

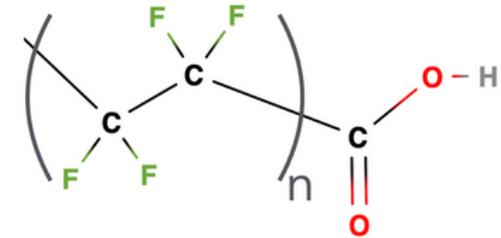
Détection de la dégradation du PTFE en substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS)

Esther DEBIN

44348

Les PFAS et le problème sanitaire qu'ils engendrent

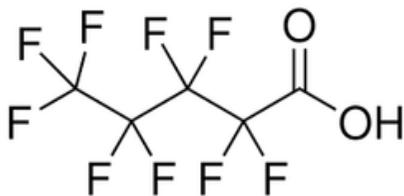
- Groupement perfluoroalkylés
- Polluants éternels
- Toxicité
- Pollution de l'eau et des écosystèmes



2 PFAS étudiés :

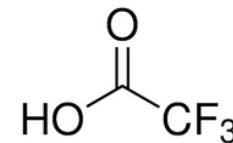
acide perfluoropentanoïque

PFPEA



Acide trifluoroacétique

TFA



D'où proviennent-ils ?

Présence dans de nombreux produits de consommation



La dégradation du téflon (PTFE) des revêtements anti-adhésifs :



Propriété anti-adhésive du téflon



Fig. 1 : goutte sur téflon

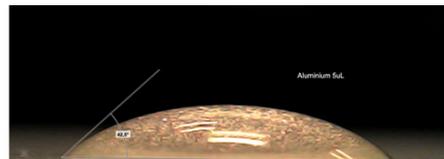


Fig. 2 : goutte sur aluminium

Comment mettre en évidence et quantifier la dégradation des revêtements anti-adhésifs à base de PTFE en PFAS, et quels sont les paramètres qui l'influencent?

Stratégie

I - Méthodes de détection des PFAS

II - Estérification

III - Amidification

IV - Dégradation du PTFE en PFAS

I - Méthodes de détection des PFAS

I – Méthodes de détection des PFAS

Méthode industrielle : couplage HPLC–MS

HPLC : Chromatographie en phase Liquide à Haute Pression
→ séparation des composés

MS : Spectrométrie de Masse
→ identification des espèces et quantification



Détection de plus de 20 PFAS
Détection ~ 10 ng

I - Méthodes de détection des PFAS

Méthodes utilisées : CCM et CPV

CCM

(Chromatographie sur Couche Mince)

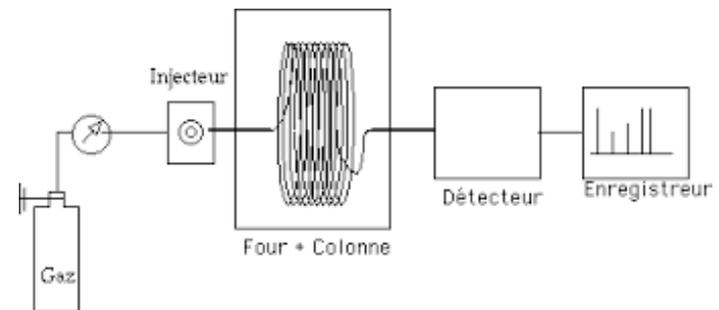
Séparation des espèces selon leur polarité

méthodes de révélations:

UV	✗
Diode	✗
Acide sulfurique + Méthanol	✓

CPV

(Chromatographie en Phase Gazeuse)



Séparation des espèces selon leur volatilité et quantification

Problème :

PFAS très polaires et peu volatiles
→ dérivation en espèce détectable en CPV

II - Estérification

II - Estérification

Estérification de Fischer :

