

PRÉPARATION DE BIOCHAR ET DE CHARBONS ACTIFS À PARTIR D'ALGUES INVASIVES SARGASSES POUR LA DIMINUTION DE LA PRÉSENCE DE CHLORDÉCONE DANS LES SOLS CONTAMINÉS

Journal de génie chimique environnemental 9 (2021) – 105280

Site web du journal : www.elsevier.com/locate/jece

Ronald Ranguin, Matthieu Delannoy, Christelle Yacou, Corine Jean-Marius,
Cyril Feidt, Guido Rychen, Sarra Gaspard.

Editeur : Yunho Lee

Résumé

Ce travail a pour but de valoriser une macroalgue brune invasive, la sargasse (constituée de deux espèces *Sargassum fluitans* et *Sargassum natans*), en produisant du biochar (BC) et du charbon actif (CA). Ces neuf dernières années, son apparition fréquente et massive le long des côtes des Caraïbes, de la Floride et du golfe du Mexique, a déclenché des problèmes de santé humaine et a eu un impact négatif sur l'économie locale, l'écologie et l'environnement. Dans cet article, du BC et du CA ont été développés pour étudier la réduction de la présence de chlordécone (CLD) dans les sols artificiels et tropicaux contaminés. Cette approche innovante a été proposée pour limiter la présence du CLD accessible à la faune et aux animaux d'élevage de plein air. Les BC ont été préparés par pyrolyse à 700 °C, tandis que les CA sont prélevés par activation chimique ou physique. Grâce à une caractérisation texturale, il a été mis en évidence que des structures bimodales, avec des micro et des méso-pores, et divers volumes de surface et de pores élevés, ont été obtenues avec succès. Enfin, les tests de présence dans l'environnement ont mis en évidence diverses capacités des BC ou des CA à séquestrer significativement le CLD des sols artificiels contaminés et d'un nitisol naturel. En particulier, les BC préparés avec une durée de pyrolyse de 3 heures présentent les propriétés de porosité les plus élevées, et sont les meilleurs candidats pour séquestrer efficacement le CLD dans les échantillons de sol.

Introduction

Depuis 2011, dans les îles de la Guadeloupe (Antilles françaises) et d'autres îles des Caraïbes, des échouements de tonnes de sargasse pélagiques (*Sargassum natans* et *Sargassum fluitans*, un complexe en cooccurrence de deux espèces de macroalgues brunes flottantes), se produisent régulièrement [1]. Ces événements sont très probablement dus au réchauffement climatique et aux activités anthropiques. Par exemple, la Guadeloupe a fait face en 2019 à l'un de ses pires échouements déjà enregistrés, les algues se sont accumulées de manière spectaculaire sur les plages des côtes face au vent. Les sargasses en décomposition produisent du sulfure d'hydrogène et du gaz d'ammoniac, ce qui a des effets néfastes sur la santé et des impacts indirects sur le tourisme, la pêche et les activités récréatives [2,3].

Il y a actuellement une tendance croissante dans les Caraïbes à transformer ces sargasses en matière à valeur ajoutée. Nous proposons ici d'utiliser cette ressource locale et hautement disponible pour produire du biochar (BC) et du charbon actif (CA), contribuant ainsi à résoudre le problème environnemental de la contamination des sols par le chlordécone (CLD) [4–6].

En effet, le CLD a été utilisé pendant plus de deux décennies (de 1972 à 1993) aux Antilles françaises, en Afrique et dans d'autres pays d'Amérique centrale et du Sud, pour traiter les bananeraies contre le charançon *Cosmopolites sordidus* [7]. Alors que sa toxicité est reconnue depuis 1975, le CLD n'a été identifié comme un polluant organique persistant qu'en mai 2009 et à ce titre a été inclus dans la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants. Cette molécule a un poids moléculaire élevé (490,64 g mol⁻¹), une très faible solubilité dans l'eau (2,7 mg L⁻¹ à 25 °C), une forte affinité pour les composés organiques (log Kow 4,5) et une grande stabilité due à sa structure chlorée [8, 9]. En conséquence, le CLD peut facilement se lier aux particules de sol, et des résidus ont été trouvés dans les couches de sédiments ainsi que dans divers organismes vivants (c'est-à-dire les êtres humains, les animaux et les plantes) des zones terrestres et côtières [10].

