



Dr. Frank KARG / CEO (PDG) HPC INTERNATIONAL SAS / France

Scientific Director of HPC-Group International

Tél : +33 (0) 607 346 916, Email : frank.karg@hpc-international.com

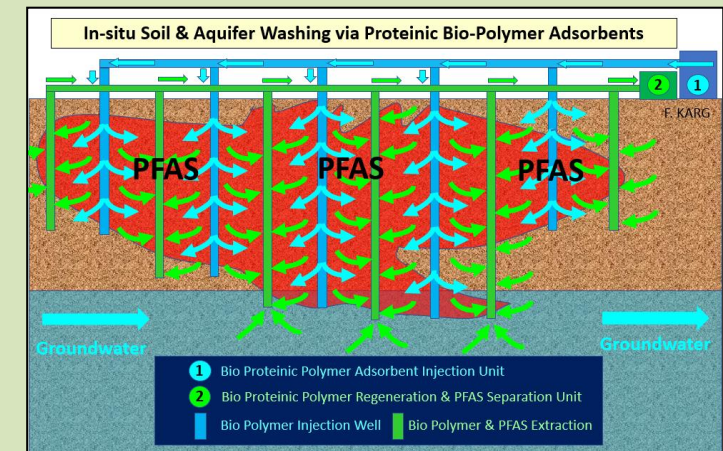
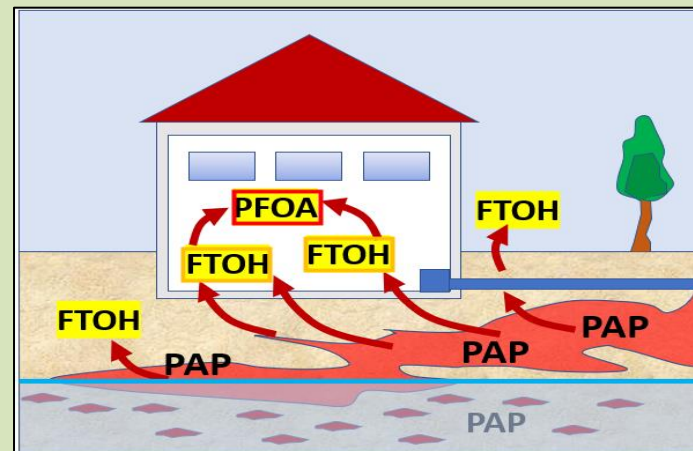
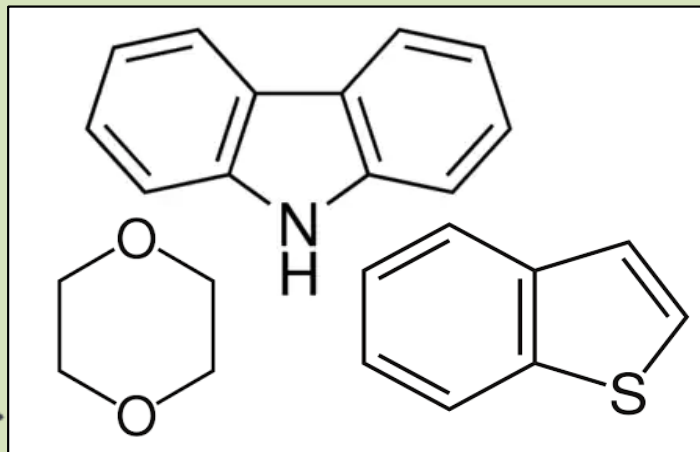
Traitements in-situ des Polluants émergents dans les Sols et les Eaux souterraines - Exemples des aménagements des sites pollués par des HET-NSO & PFAS

In-situ Treatments of Soluble Emerging Pollutants in Soil & Groundwater – Examples of Site Developments with HET-NSO & PFAS Contaminations

30/03/2023

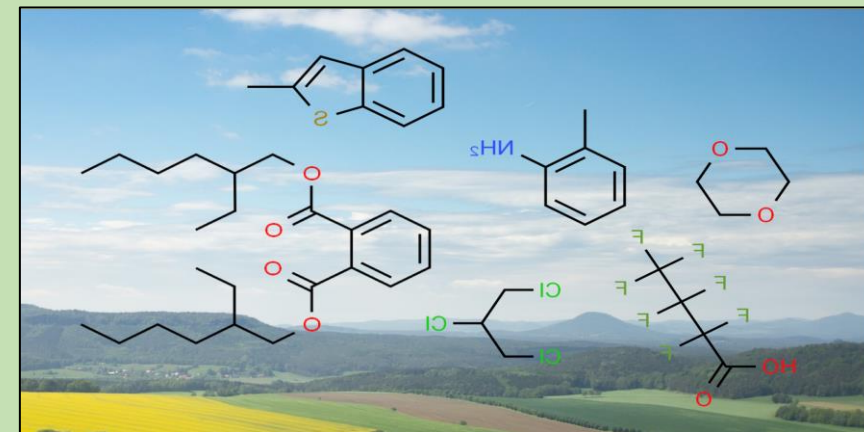
Dr. (es. Sc.) Frank Karg / Scientific Director of HPC-Group (INOGEN JV) and
CEO-President of HPC INTERNATIONAL / France, Germany, Suisse, Hungary, Balkan, etc.

Email: frank.karg@hpc-international.com / Tél: +33 607 346 916



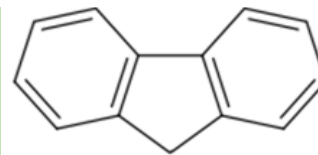
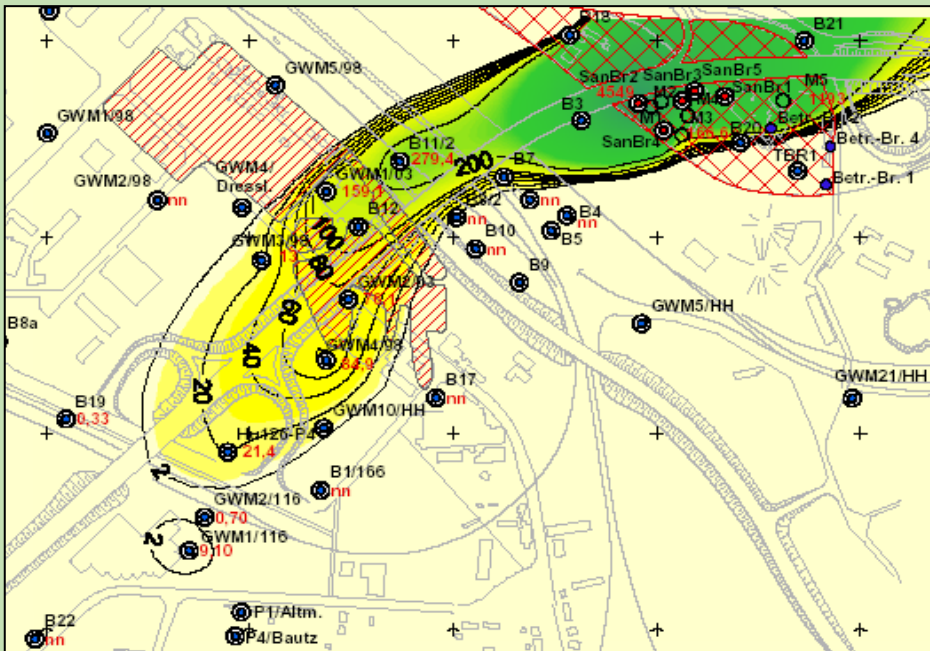
Polluants émergeants :

- **HET: NSO-Hétérocycliques**; ils sont surtout associés aux pollutions par des HAP de type Cokeries, anciennes Usines à Gaz, activités de transformation des goudrons, industrie pharmaceutique, industrie des pigments. Les HAP & BTEX ont été traités dans le passé, mais ne pas les NSO-HET.
- **AA: Amines aromatiques** de type des dérivés d'Aniline et des Toluidines, etc.; Ils sont surtout associés aux pollutions par des HAP de type Cokeries, anciennes Usines à Gaz, industrie pharmaceutique, industrie des pigments et industrie de l'armement (métabolites des organo-nitrés aromatiques et des Pesticides Phénylurés), stabilisateurs des polyuréthanes (TDI → Aniline). Les HAP & BTEX ont été traités dans le passé, mais ne pas les AA.
- **Les PFAS: > 9000 polluants** Per- & Polyfluor-akyles (PFAS) en produits synthétiques, donc quelques uns sont des **POP**: « Persistent Organic Pollutants » et bannies par la Convention de Stockholm, comme PFOA, PFOS & PFOSF (Perfluoro-octanonic-acid, Perfluoro-octane-sulfonic-acid & Perfluoro-octane-sulfonyl fluorine).
- **APIs: Active Pharmaceutical Ingredients**: par ex. produits pharmaceutiques stables du type Antibiotiques, Antalgiques, Phytosanitaires (Pesticides) etc., d'origine pharmaco-industrielle ou agricole / Aquafarming (traitements et éjections des Bovins et d'autres élevages, terrestres ou piscicoles, etc.).

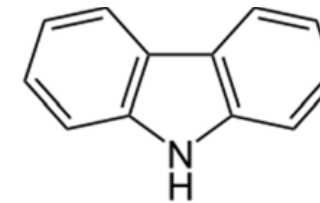


Polluants émergents :

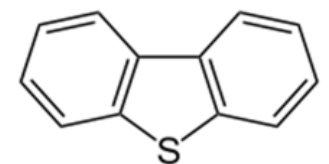
- **HET: NSO-Hétérocycliques**; ils sont surtout associés aux pollutions par des HAP de type Cokeries, anciennes Usines à Gaz, activités de transformation des goudrons, industrie pharmaceutique, industrie des pigments. **Les HAP & BTEX ont été traités dans le passé, mais ne pas les NSO-HET.**
- **Toxicités: Multiples**



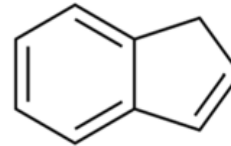
Fluoren →



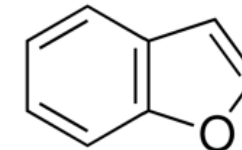
Carbazol



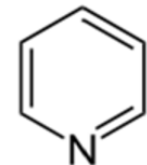
Dibenzothiophen



Inden →



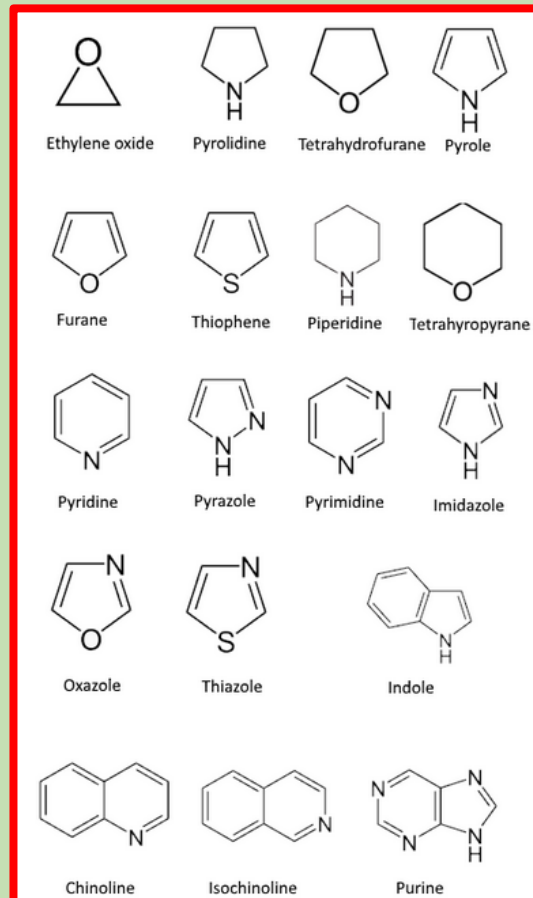
Benzofuran



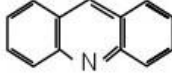

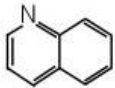
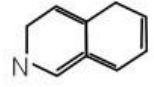
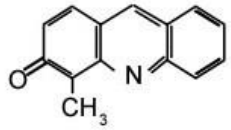
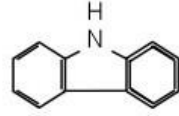
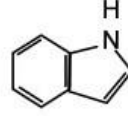
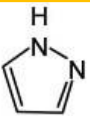
Pyridine

Polluants émergeants :

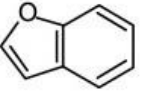
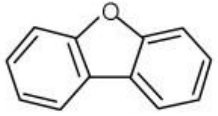
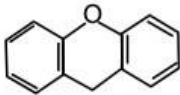
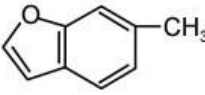
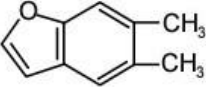
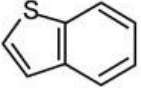
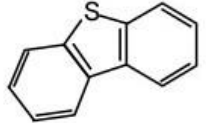
➤ HET: NSO-Hétérocycliques



N-HETEROZyCLEN

Substanz	Chemische Formel
Acridine	
Pyridine	
Quinoline	
Isoquinoline	
9(10H)-Acridinon-10-methyl	
Carbazole	
Indole	
Pyrazole	

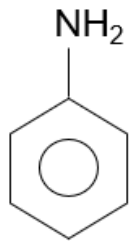
O-HETEROZyCLEN

Substanz	Chemische Formel
Benzofurane	
Dibenzofurane	
Xanthen	
Methyl-benzofurane	
Dimethyl benzofurane	
Benzo-thiophene	
Dibenzo-thiophene	

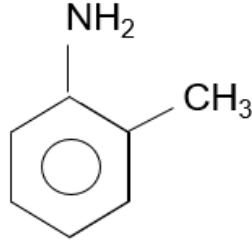
S-HETEROZyCLEN

Polluants émergents :

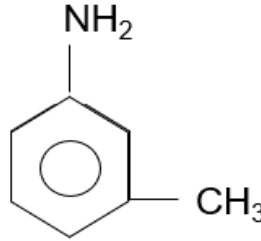
- AA: Amines aromatiques de type des dérivés d'Aniline et des Toluidines, etc.; Ils sont surtout associés aux pollutions par des HAP de type Cokeries, anciennes Usines à Gaz, industrie pharmaceutique, industrie des pigments et industrie de l'armement (métabolites des organo-nitrés aromatiques et des Pesticides Phénylurés), stabilisateurs des polyuréthanes (TDI → Aniline). Les HAP & BTEX ont été traités dans le passé, mais ne pas les AA.