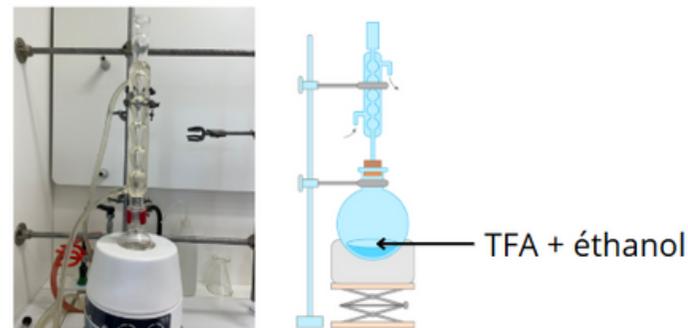
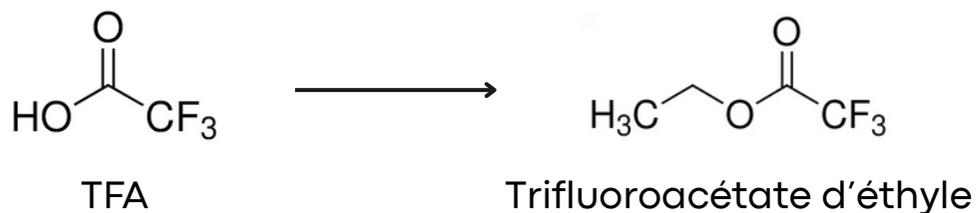


Fig. 3 : Montage à reflux estérification

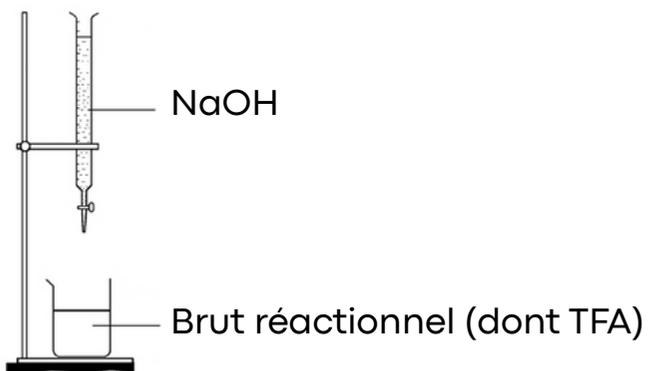
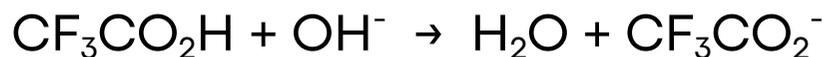


Fig.4 : Montage du suivi par titrage

Suivi par titrage pH-métrique
($\text{pK}_{\text{a TFA}} = 0,2$) :

Dosage du TFA restant après la réaction :



II - Estérification

rendement attendu :

$$\eta_{th} \sim 2/3$$

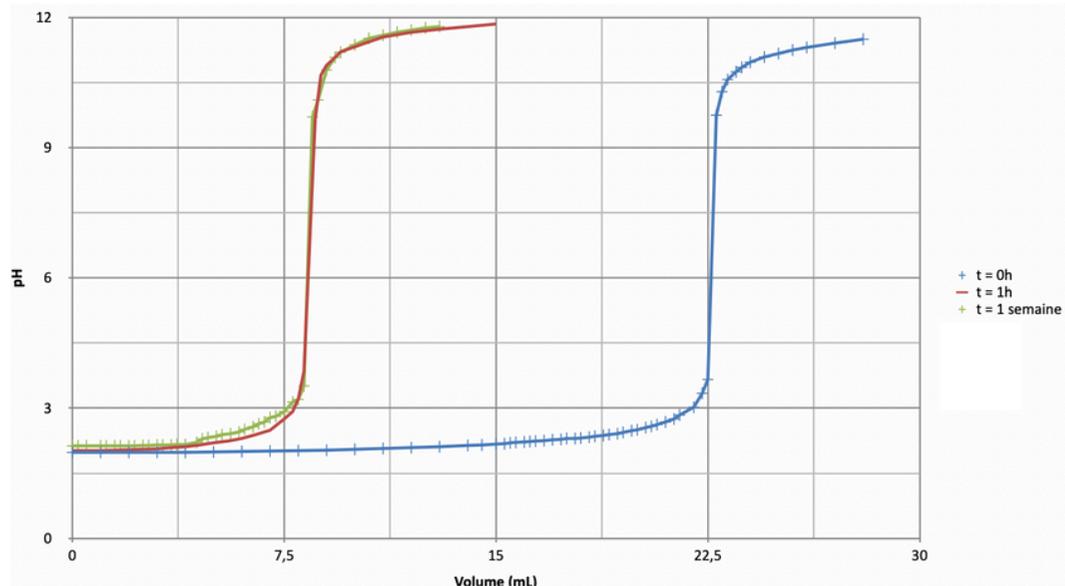


Fig.5 : Suivi par titrage pH-métrique

Quantité de TFA restant :

