

// DOSSIER : LES POLLUANTS EMERGENTS

LE PFAS-D

UNE FUTURE TECHNOLOGIE DE TRAITEMENT DES EAUX INNOVANTE

Les polluants organiques persistants tels que les PFAS, de par leurs caractéristiques physico-chimiques, représentent un challenge en termes de traitement des eaux. Le système de traitement dit PFAS-D développé par Ramboll permet la destruction complète des PFAS limitant ainsi leur remobilisation dans l'environnement.

GÉNÉRALITÉS

Les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) sont des molécules fluorées synthétisées depuis la fin des années 40.

Appréciées pour leurs propriétés tensioactives et leur stabilité, ces molécules sont notamment utilisées dans les industries chimique, textile, électronique, cosmétique, les emballages alimentaires et sont également les composants principaux de certaines mousses d'extinction incendie de type Agent Formant un Film Flottant (AFFF ou agent filmogène) utilisées dans les bases militaires et les aéroports. (Figure 1)

Leur emploi généralisé ainsi que leur persistance leur ont permis de se répandre et de s'accumuler dans l'environnement et les organismes vivants tout autour du globe. L'ubiquité et la toxicité, aujourd'hui reconnues, des PFAS traduisent la nécessité de développer des solutions de dépollution adaptées.

Aujourd'hui un nombre limité de solutions de traitement des eaux existe. Néanmoins elles demeurent controversées et ne garantissent pas une destruction complète des PFAS en raison de la difficulté à casser les liaisons carbone - fluor.

Les technologies les plus communes consistent à piéger les PFAS présents en solution sur des supports (charbons actifs ou résines) ou à les filtrer (nanofiltration ou osmose inverse).

L'inconvénient majeur de ces méthodes repose sur la nécessité d'un post-traitement. Celui-ci, communément réalisé par incinération ou envoi en centre de stockage, peut engendrer la remobilisation des PFAS sous forme gazeuse ou aqueuse



Figure 1 : Exemples d'activités sources de PFAS

dans l'environnement. La pollution est alors déplacée.

Des solutions de traitement destructif des PFAS existent, mais des défis et des incertitudes relatifs à leur performance demeurent pour bon nombre de ces technologies en raison de la difficulté à rompre les liaisons carbone-fluor.

Ces défis comprennent : de faibles rendements de traitement pour les composés fluorés à chaîne courte, la production de composés PFAS à partir de précurseurs oxydables, la génération d'acide fluorhydrique, et plus particulièrement la forte demande énergétique associée à la rupture de la liaison carbone-fluor.

Un obstacle significatif à la remédiation des PFAS est l'hétérogénéité de l'efficacité des traitements en fonction des composés traités. En effet, la plupart des solutions de traitement permettent de dégrader ou de capturer les PFAS dotés d'une longue chaîne perfluorée (long-chains).

Après traitement, les teneurs en PFAS à chaînes courtes (les short-chains) restent souvent inchangées voire augmentent suite à la dégradation des précurseurs.

Le challenge réside dans la destruction complète des PFAS limitant ainsi les responsabilités à long terme. (Figure 2)

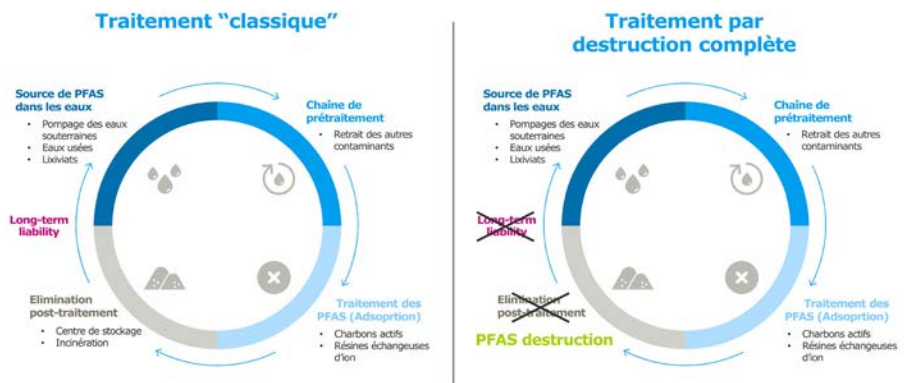


Figure 2 : Cycle de traitement des PFAS dans les eaux et avantage de la destruction des PFAS par rapport à des techniques de traitement plus classiques

