

// DOSSIER : LES POLLUANTS EMERGENTS

ESSAIS DE TRAITEMENT DES PFAS ZONES SOURCES ET PANACHES.

La famille des PFAS (substances per- et polyfluoroalkylés) comprend près de 5 000 produits chimiques artificiels qui, en raison de leurs propriétés uniques, ont été utilisés depuis les années 1940 dans un large éventail d'applications. Du fait de leur toxicité, de leur mobilité et de leur tendance à se bioaccumuler, les PFAS se sont révélés être l'un des contaminants émergents les plus répandus. Au fur et à mesure que les études permettent de mieux comprendre le comportement des différents PFAS, les méthodes de dépollution adaptées à des contaminations par ces composés se précisent. Nous nous sommes intéressés à des solutions envisageables sur chantier pour le traitement de PFAS en zones sources et panaches, par exemple en soil-mixing ou via l'installation de BPR (barrières perméables réactives).

PROBLÉMATIQUE DES PFAS EN SITES ET SOLS POLLUÉS

Les PFAS sont un groupe de molécules synthétiques constituées de chaînes carbonées per- ou polyfluoroalkylés qui leur confèrent une très haute stabilité face aux dégradations chimiques, thermiques ou biologiques.

Cette stabilité a rendu leur usage courant, tant dans le domaine industriel que domestique : lutte contre les incendies (mousses), textile (Gore-Tex®), alimentaire (Téflon™), pour ne citer que quelques exemples. Mais de cette stabilité émergent deux problèmes fondamentaux : la persistance des PFAS émis dans l'environnement (eau/sol) et, potentiellement, leur bioaccumulation.

Ainsi, émerge progressivement la problématique de la dépollution des sites contaminés par des PFAS. La plupart des techniques classiques de dépollution (thermique, oxydation, lavage, filtration, etc.) ont été testées sur ces molécules et s'avèrent soit très onéreuses d'un point de vue énergétique, soit peu efficaces.

Actuellement, le meilleur compromis semble être l'utilisation de milieux adsorbants qui vont capter les molécules de PFAS à leur surface et ainsi les extraire des voies de transferts.

REMEA s'est intéressé, à l'échelle du laboratoire, à la fixation des PFAS sur des milieux adsorbants en vue de leur utilisation dans les travaux de :

- traitement de zones sources fortement impactées via une mise en œuvre par exemple en soil-mixing ;

- traitement de panaches via la mise en place de zones réactives (tranchées drainantes, portes filtrantes).

Ce travail a en partie été réalisé avec Menard Oceania, société sœur portant l'offre REMEA en Australie, où la gestion de la problématique PFAS est plus avancée qu'en France.

LES MILIEUX ADSOR- BANTS D'INTÉRÊT.

Trois milieux adsorbants ont été testés, dans des conditions expérimentales variables (pH, concentration en réactif, temps de contact), sur un mélange d'eau et de sol en provenance d'un site Australien (teneurs en PFAS : 1500 µg/l dans les eaux, 5,5 mg/kg M.S. dans les sols).

Les milieux adsorbants sont de type charbon actif simple (réactif A), charbon actif modifié avec sites réactifs alumineux (réactif B) et argiles réactives modifiées (réactif C). Après 18h de mise en contact avec le mélange pollué, ce sont les réactifs B et C qui offrent les meilleurs résultats d'adsorption, dès le plus faible dosage de 5 % en poids de sol (cf. Figure 1).

En analysant les résultats dans le détail, il apparaît que le réactif B est surtout efficace sur les PFAS possédant des groupements « acide carboxylique » (R-C=O-OH) et son efficacité est peu dépendante de la longueur des chaînes carbonées. Le réactif C est quant à lui plus efficace sur les PFAS possédant des groupements «

acide sulfonique » (R-S=(O)2-OH), à chaîne moyenne ou longue. C'est ce dernier réactif qui donne les meilleurs résultats de l'étude, avec une diminution de la teneur en PFAS dans l'eau de 99,9%.

La compatibilité de ces deux réactifs a été testée pour des traitements de type zone source et panache.

TRAITEMENT DES ZONES SOURCES : SOL + EAU.