	V_{eq}	n_{TFA}
t = 0	22.8 mL	85.5 mmol
t = 1 h	8.5 mL	31.9 mmol
t = 1 se	8.5 mL	31.9 mmol

Conclusion :

Rendement expérimental

$$\eta_{exp} = (85.5 - 31.9) / 85.5 = 62,3 \%$$

L'ester a bien été formé.

II – Estérification

Extraction de l'ester afin de le passer en CPV :

- Ajout d'un solvant organique : l'éther diéthylique
- Neutralisation par NaHCO_3 selon : $\text{CF}_3\text{COOH} + \text{HCO}_3^- = \text{CF}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$
→ TFA sous forme anionique passe en phase aqueuse
- Extraction de la phase organique

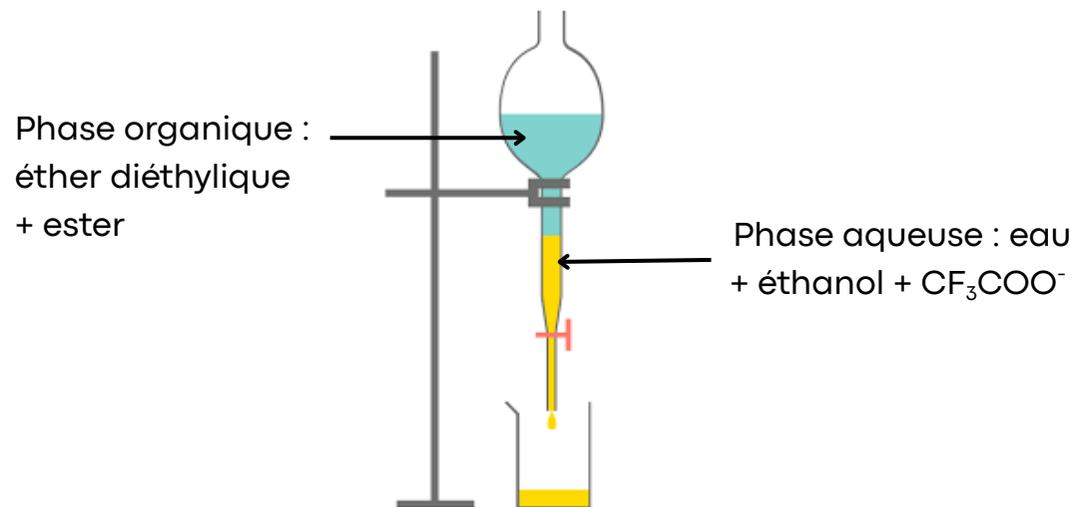
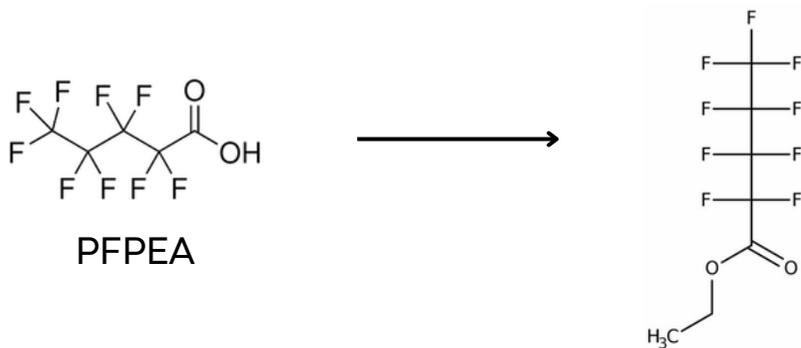


Fig.6 : Extraction de l'ester

II - Estérification

Même procédé avec le PFPEA :



Passage en CPV :

Blanc : estérification du TFA après traitement

Jaune : estérification du PFPEA avant traitement

Vert : estérification du PFPEA après traitement

Conclusion :

On détecte bien les esters des PFAS mais celle-ci devient difficile pour les PFAS de longue chaîne carbonée.

