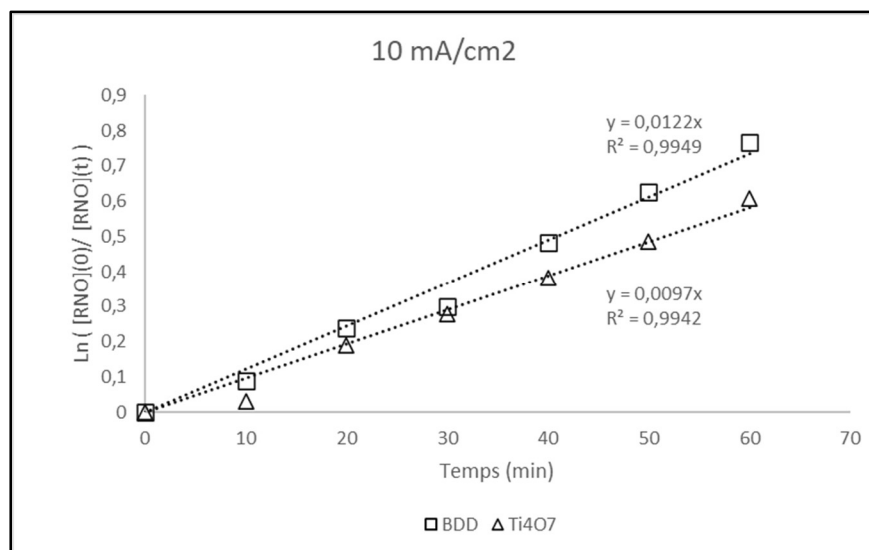
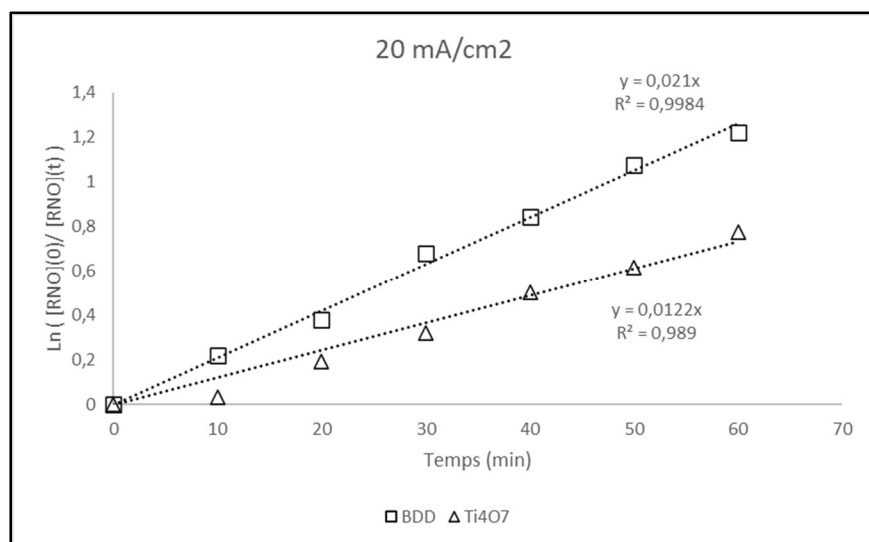


Figure 9 Production des radicaux hydroxyles sous différentes densités de courant, en utilisant des anodes en BDD et en Ti₄O₇; Volume utile: 4,5 L; Débit de recirculation: 2 LPM; Skid 2

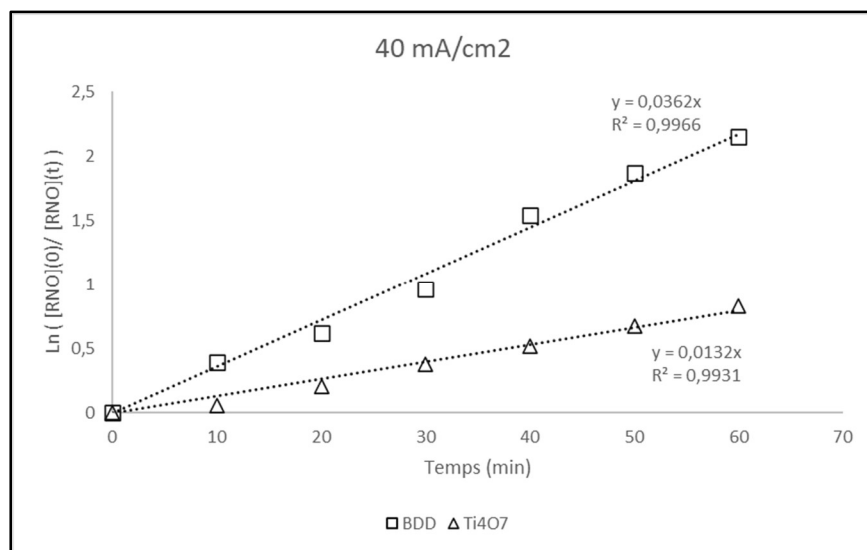
Dans cette équation "[RNO]" représente la concentration de RNO, "k" est une constante de vitesse de premier ordre et "r" la vitesse de production des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Afin de déterminer la constante de vitesse k, la cinétique de blanchiment du RNO a été suivie pour chacune des densités de courant (Figure 10).



(a)



(b)



(c)

Figure 10 Cinétique de blanchiment de la RNO

La constante cinétique de premier ordre enregistrée lors de l'application du procédé d'électro-oxydation variait entre 0,0122 et 0,0362 min^{-1} en utilisant des électrodes de BDD. Lorsque des électrodes de Ti_4O_7 sont utilisées, ces valeurs se situent entre 0,0097 et 0,0132 min^{-1} . Ceci démontre que lorsque des électrodes de BDD sont utilisées à l'anode, la vitesse de production des radicaux hydroxyles peut être jusqu'à 2 fois plus rapide que celle enregistrée en présence des électrodes anodique de Ti_4O_7 . Les électrodes de BDD montrent une meilleure capacité à générer des radicaux hydroxyles en imposant des densités de courant variant entre 10 et 40 mA/cm^2 .

5.1.2 Production des oxydants totaux S2O82-

En plus des radicaux hydroxyles, d'autres agents oxydants peuvent être produits durant une réaction d'électro-oxydation, notamment les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Les persulfates ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) sont générés en solution par oxydation anodique des ions sulfates. La méthode de mesure par les iodures permet ainsi de mettre en évidence la contribution des oxydants dans l'oxydation indirecte. Comme indiqué, l'ajout du Na_2SO_4 s'accompagne d'une augmentation de la conductivité. Afin de déterminer la capacité des deux anodes à produire des oxydants nécessaires à la dégradation des polluants organiques, des tests supplémentaires ont été effectués. Deux tests ont été conduits dans le but d'évaluer la production des ions persulfates en utilisant des anodes en BDD et en Ti_4O_7 , et en exploitant une densité de courant optimale (20 mA/cm^2). Les tests ont été

conduits en ajoutant une concentration de 20mM de Na_2SO_4 en tant qu'électrolyte support. La Figure 11 présente les concentrations en ions persulfates cumulées en utilisant les deux types d'anodes.

Selon la Figure 11, les concentrations les plus élevées en ions persulfates sont enregistrées en utilisant des anodes en BDD. La concentration en radicaux hydroxyles a atteint $8\ \mu\text{M}$ pour les anodes en BDD, alors qu'elle n'a pas dépassé $0,5\ \mu\text{M}$ pour celles en Ti_4O_7 . Ces résultats concordent avec ceux obtenus en mesurant la production des radicaux hydroxyles en utilisant les deux types d'anodes (BDD versus Ti_4O_7). Ces résultats montrent l'efficacité des anodes en BDD en matière de production d'oxydants.

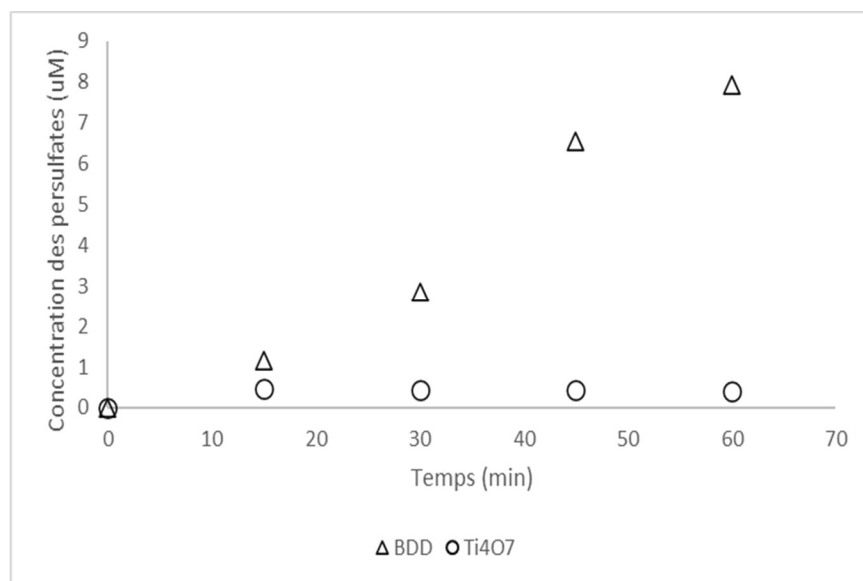


Figure 11 Comparaison de la production des ions persulfates à une intensité de courant de 4A en utilisant des anodes en BDD et en Ti_4O_7 ; Volume utile: 4,5 L; Débit de recirculation: 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support Na_2SO_4 : 20 mM; Skid 2

5.2 Traitement électro-oxydatif des eaux synthétiques et étude de l'influence des paramètres opératoires sur la dégradation des PFAS

5.2.1 Effet du matériel des anodes choisies: BDD versus Ti_4O_7

Dans cette partie de l'étude, deux types d'anodes (BDD et Ti_4O_7) ont été investigués en vue d'évaluer leurs capacités respectives à dégrader les PFAS dans différents types de matrices. Plusieurs tests ont été conduits à une intensité de courant de 4A sur une solution contenant PFOA + PFOS, PFOA seul ou PFOS seul. La Figure 12 illustre l'abattement des PFOA et PFOS dans une solution mixte pour les deux types d'anodes, pour une durée de 120 min d'électrolyse.

D'après les deux graphes ci-dessus, on remarque une diminution de la concentration de PFOA et PFOS après les 120 min de traitement. En utilisant les anodes en BDD, la concentration du PFOA a diminué de $C_i = 375 \mu\text{g/L}$ à $C_f = 75 \mu\text{g/L}$, et celle du PFOS de $C_i = 300 \mu\text{g/L}$ à $C_f = 20 \mu\text{g/L}$. Ceci reflète des taux d'abattement de 80% et de 94% pour PFOA et PFOS, respectivement. En revanche, en utilisant des anodes en Ti_4O_7 , la concentration du PFOA a baissé légèrement de $C_i = 560 \mu\text{g/L}$ à $C_f = 440 \mu\text{g/L}$, et celle du PFOS de $C_i = 280 \mu\text{g/L}$ à $C_f = 150 \mu\text{g/L}$. Les pourcentages d'abattement dans ce cas sont de 22% pour PFOA et de 47% pour PFOS. D'autres tests ont été menés afin de comprendre le comportement de PFOA et de PFOS lors de leur traitement dans une solution de PFOA seul ou de PFOS seul, en utilisant des anodes en BDD et en Ti_4O_7 . La Figure 13 présente l'évolution de l'abattement de PFOS en appliquant une densité de courant de 20 mA/cm^2 et en utilisant respectivement BDD et Ti_4O_7 .