Les sols pollués du site australien, possédant des teneurs en PFAS sur brut de l'ordre de 5,5 mg/kg M.S., ont été mélangés avec les milieux adsorbants B ou C (10% en poids de sol), des liants hydrauliques et de l'eau polluée du même site (teneur moyenne : 1500 µg/l).

Les milieux adsorbants stabilisent les polluants via des liaisons électrostatiques et/ou chimiques, tandis que les liants hydrauliques permettent de diminuer la perméabilité. L'ensemble est laissé en maturation puis un essai de lixiviation est réalisé afin de quantifier la proportion de

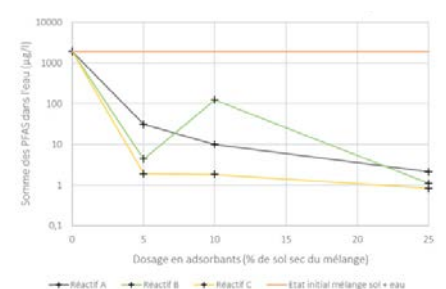


Figure 1 : Efficacité des milieux adsorbants en fonction du dosage

PFAS relarguée dans l'eau (cf. Tableau 1). Le réactif B (charbon actif modifié) est déstabilisé à $\text{pH} > 10$ et relargue les PFAS initialement adsorbés à sa surface. Il est donc peu compatible avec l'utilisation de liants. Le réactif C (argiles) est stable à pH basique et le mélange stabilisé montre un abattement de 99% sur le relargage des PFAS.

TRAITEMENT DES PANACHES – SOL ET EAUX FAIBLEMENT IMPACTÉS .

Les deux réactifs B et C ont ensuite été testés sur un sol ne pouvant être traité par liants hydrauliques (sol agricole), présentant une pollution diffuse de l'ordre de $90 \mu\text{g}/\text{kg}$ M.S., et sur une eau de nappe impactée à $280 \mu\text{g}/\text{L}$.

Le sol

Le sol a été mélangé avec les milieux adsorbants B ou C. De l'eau, non polluée, est passée à travers ce sol une à quatre fois et ses teneurs en PFAS sont mesurées. Sans milieu adsorbant, la somme des PFAS dans l'eau après 1 passage au travers du sol est de $11,7 \mu\text{g}/\text{L}$, tandis qu'elle est de $16,2 \mu\text{g}/\text{L}$ après quatre passages. L'utilisation de milieux adsorbants permet de diminuer d'au moins 80 % la quantité de PFAS lixiviables du sol, toutes expériences confondues (cf. Figure 2).

Après 1 passage, les résultats montrent que l'efficacité du réactif B est de 97 % à un dosage de 1% en poids de sol tandis qu'il faut doser le réactif C à 5 % pour obtenir un abattement proche de celui obtenu avec

Lixiviation ASLP (L/S = 20; 18h)	M = Sol + eau	M + Réactif B	M + Réactif B + liant ($\text{pH} > 10$)	M + Réactif C	M + Réactif C + liant ($\text{pH} > 10$)
Somme des PFAS ($\mu\text{g}/\text{L}$)	228	0,75	245	0,3	0,04
Abattement par rapport à M	-	99,7%	-7,5%	99,9%	100,0%

Tableau 1 : Essais de lixiviation

le réactif B. Lorsque que l'on augmente le nombre de passages de l'eau sur le sol modifié, l'efficacité du milieu C devient équivalente à celle du milieu B pour un dosage de 1%, mais le milieu B reste le plus performant, tous dosages confondus.

Le sol contient initialement 54 % de PFAS avec groupements acide carboxylique, représentés par le PFDA (47 %), le PFNA (3%) et le PFOA (4%). Le reste du signal est porté par le PFOS (46%), possédant un groupement acide sulfonique.

L'eau de percolation seule (sans milieu adsorbant) s'enrichit au premier passage en PFAS de type carboxylique avec 25 % de PFOA et 37 % de PFDA tandis que le PFOS représente seulement 18 % du signal. Après 4 passages, cette tendance diminue avec 22 % de PFOA, 24 % de PFDA et 35 % de PFOS dans le mélange. Cela pourrait expliquer qu'après 4 passages les capacités d'absorption des deux milieux sont équivalentes pour un dosage de 1%.