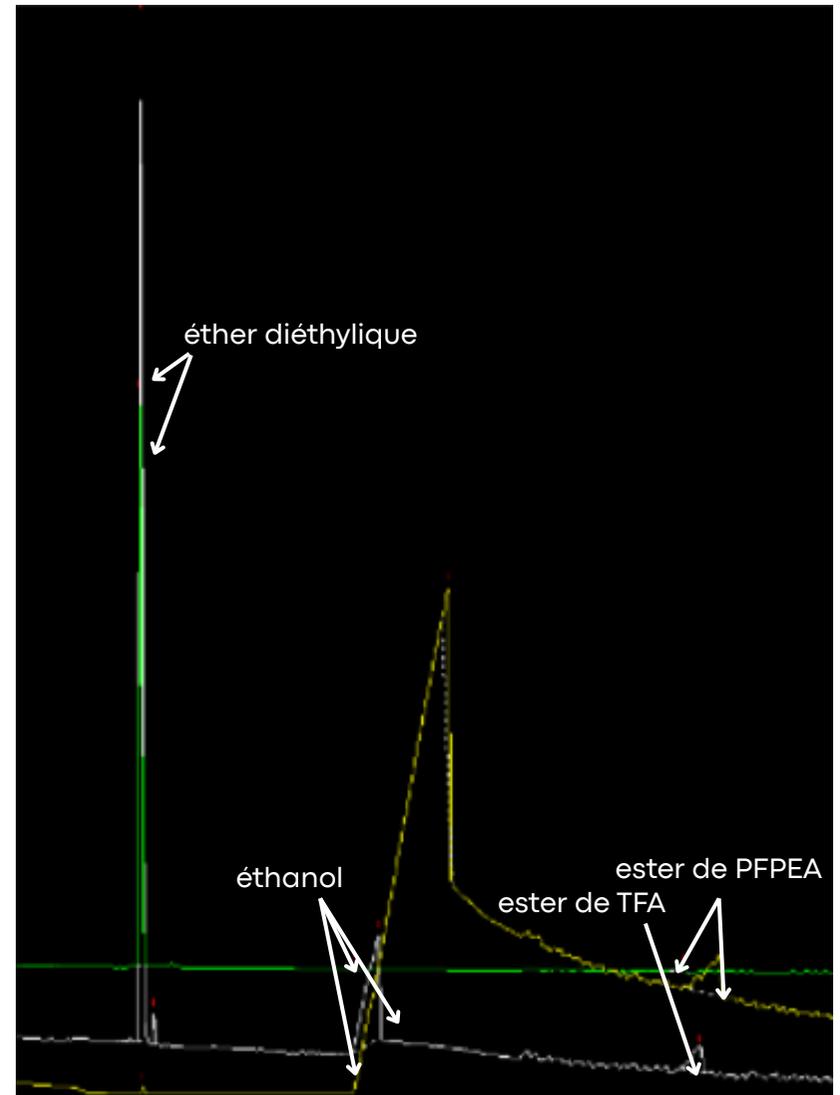


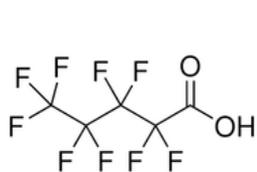
Fig. 7 : Spectre CPV estérification

III - Amidification

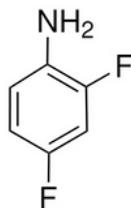
III - Amidification



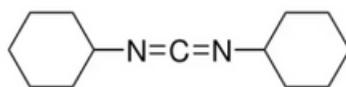
Acteurs de la réaction :



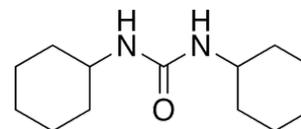
PFPEA



DFA



DCC



DCU

Conditions opératoires :