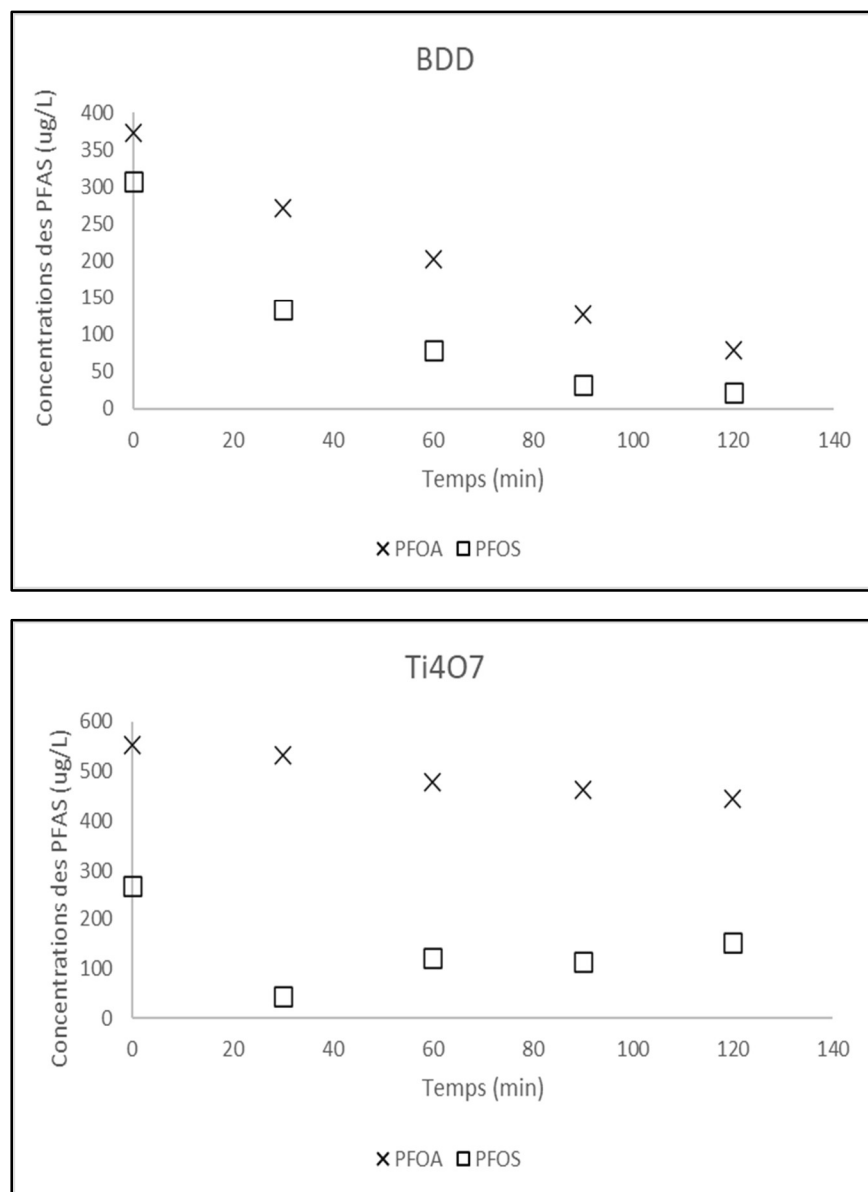


Figure 12 Comparaison entre la dégradation des PFOA et PFOS dans une solution mixte à 20 mA/cm² (4 A) (EOA seule) en utilisant des anodes en BDD et en Ti₄O₇; Volume utile: 4,5 L; Débit de recirculation: 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support Na₂SO₄: 20 mM; Skid 2

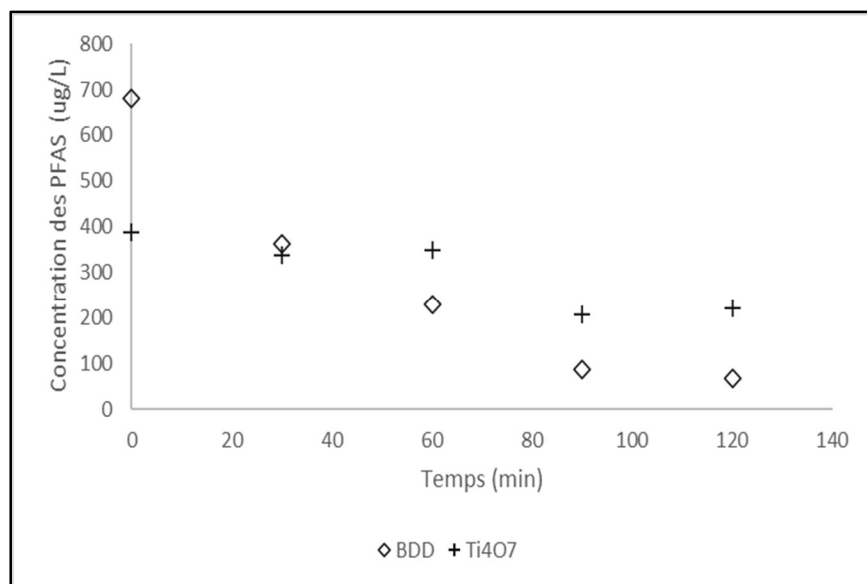


Figure 13 Comparaison entre la dégradation de PFOS à 4A (EOA seule) en utilisant des anodes en BDD et en Ti₄O₇; Volume utile: 4,5 L; Débit de recirculation: 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support Na₂SO₄: 20 mM; Skid 2

Avec des anodes en BDD, la concentration du PFOS a diminué de $C_i = 690 \mu\text{g/L}$ à $C_f = 75 \mu\text{g/L}$, impliquant un taux de dégradation de 89%. Toutefois, les anodes en Ti₄O₇ n'ont permis qu'un passage d'une $C_i = 390 \mu\text{g/L}$ à $C_f = 220 \mu\text{g/L}$, se traduisant par un pourcentage de dégradation de 43%. La figure suivante (Figure 14) présente l'abattement de PFOS en imposant une densité de courant de 20 mA/cm^2 , pour une durée de 120 min, pour les deux types d'anodes.

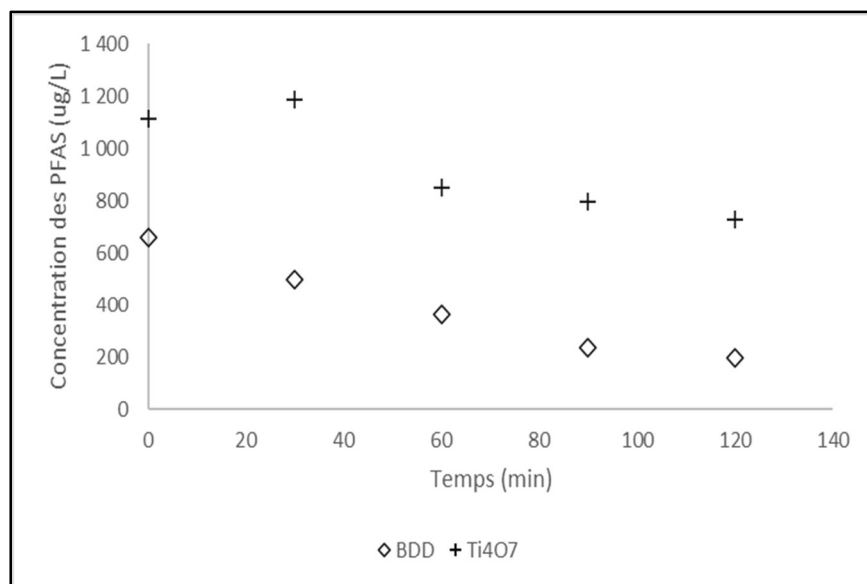


Figure 14 Comparaison entre la dégradation de PFOA à 4A (EOA seule) en utilisant des anodes en BDD et en Ti4O7; Volume utile: 4,5 L; Débit de recirculation: 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support Na2SO4: 20 mM; Skid 2

Dans ce cas, les anodes en BDD ont permis une diminution de la concentration de PFOA en passant d'une valeur initiale $C_i = 660 \mu\text{g/L}$ à une valeur finale $C_f = 200 \mu\text{g/L}$ (soit 70% de dégradation). Par comparaison, l'utilisation de l'anode de Ti_4O_7 a permis de passer d'une concentration initiale $C_i = 1100 \mu\text{g/L}$ à une concentration finale $C_f = 720 \mu\text{g/L}$ (soit 34,5% de dégradation).

Dans tous les cas de figure, les électrodes en BDD ont révélé des taux de dégradation plus prometteurs que les électrodes en Ti_4O_7 pour les mêmes durées de traitement. Ceci est fortement lié au fait que le processus d'électro-oxydation implique la génération des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, qui jouent un rôle primordial dans la dégradation des PFAS. Par ailleurs, la caractérisation des deux types d'anodes avait révélé que les anodes en BDD permettaient une meilleure production des radicaux $\cdot\text{OH}$.

5.2.2 Application du procédé EOA seul comparé à EOA assistée

Compte tenu des résultats collectés lors du traitement des eaux synthétiques contaminées aux PFAS, des anodes en BDD ont été utilisées pour une série de tests permettant de prouver le rôle de l'injection de l'ozone durant une réaction d'EOA en vue d'éliminer les PFAS de l'eau. Les expériences ont été conduites à une densité de courant de 20 mA/cm^2 , et avec l'injection de 20

mM de Na_2SO_4 utilisé comme électrolyte de support. La Figure 15 illustre, en premier lieu, l'effet de l'EOA assistée sur une matrice mixte contaminée par PFOA et PFOS.

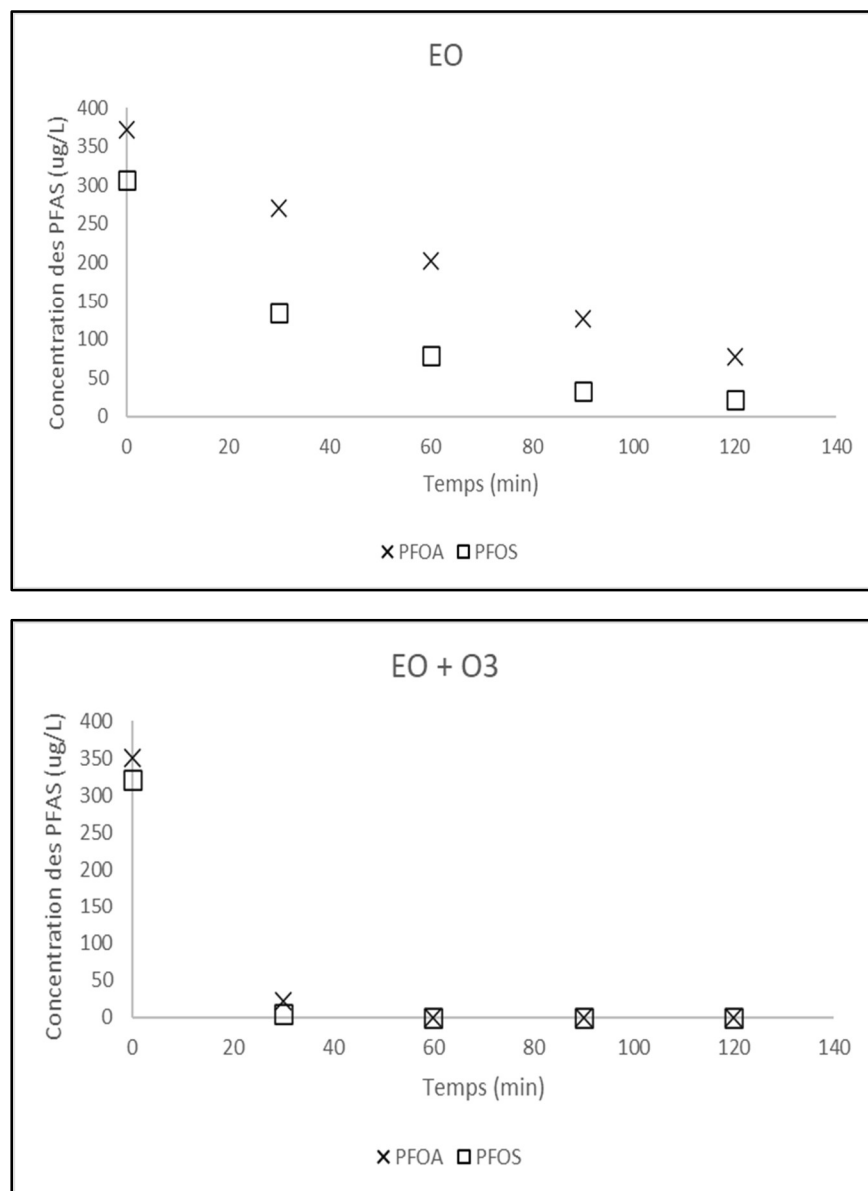


Figure 15 Dégradation des PFOS et PFOA (solution mixte) avec EOA seule (gauche) ou combinée à l'ozonation (droite) en utilisant des anodes en BDD; Volume utile: 4,5 L; Débit de recirculation: 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support Na_2SO_4 : 20 mM; Skid 2

La comparaison des graphes présentés à la Figure 15 montre l'effet synergétique des procédés d'EOA dans l'élimination des PFAS (PFOA et PFOS). La combinaison EOA/O₃ permet d'enregistrer au bout de 30 min d'électrolyse une dégradation quasi totale des PFOS et PFOA. Par comparaison, lorsque EOA est utilisée seule, des concentrations résiduelles de 25 µg/L PFOS et 75 µg/L PFOA sont enregistrées au bout de 120 min d'électrolyse. La Figure 16 expose l'abattement de PFOS et de PFOA, dans deux matrices distinctes, en utilisant l'EOA et l'EOA-assistée d'ozonation.

Lorsque des solutions individuelles de PFOA et PFOS sont préparées et respectivement soumises au traitement par EOA assistée d'ozonation. Une oxydation totale de PFOS est enregistrée au bout de 30 min d'électrolyse, alors qu'un temps de 60 min est requis pour l'oxydation totale des PFOA lorsque la combinaison EOA/O₃ est appliquée. L'injection de l'ozone accélère la dégradation des PFAS. L'ozone peut réagir directement sur les molécules de PFAS (réaction généralement lente) (équation 19) ou peut réagir de façon indirecte en générant des radicaux hydroxyles (équation 20). L'ozone réagit avec des électrons cédés à la cathode pour former l'anion O₃⁻ (équation 20). L'anion O₃⁻ réagit subséquemment en solution avec la molécule d'eau pour former les radicaux hydroxyles (·OH) (équation 21).