Malheureusement, la présence de CLD dans les eaux, les sols et les sédiments des zones de production de bananes, devrait persister sur une période allant d'au moins plusieurs décennies, jusqu'à sept siècles (pour les Andosols les plus pollués) [11]. Par conséquent, dans ce travail, le développement de BC et de CA dérivés de la sargasse a été étudié pour proposer une opportunité éco-responsable de « valorisation des déchets de biomasse » et une stratégie innovante pour limiter la présence de CLD accessible à la faune et aux animaux d'élevage en plein air.

Nous avons produit et caractérisé des BC et du CA avec des propriétés texturales et physico-chimiques différentes, pour évaluer leurs potentiels de séquestration de CLD dans les sols artificiels et naturels. Alors que les travaux antérieurs se sont concentrés sur l'utilisation des BC pour limiter le transfert de polluants [12-14], pour améliorer la rétention d'eau du sol [15], pour les activités microbiennes [16], ou pour limiter la volatilité des composés azotés nécessaires à la croissance des plantes [17, 18] ; peu ont examiné la stratégie d'utilisation des BC pour prévenir le transfert de polluants au bétail. Des articles récents [19-21] ont signalé le grand potentiel du CA et du BC pour séquestrer le CLD présent dans le sol antillais.

Dans nos travaux précédents, l'amendement du Nitisol par des CA lignocellulosiques, tels que la coque de noix de coco ou le bois de chêne, a entraîné des réductions significatives de la présence de CLD [21]. Cependant, à notre connaissance, aucune étude de séquestration avec du BC ou du CA dérivés de la sargasse n'est actuellement disponible.

I. Matériaux et méthode

De la sargasse brute a été récoltée le long des côtes de Guadeloupe en juillet 2017. Les échantillons ont d'abord été séchés à température ambiante, puis dans un four à 105 °C pendant 48 h pour éliminer toute humidité. Ils ont ensuite été broyés et enfin tamisés en plusieurs fractions [22]. La fraction contenant une granulométrie allant de 0,4 à 1 mm a été choisie comme base pour produire le charbon actif et le biochar. Dans ce travail, le biochar a été obtenu à partir de la pyrolyse de sargasse. Le charbon actif a été obtenu soit par activation physique des biochars, soit par activation chimique [22].

Les échantillons de biochars (BC) obtenus ont été labellisés BioSarg 1 h et BioSarg 3 h, en fonction du temps de pyrolyse qui leur a été appliqué. Les charbons actifs (CA) sont nommés SargCO, SargH₂O, SargCO₂/ H₂O and SargP0.5 en fonction du procédé d'activation utilisé.

Dans cette étude, l'efficacité de séquestration de CLD par chaque BC ou CA de sargasse a été évaluée par des tests de présence qui permettent de déterminer la part de CLD qui peut être transférée vers la faune ou le biote. Ces essais ont d'abord été appliqués à des sols artificiels afin de sélectionner les BC ou CA de sargasses les plus efficaces. Dans un second temps, les BC de sargasses les plus efficaces ont été testées sur un nitisol antillais contaminé par des CLD.

2. L'impact des caractéristiques des charbons actifs et des biochars de sargasses sur la séquestration de CLD

La présente étude révèle qu'un BC (BioSarg 3 h) est capable de séquestrer efficacement le CLD, soit dans les sols artificiels de l'OCDE, soit dans un Nitisol contaminé par le CLD. Contrairement aux résultats antérieurs obtenus à partir de précurseurs lignocellulosiques, où les BC ne présentaient pas un fort potentiel de rétention [21], le BioSarg 3 h utilisé dans cette étude apparaît comme un candidat viable à cet effet. En effet, le BC est préparé de manière éco-responsable à travers une étape de pyrolyse unique, ce qui permet, même si l'échantillon doit être efficacement lavé, d'obtenir à échelle industrielle un coût de préparation inférieur à celui d'une activation physique ou chimique.