- Solvant : acétate d'éthyle
- PFPEA en défaut
- Température ambiante
- Milieu acide pH = 1

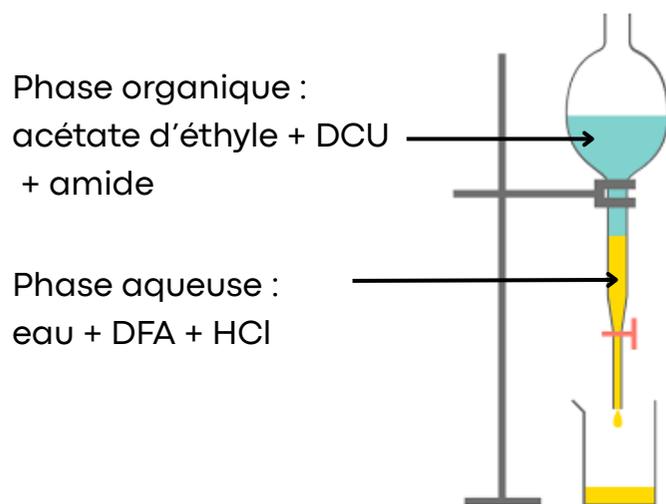


Fig. 8 : amidification du PFPEA

III - Amidification

Traitement afin de pouvoir passer en cpv :

- Ajout de HCl afin de traiter le DFA
- Ajout de NaHCO₃ pour éliminer HCl
- Extraction de la phase organique



Phase organique :
acétate d'éthyle + DCU
+ amide

Phase aqueuse :
eau + DFA + HCl

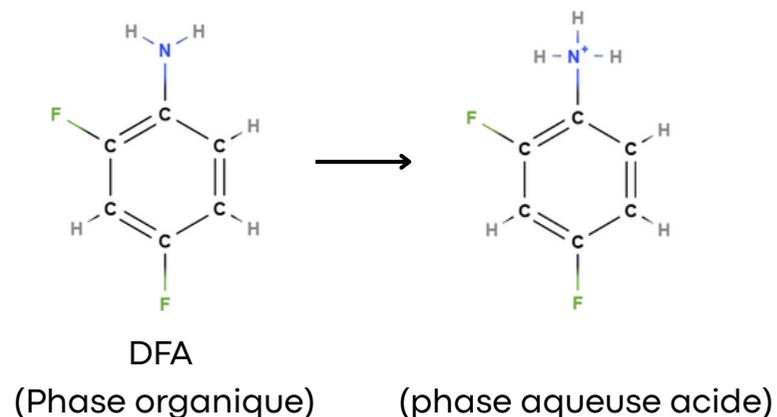


Fig.9 : Traitement après amidification

III - Amidification

Suivi par chromatographie sur couche mince (CCM) :

- Première révélation à l'UV
- Deuxième révélation à l'acide sulfurique
→ Trempe dans une solution $H_2SO_4/MeOH$ (4% Vol.) puis chauffage à $200^\circ C$

1	2	3	4
DCC	DFA	PFPEA	Brute après traitement

Conclusion :