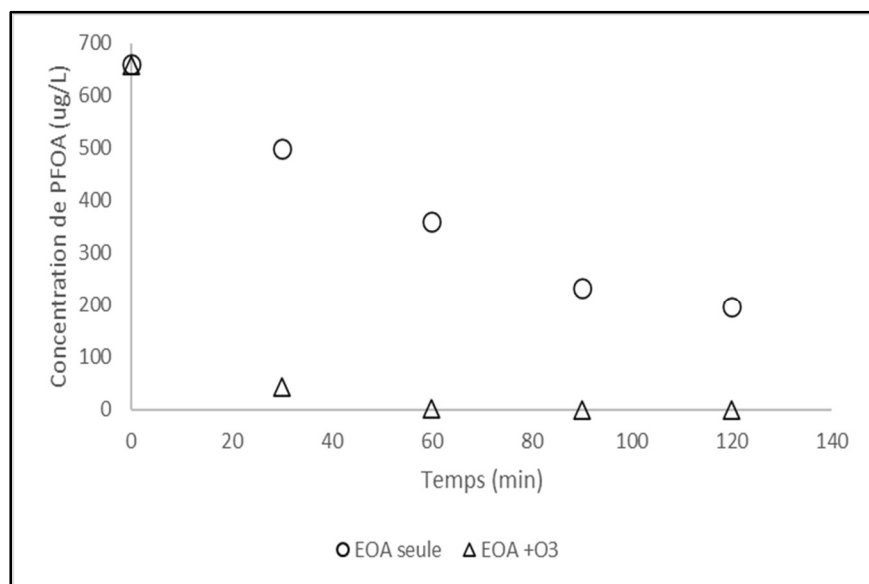
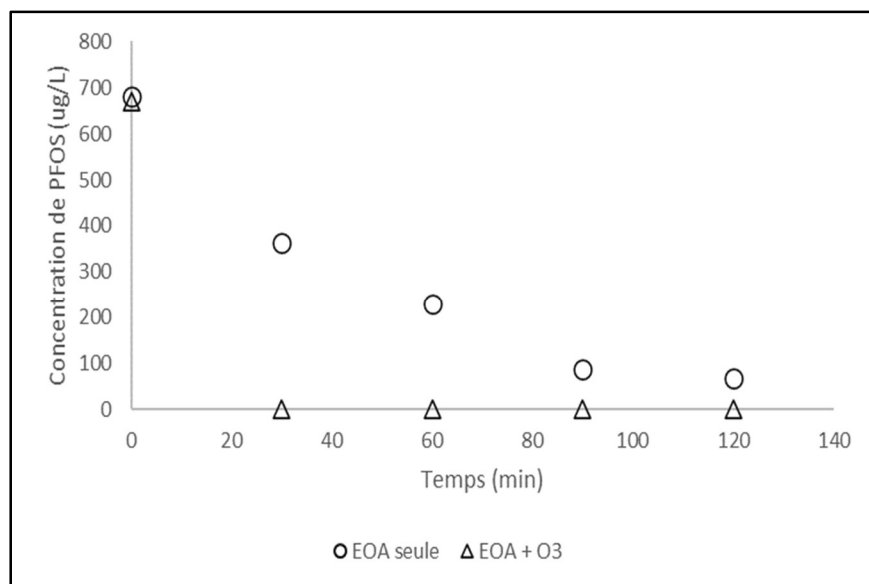
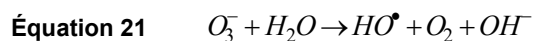
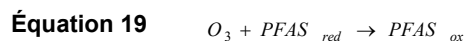


Figure 16 Dégradation de PFOS (seul) et de PFOA (seul) avec EOA seule ou combinée à l'ozonation en utilisant des électrodes en BDD; Volume utile: 4,5 L; Débit de recirculation: 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support Na₂SO₄: 20 mM; Skid 2



Les radicaux hydroxyles générés par l'intermédiaire de l'ozonation et ceux générés directement à la surface du BDD créent des conditions plus oxydantes pour l'oxydation des PFAS.

Afin d'investiguer plus en profondeur l'effet de l'ozonation sur la dégradation des PFAS, un test supplémentaire a été conduit sur une matrice mixte (contenant à la fois PFOA et PFOS) et en injectant l'ozone uniquement, sans déclencher la réaction d'électro-oxydation. La Figure 17 illustre l'effet de l'ozone sur une matrice mixte.

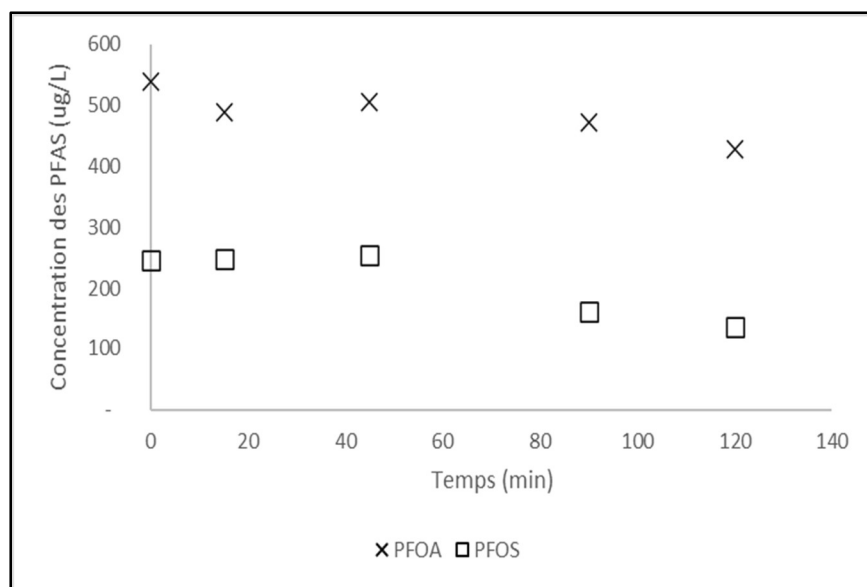


Figure 17 Traitement de PFOS et PFOA dans une solution mixte à l'ozonation uniquement (Skid 2)

La Figure 17 présente l'abattement de PFOA et de PFOS durant un traitement à l'ozonation seule. La concentration en PFOA décroît d'une concentration initiale de 540 µg/L à 420 µg/L, indiquant un pourcentage de dégradation de 22%. La concentration en PFOS, quant à elle, passe d'une concentration initiale de 250 µg/L à 120 µg/L, ce qui suggère un taux d'abattement de 52%. Ces

résultats montrent que l'application de l'ozonation seule n'est pas assez efficace pour la dégradation des PFAS.

Les meilleurs taux de dégradation demeurent ceux observés lors de l'injection de l'ozone durant une réaction d'électro-oxydation, en utilisant des anodes en BDD en présence de 20 mM de Na_2SO_4 utilisé comme électrolyte support.

5.3 Caractérisation initiale des EUI chargées en PFAS

Dans le cadre de cette étude, des eaux usées d'origine industrielle ont été fournies par le partenaire industriel Sanexen en vue d'évaluer la capacité de l'E-Peroxone à dégrader les polluants par électro-oxydation. Les caractéristiques initiales de ces eaux utilisées sont présentées au Tableau 6. Les concentrations les plus importantes ont été enregistrées pour les composés FTAB (3 394 $\mu\text{g/L}$), 6:2 FTSA (1 809 $\mu\text{g/L}$) et 5:1:2 FTB (1 239 $\mu\text{g/L}$). Les deux composés les plus connus PFOA et PFOS ont des concentrations initiales de 125 $\mu\text{g/L}$ et 424 $\mu\text{g/L}$, respectivement. La concentration totale des PFAS initialement présents dans cet échantillon est estimée à $8\,321 \pm 167$ $\mu\text{g/L}$.

La composition et concentration de ces eaux industrielles, incluant les noms complets des composés PFAS sont présentés au Tableau 7. D'après ce dernier, les eaux usées telles que reçues sont très chargées en différents types de composés PFAS. L'EOA combinée ou non à l'ozonation est utilisée pour la dégradation des PFAS.

Tableau 7 Caractérisation initiale des eaux usées contaminées par les PFAS fournies par Sanexen

Paramètres	Unités	Nb de carbone	Groupe fonctionnel	Valeurs et écarts-types
pH	-			7,0 ± 0,5
Conductivité	μS/cm			450 ± 30
Température	°C			20 ± 4
Acide perfluoropropanoïque (PFPrA)	μg/L	3	Acide Carboxylique	43 ± 1
Acide perfluorobutanoïque (PFBA)	μg/L	4	Acide Carboxylique	79,2 ± 0,4
Acide perfluoropentanoïque (PFPeA)	μg/L	5	Acide Carboxylique	157 ± 1
Acide perfluorohexanoïque (PFHxA)	μg/L	6	Acide Carboxylique	376 ± 3
Acide perfluorohexanesulfonique (PFHxS)	μg/L	6	Acide Sulfonique	109 ± 1
Acide fluorohexanesulfonique (FHxSA)	μg/L	6	Acide Sulfonique	247 ± 3
Acide perfluoroheptanoïque (PFHpA)	μg/L	7	Acide Carboxylique	38 ± 1
Acide perfluoroheptanesulfonique (PFHpS)	μg/L	7	Acide Sulfonique	14,8 ± 0,3
Acide fluorobutanesulfonique (FBSA)	μg/L	7	Acide Sulfonique	55,6 ± 1,9
Acide perfluorooctanoïque (PFOA)	μg/L	8	Acide Carboxylique	51,9 ± 0,1
Acide perfluorooctanesulfonique (PFOS)	μg/L	8	Acide Sulfonique	351 ± 5
5:3 Acide fluorotélomérique (5:3 acid)	μg/L	8	Acide Carboxylique	67 ± 1
6:2 Acide carboxylique fluorotélomérique (6:2 FTCA)	μg/L	8	Acide Carboxylique	8,24 ± 0,13
6:2 Acide sulfonique fluorotélomérique (6:2 FTSA)	μg/L	8	Acide Sulfonique	1 809 ± 134
5:3 Acide carboxylique fluorotélomérique (5:3 FTB)	μg/L	8	Acide Carboxylique	182 ± 4
6:2 Alcool fluorotélomérique (6:2 FTAB)	μg/L	8	Acide Sulfonique	3 394 ± 159
5:1:2 Acide carboxylique fluorotélomérique (5:1:2 FTB)	μg/L	9	Acide Carboxylique	1 239 ± 52
Σ PFAS	μg/L			8 321 ± 167

5.4 Traitement électro-oxydatif des EUI en étude de l'influence des paramètres opératoires sur la dégradation des PFAS

5.4.1 Effet de la densité de courant

La densité de courant joue un rôle crucial dans le processus de dégradation des polluants par le procédé EOA. Ce paramètre a un impact direct sur la cinétique et l'efficacité des réactions électrochimiques impliquées dans la dégradation des PFAS. Lorsque la densité de courant est très faible, la réaction d'oxydation des polluants se déroule lentement, nécessitant ainsi une prolongation du temps d'électrolyse pour atteindre un taux d'enlèvement des polluants optimal. En revanche, une densité de courant très élevée peut entraîner des réactions parasites telles que la formation d'oxygène (O_2) résultant d'une consommation excessive d'énergie électrique. En raison de cela, il est crucial de déterminer la densité de courant optimale afin de minimiser ces réactions indésirables tout en réduisant la consommation énergétique. Des intensités de courant de 1, 2 et 4 A, correspondant respectivement à 5, 10 et 20 mA/cm², ont été imposées.

La Figure 18 présente les concentrations résiduelles de deux composés PFAS bien étudiés; PFOS et PFOA. D'après la figure, la densité de courant a un effet direct sur les pourcentages de dégradation des PFOA et PFOS. La cinétique d'abattement est d'autant plus importante que l'intensité de courant augmente. Ceci peut être expliqué par la génération d'espèces réactives (ex: radicaux libres) à la surface des électrodes, dont la cinétique augmente avec l'augmentation de la densité de courant appliquée.