En fonction du type de PFAS en présence, l'un ou l'autre de ces réactifs semble approprié pour un traitement du sol.

L'eau

L'eau de nappe a été traitée par passage à travers les milieux adsorbants en excès, simulant l'utilisation d'un filtre ou d'une cartouche de BPR.

Pour ces essais, des granulométries

plus élevées des réactifs B et C ont été utilisées (indice g dans le Tableau 2) ; une comparaison avec la granulométrie fine est réalisée pour le milieu C (indice f) ainsi qu'un traitement avec renouvellement de ce milieu adsorbant fin (indice f-2 dans le Tableau 2).

L'analyse de la somme des PFAS montre là encore de bons résultats avec un abattement des teneurs totales dans l'eau de l'ordre de 92 % avec les milieux adsorbants grossiers, de 97 % avec les milieux à granulométrie fine et jusqu'à 99 % lorsque le milieu adsorbant est renouvelé (filtre en série). Ici c'est le PFHxA, représentant initialement 93 % du signal dans l'eau, qui est majoritairement adsorbé.

CONCLUSION

L'ensemble de ces essais a montré le fort potentiel des milieux adsorbants de type charbon actif alumineux ou argiles modifiées pour limiter la migration de PFAS dans les sols et les eaux souterraines, tant en zones sources (pollution concentrée) que dans les panaches.

Un traitement de soil-mixing peut être envisagé pour traiter les pollutions concentrées, via l'utilisation d'argiles modifiées dans le mélange de stabilisation. La mise en œuvre est simple, avec l'ajout de ce réactif adsorbant à granulométrie fine en suspension dans le coulis de traitement. Pour des sols plus faiblement pollués, l'amendement d'argiles modifiées ou de charbon alumineux permet de limiter la lixiviation des PFAS dans les eaux de percolation (ex : eau météorologique). Enfin le traitement des panaches de PFAS en milieu saturé pourra être réalisé par passage à travers une zone réactive de type BPR ou tranchée drainante contenant les milieux filtrants testés dans cette étude.

Pour le dimensionnement de l'ensemble de ces solutions, il faut prendre en compte la spécificité des PFAS en présence comme la longueur de leurs chaînes carbonées et les groupes caractéristiques les constituant (sulfoniques ou carboxyliques) afin de proposer le traitement le plus adapté. Face à ces spécificités, la réalisation d'essais laboratoires et/ou d'essais pilotes sur site, intégrés dans la réalisation d'un Plan de Conception des Travaux (PCT), est essentielle pour l'évaluation de la faisabilité technique des travaux.

Essais	Milieu adsorbant	Somme des PFAS		Abattement
		$\mu\text{g}/\text{L}$		
Eau sans traitement (Etat initial)	-	278,8		-
Passage sur milieu adsorbant en excès (filtre)	Réactif B _g	20,8		93 %
	Réactif C _g	22,8		92 %
	Réactif C _f	10,1		96 %
	Réactif C _{f,2}	3,2		99 %

Tableau 2 : Comparaison des milieux adsorbants

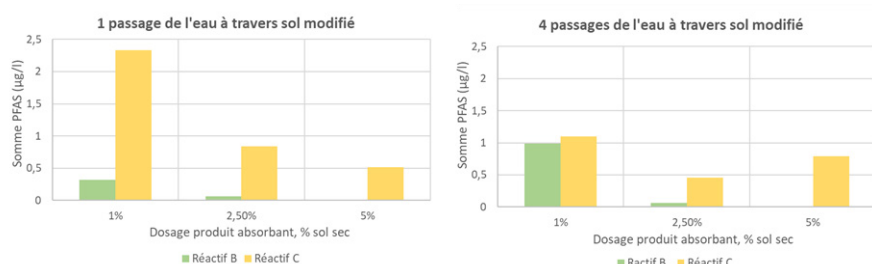


Figure 2 : Passage à travers un sol modifié

PFAS : Per/Poly fluoroAlkyl Substances	PFOA : Perfluorooctanoic acid	PFDA : Perfluorodecanoic acid
PFOS : Perfluorooctansulfonic acid	PFNA : Perfluorononanoic acid	PFHxA : Perfluorohexanoic acid

Marika SALLOT-DES-NOYERS (REMEA)
Malorie DIERICK (REMEA)