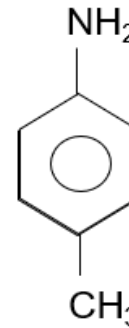
Aniline



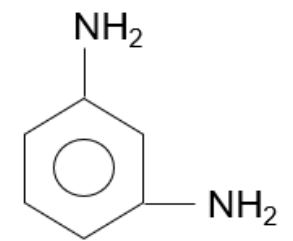
o-Toluidine



m-Toluidine



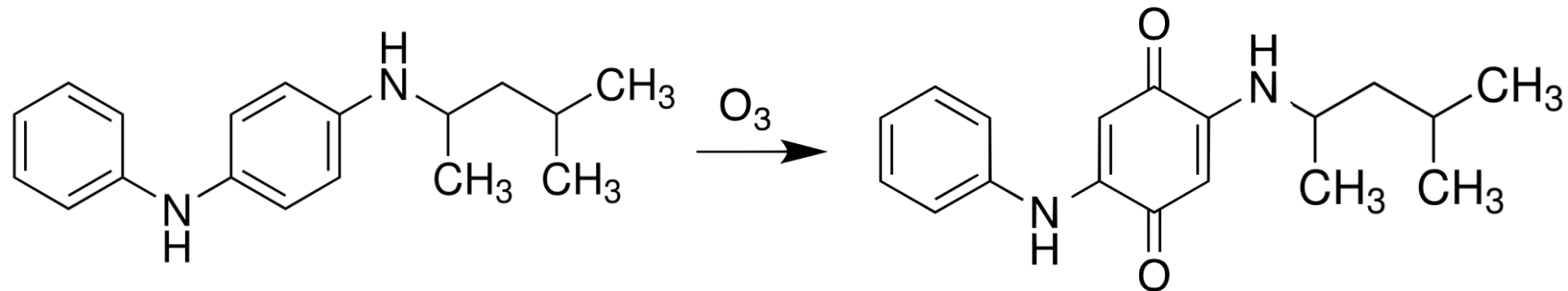
p-Toluidine



m-Aminoaniline = Diamino-benzène

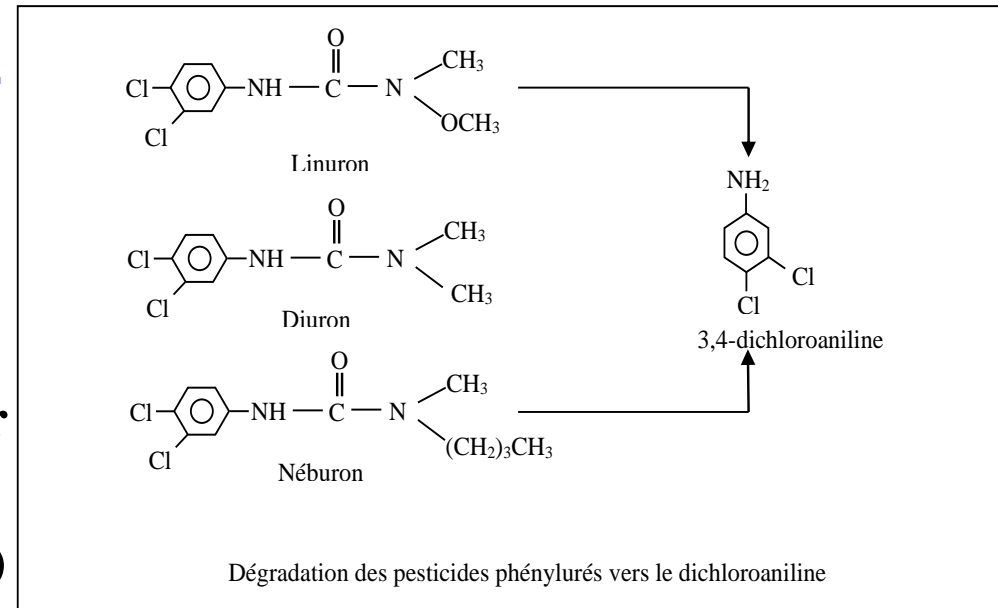
6PPD & 6PPD-Q: Rubber Additive

N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenyldiamine + Quinone

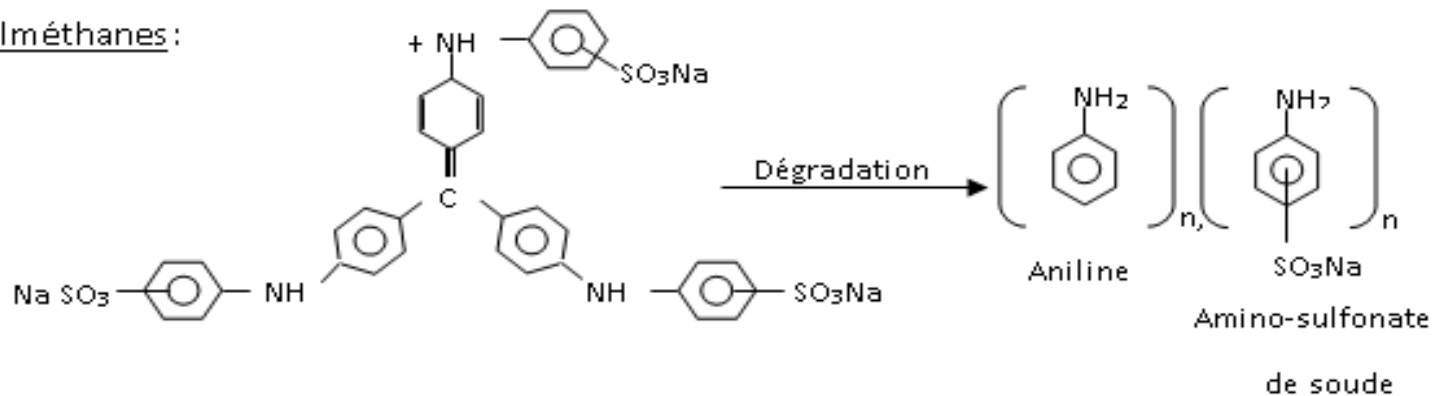


Polluants émergents

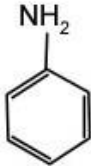
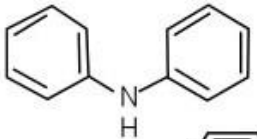

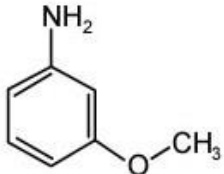
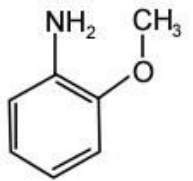
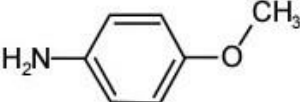
- AA: Amines aromatiques:
- Produits de dégradation des pigments textiles et eaux usées de 'industrie de textile, du cuir et du papier
- Produits de dégradation des Pesticides (Phénylurés)



Triarylméthanes:

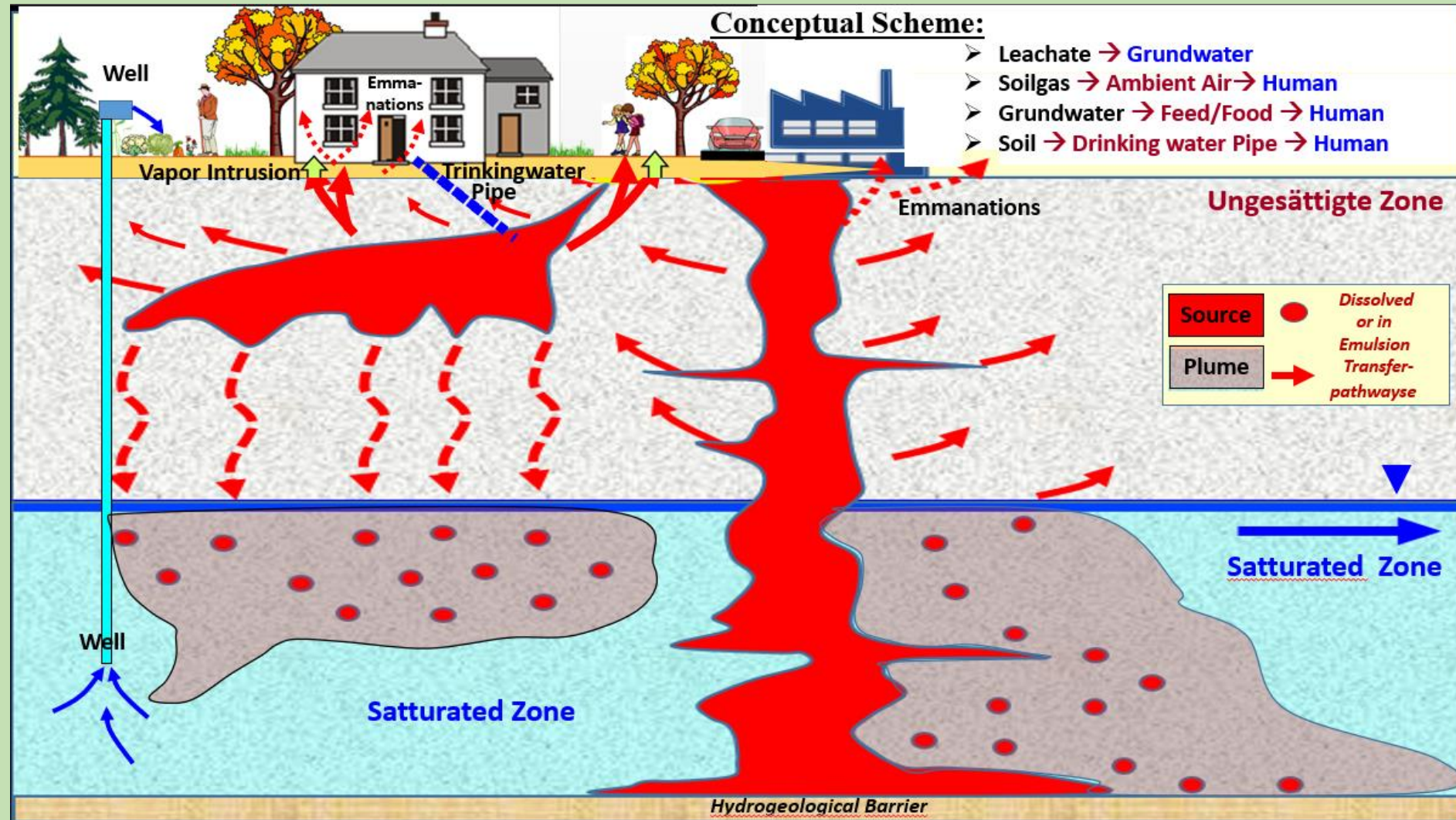


Le bleu d'aniline et sa dégradation en environnement.

Substance	Chemische Formel
Aniline	
Diphenylamine	
p-Toluidine	
m-Anisidine	
o-Anisidine	
p-Anisidine	

Polluants émergents :

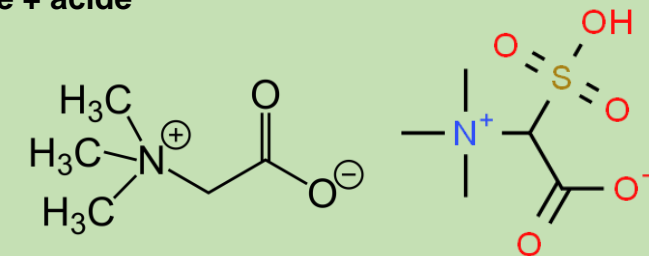
**HET: Hétérocycliques
& Amines aromatiques;**
Pollutions sous forme de
LNAPL, DNAPL
(huiles de goudron)
et dissoutes (PFAS, etc.)