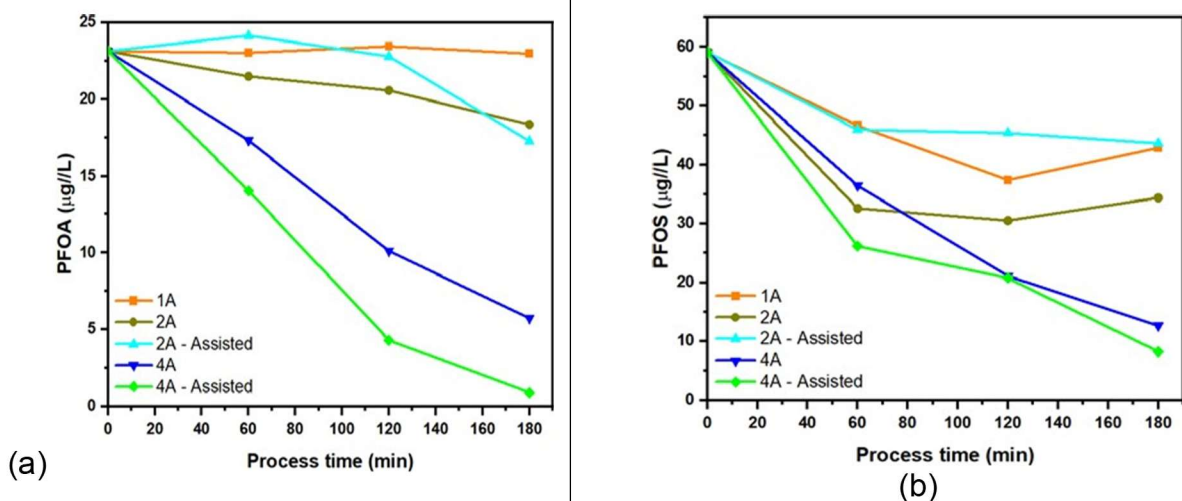


Figure 18 Dégradation de PFOA (a) et PFOS (b) du type de traitement (EOA seule et EOA avec injection d'O₃ dans la boucle) et des intensités de courant 1A, 2A et 4A correspondant aux densités de courant 5 mA/cm², 10 mA/cm² et 20 mA/cm² (Skid 1)

Il est important de souligner également que l'efficacité de dégradation électrochimique dépend des propriétés et de la structure moléculaire des polluants cibles. Les résultats montrent également que les meilleurs taux de dégradation des PFAS sont observés avec la combinaison des procédés EOA + O₃ (EOA assistée). En effet, l'effet synergétique de la combinaison de l'électro-oxydation à l'ozonation contribue à générer davantage de radicaux hydroxyles. Une élimination presque totale de PFAS (PFOS, PFhPS, PFHxSA et PFOA) est enregistrée au bout de 180 min lorsque le procédé EOA est appliqué en imposant une densité de courant de 20 mA/cm². En revanche, certains sous-produits de dégradation sont apparus et certains PFAS ont vu leur concentration augmenter en solution à la suite de l'application du procédé EOA + O₃ (ex: FBSA).

Tableau 8 Concentrations résiduelles de PFAS avant et après traitement des eaux réelles en utilisant une cellule électrolytique comprenant des électrodes de Nb/BDD et opérés à différentes densités de courant*.

Composés	Unités	Contrôle	EOA seule		EO + O3	
			Densités de courant (mA/cm ²)		Densités de courant (mA/cm ²)	
			10	20	10	20
PFPPrA	µg/L	37 ± 1	67 ± 1	99 ± 2	88 ± 5	112 ± 2
PFBA	µg/L	59 ± 1	99 ± 1	134 ± 4	139 ± 2	135 ± 3
PFPeA	µg/L	124 ± 2	180 ± 1	216 ± 9	264 ± 5	175 ± 3
PFHxA	µg/L	348 ± 6	385 ± 6	381 ± 11	481 ± 7	154 ± 2
PFHxS	µg/L	20 ± 1	19 ± 1	12 ± 0	121 ± 3	11 ± 0
FHxSA	µg/L	74 ± 6	61 ± 1	29 ± 1	19 ± 1	1 ± 0
PFHpA	µg/L	36 ± 1	60 ± 0	52 ± 0	21 ± 1	3,2 ± 0,2
PFHpS	µg/L	2,2 ± 0,2	1,5 ± 0	0,5 ± 0,1	1,9 ± 0,2	0,2 ± 0,0
FBSA	µg/L	8 ± 0	9,3 ± 0	9 ± 0	55,6 ± 3,6	11 ± 5
PFOA	µg/L	25 ± 1	20 ± 1	6 ± 0	11 ± 1	8,4 ± 0,2
PFOS	µg/L	75 ± 12	44 ± 4	16 ± 1	39 ± 2	3,3 ± 0,3
5:3 acid	µg/L	78 ± 3	64 ± 0	35 ± 3	24 ± 1	2,3 ± 0,1
6:2 FTCA	µg/L	6,2 ± 0,2	25 ± 2	16 ± 1	30 ± 2	2,1 ± 0,3
6:2 FTSA	µg/L	870 ± 42	638 ± 10	175 ± 7	531 ± 14	29,2 ± 3,7
5:3 FTB	µg/L	207 ± 6	150 ± 1	84 ± 5	62 ± 2	4,7 ± 0,3
6:2 FTAB	µg/L	1 271 ± 152	608 ± 34	126 ± 9	297 ± 10	19 ± 2
5:1:2 FTB	µg/L	977 ± 44	729 ± 30	334 ± 9	402 ± 18	26 ± 9
Σ PFAS	µg/L	4 219 ± 165	3 161 ± 43	1 725 ± 22	2 587 ± 28	699 ± 12
Élimination des PFAS	%	-	25,1	59,09	38,6	83,4

* Conditions opératoires: temps de traitement = 180 min; Débit de recirculation = 2 LPM; Concentration Na₂SO₄ = 20 mM; [O₃] = 3 mg/L.

5.4.2 Effet direct comparé à l'effet indirect de l'oxydation électrochimique des PFAS

L'effet direct de l'oxydation électrochimique consiste en la dégradation des PFAS directement à la surface des anodes. La décomposition de l'eau à la surface des anodes génère des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), considérés comme des espèces très oxydatives en raison d'un électron non apparié sur l'atome d'oxygène et de leur court temps de vie. Cependant, l'effet indirect consiste en l'oxydation des PFAS en solution à l'aide des espèces oxydantes générées lors de l'électrolyse. Afin d'évaluer la contribution des effets direct et indirect de l'électrolyse dans le processus de dégradation des PFAS, des tests ont été conduits en ajoutant du Na_2SO_4 aux matrices étudiées afin de les enrichir en ions sulfates, qui favorisent ainsi l'oxydation indirecte par persulfates. Des tests supplémentaires ont été conduits en utilisant du nitrate de sodium (NaNO_3), étant donné que celui-ci est un électrolyte inerte qui ne contribue nullement à la formation d'espèces oxydantes en solution. La comparaison entre les résultats des deux conditions (utilisation de Na_2SO_4 vs utilisation de NaNO_3) permettra une compréhension approfondie du rôle de l'effet indirect de l'oxydation électrochimique. La Figure 19 illustre les résultats obtenus pour les deux types d'électrolytes.

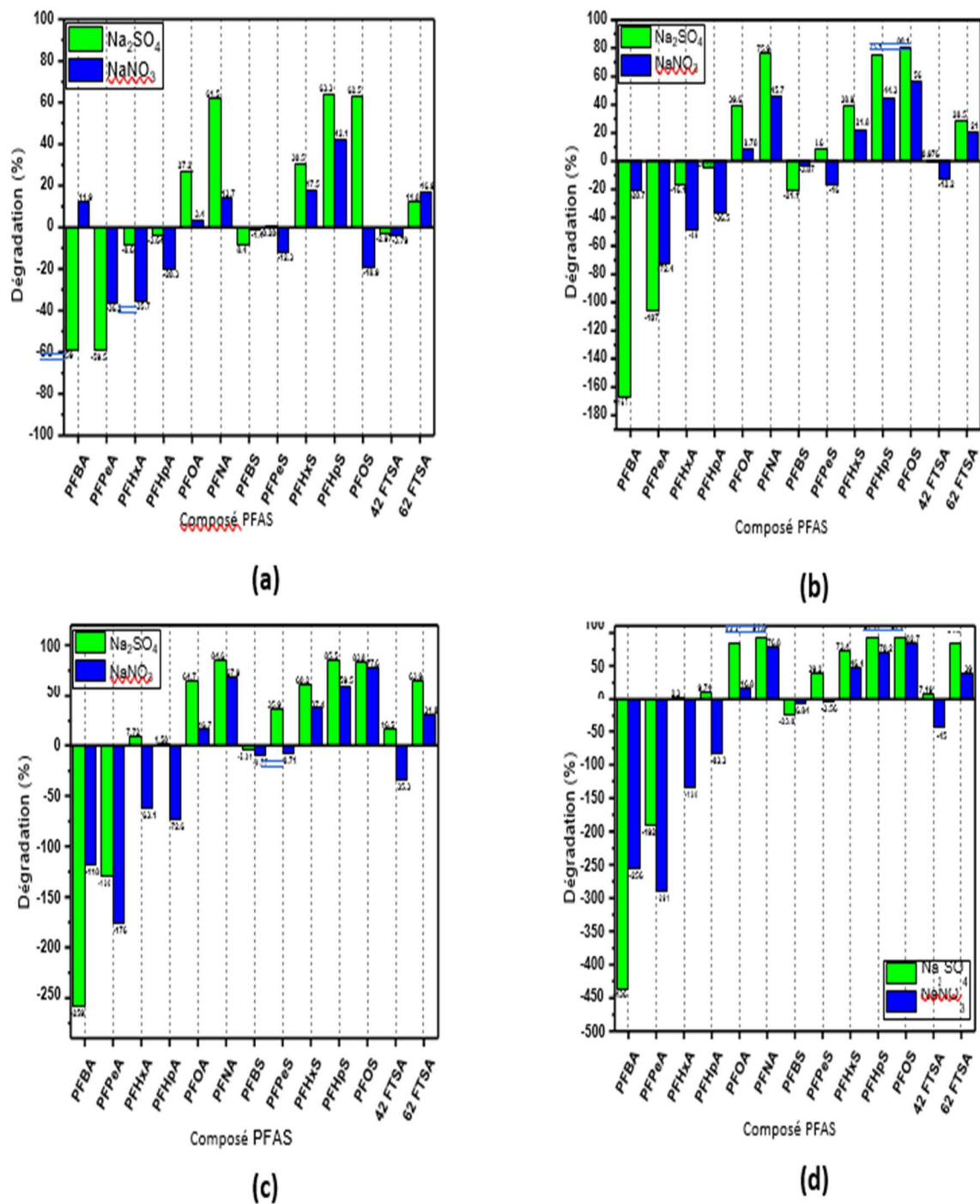


Figure 19 Étude comparative des effets direct et indirect de l'électrolyse: pourcentages d'abattement des PFAS en fonction du type d'électrolyte support (densité de courant 20 mA/cm²) pour différents temps d'électrolyse: 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c) et 180 min (d); Skid 1

Ces essais ont été réalisés sous une densité de courant de 20 mA/cm² et une concentration en électrolyte de 20 mM de Na₂SO₄ et NaNO₃. Dans ce cas, le Na₂SO₄ permet l'évaluation des deux effets direct et indirect de l'oxydation électrochimique, alors que le NaNO₃ ne permet d'évaluer que l'effet direct. D'après la Figure 19, au bout de 30 min d'électrolyse, les pourcentages de dégradation de PFOA, PFNA, PFHpS, et PFOS sont respectivement de 27,2%, 61,5%, 63,3%, et 62,5%, en présence de Na₂SO₄ en tant qu'électrolyte de support. En revanche, en utilisant NaNO₃ comme électrolyte support, l'oxydation directe seule permet d'enregistrer des pourcentages de dégradation de 3,4%, 13,7%, 42,1%, et -18,9%, respectivement. À la fin de l'expérience (Figure 19.b), le couplage de l'effet direct et indirect (en ajoutant Na₂SO₄), permet d'enregistrer les pourcentages d'enlèvement de 40%, 76%, 75% et 80% pour les composés PFOA, PFNA, PFHpS, et PFOS, respectivement. Cependant, des taux d'enlèvement de 9,0%, 46%, 44% et 56% ont respectivement été enregistrés en présence de NaNO₃ (effet direct seul).

5.4.3 Effet du type d'électrolyte: NaCl versus Na₂SO₄

Dans cette partie de l'étude, deux espèces oxydantes électro-actives ont été testées afin d'évaluer leurs apports respectifs au processus de dégradation des PFAS. Les concentrations des deux électrolytes (NaCl et Na₂SO₄) ont été fixées à 20 mM. Le choix du NaCl comme électrolyte de support s'explique par le fait que celui-ci permet la génération in-situ de chlore gazeux (Cl₂) à la suite de l'oxydation anodique des ions chlorures. Le chlore gazeux réagit ensuite avec la molécule d'eau (H₂O) et il en résulte la formation de l'acide hypochloreux (HClO), en fonction du pH de l'eau. Celui-ci contribue ainsi à l'oxydation des PFAS, en comparaison aux persulfates (S₂O₈²⁻) générés lorsque Na₂SO₄ est utilisé comme électrolyte support.

L'effet de l'électrolyte support sur les performances épuratoires du procédé EOA (pour la dégradation des PFOA et PFOS) est présenté à la Figure 20.