Le PFPEA a disparu, réaction quantitative

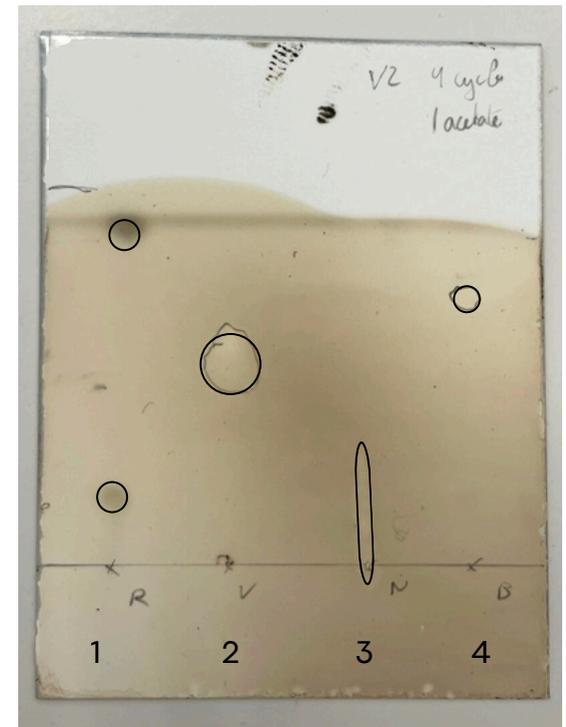


Fig.10 : CCM amidification

III - Amidification

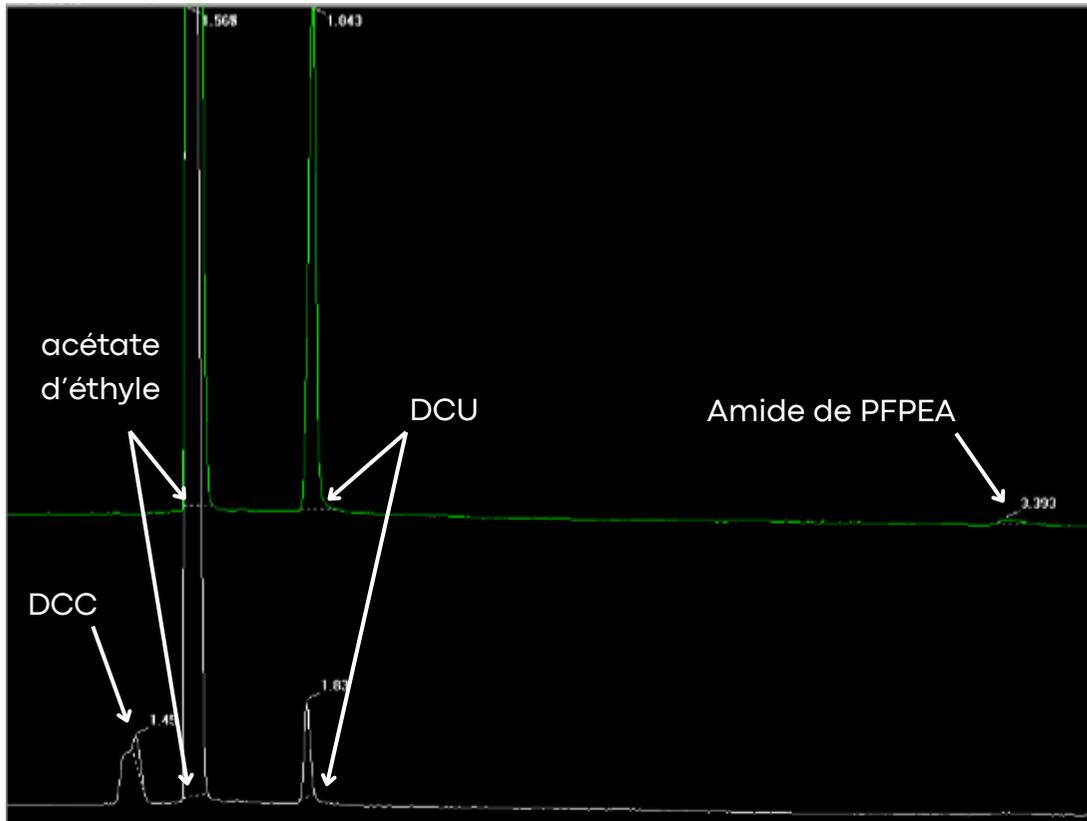


Fig.11 : Spectre cpv amidification de PFPEA

Conclusion : On détecte bien l'amide de PFPEA

2 injections :

- Vert : Brut de l'amidification après traitement
- Blanc : Hydrolyse de la DCC en DCU

IV - Dégradation du PTFE en PFAS

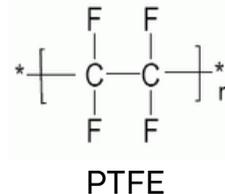
IV – Dégradation du PTFE en PFAS



- Libère des OH° très oxydants
- Utilisée pour traiter un grand nombre de polluants aqueux
- Hypothèse : les PFAS sont libérés dans l'eau après une réaction de Fenton sur le PTFE