HOW IT WORKS

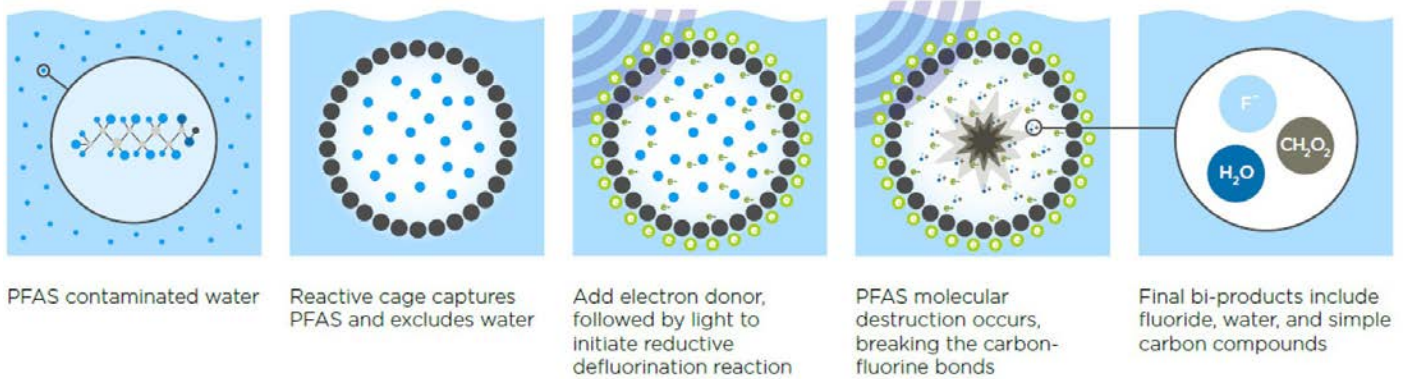


Figure 3 : Fonctionnement du PFAS-D

LA DÉFLUORATION PAR RÉDUCTION – FONCTIONNEMENT DU PFAS-D

Denise Kay et Meng Wang de la société Ramboll ont développé aux USA le système de traitement des eaux dit PFAS-D. Elles ont démontré que cette technologie est une solution de traitement des eaux qui permet la minéralisation complète des PFAS présents en solution dans l'eau qu'ils soient à chaîne longue ou à chaîne courte sans production de produits de dégradation toxiques. (Figure 3)

La réaction mise en œuvre est la défluorination par réduction photo-activée. L'efficacité de cette méthode a été démontrée par Chen et al. (2020) et peut être expliquée en quelques étapes :

Un tensioactif est d'abord ajouté dans l'eau contaminée par les PFAS. Celui-ci s'auto-assemble en micelles pour former une

cage réactive qui permet de piéger les PFAS présents en solution dans l'eau. (Figure 4)

La partie hydrophobe des PFAS (chaîne aliphatique et perfluorée) se place au centre de la micelle tandis que les extrémités hydrophiles des molécules se positionnent en périphérie. Un donneur d'électron est ensuite apporté dans la solution et qui se place à la surface des micelles.

Une fois la cage réactive créée, la réduction est déclenchée par l'apport d'énergie lumineuse générée par une lampe à ultraviolet (UV).

L'énergie lumineuse conduit à l'excitation du donneur d'électron qui libère un électron et détruit la liaison carbone-fluor. Une réaction en chaîne est alors déclenchée et la chaîne perfluorée de chaque PFAS est peu à peu réduite.

Si la réaction est poursuivie pendant une durée suffisante, l'ensemble des PFAS (short-chains et long-chains) est dégradé en ions fluorures, en eau et en composés carbonés simples de type acide

méthanoïque et acide acétique (Chen et al. 2019). Le pH ne change pas pendant la réaction et aucun produit de réaction toxique n'a été identifié au terme du mécanisme réactionnel qui notamment, ne produit pas d'acide fluorhydrique.