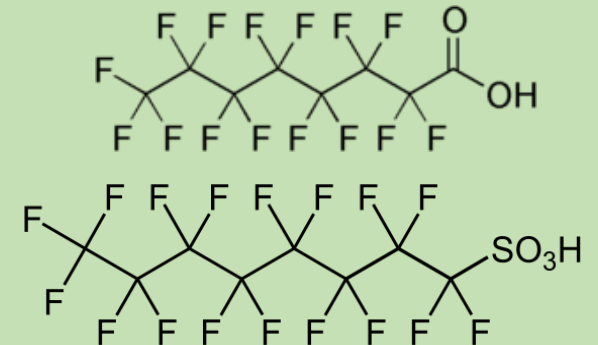
Polluants émergents :

- Les PFAS: > 9000 polluants et 33 familles chimiques: Per- & Polyfluor-akyles (PFAS) en produits synthétiques, donc quelques uns sont des **POP**: «

- **Non ioniques** (p. ex. polyéthylène glycols, oligomères d'acrylamide).
- **Anioniques** (p. ex., les sulfonates, les sulfates, les carboxylates et les phosphates).
- **Cationiques** (p. ex., ammonium quaternaire: par ex. Bétaines & Sulfobétaines).
- **Amphotères** (p. ex., taines et sulfo-taines): base + acide



Utilisation des PFAS (AFFF) sur l'ancienne Base Aérienne BA 103 (700 ha)



Production & Applications depuis 1960

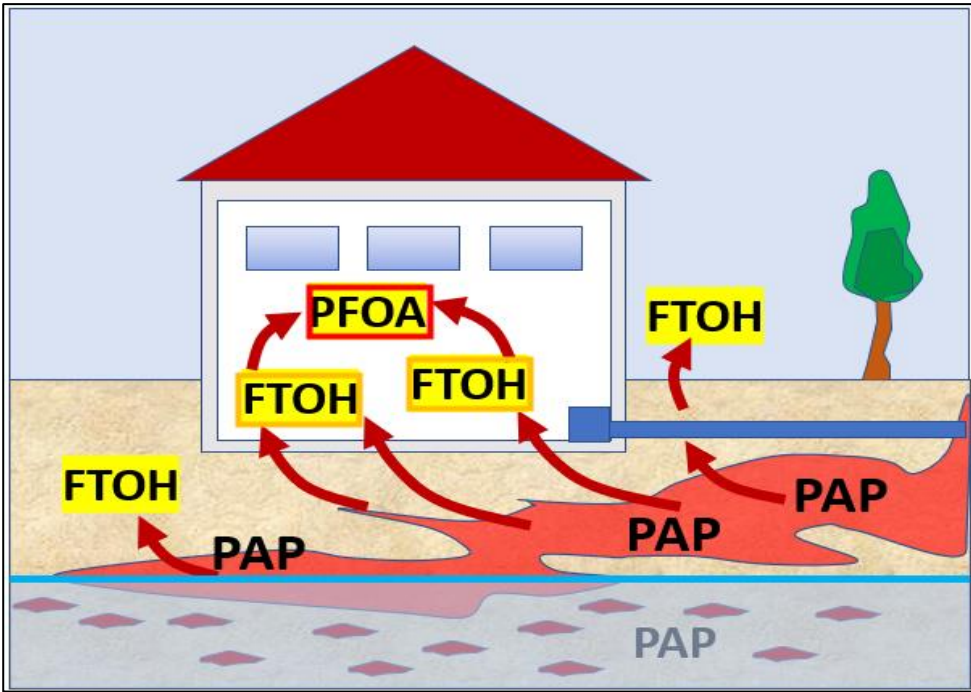
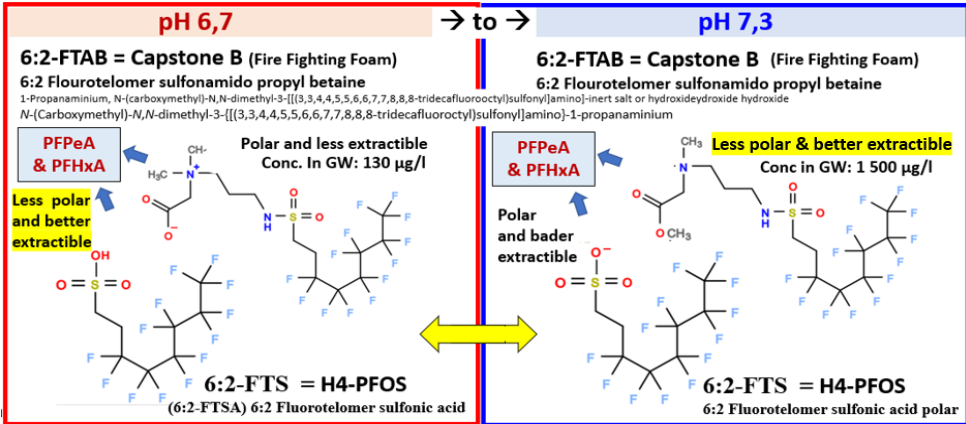
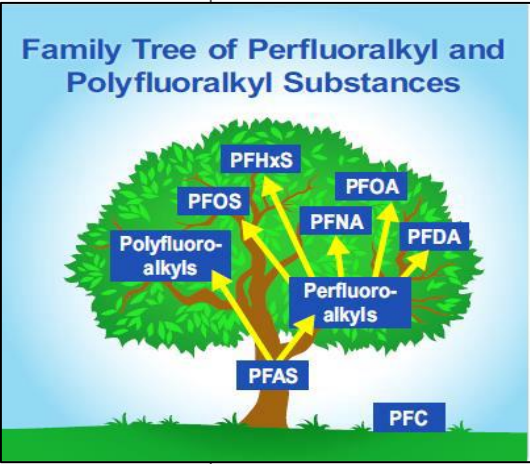


PFAS : Chimie Environnementale

➤ Biotransformation des poly-fluorés vers des per-fluorés

Classement et structure chimique pour les alkyls perfluorés (d'après Buck et al. (2011))

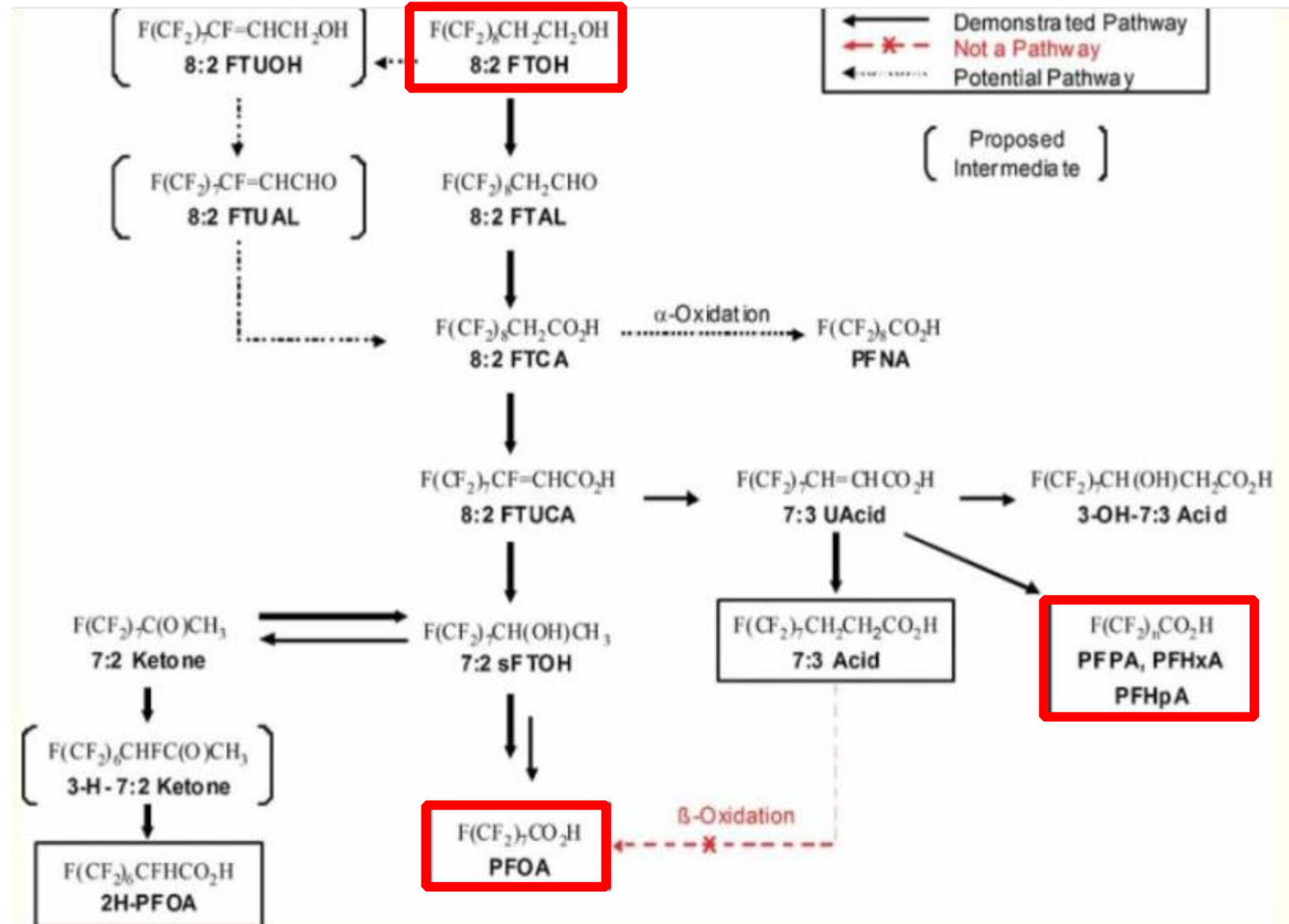
Classification	Structure chimique	C _n F _{2n+1} R, où R =	Exemples (n=8)
Acides alkyls perfluorés (PFAA)	Acides carboxyliques alkyls perfluorés (PFCA)	COOH	PFOA (forme acide carboxylique)
	Carboxylates d'alkyls perfluorés (PFCA)	COO ⁻	PFOA (forme carboxylate)
	Acides sulfoniques perfluoroalcanes (PFSA)	SO ₃ H	PFOS (forme acide)
	Sulfonates de perfluoroalcanes (PFSA)	SO ₃ ⁻	PFOS (forme sulfonate)
	Acides sulfiniques de perfluoroalcanes (PFSIA)	SO ₂ H	Acide sulfinique perfluorooctane (PFOSI)
	Acides phosphoniques alkyls perfluorés (PFPA)	P(=O)(OH) ₂	Acide sulfonique perfluorooctyl (C8-PFPA)
Sulfonates de perfluoroalcanes fluorés (PASF)	Acides phosphiniques alkyls perfluorés (PFPIA)	P(=O)(OH)(C _m F _{2m+1})	Acide phosphinique bis(perfluorooctyl) (C8/C8-PFPIA)
		SO ₂ F	Sulfonate de perfluorooctane fluoré (POSF)
	Sulfonamides de perfluoroalcanes (FASA)	SO ₂ NH ₂	Sulfonamide de perfluorooctane (FOSA)
	Perfluoroalcanoyles fluorés (PAF)	COF	Perfluorooctanoyle fluoré (POF)
Iodures alkyls perfluorés (PFAI)		I	Iodure hexyl-perfluoré (PFHxI)
Aldéhydes alkyls perfluorés (PFAL) et hydrates d'aldéhydes perfluorés (PFAL.H ₂ O _s)		CHO et CH(OH) ₂	Perfluorononanal (PFNAL)



PFAS : Chimie Environnementale

**Biotransformation
des Alcools
Fluorotélomères :
8:2 FTOH
envers**

**PFOA, PFHxA, PFHpA,
2H-PFOA & Acid 7:3
(7:3 FTCA)**



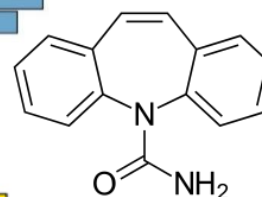
Effets Toxicologiques des PFAS : Résumé (US-EPA)

	# of Carbons	Liver	Develop-mental	Repro-ductive	Immune	Hema-tologic	Thyroid	Neuro-behavioral	Tumors
Perfluoroalkyl Carboxylates									
<i>PFBA</i>	4	■	■	■	□	■	■	□	□
<i>PFPeA</i>	5	□	□	□	□	□	□	□	□
<i>PFHxA</i>	6	■	■	■	□	■	■	□	□ (Negative)
<i>PFHpA</i>	7	■	□	□	□	□	□	□	□
<i>PFOA</i>	8	■	■	■	■	■	■	■	■
<i>PFNA</i>	9	■	■	■	■	■	■	□	□
<i>PFDA</i>	10	■	■	■	■	■	■	■	□
<i>PFUnA</i>	11	■	■	□	■	□	□	□	□
<i>PFDoA</i>	12	■	■	■	■	■	□	■	□
Perfluoroalkyl Sulfonates									
<i>PFBS</i>	4	■	■	■	■	■	■	□	□
<i>PFHxS</i>	6	■	■	□	□	■	■	■	□
<i>PFOS</i>	8	■	■	■	■	■	■	■	■
Per- & Polyfluoroalkyl Ether Replacements									
<i>ADONA</i>	6	■	■	□	□	■	□	□	□
<i>HFPO-DA GenX</i>	6	■	■	■	■	■	■	□	■

☒ Effect reported in one or more laboratory animal study
☐ Effect was evaluated but not found, or effect has not been evaluated

Polluants émergents :

➤ APIs: Active Pharmaceutical Ingredients in Surface Waters & Groundwater (up to 200 !)



Detection Frequency (%)

0 20 40 60

Carbamazepine
Metformin
Caffeine
Gabapentin
Trimethoprim
Sulfamethoxazole
Nicotine
Paracetamol
Lidocaine
Cotinine
Fexofenadine
Atenolol
Ceterizine
Sitagliptin
Desvenlafaxine
Naproxen
Ranitidine
Citalopram
Cimetidine
Codeine
Venlafaxine
Diltiazem
Ciprofloxacin
Propranolol
Tramadol
Amitriptyline
Metronidazole
Clarithromycin
Fluconazole
Hydrocodone
Lincomycin
Pregabalin
Nevirapine
Erythromycin
Temazepam
Diazepam
Enrofloxacin
Triamterene
Salbutamol
Sulfadiazine
Tylosin
Loratadine
Thiabendazole
Verapamil
Tetracycline
Artemisinin
Clotrimazole
Osetamivir
Ketoconazole
Norethisterone
Fluoxetine
Itraconazole
Ketotifen

Compound

100

75

50

25

0

- Carbamazepine / Antiepilep.
- Metformin / Antidiabetic
- Paracetamol / Antalgic
- Métroimidazole / Antibiotic
- Fexofenadine / antihistaminic
- H1/ Antialergic, etc.