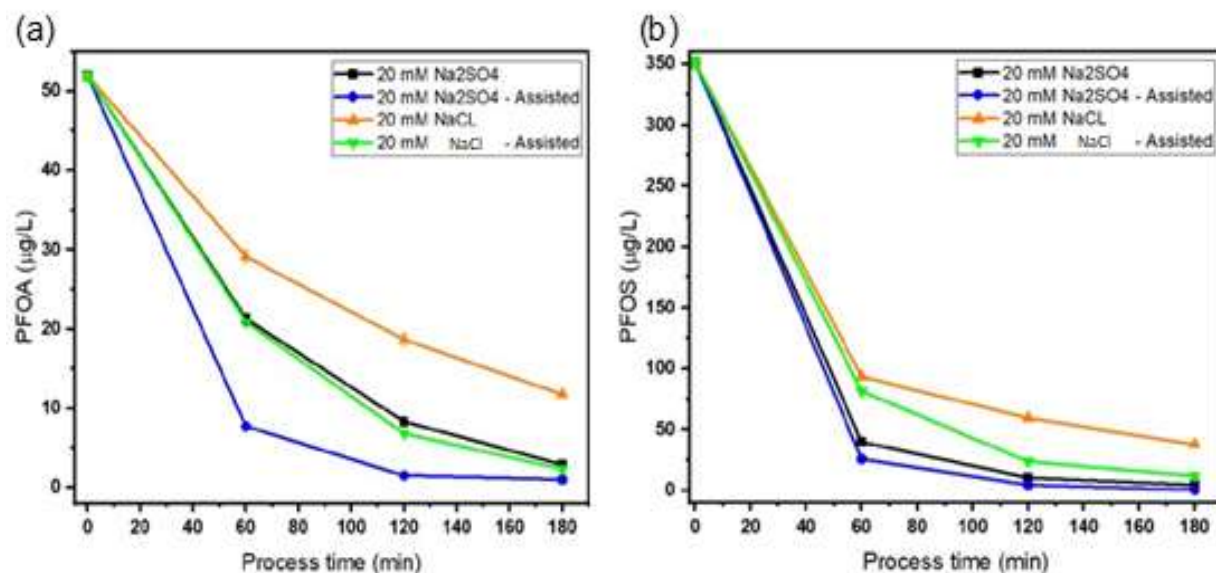


Figure 20 Effet du type d'électrolyte support: dégradation de PFOA (a) et PFOS (b) en fonction du type d'électrolyte (NaCl vs. Na₂SO₄) et du type de traitement (EOA seule et EOA-assistée (injection O₃ dans la boucle); densité de courant 20 mA/cm²) (Skid 1)

Les meilleurs taux de dégradation des PFOA et PFOS sont enregistrés en présence de Na₂SO₄.

Tableau 9 Concentrations résiduelles de PFAS avant et après traitement des eaux réelles en utilisant deux électrolytes supports différents (Na₂SO₄ et NaCl)

PFAS (µg/L)	Contrôle	Na ₂ SO ₄	NaCl
PFPrA	43 ± 1	125 ± 0	92,5 ± 0,3
PFBA	79 ± 0	200 ± 7	157 ± 1
PFPeA	157 ± 0	220 ± 6	211 ± 1
PFHxA	376 ± 2	270 ± 8	409 ± 0
PFHxS	107 ± 0	23 ± 1	50 ± 9
FHxSA	246 ± 2	37 ± 1	12 ± 1
PFHpA	38 ± 1	27 ± 1	54 ± 3
PFHpS	15 ± 0	0,38 ± 0,01	2 ± 1
FBSA	55,5 ± 1,3	40 ± 2	38 ± 0
PFOA	52 ± 0	3 ± 0	28 ± 4
PFOS	35 ± 4	4,5 ± 0,3	35 ± 4
5:3 acid	67 ± 0	15 ± 1	25 ± 1
6:2 FTCA	8 ± 0	8 ± 1	58 ± 0
6:2 FTSA	1 809 ± 1	89 ± 2	474 ± 9
5:3 FTB	182 ± 3	26 ± 1	58 ± 2
6:2 FTAB	3 394 ± 112	26 ± 1	277 ± 4
5:1:2 FTB	1 239 ± 37	967 ± 2	1 ± 1
Σ PFAS	8 221 ± 119	1 210 ± 13	1 982 ± 22
Élimination des PFAS (%)	-	85 ± 0	76 ± 0

* Conditions opératoires: temps de traitement = 180 min; Débit de recirculation = 2 LPM; Concentration en électrolyte = 20 mM; Skid 1.

Les résultats présentés au

Tableau 9 montrent que l'utilisation de Na_2SO_4 comme électrolyte support permet l'obtention de pourcentages de dégradation plus hauts comparés à celle de NaCl . En comparant les potentiels d'oxydo-réduction, on note que $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($E_{\text{S}_2\text{O}_8/\text{SO}_4}=2,01 \text{ V}$) possède des propriétés oxydantes plus importantes que HClO ($E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}=1,49 \text{ V}$). C'est l'une des raisons pour lesquelles, au début de l'électrolyse, les cinétiques de dégradation des PFOS et PFOA sont plus importantes lorsque Na_2SO_4 est utilisé comme électrolyte support (en comparaison à NaCl). Il est important de noter que l'utilisation de NaCl comme électrolyte support peut entraîner la formation de sous-produits organochlorés (lors de la réaction entre HClO avec les PFAS). Les composés organochlorés sont reconnus comme cancérogènes. Il s'agit de l'une des raisons pour lesquelles Na_2SO_4 a été maintenu comme électrolyte support pour le reste des essais.

5.4.4 Effet direct comparé à l'effet indirect de l'oxydation électrochimique des PFAS

L'ajout de Na_2SO_4 en tant qu'électrolyte de support permet l'oxydation des ions sulfates en persulfates ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) par oxydation anodique, permettant par conséquent une meilleure oxydation des PFAS. En l'occurrence, deux réactions peuvent être observées, la première étant l'oxydation des PFAS à la surface des électrodes anodiques (par génération des radicaux hydroxyles), et la deuxième, l'oxydation des PFAS en solution par les persulfates. Trois paramètres peuvent influencer la génération électrolytique des persulfates: la concentration en ion sulfate, l'intensité de courant appliqué et le temps de réaction. Ainsi, le contrôle de la concentration en Na_2SO_4 est un paramètre dont dépend la génération électrochimique des persulfates et autres espèces oxydantes au cours du procédé EOA.

Le Tableau 10 présente les concentrations résiduelles des PFAS après traitement par électro-oxydation seule et électro-oxydation combinée à l'ozonation en fonction de la concentration en électrolyte (Na_2SO_4).

Tableau 10 Concentrations résiduelles de PFAS avant et après traitement des eaux réelles en utilisant différentes concentrations en électrolyte support, et en comparant les traitements par électro-oxydation seule et électro-oxydation combinée à l'ozonation

PFAS (µg/L)	Contrôle	EOA seule			EOA + O ₃		
		Na ₂ SO ₄ (mM)					
		10	20	40	10	20	40
PFPrA	43 ± 1	106 ± 0	125 ± 0	109 ± 6	102 ± 0	155 ± 10	125 ± 4
PFBA	79 ± 0	179 ± 3	200 ± 7	170 ± 5	151 ± 2	286 ± 16	182 ± 9
PFPeA	157 ± 0	222 ± 2	220 ± 6	209 ± 6	139 ± 1	302 ± 17	152 ± 7
PFHxA	376 ± 2	286 ± 6	270 ± 8	318 ± 6	62 ± 0	270 ± 17	41 ± 3
PFHxS	108 ± 0	30 ± 0	23 ± 1	26 ± 1	0,86 ± 0,01	31 ± 1	1,2 ± 0,1
FHxSA	247 ± 2	45 ± 3	37 ± 1	42 ± 2	0,0 ± 0,0	1,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1
PFHpA	38 ± 1	36 ± 1	27 ± 1	31 ± 1	0,94 ± 0,09	26 ± 1	0,9 ± 0,1
PFHpS	15 ± 0	0,45 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,52 ± 0,02	0,0 ± 0,0	0,79 ± 0,02	0,0 ± 0,0
FBSA	56 ± 1	43 ± 2	40 ± 2	47 ± 1	10 ± 0	6,9 ± 0,3	12 ± 1
PFOA	52 ± 0	4,4 ± 0,1	2,9 ± 0,2	4,7 ± 0,2	1,05 ± 0,16	2,4 ± 0,2	1,1 ± 0,2
PFOS	351 ± 4	3,4 ± 0,3	4,6 ± 0,3	10,2 ± 0,5	0,36 ± 0,01	12 ± 1	0,71 ± 0,06
5:3 acid	67 ± 0	13 ± 1	15 ± 1	15 ± 0	0,0 ± 0,0	2,7 ± 0,3	0,0 ± 0,0
6:2 FTCA	8,24 ± 0,09	11 ± 1	7,8 ± 0,8	10 ± 1	0,0 ± 0,0	21 ± 0	0,0 ± 0,0
6:2 FTSA	1 809 ± 10	110 ± 3	89 ± 2	132 ± 4	1,42 ± 0,08	137 ± 8	3,09 ± 0,29
5:3 FTB	182 ± 3	36,8 ± 0,1	26,2 ± 0,6	38,5 ± 1,7	0,08 ± 0,02	2,46 ± 0,23	0,18 ± 0,03
6:2 FTAB	3 394 ± 112	21,3 ± 0,2	25,7 ± 1,2	42,2 ± 1,1	0,03 ± 0,03	0,0 ± 0,0	0,3 ± 0,1
5:1:2 FTB	1239 ± 37	150 ± 0	97 ± 2	169 ± 8	0,63 ± 0,0	13,6 ± 0,9	0,87 ± 0,19
Σ PFAS	8 221 ± 119	1 298 ± 8	1 210 ± 13	1 376 ± 15	469 ± 3	1 270 ± 32	521 ± 13
Taux enlèvement des PFAS	0,00 nd	84 ± 0	85 ± 0	83 ± 0	94 ± 0	84 ± 0	94 ± 0

* Conditions opératoires: temps de traitement = 180 min; Débit de recirculation = 2 LPM; Concentration O₃ = 3 mg/L; Volume utile = 4,5 L; Skid 2.

L'effet de l'augmentation de la concentration en Na_2SO_4 de 10 mM jusqu'à 40 mM est négligeable. Les pourcentages de dégradation ne varient pas pour la majorité des PFAS étudiés quelles que soient les concentrations en électrolyte imposées. Cependant, pour les composés PFHpA et PFHxA, les pourcentages d'enlèvement sont plus élevés avec des taux de dégradation se situant entre 20 et 100% lorsqu'une concentration de 20 mM de Na_2SO_4 est imposée, principalement à la fin de l'expérience.

5.4.5 Application du procédé EOA seul comparé à EOA assistée par ozonation

D'après les résultats précédemment obtenus, le traitement par combinaison de l'électro-oxydation à l'ozonation garantit les meilleurs résultats. Une étude comparative a été menée en vue d'avoir une meilleure compréhension du procédé combinant l'électro-oxydation à l'ozonation, et de mieux étudier les capacités épuratoires de l'E-Peroxone en matière de dégradation électrochimique des PFAS dans les EUI.

Le tableau ci-dessous (Tableau 11) présente la dégradation des PFAS pour les différents types de PFAS retrouvés dans l'eau traitée, en utilisant l'électro-oxydation seule et l'électro-oxydation combinée à l'ozonation. Une densité de courant de 20 mA/cm^2 a été imposée en présence d'électrolyte support Na_2SO_4 (20 mM de concentration) pendant 360 min de traitement.

Tableau 11 Concentrations résiduelles de PFAS avant et après traitement des eaux réelles en utilisant l'électro-oxydation seule en comparaison à la combinaison de l'électro-oxydation et de l'ozonation

PFAS (µg/L)	Contrôle	EO seule			EO + O ₃		
		Temps d'électrolyse (min)					
		120	180	360	120	180	360
PFPeA	220	455	507	644	568	203	68,8
PFBA	108	289	388	580	627	407	246
PFNA	5,12	1,23	0,79	0,42	0,29	0,29	0,29
PFHxA	830	964	766	811	367	24,3	4,53
PFHxS	938	573	374	249	14,2	3,64	2,21
PFHpA	287	300	382	259	15,6	2,16	1,30
PFHpS	37,3	9,27	5,41	3,32	0,47	0,46	0,46
PFOA	358	216	126	55,9	2,63	0,71	0,60
PFOS	75,2	15,0	12,2	5,86	4,28	1,72	1,35
PFBS	11,0	13,3	11,6	13,6	10,5	6,05	3,50
PFPeS	74,8	68,4	48,0	45,5	12,0	0,84	0,84
6:2 FTSA	9 960	7 118	3 599	1 516	109	33,3	21,4
4:2 FTSA	12,2	12,1	10,2	11,3	7,68	0,31	0,31
Σ PFAS	12 917	10 034	6 230	4 195	1 740	684	352
Enlèvement des PFAS (%)	-	22,3	51,8	67,5	86,5	94	97

* Conditions opératoires: Intensité de courant = 20 mA/cm²; Débit de recirculation = 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support: 20 mM; Concentration O₃: 3 mg/L, Volume utile: 4,5 L; Skid 2.