Ces capacités de rétention peuvent être expliquées par les nombreuses caractéristiques intéressantes dont dispose le BioSarg 3 h par rapport aux autres échantillons. En effet, ses caractéristiques de texture telles que la surface BET spécifique, le volume total des pores, le volume des micro et des méso-pores, ou encore le diamètre moyen des pores, sont les plus élevés de l'ensemble des échantillons BC et CA [21,59]. Ces caractéristiques physico-chimiques sont bien connues pour jouer un rôle majeur dans la séquestration des pesticides organiques [21]. La réduction de la présence de CLD est beaucoup plus conséquente que les résultats obtenus pour les échantillons SargP0.5, SargCO₂ qui présentaient également des potentiels élevés.

Les propriétés texturales telles que les volumes de micro et méso-pores semblent également jouer un rôle dans cette réduction: l'échantillon nommé SargCO₂ disposait de la surface la plus élevée de 968 m².g⁻¹, mais n'a pas été en mesure de retenir le CLD dans cette étude. Cela peut être dû à sa très faible quantité de micropores capables de piéger le CLD. Le BioSarg 3h quant à lui, présente une forte proportion de microporosité et de mésoporosité par rapport aux autres matrices. Une observation similaire a précédemment été remarquée dans un autre ensemble de BC et CA [21, 59].

En revanche, le SargP0.5 qui contient des micropores en quantité légèrement inférieure à celle du BioSarg 3h n'a pas été en mesure de retenir significativement le CLD. Même avec une très faible surface et un faible volume de micropores, le SargH₂O obtient une réduction de la présence de CLD de 32 %, ce qui montre que la caractéristique texturale n'est pas le seul facteur affectant la rétention du CLD par le matériau carboné. Les groupes chimiques des échantillons de carbone peuvent également jouer un rôle dans la réduction de la présence du CLD dans le sol. En effet, il est connu que la composition chimique de la surface joue un rôle majeur dans l'adsorption des pesticides chlorés dans l'eau [60,61], pour citer un exemple qui n'a pas été analysé dans le présent travail, puisque qu'ici le CLD est retiré du sol, et non de l'eau. Bien que plusieurs caractérisations de surface aient été réalisées dans ce travail, aucune conclusion n'a pu être tirée à ce stade concernant la relation entre la composition chimique de surface et la présence du CLD.

Dans l'ensemble, ces résultats suggèrent qu'une réduction significative de la présence environnementale de CLD ne peut être attendue que lorsque le matériau condensé est très poreux, mais cela dépend également d'autres facteurs. Par conséquent, l'influence de la chimie du carbone, qui comprend la polarité des groupes de surface et le caractère acido-basique en fonction des caractéristiques du sol telles que son pH, son taux d'humidité, etc., nécessite des investigations supplémentaires.

3. Conclusions

Cette étude a révélé que la pyrolyse de sargasse peut produire des matériaux condensés aux niveaux de porosité élevés. En particulier, BioSarg 3 h (procédé de sargasse pyrolysé pendant 3 h) a affiché à la fois le plus haut volume total de pores, ainsi que l'une des meilleures surfaces BET. Ainsi, ce biochar semble être le meilleur candidat pour séquestrer efficacement le Chlordécone des échantillons de sol, suggérant que les propriétés texturales des matériaux jouent un rôle majeur. Ce résultat très prometteur indique qu'une utilisation plus large de ce biochar, avec un coût de préparation réduit et un procédé de préparation facile, pourrait contribuer à limiter fortement le transfert de Chlordécone vers la chaîne alimentaire. Des travaux complémentaires (par exemple sur l'influence du pH des sols, les effets de la charge de Chlordécone dans les sols, les temps de contact, etc.) sont en cours pour mieux comprendre les résultats obtenus. Dans l'ensemble, ces résultats peuvent être considérés comme une première étape majeure vers d'autres études sur la biodisponibilité, visant à étudier le transfert du Chlordécone présent dans les sols contaminés vers les plantes et les animaux producteurs d'aliments.