Continent

- Africa
- Asia
- Antarctica
- Europe
- North America
- Oceania
- South America

Number of APIs Detected

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34

Concentration (ng/L)

0 100 10,000

Paracetamol
Caffeine
Metformin
Metronidazole
Fexofenadine
Sulfamethoxazole
Gabapentin
Nicotine
Carbamazepine
Cotinine
Pregabalin
Ceterizine
Trimethoprim
Naproxen
Atenolol
Sitagliptin
Ranitidine
Tramadol
Salbutamol
Lincomycin
Artemisinin
Desvenlafaxine
Fluconazole
Erythromycin
Triamterene
Sulfadiazine
Ciprofloxacin
Codeine
Citalopram
Temazepam
Clarithromycin
Amitriptyline
Cimetidine
Propranolol
Lidocaine
Diazepam
Nevirapine
Tetracycline
Verapamil
Venlafaxine
Tylosin
Diltiazem
Hydrocodone
Ketotifen
Enrofloxacin
Clotrimazole
Thiabendazole
Fluoxetine
Loratadine
Norethisterone
Ketoconazole
Itraconazole
Osetamivir

Compound

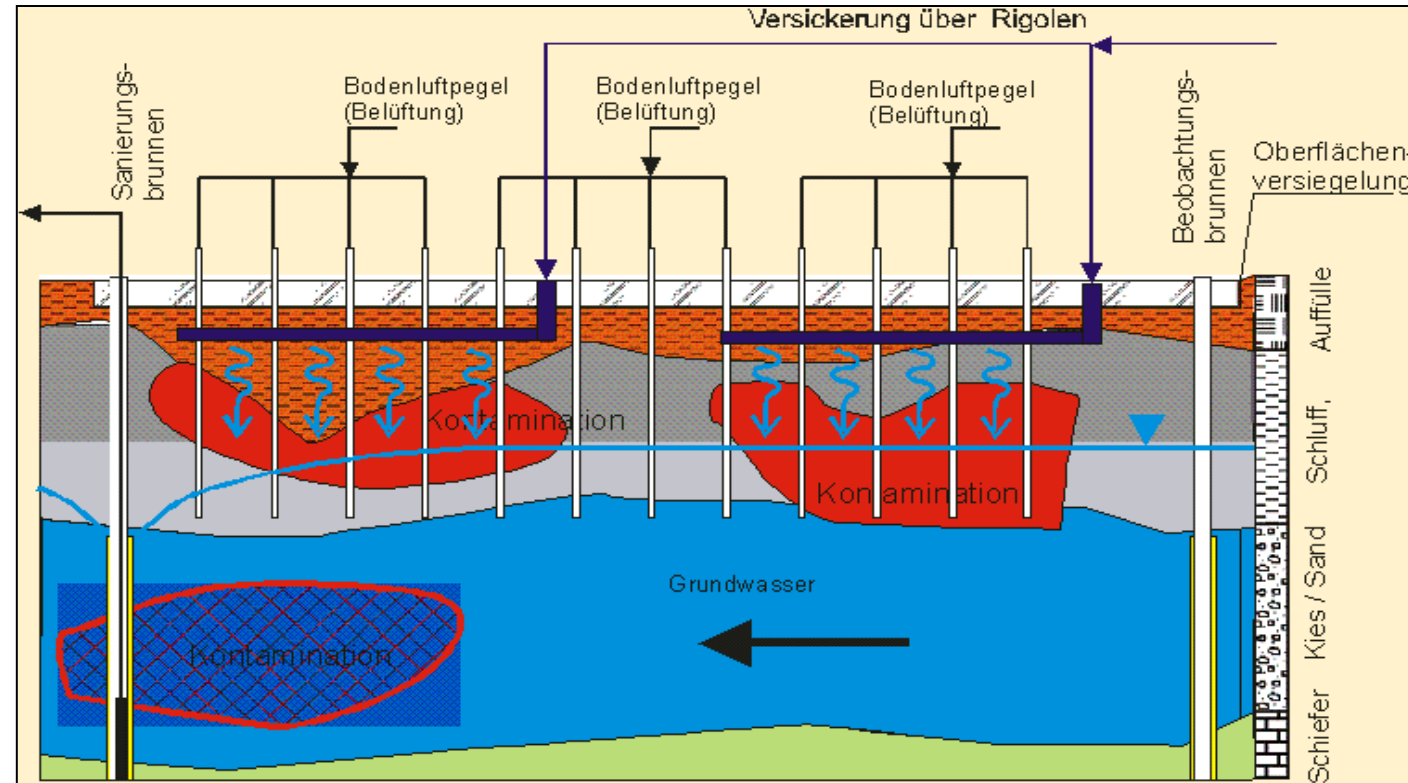
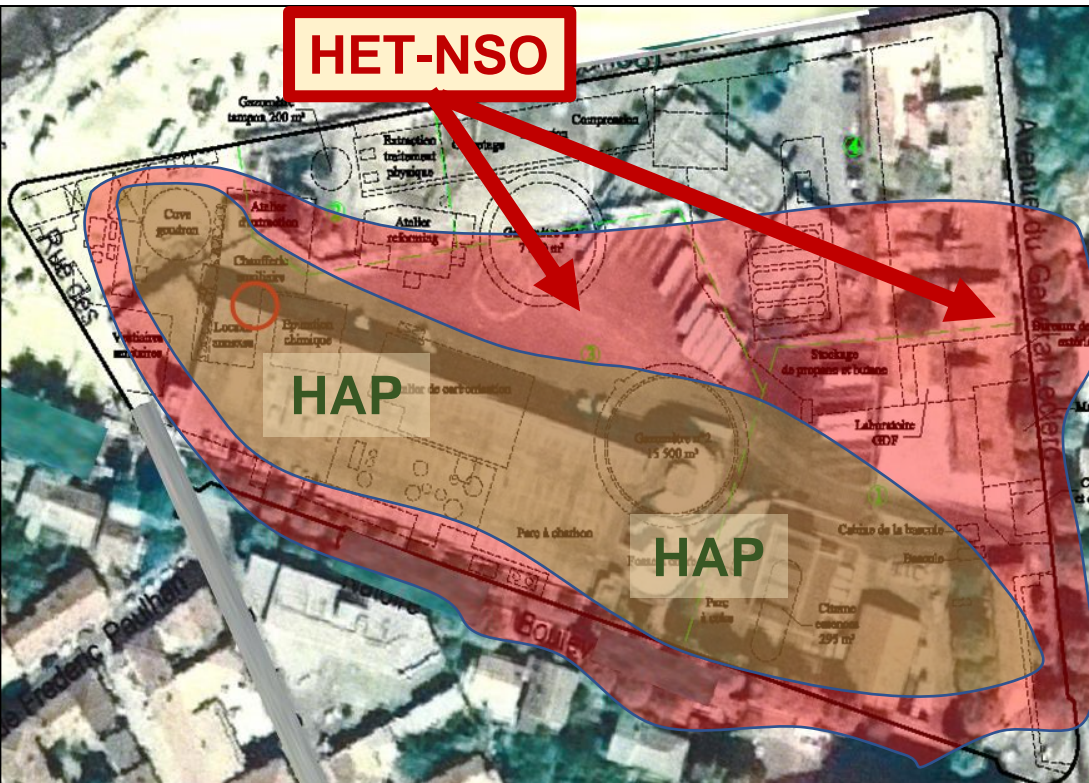
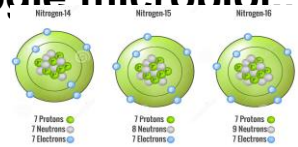
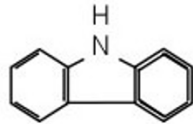
J.L. Wilkinson et al. (2022)

Traitements in-situ des HET-NSO & AA: BAND (DNBA) microbiologique aérobie

→ Bio-Atténuation Naturelle Dynamisée : Exemple via Percolation 25°C + Aération & B-Consortium :
Site de l'ancienne Usine à Gaz d'EON

→ A préalable: Etude de Faisabilité: >Sélection d'un Consortium Bactériologique par PCRq, Ecotoxicologie microbio
>Fractionnement d'isotopes $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}$, $^{16}\text{O}/^{17}\text{O}$ & $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$,
>Tests de Challenge, de Respiration et de Minéralisation

Carbazole

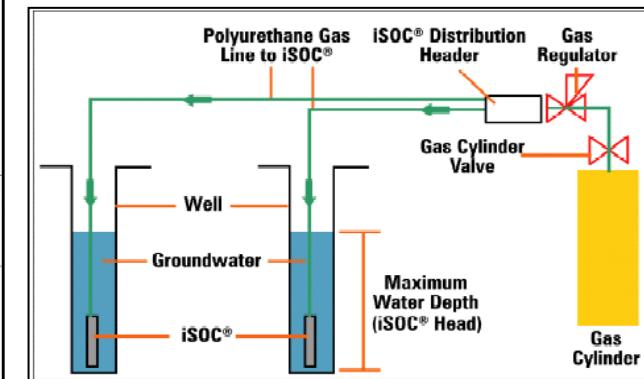
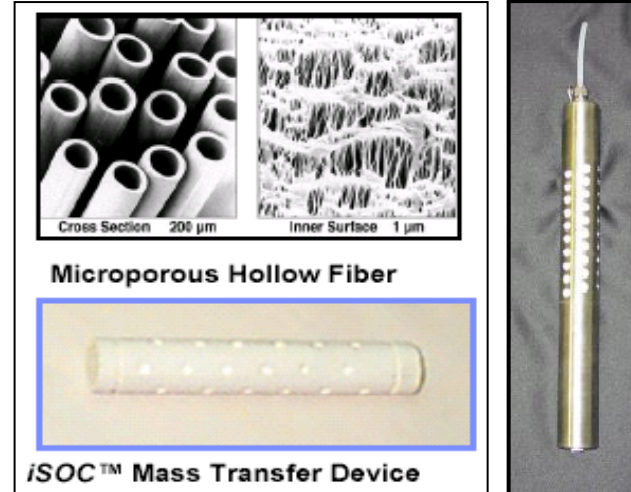
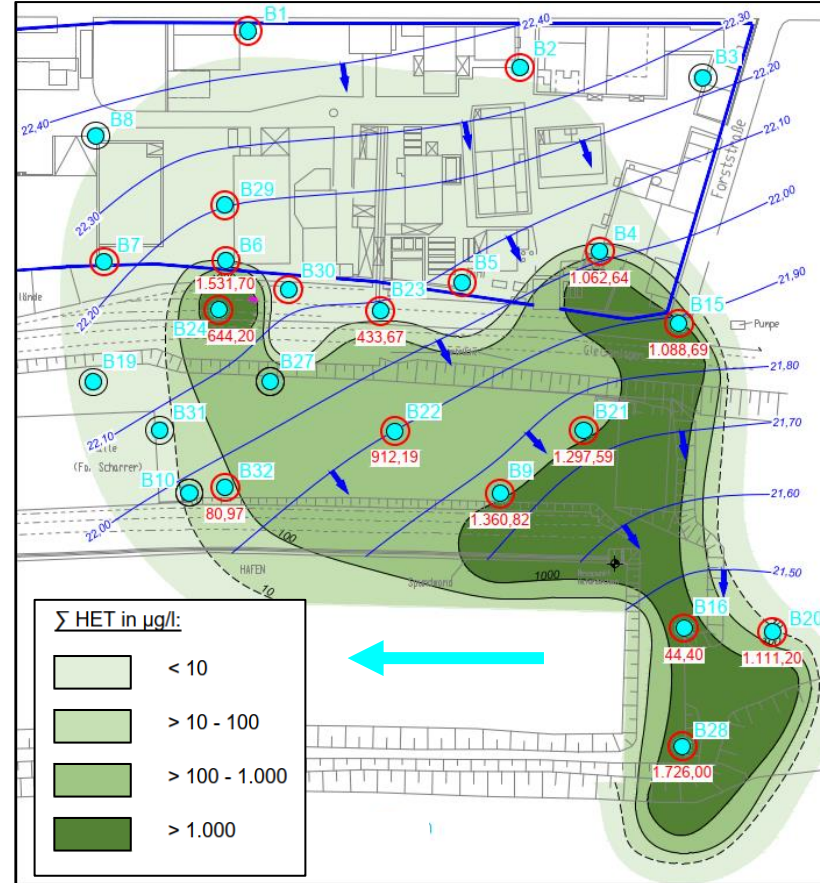
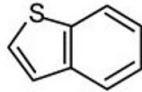


Traitements in-situ des HET-NSO & AA: BAND (DNBA) microbiologique aérobie

→ Bio-Atténuation Naturelle Dynamisée : Exemple via BAS & B-Consortium : Site de l'ancienne Usine Carbochimique C

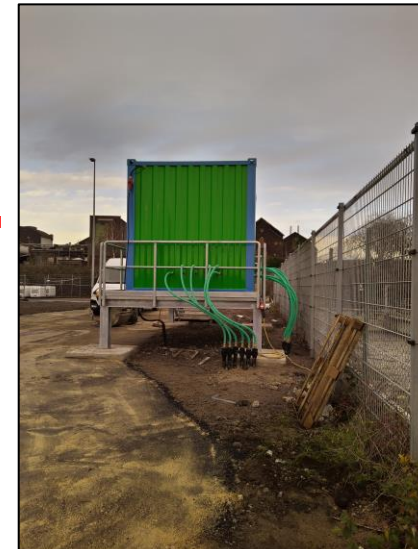
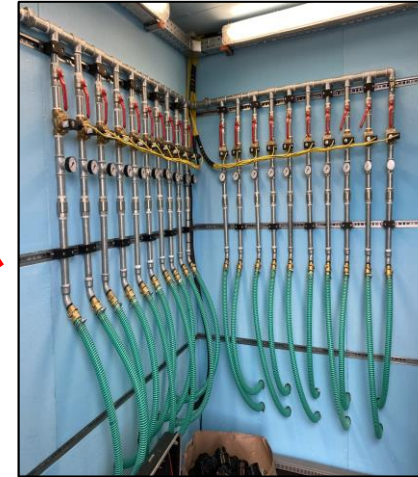
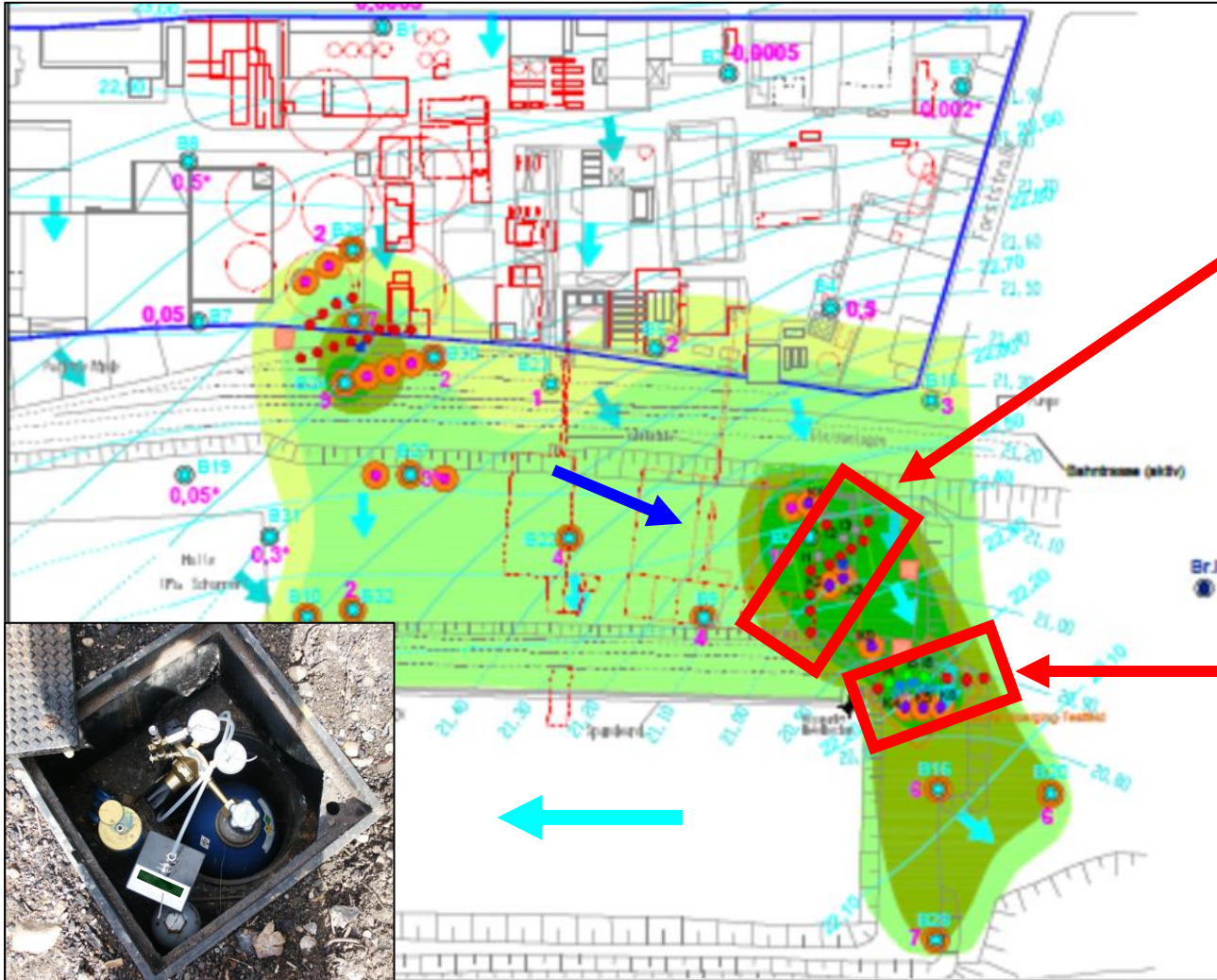
→ A préalable: Etude de Faisabilité: > Sélection d'un Consortium Bactériologique par PCRq, Ecotoxicologie microbiol.,
> Fractionnement d'isotopes $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ & $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}$, & $^{16}\text{O}/^{17}\text{O}$ et $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$,
> Tests de Challenge, de Respiration et de Minéralisation, Tests BAS & ISOC.