Des taux de dégradation très importants ont été observés lors de l'application de la combinaison de l'électro-oxydation à l'ozonation, atteignant les 97% pour la somme des PFAS à la fin du traitement, en comparaison à l'électro-oxydation seule qui a résulté en un taux de 67,5% à la fin du traitement. Toutefois, l'abattement remarquable durant la combinaison des deux traitements s'est accompagné d'une formation excessive de mousses dans le réacteur (Figure 21).



Figure 21 Photographie du réacteur ECA et du réservoir du Skid 2 au début de l'injection d'O₂ dans la boucle de recirculation; Présence apparente de mousse, le réservoir de mélange étant complètement rempli de mousse. Une certaine quantité de mousse s'est retrouvée à l'extérieur du système (en passant par le système d'évent)

Dans l'optique de bien comprendre les résultats précédents, une certaine quantité de mousses a été recueillie et analysée pour des mesures de concentrations résiduelles de PFAS. Ces concentrations de PFAS piégés dans la mousse ont été par la suite comparées à celles initialement présentes dans les eaux brutes (avant injection d'O₃). Les résultats sont présentés au

Tableau 12.

Tableau 12 Comparaison des concentrations de PFAS dans les échantillons d'eau brute versus celles mesurées dans la mousse après injection d'ozone

PFAS (µg/L)	Eau brute	Mousse
PFBA	107	90
PFPeA	213	231
PFHxA	846	936
PFHpA	264	1 213
PFNA	5	11
PFBS	11	12
PFPeS	67	111
PFHxS	916	4 138
PFOA	353	1 803
PFOS	93	294
4: 2 FTSA	11	13
6:2 FTSA	10 991	53 600
Σ PFAS	13 877	62 452

Les concentrations de PFAS mesurées dans la mousse sont pour la plupart de loin supérieures à celles initialement mesurées dans les eaux brutes contaminées par les PFAS. Par exemple, des concentrations de 10 991 µg/L (FTSA), 916 µg/L (PFHxS) et 353 µg/L (PFOA) ont été mesurées dans les eaux brutes. En comparaison, des concentrations de 53 600 µg/L (FTSA), 4 138 µg/L (PFHxS) et 1 803 µg/L (PFOA) ont été respectivement mesurées dans les eaux où de l'ozone a été injecté. La concentration totale de PFAS initialement mesurée dans les eaux brutes est estimée à 13 904 µg/L, alors que celle mesurée dans la mousse est estimée à 62 652 µg/L. Ces données montrent clairement le transfert de PFAS de la phase liquide vers la mousse lorsque l'eau est oxygénée à l'air. La génération importante de mousse lors du traitement de ce type d'effluent serait en particulier due à la présence de composés tels que 6:2 FTSA et PFHxS ayant des concentrations relativement élevées dans l'effluent brut. Ces composés sont souvent utilisés comme surfactants dans les mousses anti-incendie (Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants).

Le couplage EOA et O₃ devrait être davantage développé tout en maîtrisant les conditions hydrodynamiques du système pour prévenir la formation excessive de la mousse. Dans le but de mieux contrôler la mousse, un volume utile de 8,0 L a été imposé, comparativement à 4,5 L initialement imposé dans les précédents essais avec le Skid 2 (Voir Figure 22). En fait, l'une des causes principales de la formation excessive de mousse dans le système était due à la chute de

l'eau dans le réservoir de mélange et à la hauteur du vide dans ce réservoir. En augmentant le niveau de l'eau dans le réservoir de mélange et en retardant de 120 min l'injection d'ozone, la formation de mousse a été complètement maîtrisée. L'objectif de cette approche est de permettre l'oxydation premièrement d'une fraction importante des PFAS en utilisant le procédé EOA seul, suivi de l'injection d'ozone permettant d'améliorer l'efficacité de dégradation des PFAS.

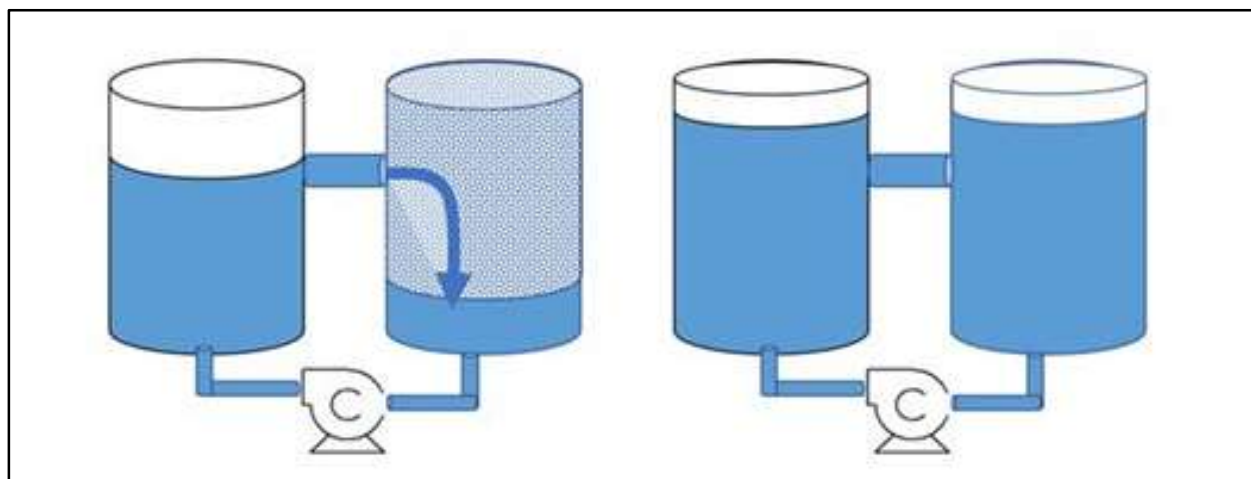


Figure 22 Modification de la configuration du traitement en passant du volume utile de 4.5 L à 8.0 L dans l'optique de mieux contrôler la formation de la mousse

Un volume de 8.0 L a ainsi été injecté dans le système pour évaluer l'efficacité du Skid 2 après modification de la configuration du traitement pendant une période d'électrolyse de 4 h. L'ozone a été par la suite injecté. La période du traitement simultané EOA/O₃ était de 2 h. Le Tableau 13 présente les taux de dégradation des PFAS lorsque le procédé EOA est utilisé seul pendant 4 h (sans ajout d'O₃), et les pourcentages d'abattement lorsque l'ozone (O₃) est injecté au bout de 120 min de traitement par électro-oxydation, pour une durée de 120 min.

Tableau 13 Concentrations résiduelles de PFAS avant et après traitement des eaux réelles en utilisant l'électro-oxydation seule en comparaison à la combinaison de l'électro-oxydation et de l'ozonation, en utilisant la nouvelle configuration (8 litres)

PFAS (µg/L)	Contrôle	EOA			EOA + O ₃		
		Temps de traitement (min)					
		120	180	360	120	180	360
PFBA	89,1	206	282	345	184	232	384
PFPeA	187	276	322	346	263	288	376
PFHxA	568	612	613	543	593	576	394
PFHpA	290	288	268	189	266	228	35,9
PFOA	338	263	194	59,3	227	145	4,07
PFNA	4,35	1,54	0,85	0,73	1,45	0,73	0,73
PFBS	12,5	15,6	15,8	14,8	15,7	16,0	29,2
PFPeS	77,9	78,9	76,8	59,8	78,4	70,1	37,1
PFHxS	636	485	393	176	436	287	28,3
PFHpS	34,8	8,57	6,55	1,97	7,77	4,70	0,97
PFOS	212	16,3	6,43	0,94	15,6	2,46	3,43
42 FTSA	14,1	15,6	16,6	14,7	18,3	18,4	10,4
62 FTSA	11 667	7 834	5 849	1 846	3 950	2 043	162
Σ PFAS	14 130	10 101	8 045	3 597	6 055	3 912	1 465
Enlèvement des PFAS (%)	-	29	43	75	57	72	90

* Conditions opératoires: Intensité de courant = 20 mA/cm²; Débit de recirculation = 2 LPM; Concentration de l'électrolyte support: 20 mM; Concentration O₃: 3 mg/L, Volume utile: 8 L; Skid 2.

La comparaison de ces deux procédés montre l'impact positif de l'injection d' O_3 dans la boucle de recirculation lors de l'électrolyse. Par exemple, l'utilisation du procédé EOA seul permet d'enregistrer des pourcentages de dégradation de -4% et 35% pour les composés 4:2 FTSA et PFHpA, respectivement. En revanche, lorsque O_3 est injecté dans le système, ces pourcentages d'abattement ont augmenté à 40% et 87%, respectivement.

5.5 Essais complémentaires portant sur le traitement électro-oxydatif des EUI en utilisant des électrodes en Ti_4O_7

Vers la fin de l'étude, des eaux usées contaminées par les PFAS ont été reçues de la compagnie Sanexen. En raison de la concentration plus faible en PFAS dans ces eaux par rapport à celles utilisées lors des essais initiaux, des tests supplémentaires ont été menés avec des électrodes en Ti_4O_7 . L'objectif de ces essais complémentaires était d'évaluer l'efficacité de ces électrodes dans des conditions de contamination moins élevée. Ainsi, des essais ont été effectués avec un volume utile de 4,5 L, une densité de courant de 20 mA/cm^2 , un temps de traitement de 180 min et une concentration en électrolyte de 20 mM de Na_2SO_4 . Le couplage du procédé EOA (électro-oxydation avancée) et d'ozonation (O_3) démontre un effet synergique, améliorant considérablement les pourcentages de dégradation des composés PFAS par rapport à l'application du procédé EOA seul (Tableau 14). Le taux d'abattement global des PFAS (en tenant compte de la somme totale des PFAS) est passé de 61% (pour EOA seul à 20 mA/cm^2) à 91% d'abattement (pour EOA (20 mA/cm^2) + O_3 (3 mg/L)). Les taux de dégradation des PFAS relativement importants enregistrés lors de l'application de la combinaison des procédés EOA et O_3 sont principalement attribués aux mécanismes complémentaires de ces procédés. Le procédé EOA génère des espèces hautement réactives, telles que les radicaux hydroxyles ($\cdot OH$), qui décomposent efficacement les molécules complexes de PFAS. L'ozonation produit de l'ozone (O_3), qui se décompose ensuite pour former des radicaux hydroxyles additionnels en solution aqueuse. Cette combinaison entraîne une double attaque oxydante sur les molécules de PFAS, avec une oxydation directe par les radicaux générés à l'anode et un pouvoir oxydant provenant de l'ozone. Lors de ces essais, une consommation en énergie se situant entre $13,5 \text{ KWh/m}^3$ et $37,6 \text{ KWh/m}^3$ a été enregistrée. Au cours de ces tests utilisant le Skid-2, une concentration en électrolyte de 20 mM de Na_2SO_4 (soit 2,84 g/L) est injectée dans un volume de 4.5 L (soit une concentration en électrolyte de $2,84 \text{ kg/m}^3$).

Tableau 14: Concentrations résiduelles de PFAS avant et après traitement des eaux réelles en imposant une densité de courant 20mA/cm²: comparaison de traitements par électro-oxydation seule et électro-oxydation combinée à l’ozonation (Skid-2)

PFAS	Unité	Contrôle-1 (sans recirculation)	Contrôle-2 (après recirculation)	Densité de courant (mA/cm ²) 20 mA/cm ²	
				EOA	EO + O ₃
PFBA	µg/L	3 ± 1	3	4	7
PFPeA	µg/L	3 ± 1	4	4	6
PFBS	µg/L	33 ± 2	35	33	31
PFHxA	µg/L	121 ± 6	128	114	32
PFPeS	µg/L	9 ± 1	10	9	<LOQ
PFHpA	µg/L	69 ± 6	74	49	<LOQ
5-3 FTSA	µg/L	147 ± 1	151	<LOQ	<LOQ
PFHxS	µg/L	80 ± 0	87	66	<LOQ
6-2 FTSA	µg/L	27 ± 0	28	6	<LOQ
PFOA	µg/L	287 ± 1	278	27	<LOQ
PFHpS	µg/L	5 ± 12	4	1	<LOQ
PFNA	µg/L	1 ± 3	1	<LOQ	<LOQ
PFOS	µg/L	17 ± 0	11	<LOQ	<LOQ
Σ PFAS	µg/L	802	814	313	76
Enlèvement des PFAS	%	-		61,2	90,7

6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

6.1 Conclusions

Afin de traiter les eaux usées chargées en polluants organiques, les procédés électrochimiques sont de plus en plus préconisés. Ceux-ci sont réputés pour leur haute capacité à générer des espèces oxydantes ($^{\circ}\text{OH}$, H_2O_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HClO , etc.) permettant la dégradation de ces polluants. Les procédés électrochimiques sont également réputés pour leur capacité à traiter divers types d'effluents, notamment ceux contaminés par les PFAS. Cette étude se répartit en trois parties principales: i) la première partie comporte le montage et la caractérisation de l'unité expérimentale en termes de sa capacité à générer les espèces oxydantes nécessaires à la dégradation des PFAS; ii) la deuxième partie discute du traitement d'eaux synthétiques contaminées par deux composés PFAS (PFOA et PFOS) et; iii) la troisième partie concerne le traitement d'eaux industrielles contaminées par différents composés PFAS (ex: PFHxA, PFOS, PFBA, FBSA, etc.). L'étude menée sur les effluents synthétiques (à la fois contaminés par les PFOS (0,5 mg/L) et PFOA (0,5 mg/L)) a permis d'enregistrer les points saillants suivants:

- Le traitement électro-oxydatif seul permet d'enregistrer les meilleurs taux de dégradation de PFOS (92%) et PFOA (84%) au bout 180 min de temps d'électrolyse et en utilisant des anodes de diamant dopé au bore (BDD) opérées à une densité de courant de 20 mA/cm^2 ;
- L'application du traitement combiné (EOA+ O_3) utilisant des électrodes de BDD fonctionnant à une densité de courant de 20 mA/cm^2 pendant un temps d'électrolyse de 180 min, une concentration en électrolyte de 20 mM et une concentration en O_3 de 3 mg/L, a permis d'obtenir des taux de dégradation de 98,2% et 99,8% de PFOS et PFOA, respectivement.