ESSAIS EN LABORATOIRE

Le PFAS-D a été testé dans les laboratoires de Ramboll. Son efficacité a été démontrée sur des échantillons environnementaux complexes sans pré-traitement avec des conditions physico-chimiques variées (conditions aérobies, anaérobies, pH variant entre 3 et 12) mais également directement sur les mousses incendies très concentrées en PFAS (AFFF présentant des concentrations en PFOS de l'ordre de 5 mg/L ou 5 000 000 ng/L).

Les tests présentés ci-après concernent les matrices suivantes : lixiviat industriel, eau de surface et lixiviat de décharge municipale. La dégradation des produits a

Création d'une cage réactive par autoassemblage des micelles.

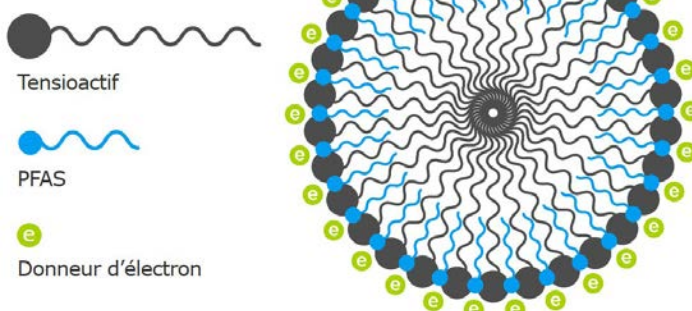
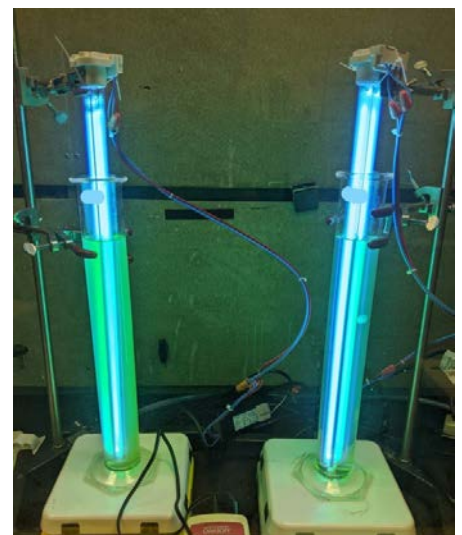


Figure 4 : Création d'une cage réactive par autoassemblage des micelles.



Banc d'essai – Lampes UV

pu être suivie en temps réel en mesurant les concentrations en fluorure à l'aide d'une électrode sélective d'ions.

Lixiviat industriel : L'échantillon était issu d'un lixiviat industriel incolore contaminé principalement par du PFOS à hauteur de 2 300 ng/L. A l'issue de l'expérimentation réalisée sur une durée limitée, 97 % du PFOS a été dégradé sans entraîner la formation d'autres PFAS. Sur la base d'autres expérimentations similaires, une durée d'exposition ou une intensité lumineuse plus importante aurait conduit à la minéralisation complète du PFOS en solution.

Eau de surface : L'échantillon provenait d'une eau de surface prélevée à proximité d'une usine de production contaminée principalement par des PFCAs*. Comme indiqué sur le graphique ci-après, les concentrations en PFCA* et en HFPO-DA* (plus connu sous l'appellation GenX) ont diminué. La concentration en PFOA* a diminué d'environ 95% (de 950 à 50 ng/L).

Lixiviat de décharge municipale : L'échantillon était un lixiviat de décharge municipale riche en matières en suspension et contaminé par divers PFAS* (PFCAs, PFSA*, FTS*,...). Lors de cet essai, le PFAS-D a permis de réduire les concentrations en polluants malgré la turbidité de l'échantillon qui a limité la capacité de pénétration de la lumière et donc l'efficacité du traitement.