Benzo-thiophene



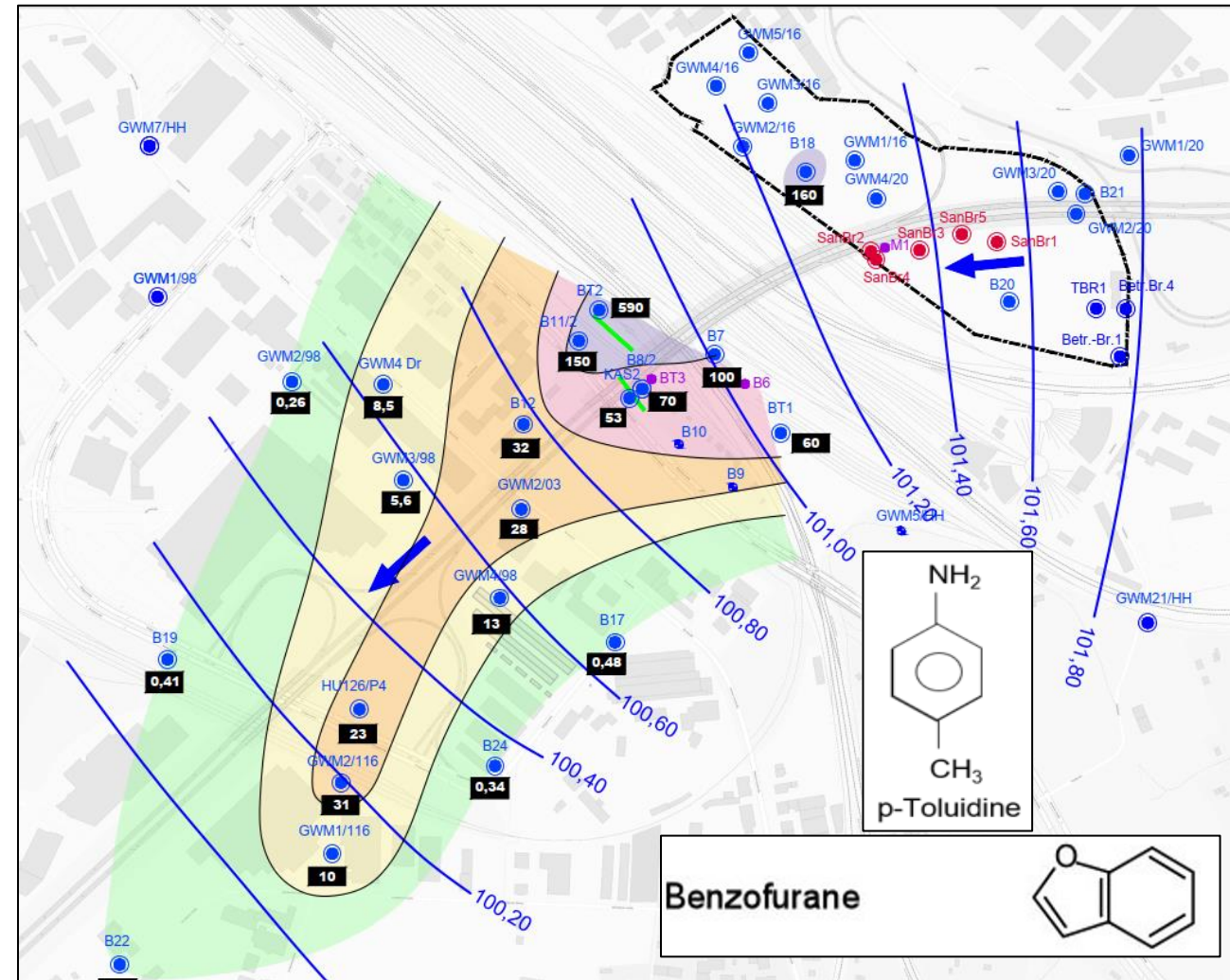
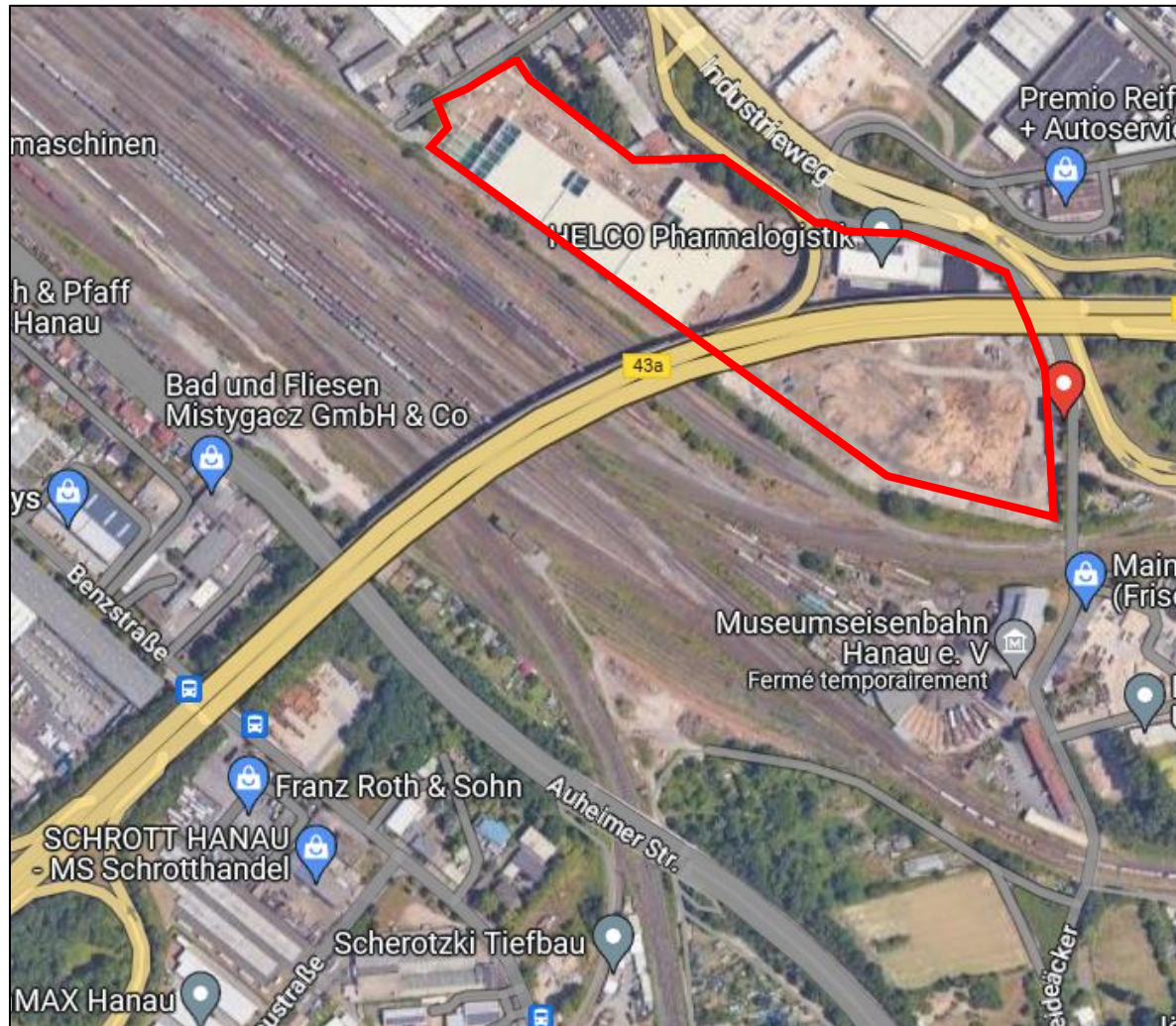
Traitements in-situ des HET-NSO & AA: BAND (DNBA) microbiologique aérobie

→ Bio-Atténuation Naturelle Dynamisée : Exemple via BAS & B-Consortium : Site de l'ancienne Usine Carbochimique C



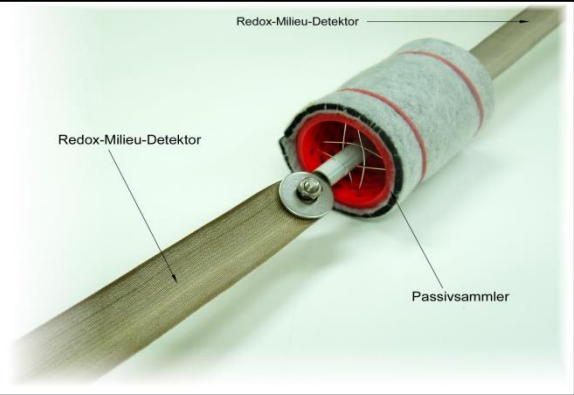
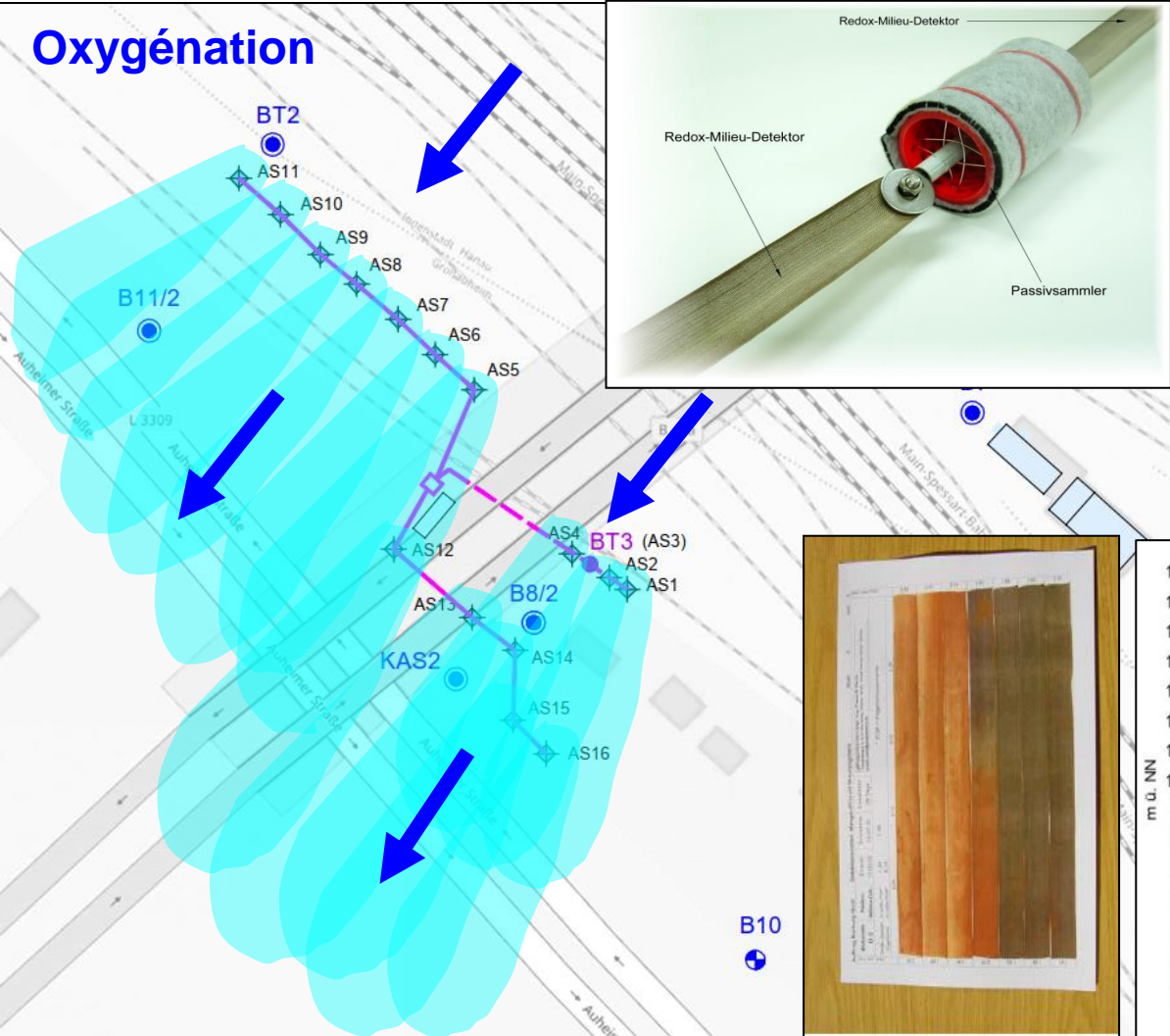
Traitements in-situ des HET-NSO & AA: BAND (DNBA) microbiologique aérobie