L'étude réalisée sur le traitement des eaux réelles (pour lesquelles 17 PFAS ont été simultanément analysés) a fait ressortir les points saillants suivants:

- L'effet de différents types de paramètres sur la dégradation des PFAS a été étudié, à savoir le type d'anodes, le type et la concentration de l'électrolyte support, l'effet de la densité de courant, etc. Les meilleurs résultats ont été enregistrés en combinant les procédés EOA et O_3 . Le couplage de ces deux procédés démontre un effet synergique et permet d'atteindre des taux d'abattement allant jusqu'à 99% de dégradation des PFAS

(en considérant la somme totale des 17 PFAS mesurés). Ces taux d'abattement les plus élevés ont été enregistrés en utilisant des électrodes anodiques de BDD (diamant dopé au bore), en appliquant une densité de courant 20 mA/cm^2 , un temps d'électrolyse de 180 min, une concentration en électrolyte de 20 mM et une concentration en ozone de 3 mg/L. L'application de ces conditions a résulté en des taux de dégradation atteignant les 100% pour certains types de PFAS (ex: PFHpS, PFOA, PFOS);

- Par comparaison, l'application du procédé d'EOA seul permet d'enregistrer des taux de dégradation des PFAS se situant entre 22,3% et 67,5% (en considérant la somme totale des 17 PFAS mesurés);
- L'application du traitement combiné (EOA+O₃) utilisant des électrodes de Ti₄O₇ fonctionnant à une densité de courant de 20 mA/cm^2 pendant un temps d'électrolyse de 180 min, une concentration en électrolyte de 20 mM et une concentration en O₃ de 3 mg/L a permis d'obtenir un taux de dégradation de 91% (en considérant la somme totale des 13 PFAS mesurés), comparativement à un taux d'abattement de 61% enregistré lorsque le procédé EOA est utilisé seul.

6.2 Recommandations

Cette étude a mis en évidence l'efficacité du procédé d'EOA combiné à l'ozonation afin de décontaminer des eaux usées synthétiques ou industrielles chargées en PFAS. Toutefois, il serait judicieux de prendre en considération certains aspects pour des fins d'amélioration du procédé combinant EOA et O₃:

- Des essais complémentaires devront être réalisés afin d'identifier les sous-produits générés au cours de la réaction de dégradation des PFAS. Ces essais permettront d'évaluer la formation de produits fluorés ou de composés PFAS à courte chaîne;
- Des essais devront être également effectués pour l'évaluation de la toxicité des effluents traités versus non traités;
- Une analyse technico-économique incluant les coûts des électrodes et de la cellule électro-chimique développée pour une utilisation à grande échelle devrait être conduite afin de comprendre l'aspect économique du procédé utilisé lors de son application à l'échelle industrielle.

7 RÉFÉRENCES

- Abunada Z, Alazaiza MY, Bashir MJ (2020) An overview of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment: Source, fate, risk and regulations. *Water* 12(12):3590.
- Ahrens L, Norström K, Viktor T, Cousins AP, Josefsson S (2015) Stockholm Arlanda Airport as a source of per-and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish. *Chemosphere* 129:33-38.
- Anglada A, Urtiaga A, Ortiz I (2009a) Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of chemical technology & biotechnology* 84(12):1747-1755.
- Anglada A, Urtiaga A, Ortiz I (2009b) Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes. *Environmental science & technology* 43(6):2035-2040.
- Ankley GT, Cureton P, Hoke RA, Houde M, Kumar A, Kurias J, Lanno R, McCarthy C, Newsted J, Salice CJ (2021) Assessing the ecological risks of per-and polyfluoroalkyl substances: Current state-of-the science and a proposed path forward. *Environmental toxicology and chemistry* 40(3):564-605.
- Appleman TD, Dickenson ER, Bellona C, Higgins CP (2013) Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids. *Journal of hazardous materials* 260:740-746.
- Appleman TD, Higgins CP, Quiñones O, Vanderford BJ, Kolstad C, Zeigler-Holady JC, Dickenson ER (2014) Treatment of poly-and perfluoroalkyl substances in US full-scale water treatment systems. *Water research* 51:246-255.
- Ateia M, Alsaiee A, Karanfil T, Dichtel W (2019) Efficient PFAS removal by amine-functionalized sorbents: critical review of the current literature. *Environmental science & technology letters* 6(12):688-695.
- Audino F, Arboleda J, Petrovic M, Cudinach RG, Pérez SS (2023) Pharmaceuticals Removal by Ozone and Electro-Oxidation in Combination with Biological Treatment. *Water* 15(18):3180.
- Banks R, Tatlow J (1994) Organofluorine chemistry: nomenclature and historical landmarks. Dans: Organofluorine chemistry: principles and commercial applications. Springer, pp 1-24.
- Belkouteb N, Franke V, McCleaf P, Köhler S, Ahrens L (2020) Removal of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in a full-scale drinking water treatment plant: Long-term performance of granular activated carbon (GAC) and influence of flow-rate. *Water research* 182:115913.
- Bolto B, Dixon D, Eldridge R, King S, Linge K (2002) Removal of natural organic matter by ion exchange. *Water research* 36(20):5057-5065.
- Boyd RI, Shokry D, Fazal Z, Rennels BC, Freemantle SJ, La Frano MR, Prins GS, Madak Erdogan Z, Irudayaraj J, Singh R (2024) Perfluorooctanesulfonic acid alters pro-cancer phenotypes and metabolic and transcriptional signatures in testicular germ cell tumors. *Toxics* 12(4):232.

- Brunn H, Arnold G, Körner W, Rippen G, Steinhäuser KG, 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. *Environmental sciences europe* 35(1):1-50.
- Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, De Voogt P, Jensen AA, Kannan K, Mabury SA, van Leeuwen SP (2011) Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated environmental assessment and management* 7(4):513-541.
- Campbell TY, Vecitis CD, Mader BT, Hoffmann MR (2009) Perfluorinated surfactant chain-length effects on sonochemical kinetics. *The journal of physical chemistry A* 113(36):9834-9842.
- Canizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo M, Sáez C (2005) Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water research* 39(12):2687-2703.
- Chaplin BP (2018) Advantages, disadvantages, and future challenges of the use of electrochemical technologies for water and wastewater treatment. Dans: *Electrochemical water and wastewater treatment*, Elsevier, Oxford, United-Kingdom, pp 451-494.
- Comninellis C (1994) Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica acta* 39(11-12):1857-1862.
- Comninellis C, De Battisti A (1996) Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *Journal de chimie physique* 93:673-679.
- Coperchini F, Croce L, Ricci G, Magri F, Rotondi M, Imbriani M, Chiovato L (2021) Thyroid disrupting effects of old and new generation PFAS. *Frontiers in endocrinology* 11:612320.
- Cornelissen E, Beerendonk E, Nederlof M, Van der Hoek J, Wessels L (2009) Fluidized ion exchange (FIX) to control NOM fouling in ultrafiltration. *Desalination* 236(1-3):334-341.
- Daghrir R, Drogui P, Delean N, El Khakani MA (2013) Electrochemical degradation of chlortetracycline using N-doped Ti/TiO₂ photoanode under sunlight irradiations. *Water research* 47(17):6801-6810.
- Dahlbom S, Bjarnemark F, Nguyen B, Petronis S, Mallin T (2024) Analysis of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) extraction from contaminated firefighting materials: Effects of cleaning agent, temperature, and chain-length dependencies. *Emerging contaminants* 10(3):100335.
- Dalvi VH, Rossky PJ (2010) Molecular origins of fluorocarbon hydrophobicity. *Proceedings of the national academy of sciences* 107(31):13603-13607.
- De Silva AO, Armitage JM, Bruton TA, Dassuncao C, Heiger-Bernays W, Hu XC, Kärrman A, Kelly B, Ng C, Robuck A (2021) PFAS exposure pathways for humans and wildlife: a synthesis of current knowledge and key gaps in understanding. *Environmental toxicology and chemistry* 40(3):631-657.
- DeWitt JC, Peden-Adams MM, Keller JM, Germolec DR (2012) Immunotoxicity of perfluorinated compounds: recent developments. *Toxicologic pathology* 40(2):300-311.
- Dixit F, Dutta R, Barbeau B, Berube P, Mohseni M (2021) PFAS removal by ion exchange resins: A review. *Chemosphere* 272:129777.

- Edel HG, Klopp DID, Drubel BEJ, Korte BED, Kellner DIC, Rehnig, DIU (2018) PFAS Groundwater remediation: State of the art technology and comparison of costs.
- Esfahani EB, Dixit F, Zeidabadi FA, Johnson MR, Mayilswamy N, Kandasubramanian B, Mohseni M (2023) Ion exchange and advanced oxidation/reduction processes for per-and polyfluoroalkyl substances treatment: a mini-review. *Current opinion in chemical engineering* 42:100953.
- Fagbayigbo BO, Opeolu BO, Fatoki OS, Akenga TA, Olatunji OS (2017) Removal of PFOA and PFOS from aqueous solutions using activated carbon produced from Vitis vinifera leaf litter. *Environmental science and pollution research* 24:13107-13120.
- Gagliano E, Sgroi M, Falciglia PP, Vagliasindi FG, Rocco P (2020) Removal of poly-and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration. *Water research* 171:115381.
- Garcia-Segura S, Ocon JD, Chong MN (2018) Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents—a review. *Process safety and environmental protection* 113:48-67.
- Gengec E, Kobya M, Demirbas E, Akyol A, Oktor K (2012) Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation. *Desalination* 286:200-209.
- Giri R, Ozaki H, Morigaki T, Taniguchi S, Takanami R (2011) UV photolysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) in dilute aqueous solution. *Water science and technology* 63(2):276-282.
- Gole VL, Fishgold A, Sierra-Alvarez R, Deymier P, Keswani M (2018) Treatment of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) using a large-scale sonochemical reactor. *Separation and purification technology* 194:104-110.
- Gomez-Ruiz B, Gómez-Lavín S, Diban N, Boiteux V, Colin A, Dauchy X, Urtiaga A (2017) Efficient electrochemical degradation of poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) from the effluents of an industrial wastewater treatment plant. *Chemical engineering journal* 322:196-204.
- González T, Domínguez JR, Palo P, Sánchez-Martín J, Cuerda-Correa EM (2011) Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution. *Desalination* 280(1-3):197-202.
- Goss K-U (2008) The p K a values of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids. *Environmental science & technology* 42(2):456-458.
- Guo Z, Liu X, Krebs KA, Roache NF (2009) Perfluorocarboxylic acid content in 116 articles of commerce. *Research triangle park, NC, US Environmental Protection Agency*.
- Hansen MC, Børresen MH, Schlabach M, Cornelissen G (2010) Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon. *Journal of soils and sediments* 10:179-185.
- Henry BJ, Carlin JP, Hammerschmidt JA, Buck RC, Buxton LW, Fiedler H, Seed J, Hernandez O (2018) A critical review of the application of polymer of low concern and regulatory criteria to fluoropolymers. *Integrated environmental assessment and management* 14(3):316-334.