Réaction de Fenton sur le PTFE :

- PTFE
- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)
- Sel de Morh ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)
- Température ambiante



Puis amidification et traitement au HCl et NaHCO_3 afin d'analyser les produits en CCM et en CPV



Fig. 12 : Réaction de Fenton sur PTFE



Fig. 13 : Produit de l'amidification sur Fenton

IV – Dégradation du PTFE en PFAS

3 injections :

- Blanc : amidification du PFPEA
- Vert / Jaune: réaction de Fenton sur PTFE

Résultats :

3 pics identiques correspondant à l'amide de PFPEA

Conclusion :

Le PTFE a bien été oxydé en PFAS par réaction de Fenton.

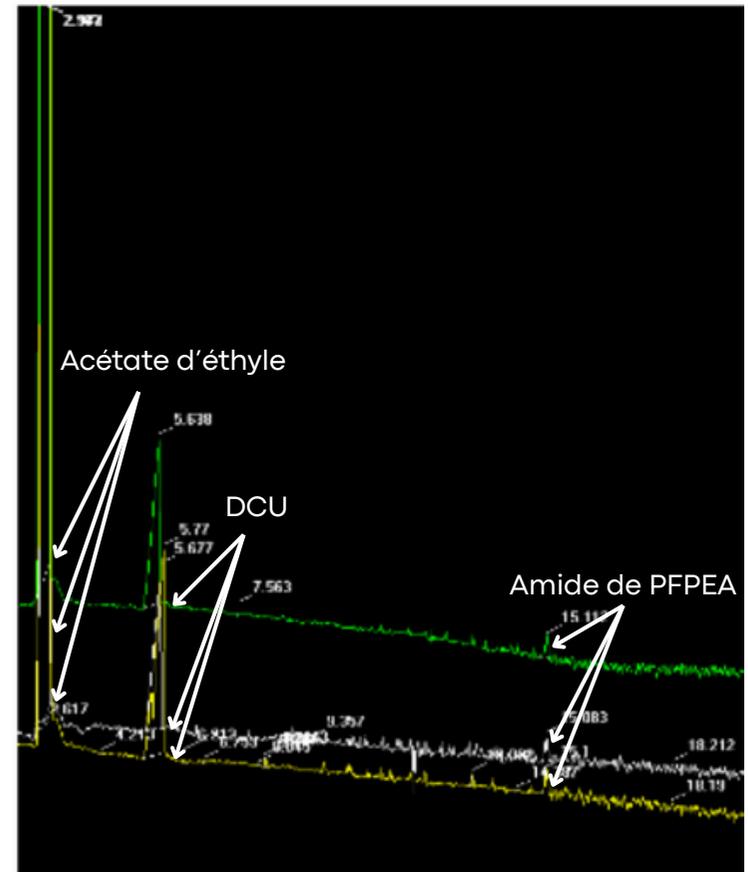


Fig. 16 : Spectre CPV après réaction de Fenton sur le PTFE

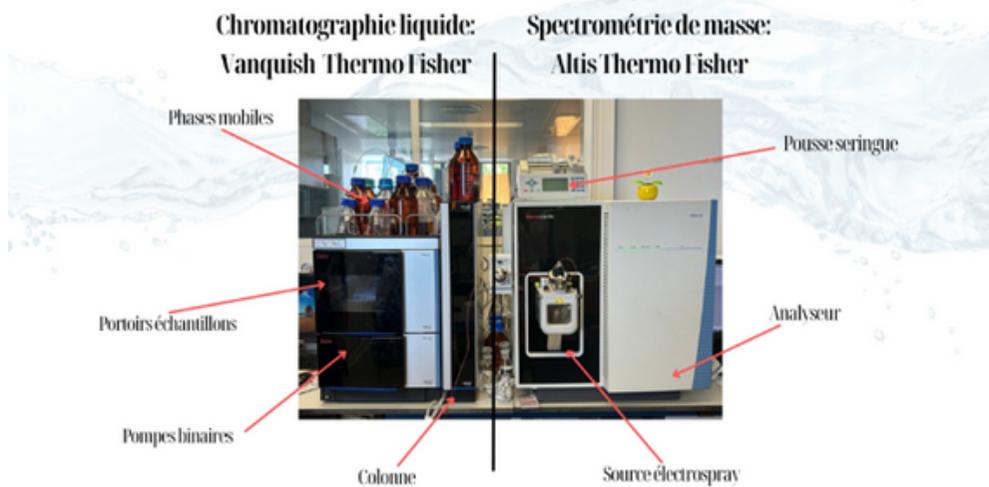
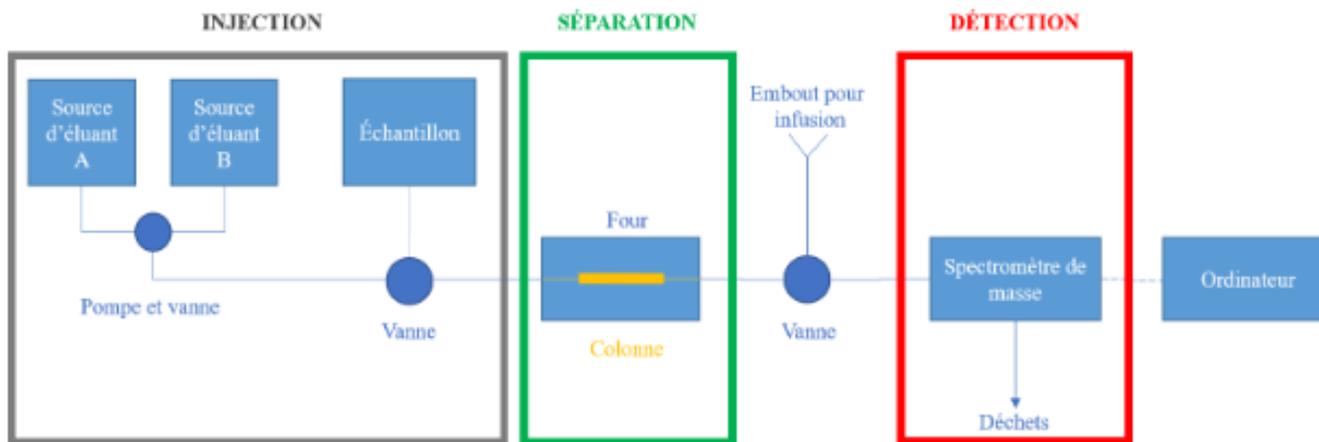
Conclusion

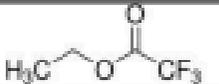
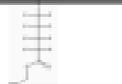