→ Bio-Atténuation Naturelle Dynamisée : Exemple via In-situ BAS: Site de l'ancienne imprégnation de bois: Hanau



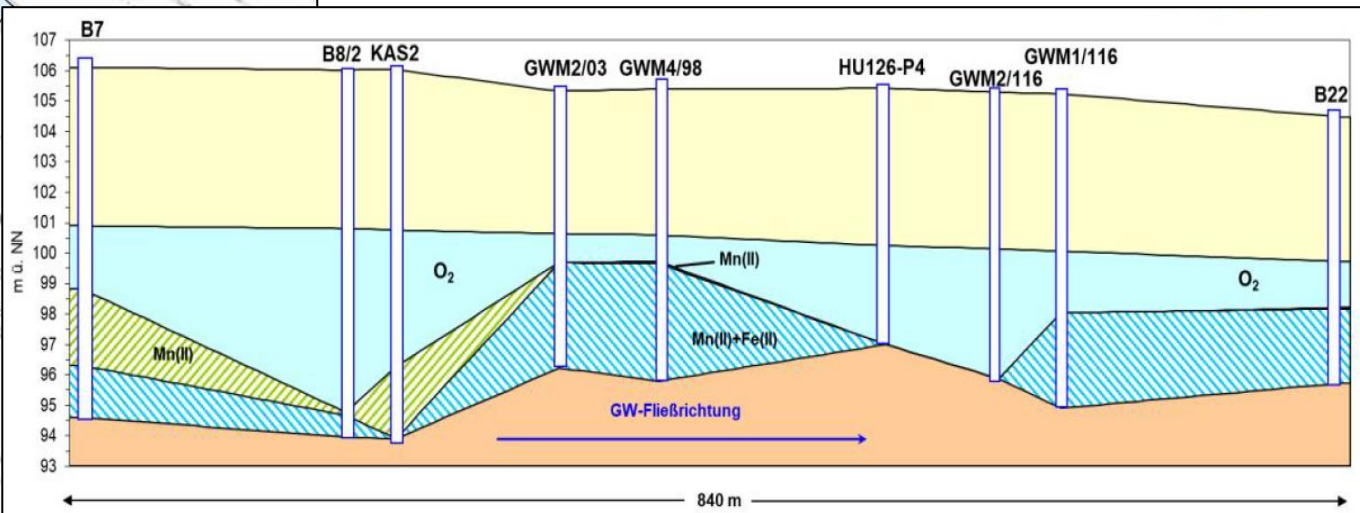
Traitements in-situ des HET-NSO & AA: BAND (DNBA) microbiologique aérobie

→ Bio-Atténuation Naturelle Dynamisée : Exemple via In-situ BAS: Site de l'ancienne imprégnation de bois: Site H.



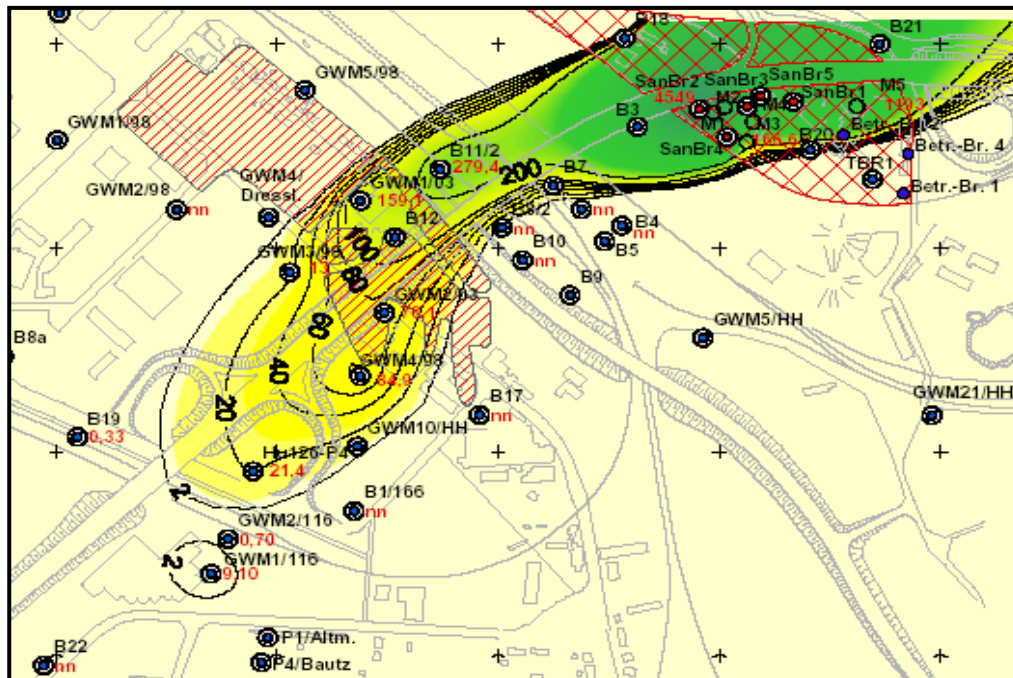
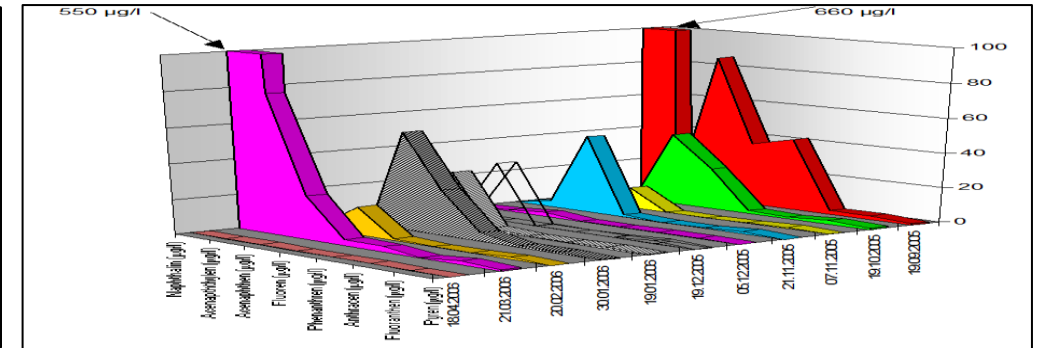
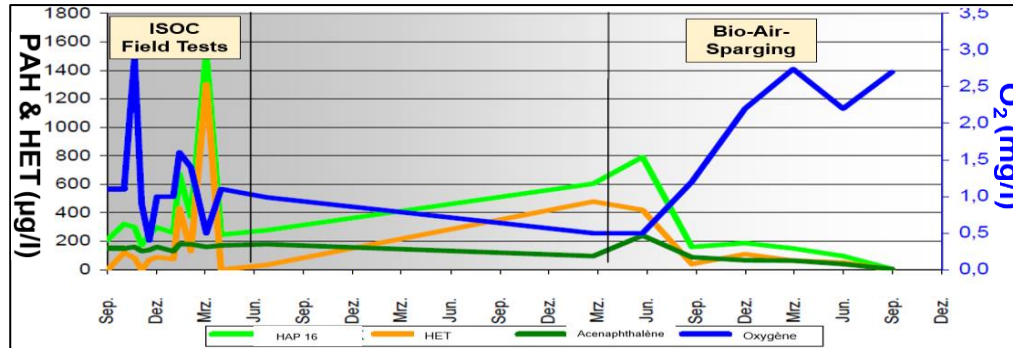
Electron-Acceptor use	Course of Reaction
Use of Oxygen	$C_{10}H_8 + 12 O_2 \rightarrow 10 CO_2 + 4 H_2O$
Use of Nitrate	$C_{10}H_8 + 9,6 NO_3^- + 9,6 H^+ \rightarrow 10 CO_2 + 4,8 N_2 + 8,8 H_2O$
Use of Nitrate	$C_{10}H_8 + 9,6 NO_3^- + 38,4 H^+ \rightarrow 10 CO_2 + 9,6 NH_3^+ + 8,8 H_2O$
Use of Manganese	$C_{10}H_8 + 48 H^+ + 24 MnO_2 \rightarrow 24 Mn^{2+} + 10 CO_2 + 28 H_2O$
Use of Iron	$C_{10}H_8 + 20 H_2O + 48 Fe^{3+} \rightarrow 48 Fe^{2+} + 10 CO_2 + 48 H^+$
Use of Sulfate	$C_{10}H_8 + 9 H^+ + 6 SO_4^{2-} \rightarrow 3 H_2S + 3 HS^- + 10 CO_2 + 4 H_2O$
Methanogenic Cond.	$C_{10}H_8 + 8 H_2O \rightarrow 6 CH_4 + 4 CO_2$

Redox Zones



Traitements in-situ des HET-NSO & AA: BAND (DNBA) microbiologique aérobie

→ Bio-Atténuation Naturelle Dynamisée : Exemple via In-situ BAS : Site de l'ancienne imprégnation de bois: Site H.



8 months



Carbazole
(µg/l)

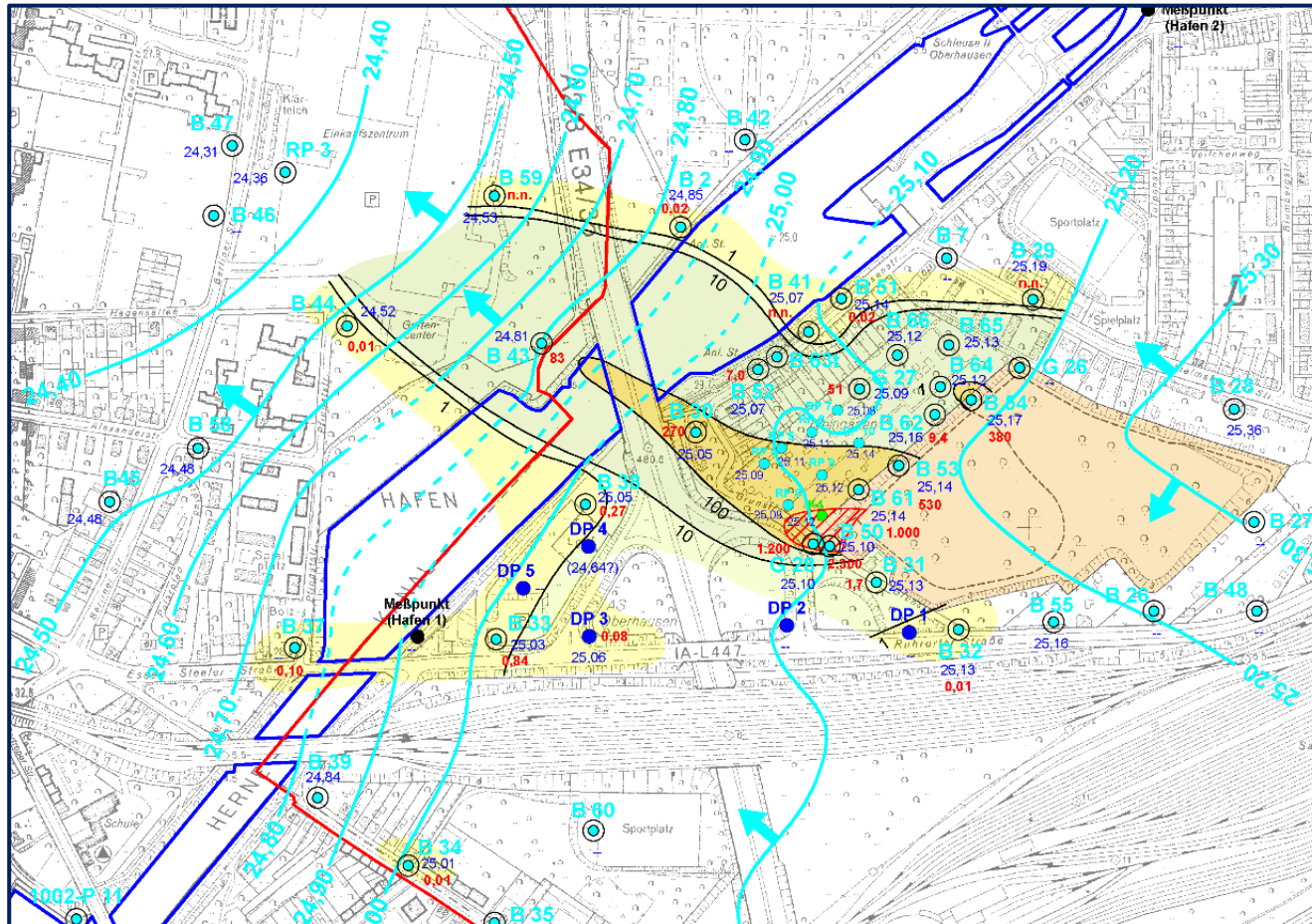


Traitements in-situ des HET-NSO & HAP: BAND (DNBA) microbiologique aérobie

→ Bio-Atténuation Naturelle Dynamisée : Exemple via In-situ Oxyactivator: Site de l'ancienne décharge Oberhausen-L.

→ A préalable: Etude de Faisabilité: >Sélection d'un Consortium Bactériologique par PCRq, Ecotoxicologie microbiol.,

>Fractionnement d'isotopes $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}$, Tests de Challenge, Respiration.