Déclaration d'intérêts concurrents

Les auteurs déclarent qu'ils n'ont pas d'intérêts financiers concurrents ou de relations personnelles connues qui auraient pu influencer le travail rapporté dans cet article.

Remerciements

Nous remercions Harry Archimède (INRA Antilles-Guyane) pour avoir initié la collaboration entre l'Université des Antilles, le Laboratoire COVACHIMM2E et l'Université de Lorraine-INRA, URAFFA. Nous remercions également Sandra Roche pour sa participation au support technique. Les allocations de Post-doctorat et Ph.D. ont été fournies par la Région Guadeloupe-FEDER 2014-2020. Nous reconnaissons le soutien financier de la convention PNAC3-PITE no. DRRT-2015-02) et l'ANR (ANR-16CE210008-01).

Bibliographie

- [1] .P. Mar'échal, C. Hellio, C. Hu, A simple, fast, and reliable method to predict Sargassum washing ashore in the Lesser Antilles, *Remote Sens. Appl. Soc. Environ.* 5 (2017) 54–63, <https://doi.org/10.1016/j.rsase.2017.01.001>.
- [2] K. Britton-Simmons, Direct and indirect effects of the introduced alga *Sargassum muticum* on benthic, subtidal communities of Washington State, USA, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 277 (2004) 61–78, <https://doi.org/10.3354/meps277061>.
- [3] C. Louime, J. Fortune, G. Gervais, Sargassum invasion of coastal environments: a growing concern, *Am. J. Environ. Sci.* 13 (2017) 58–64, <https://doi.org/10.3844/ajessp.2017.58.64>.
- [4] B. Gavio, M.N. Rinco'n-Díaz, A. Santos-Martínez, Cantidades masivas de Sargassum pelágicos en las costas de San Andrés Isla, Caribe suroccidental, *Acta Biol. Colomb.* 20 (2015) 239–241, <https://doi.org/10.15446/abc.v20n1.46109>.
- [5] V. Smetacek, A. Zingone, Green and golden seaweed tides on the rise, *Nature* 504 (2013) 84–88, <https://doi.org/10.1038/nature12860>.
- [6] M. Wang, C. Hu, Predicting Sargassum blooms in the Caribbean sea from MODIS observations, *Geophys. Res. Lett.* 44 (2017) 3265–3273, <https://doi.org/10.1002/2017GL072932>.
- [7] Y.-M. Cabidoche, R. Achard, P. Cattan, C. Clermont-Dauphin, F. Massat, J. Sansoulet, Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: a simple leaching model accounts for current residue, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1697–1705, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.12.015>.
- [8] E.E. Kenaga, Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 4 (1980) 26–38, [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(80\)90005-6](https://doi.org/10.1016/0147-6513(80)90005-6).
- [9] P.H. Howard, *Handbook of environmental degradation rates*, CRC Press, 1991.
- [10] S. Coat, D. Monti, P. Legendre, C. Bouchon, F. Massat, G. Lepoint, Organochlorine pollution in tropical rivers (Guadeloupe): Role of ecological factors in food web bioaccumulation, *Environ. Pollut.* 159 (2011) 1692–1701, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.036>.
- [11] Y.-M. Cabidoche, M. Lesueur-Jannoyer, Contamination of harvested organs in root crops grown on chlordecone-polluted soils, *Pedosphere* 22 (2012) 562–571, [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(12\)60041-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(12)60041-1).
- [12] Y. Yue, C. Shen, Y. Ge, Biochar accelerates the removal of tetracyclines and their intermediates by altering soil properties, *J. Hazard. Mater.* 380 (2019), 120821.
- [13] L. Xiang, H. Sheng, C. Gu, R.-G. Marc, Y. Wang, Y. Bian, X. Jiang, F. Wang, Biochar combined with compost to reduce the mobility, bioavailability and plant uptake of 2,2',4,4'-tetrabrominated diphenyl ether in soil, *J. Hazard. Mater.* 374 (2019) 341–348, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.048>.
- [14] X. You, H. Jiang, M. Zhao, F. Suo, C. Zhang, H. Zheng, K. Sun, G. Zhang, F. Li, Y. Li, Biochar reduced Chinese chive (*Allium tuberosum*) uptake and dissipation of thiamethoxam in an agricultural soil, *J. Hazard. Mater.* 390 (2020), 121749, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121749>.
- [15] K. Karhu, T. Mattila, I. Bergström, K. Regina, Agriculture, ecosystems and