- Houde M, De Silva AO, Muir DC, Letcher RJ (2011) Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: an updated review: PFCs in aquatic biota. *Environmental science & technology* 45(19):7962-7973.
- Hu XC, Ge B, Ruyle BJ, Sun J, Sunderland EM (2021) A statistical approach for identifying private wells susceptible to perfluoroalkyl substances (PFAS) contamination. *Environmental science & technology letters* 8(7):596-602.
- Humbert H, Gallard H, Jacquemet V, Croué JP (2005) Combination of coagulation and ion exchange for NOM fouling reduction of a high DOC surface water. Dans: *AWWA Membrane Technology Conference*.
- Jensen AA, Leffers H (2008) Emerging endocrine disrupters: perfluoroalkylated substances. *International journal of andrology* 31(2):161-169.
- Jeong J, Kim C, Yoon J (2009) The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. *Water Research* 43(4):895-901.
- Karbassiyazdi E, Kasula M, Modak S, Pala J, Kalantari M, Altaee A, Esfahani MR, Razmjou A (2023) A juxtaposed review on adsorptive removal of PFAS by metal-organic frameworks (MOFs) with carbon-based materials, ion exchange resins, and polymer adsorbents. *Chemosphere* 311:136933.
- Khajvand M, Ebrahimi M, Mostafazadeh AK, Drogui P, Tyagi R (2022) Electro-oxidation processes: criteria and considerations for full-Scale applications. *Electro-coagulation and electro-oxidation in water and wastewater treatment*, American Society of Civil Engineers Reston, VA, pp. 359-382.
- Kikanme KN, Dennis NM, Orikpete OF, Ewim DRE (2024) PFAS in Nigeria: Identifying data gaps that hinder assessments of ecotoxicological and human health impacts. *Heliyon*.
- Kruthika NL, Karthika S, Raju GB, Prabhakar S (2013) Efficacy of electrocoagulation and electrooxidation for the purification of wastewater generated from gelatin production plant. *Journal of environmental chemical engineering* 1(3):183-188.
- Kulkarni PR, Richardson SD, Nzeribe BN, Adamson DT, Kalra SS, Mahendra S, Blotevogel J, Hanson A, Dooley G, Maraviov S (2022) Field demonstration of a sonolysis reactor for treatment of PFAS-contaminated groundwater. *Journal of environmental engineering* 148(11):06022005.
- Kwon BG, Lim H-J, Na S-H, Choi B-I, Shin D-S, Chung S-Y (2014) Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant. *Chemosphere* 109:221-225.
- La H, Hettiaratchi JPA, Achari G (2019) The influence of biochar and compost mixtures, water content, and gas flow rate, on the continuous adsorption of methane in a fixed bed column. *Journal of environmental management* 233:175-183.
- Lampert DJ, Frisch MA, Speitel Jr GE (2007) Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate from wastewater by ion exchange. *Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management* 11(1):60-68.
- Le TXH, Haflich H, Shah AD, Chaplin BP (2019) Energy-efficient electrochemical oxidation of perfluoroalkyl substances using a Ti₄O₇ reactive electrochemical membrane anode. *Environmental science & technology letters* 6(8):504-510.

- Letcher RJ, Bustnes JO, Dietz R, Jenssen BM, Jørgensen EH, Sonne C, Verreault J, Vijayan MM, Gabrielsen GW (2010) Exposure and effects assessment of persistent organohalogen contaminants in arctic wildlife and fish. *Science of the total environment* 408(15):2995-3043.
- Levchuk I, Márquez JJR, Sillanpää M (2018) Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange—a review. *Chemosphere* 192:90-104.
- Li H, Ni J (2012) Electrogeneration of disinfection byproducts at a boron-doped diamond anode with resorcinol as a model substance. *Electrochimica acta* 69:268-274.
- Ma T, Wu P, Wang L, Li Q, Li X, Luo Y (2023) Toxicity of per-and polyfluoroalkyl substances to aquatic vertebrates. *Frontiers in environmental science* 11:1101100.
- Maimaiti A, Deng S, Meng P, Wang W, Wang B, Huang J, Wang Y, Yu G (2018) Competitive adsorption of perfluoroalkyl substances on anion exchange resins in simulated AFFF-impacted groundwater. *Chemical engineering journal* 348:494-502.
- Manojkumar Y, Pilli S, Rao PV, Tyagi RD (2023) Sources, occurrence and toxic effects of emerging per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Neurotoxicology and teratology* 97:107174.
- Martínez-Huitle CA, Brillas E (2008) Electrochemical alternatives for drinking water disinfection. *Angewandte chemie international edition* 47(11):1998-2005.
- Meegoda JN, Bezerra de Souza B, Casarini MM, Kewalramani JA (2022) A review of PFAS destruction technologies. *International journal of environmental research and public health* 19(24):16397.
- Militao IM, Roddick FA, Bergamasco R, Fan L (2021) Removing PFAS from aquatic systems using natural and renewable material-based adsorbents: A review. *Journal of environmental chemical engineering* 9(4):105271.
- Mostafazadeh AK, Estahbanati MK, Drogui P, Tyagi R (2022) Electro-oxidation process: origins and principles. *Electro-coagulation and electro-oxidation in water and wastewater treatment*, American society of civil engineers reston, VA. p 65-77.
- Muff J, Bennedsen LR, Søgaaard EG (2011) Study of electrochemical bleaching of p-nitrosodimethylaniline and its role as hydroxyl radical probe compound. *Journal of applied electrochemistry* 41:599-607.
- Nzeribe BN, Crimi M, Mededovic Thagard S, Holsen TM (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.
- Olatunde OC, Kuvarega AT, Onwudiwe DC (2020) Photo enhanced degradation of polyfluoroalkyl and perfluoroalkyl substances. *Heliyon* 6(12), 8-11.
- Ouarda Y, Trelu C, Lesage G, Rivallin M, Drogui P, Cretin M (2020) Electro-oxidation of secondary effluents from various wastewater plants for the removal of acetaminophen and dissolved organic matter. *Science of the total environment* 738:140352.
- Pacheco M, Santos V, Ciríaco L, Lopes A (2011) Electrochemical degradation of aromatic amines on BDD electrodes. *Journal of hazardous materials* 186(2-3):1033-1041.
- Panieri E, Baralic K, Djukic-Cosic D, Buha Djordjevic A, Saso L (2022) PFAS molecules: a major concern for the human health and the environment. *Toxics* 10(2):44.

- Panizza M, Brillas E, Comninellis C (2008) Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *J. Environ. Eng. Manage* 18(3):139-153.
- Pérez F, Nadal M, Navarro-Ortega A, Fàbrega F, Domingo JL, Barceló D, Farré M (2013) Accumulation of perfluoroalkyl substances in human tissues. *Environment international* 59:354-362.
- Prevedouros K, Cousins IT, Buck RC, Korzeniowski SH (2006) Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environmental science & technology* 40(1):32-44.
- Rabaaoui N, Moussaoui Y, Allagui MS, Ahmed B, Elaloui E (2013) Anodic oxidation of nitrobenzene on BDD electrode: variable effects and mechanisms of degradation. *Separation and purification technology* 107:318-323.
- Rahmani AR, Nematollahi D, Samarghandi MR, Samadi MT, Azarian G (2018) A combined advanced oxidation process: Electrooxidation-ozonation for antibiotic ciprofloxacin removal from aqueous solution. *Journal of electroanalytical chemistry* 808:82-89.
- Rebholz SL, Jones T, Herrick RL, Xie C, Calafat AM, Pinney SM, Woollett LA (2016) Hypercholesterolemia with consumption of PFOA-laced Western diets is dependent on strain and sex of mice. *Toxicology reports* 3:46-54.
- Rekik H, Arab H, Pichon L, El Khakani MA, Drogui P (2024) Per-and polyfluoroalkyl (PFAS) Eternal pollutants: sources, environmental impacts and treatment processes. *Chemosphere*: 358:142044.
- Salvatore D, Mok K, Garrett KK, Poudrier G, Brown P, Birnbaum LS, Goldenman G, Miller MF, Patton S, Poehlein M (2022) Presumptive contamination: a new approach to PFAS contamination based on likely sources. *Environmental science & technology letters* 9(11):983-990.
- Samet Y, Elaoud SC, Ammar S, Abdelhedi R (2006) Electrochemical degradation of 4-chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO₂ anodes. *Journal of hazardous materials* 138(3):614-619.
- Schaefer CE, Andaya C, Burant A, Condee CW, Urtiaga A, Strathmann TJ, Higgins CP (2017) Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate: Insights into mechanisms and application to groundwater treatment. *Chemical engineering journal* 317:424-432.
- Schaefer CE, Andaya C, Maizel A, Higgins CP (2019) Assessing continued electrochemical treatment of groundwater impacted by aqueous film-forming foams. *Journal of environmental engineering* 145(12):06019007.
- Senevirathna S, Krishna KB, Mahinroosta R, Sathasivan A (2022) Comparative characterization of microbial communities that inhabit PFAS-rich contaminated sites: a case-control study. *Journal of hazardous materials* 423:126941.
- Shaikh OA, Fatima A, Shekha M, Kumar L, Jaykumar V, Ullah I, Asghar MS (2023) Forever chemicals: the ugly side of cosmetics. *IJS Global Health* 6(4):e0173.
- Shi H, Chiang S-YD, Wang Y, Wang Y, Liang S, Zhou J, Fontanez R, Gao S, Huang Q (2021) An electrocoagulation and electrooxidation treatment train to remove and degrade per-and polyfluoroalkyl substances in aqueous solution. *Science of the total environment* 788:147723.
- Sidnell T, Wood RJ, Hurst J, Lee J, Bussemaker MJ (2022) Sonolysis of per-and poly fluoroalkyl substances (PFAS): A meta-analysis. *Ultrasonics sonochemistry* 87:105944.

- Silva JA, Martin WA, Johnson JL, McCray JE (2019) Evaluating air-water and NAPL-water interfacial adsorption and retention of Perfluorocarboxylic acids within the Vadose zone. *Journal of contaminant hydrology* 223:103472.
- Singh M, Hakimabadi SG, Van Geel PJ, Carey GR, Pham AL-T (2024) Modified competitive Langmuir model for prediction of multispecies PFAS competitive adsorption equilibria on colloidal activated carbon. *Separation and purification technology* 345:127368.
- Starnes HM, Rock KD, Jackson TW, Belcher SM (2022) A critical review and meta-analysis of impacts of per-and polyfluorinated substances on the brain and behavior. *Frontiers in toxicology* 4:881584.
- Thomas R, Jenkins K, Landale B, Trigger G, Holsen TM, Dore S, Pope D, Wasielewski J (2020) Evaluation of PFAS treatment technology: Alkaline ozonation. *Remediation Journal* 30(3):27-37.
- Tokranov AK, Nishizawa N, Amadei CA, Zenobio JE, Pickard HM, Allen JG, Vecitis CD, Sunderland EM (2018) How do we measure poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) at the surface of consumer products? *Environmental science & technology letters* 6(1):38-43.
- Tsang W, Burgess Jr DR, Babushok V (1998) On the incinerability of highly fluorinated organic compounds. *Combustion science and technology* 139(1):385-402.
- Verma S, Mezgebe B, Hejase CA, Sahle-Demessie E, Nadagouda MN (2024) Photodegradation and photocatalysis of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review of recent progress. *Next materials* 2:100077.
- Vo PH, Nguyen TT, Nguyen HT, Baulch J, Dong S, Nguyen CV, Thai PK, Nguyen AV (2024) PFAS removal from landfill leachate by ozone foam fractionation: System optimization and adsorption quantification. *Water research* 253:121300.
- Von Sonntag C, Von Gunten U (2012) *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment*. IWA publishing, United Kingdom.
- Wang B, Cao M, Tan Z, Wang L, Yuan S, Chen J (2010) Photochemical decomposition of perfluorodecanoic acid in aqueous solution with VUV light irradiation. *Journal of hazardous materials* 181(1-3):187-192.
- Wang B, Yao Y, Chen H, Chang S, Tian Y, Sun H (2020) Per-and polyfluoroalkyl substances and the contribution of unknown precursors and short-chain (C2–C3) perfluoroalkyl carboxylic acids at solid waste disposal facilities. *Science of the total environment* 705:135832.
- Wanninayake DM (2021) Comparison of currently available PFAS remediation technologies in water: A review. *Journal of environmental management* 283:111977.
- Wen J, Li H, Ottosen LDM, Lundqvist J, Vergeynst L (2023) Comparison of the photocatalytic degradability of PFOA, PFOS and GenX using Fe-zeolite in water. *Chemosphere* 344:140344.
- Wood RJ, Sidnell T, Ross I, McDonough J, Lee J, Bussemaker MJ (2020) Ultrasonic degradation of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) correlated with sonochemical and sonoluminescence characterisation. *Ultrasonics sonochemistry* 68:105196.
- Yadav S, Ibrar I, Al-Juboori RA, Singh L, Ganbat N, Kazwini T, Karbassiyazdi E, Samal AK, Subbiah S, Altaee A (2022) Updated review on emerging technologies for PFAS

contaminated water treatment. *Chemical engineering research and design* 182:667-700.

Yan L, Wang Y, Li J, Ma H, Liu H, Li T, Zhang Y (2014) Comparative study of different electrochemical methods for petroleum refinery wastewater treatment. *Desalination* 341:87-93.

Yavuz Y, Shahbazi R (2012) Anodic oxidation of Reactive Black 5 dye using boron doped diamond anodes in a bipolar trickle tower reactor. *Separation and purification technology* 85:130-136.

Zhi Y, Liu J (2016) Surface modification of activated carbon for enhanced adsorption of perfluoroalkyl acids from aqueous solutions. *Chemosphere* 144:1224-1232.