Production of Site specific Bacteria Consortium



Microbiological Passiv Samplig for PCRq-Bacteria Selection

Floater

GW-Table

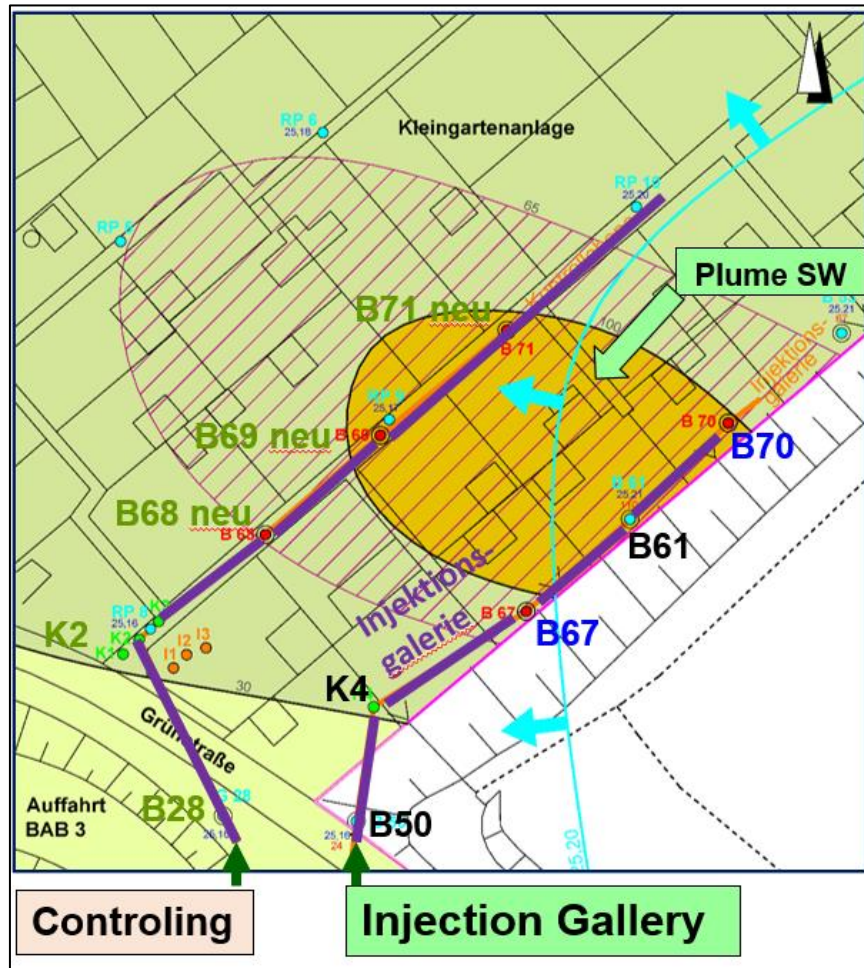
Attachment

MB-Passivsampler

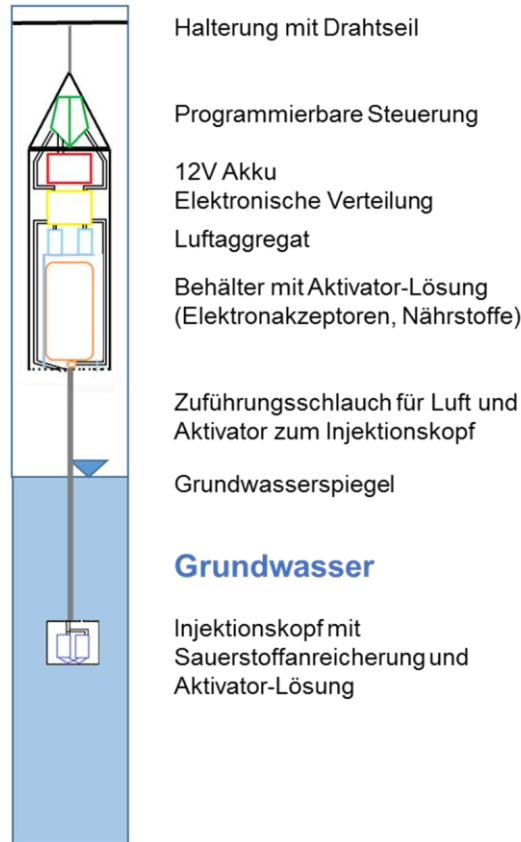


Traitements in-situ des HET-NSO & HAP: BAND (DNBA) microbiologique aérobie

→ Bio-Atténuation Naturelle Dynamisée : Exemple via In-situ Oxyactivator: Site de l'ancienne décharge Oberhausen-L.
Infiltration d'oxygène, de nitrate et des nutriments. Mesures in-situ Eh, pH, O₂



Planreal Oxi-Aktivator
Pegeleinbauschema

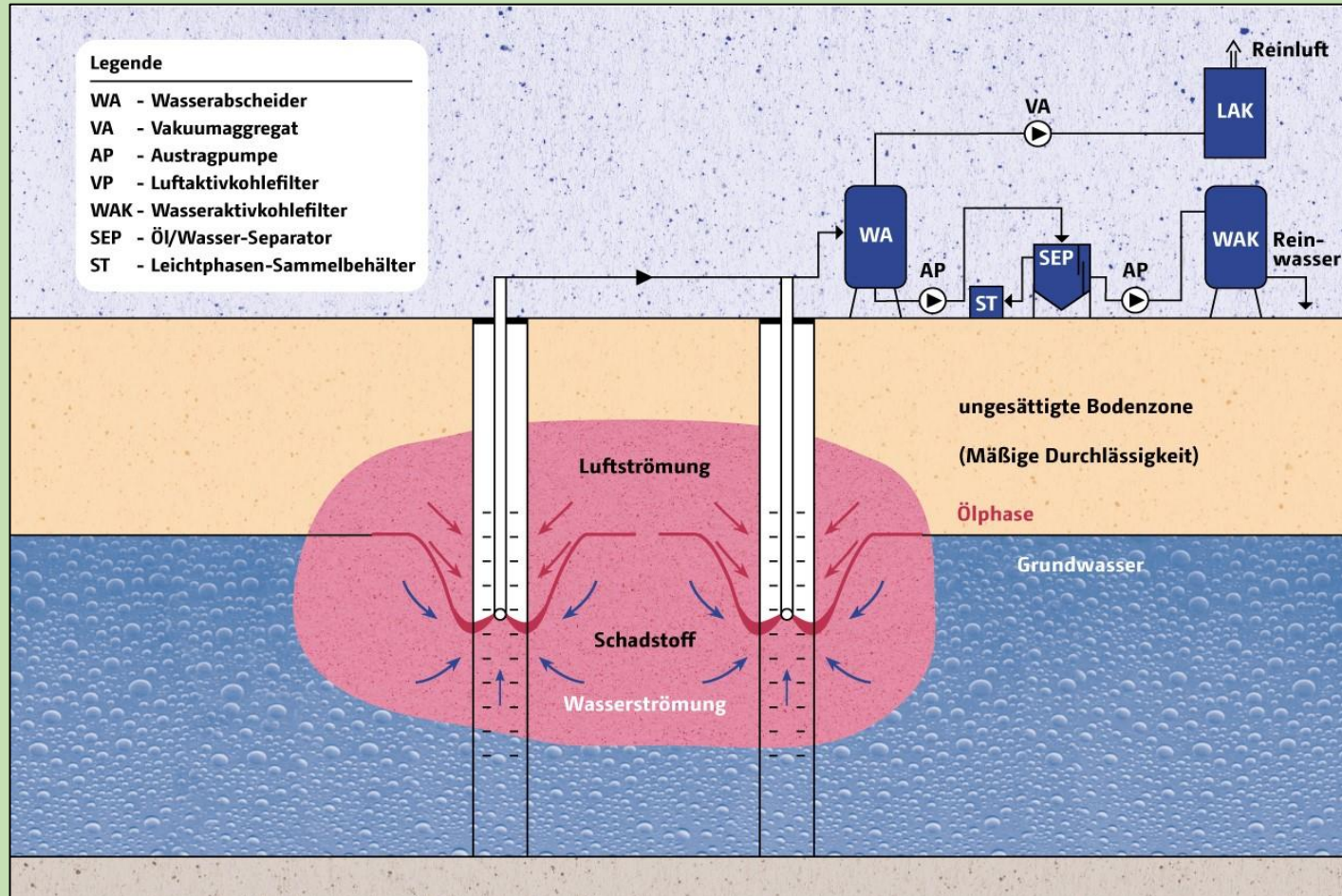


**Oxy-
activators
(O₂ & NO₃⁻)**



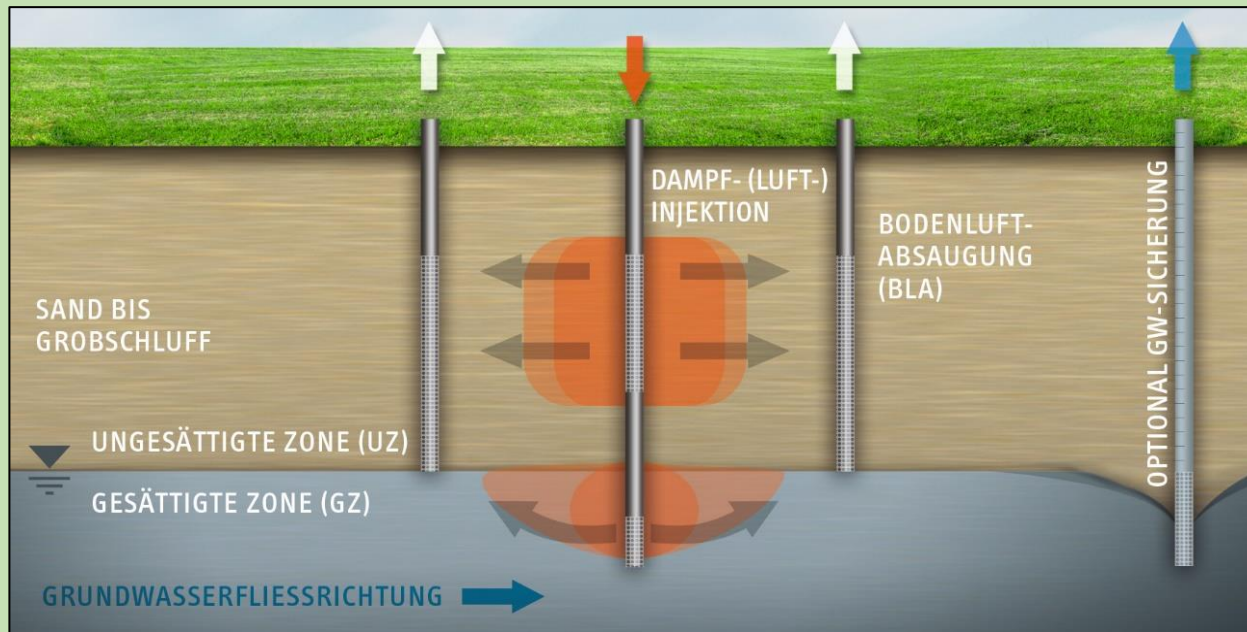
Traitements in-situ des HET-NSO & AA: Alternatives

→ MPE: Multiphase Extraction (Cornelsen)

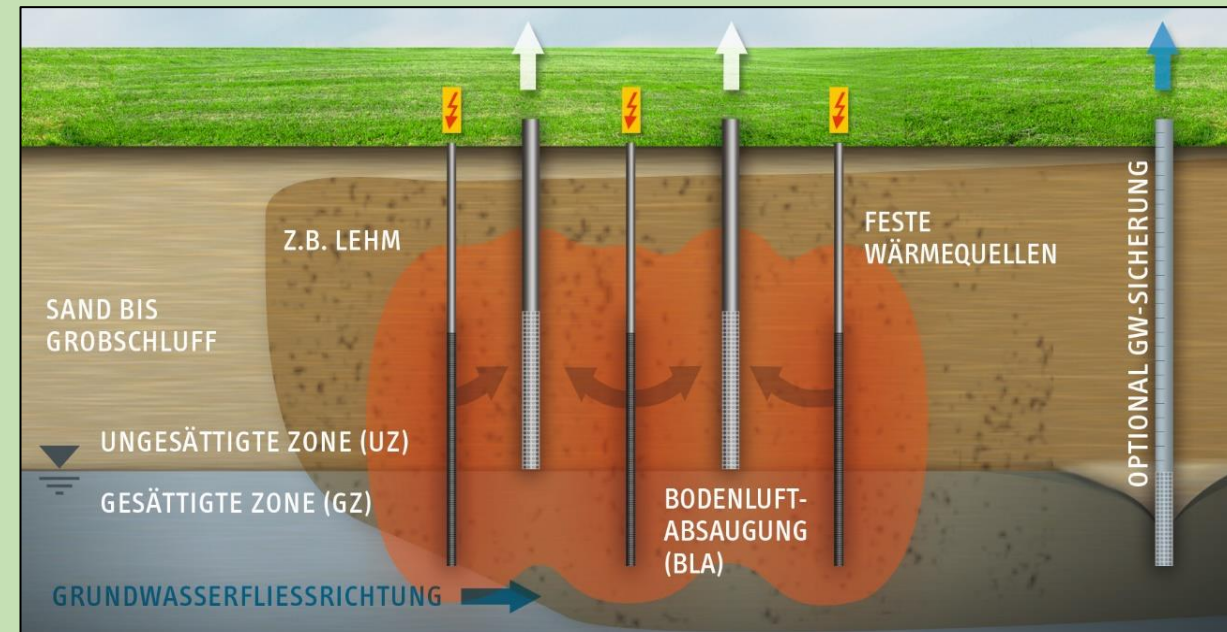


Traitements in-situ des HET-NSO & AA: Alternatives thermiques (220 °C)

→ TUBA: Injection de Vapeur sous pression (Reconsite)
Volatilisation & remobilisation des polluants et MPE



→ THERIS: Traitement thermique électrique (Reconsite)
Volatilisation & remobilisation des polluants et MPE