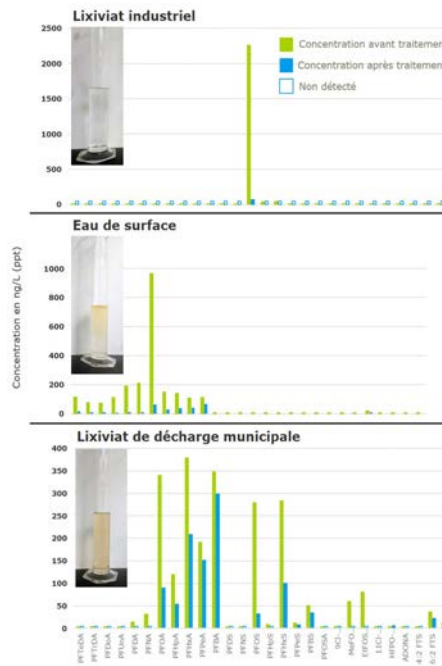


Figure 5 : Essais en laboratoire



Figure 6 : Le traitement à grande échelle utilisera des équipements commerciaux existants

CHALLENGES FUTURS ET ÉTAT DE DÉVELOPPEMENT

L'application sur site de la technologie de PFAS-D nécessite de relever les défis habituels associés aux composantes spécifiques aux sites.

Une attention particulière devra être portée à la présence dans les eaux traitées de tensio-actifs résiduels utilisés dans la réaction et qui ne sont pas dégradés lors du mécanisme réactionnel.

Casser la liaison carbone-fluor nécessite une grande quantité d'énergie. En conséquence, les besoins d'exposition aux UV limitent le traitement à des débits de l'ordre de quelques m³/heure en tenant compte des équipements commercialement disponibles actuellement. (Figure 6)

Un site présentant des débits élevés nécessitera probablement une étape de pré-concentration avant traitement par PFAS-D.

Les premiers essais de conception ont été menés aux USA pour l'application à grande échelle du PFAS-D en utilisant des équipements commercialement disponibles. Un système de test pilote de terrain mobile est en cours de conception.

BILAN

Le PFAS-D, technologie de traitement des eaux innovante, permet de réduire significativement les concentrations de l'ensemble des PFAS (chaînes longues et courtes) en les détruisant définitivement, sans générer de sous-produits toxiques.

Cette technologie est prête pour la réalisation d'essais de traitabilité en laboratoire ainsi que d'essais pilote de terrain en vue de la mise en œuvre à l'échelle de sites. (Figure 7)

PFOS : Acide perfluorooctanesulfonique	PFCA : Acides carboxyliques perfluorés	HFPO-DA : Acide 2,3,3,3-tétrafluoro-2 (heptafluoropropoxy) propionique
PFOA : acide perfluorooctanoïque	PFSA : Acides perfluorosulfoniques	FTS : Fluorotélomères sulfonates



Figure 7 : Stade de développement

Qu'est-ce que le PFAS Destroyer ?	Une technologie de traitement des eaux qui utilise les UV pour stimuler une réaction de défluoruration réductrice. Les PFAS sont minéralisés en eau, fluorure et composés carbonés simples.
Avantages	Succès des tests avec des concentrations initiales de PFAS de 0,7 µg/L à 40 mg/L, des mélanges environnementaux complexes, AFFF, pH 3-12, aérobies et anaérobies, et des concentrations finales <4 ng/L pour les composés individuels.
Améliorations en cours	Gains d'efficacité et d'amélioration des coûts en se concentrant sur les principales variables de réaction en laboratoire.
Mise en œuvre	Essais de conception réalisés pour la mise en œuvre à grande échelle en utilisant des équipements commercialement disponibles. Système de test pilote de terrain mobile en cours de conception.
Futures étapes	Les activités en cours et à venir comprennent des tests de traitabilité et l'identification de sites d'essai pilote de terrain pour une mise en œuvre à grande échelle.

Frédéric LEVEAU (RAMBOLL)
Manon CHARLES-CASINI (RAMBOLL)
Denise KAY (RAMBOLL)
Meng WANG (RAMBOLL)