- environment biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study, *Agric. Ecosyst. Environ.* 140 (2011) 309–313, <https://doi.org/10.1016/j.agee.2010.12.005>.
- [16] Y.-P. Yang, X.-J. Tang, H.-M. Zhang, W.-D. Cheng, G.-L. Duan, Y.-G. Zhu, The characterization of arsenic biotransformation microbes in paddy soil after straw biochar and straw amendments, *J. Hazard. Mater.* 391 (2020), 122200, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122200>.
- [17] B. Mandal, H. Bhattacharjee, N. Mittal, H. Sah, P. Balabathula, L.A. Thoma, G. C. Wood, Core-shell-type lipid-polymer hybrid nanoparticles as a drug delivery platform, *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 9 (2013) 474–491, <https://doi.org/10.1016/j.nano.2012.11.010>.
- [18] S. Mandal, R. Thangarajan, N.S. Bolan, B. Sarkar, N. Khan, Y.S. Ok, R. Naidu, Biochar-induced concomitant decrease in ammonia volatilization and increase in nitrogen use efficiency by wheat, in: *Biochars Multifunctional Role as a Novel Technology in the Agricultural, Environmental, and Industrial Sectors.*, 2016, pp. 73–89. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515004324>.
- [19] S. Yehya, M. Delannoy, A. Fournier, M. Baroudi, G. Rychen, C. Feidt, Activated carbon, a useful medium to bind chlordecone in soil and limit its transfer to growing goat kids, *PLOS One* 12 (2017), e0179548, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179548>.
- [20] M. Delannoy, D. Techer, S. Yehya, A. Razafitianamiharavo, F. Amutova, A. Fournier, M. Baroudi, E. Montarges-Pelletier, G. Rychen, C. Feidt, Evaluation of two contrasted activated carbon-based sequestration strategies to reduce soil-bound chlordecone bioavailability in piglets, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2019), <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06494-z>.
- [21] R. Ranguin, C. Jean-Marius, C. Yacou, S. Gaspard, C. Feidt, G. Rychen, M. Delannoy, Reduction of chlordecone environmental availability by soil amendment of biochars and activated carbons from lignocellulosic biomass, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 41093–41104, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07366-2>.
- [22] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 1029–1039, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.133>.
- [59] M. Delannoy, S. Yehya, D. Techer, A. Razafitianamiharavo, A. Richard, G. Caria, M. Baroudi, E. Montarges-Pelletier, G. Rychen, C. Feidt, Amendment of soil by biochars and activated carbons to reduce chlordecone bioavailability in piglets, *Chemosphere* 210 (2018) 486–494, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.181>.
- [60] A. Durimel, S. Altenor, R. Miranda-Quintana, P. Couespel Du Mesnil, U. Jauregui-Haza, R. Gadiou, S. Gaspard, pH dependence of chlordecone adsorption on activated carbons and role of adsorbent physico-chemical properties, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 239–249, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.036>.
- [61] A. Durimel, N. Passé-Coutrin, C. Jean-Marius, R. Gadiou, C. Enriquez-Victorero, D. Hernández-Valdés, U. Jauregui-Haza, S. Gaspard, Role of acidic sites in beta-hexachlorocyclohexane (β-HCH) adsorption by activated carbons: molecular modelling and adsorption-desorption studies, *RSC Adv.* 5 (2015) 85153–85164.