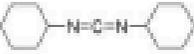
- Réaction de dégradation du PTFE en PFAS étonnement assez simple
- Danger de l'usure des revêtements anti-adhésifs



Fig. 17 : Usure du revêtement anti-adhésif d'une poêle

Annexes



	TFA	Ethyl trifluoroacetate	PFPEA	Ethyl perfluoropentanoate	DFA	DCC
Formule brute	CF ₃ COOH	CF ₃ CO ₂ Et	CF ₂ (CF ₂) ₄ COOH	CF ₂ (CF ₂) ₄ CO ₂ Et	C ₆ H ₅ F ₃ N	C ₁₁ H ₁₆ N ₂
Topologique						
Pictos						
mentions de danger	H314 H332 H412 EUH071	H225 H302 H315 H318 H335	H318 H361d	H226 H315 H317 H319 H335	H302 H311	H302 H311 H318 H317
DL50 oral rat (mg/kg)	200-400				820	1110
CL50 rat (mg/L/4h)	10				6.21	
d	1.490	1.194	1.7	1.484	1.268	1.01
M (g/mol)	114	142	264	292	129	206
T° ébullition (°c)	72	60	140	121	170	122
pka	0.2	0.2			3.2	
N° CAS	76-05-1	383-63-1	2706-90-3	424-36-2	367-25-9	538-75-0
N° EC	200-929-3	206-851-6	220-300-7	670-582-4	206-687-5	208-704-1

	C-C	C-O	O-H	C-F	C-H
Energie de liaison (kJ/mol)	347	351	464	439	414