Traitements in-situ des PFAS: Immobilisation in-situ

→ Application du Charbon Colloïdal ou des Adsorbants spécifiques

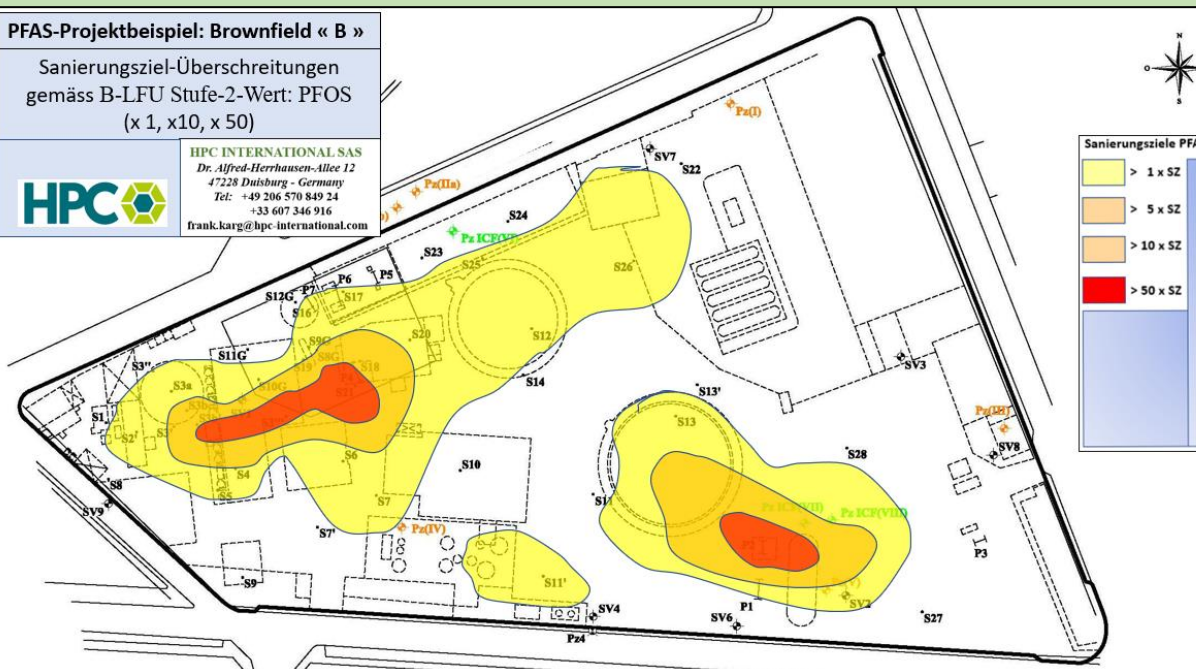
**PFOS, etc. dans les sols
et eaux souterraines
Site pétrolier HH**

PFAS-Projektbeispiel: Brownfield « B »

Sanierungsziel-Überschreitungen
gemäss B-LFU Stufe-2-Wert: PFOS
(x 1, x10, x 50)



HPC INTERNATIONAL SAS
Dr. Alfred-Herrhausen-Allee 12
47228 Duisburg - Germany
Tel: +49 206 570 849 24
+33 607 346 916
frank.karg@hpc-international.com



Increasing or Reduction of Solubility and Extractability of some PFAS-Fluorotelomers

Erhöhung bzw. Erniedrigung der Polarität & Löslichkeit einiger PFAS-Fluortelomere

Example: Sea water Impact to Groundwater (HH): Analyses by DIN 38407-42 (solid-liquid extraction) F. KARG



Acid

pH 6,7

→ to →

pH 7,3

Basic

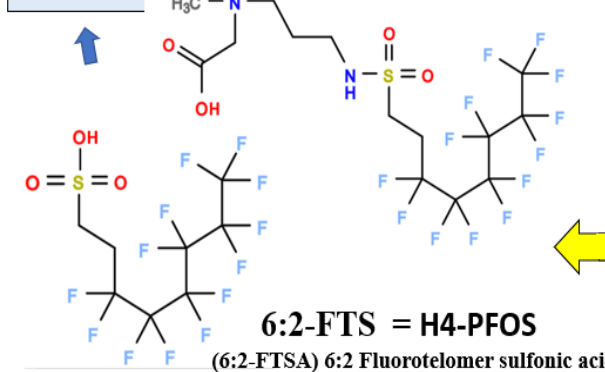
6:2-FT(S)AB = Capstone B (Fire Fighting Foam)

6:2 Fluorotelomer sulfonamido propyl betaine

1-Propanaminium, N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-3-[[[3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)sulfonyl]amino] and inert salt
N-(Carboxymethyl)-N,N-dimethyl-3-[[[3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)sulfonyl]amino]-1-propanaminium and inert salt

**PFPeA
& PFHxA**

Less polar & soluble at acid pH
Conc. in GW: 130 µg/l

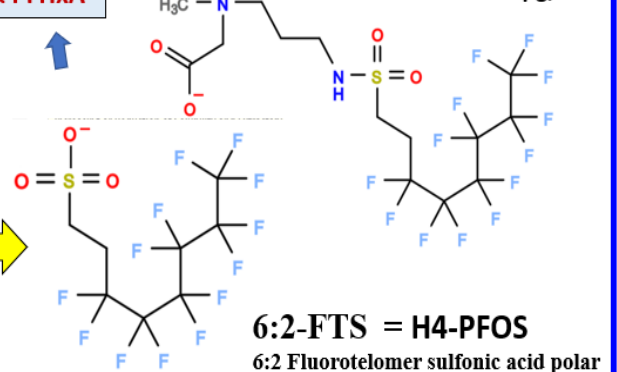


6:2-FT(S)AB = Capstone B (Fire Fighting Foam)

6:2 Fluorotelomer sulfonamido propyl betaine inert salt

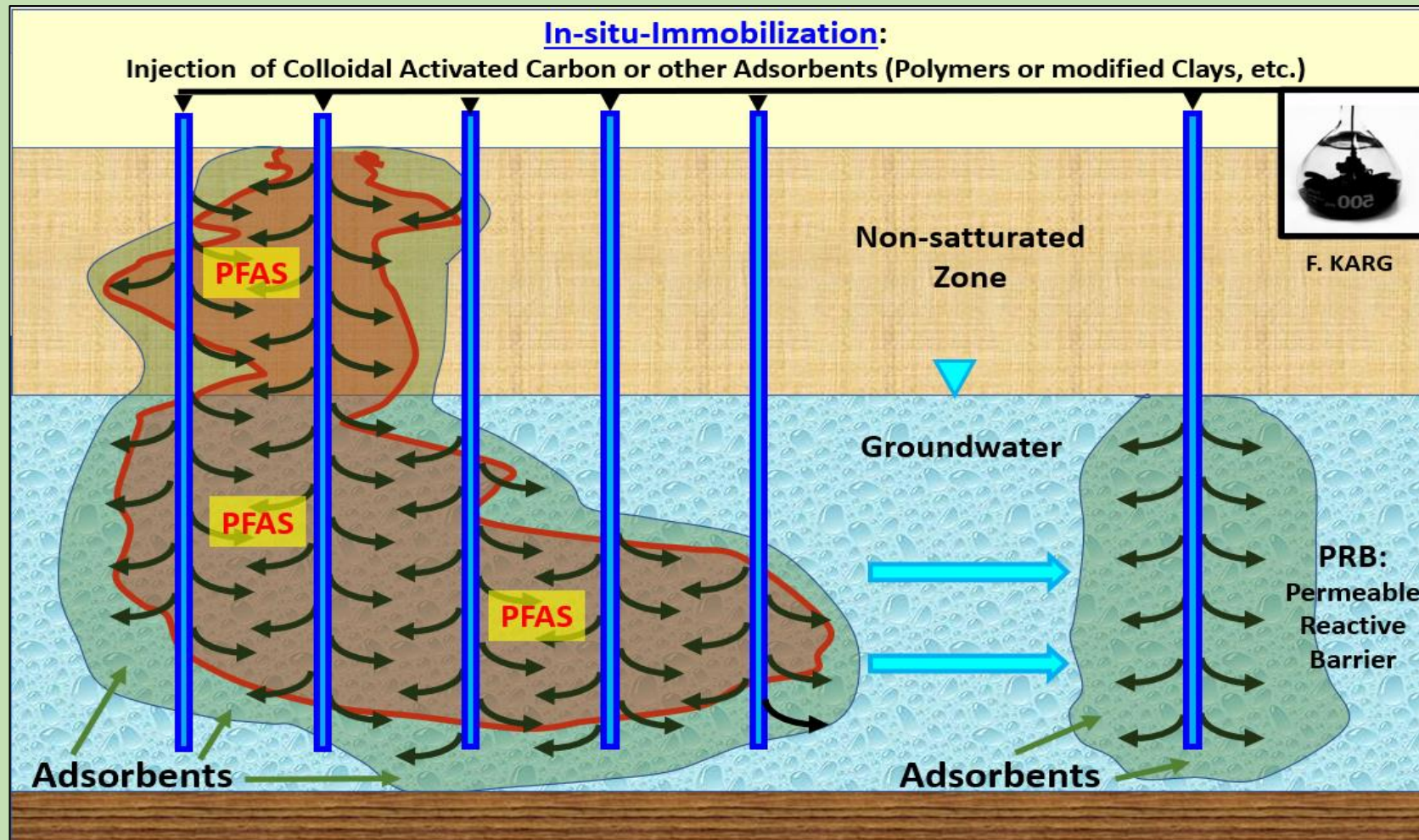
**PFPeA
& PFHxA**

More polar & soluble at basic pH
Conc in GW: 1 500 µg/l



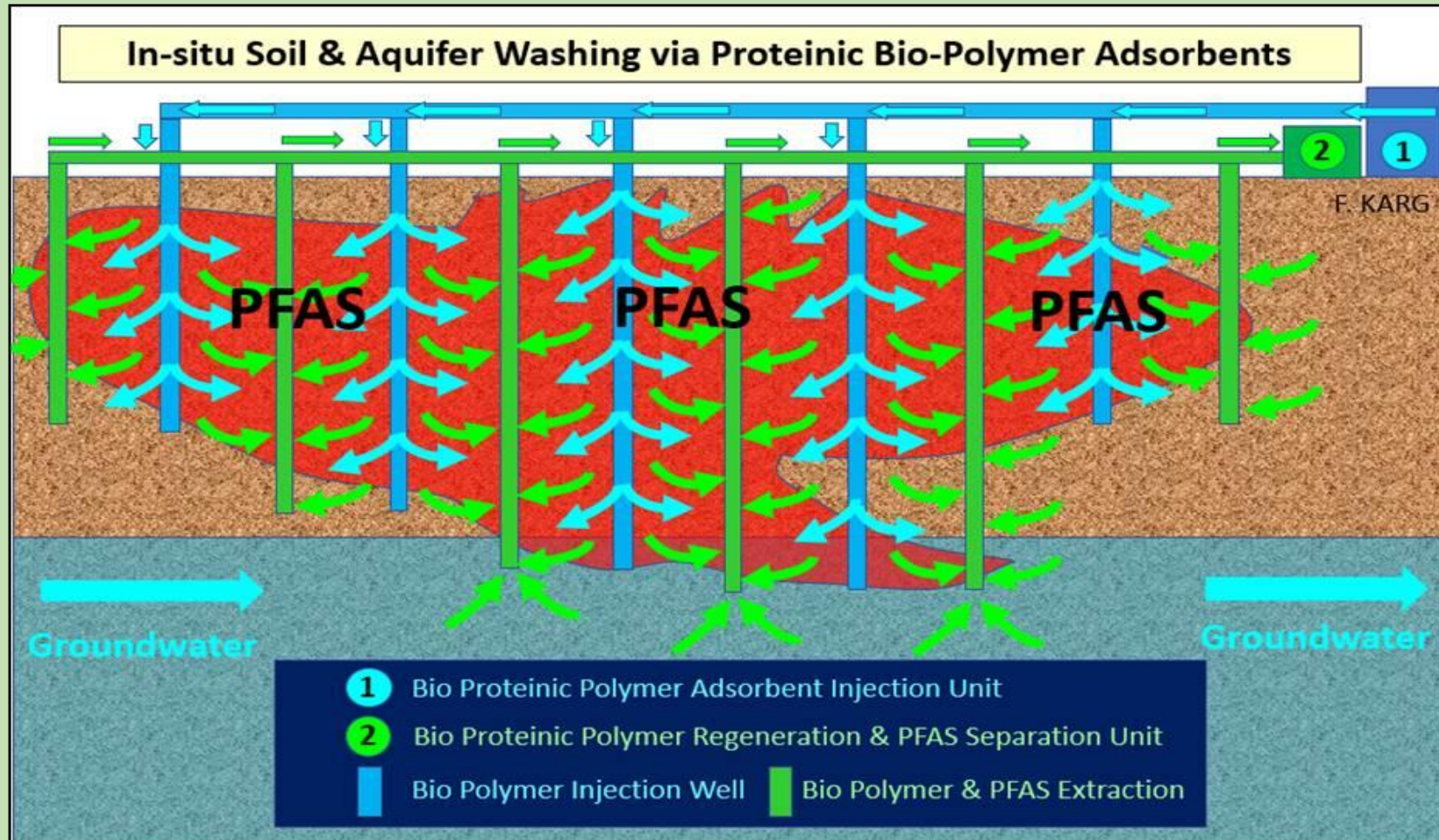
Traitements in-situ des PFAS: Immobilisation in-situ

→ Application du Charbon Colloïdal ou des Adsorbants spécifiques



Traitements in-situ des PFAS: in-situ Washing (Belgique: site confidentiel)

→ Application des produits de lavage du type Bio-polymères protéiniques et régénération des réactifs



*Traitements in-situ des Polluants émergents dans les Sols et les Eaux souterraines -
Exemples des aménagements des sites pollués par des HET-NSO & PFAS*

*In-situ Treatments of Soluble Emerging Pollutants in Soil & Groundwater –
Examples of Site Developments with HET-NSO & PFAS Contaminations*

Merci !
Questions ? Remarques ?

Dr. (PhD) Frank Karg / Scientific Director of HPC-Group (INOGEN JV) and
CEO-President of HPC INTERNATIONAL / France, Germany, Hungary, Balkan, etc.

Email: frank.karg@hpc-international.com / Phone: +33 607 346 916

