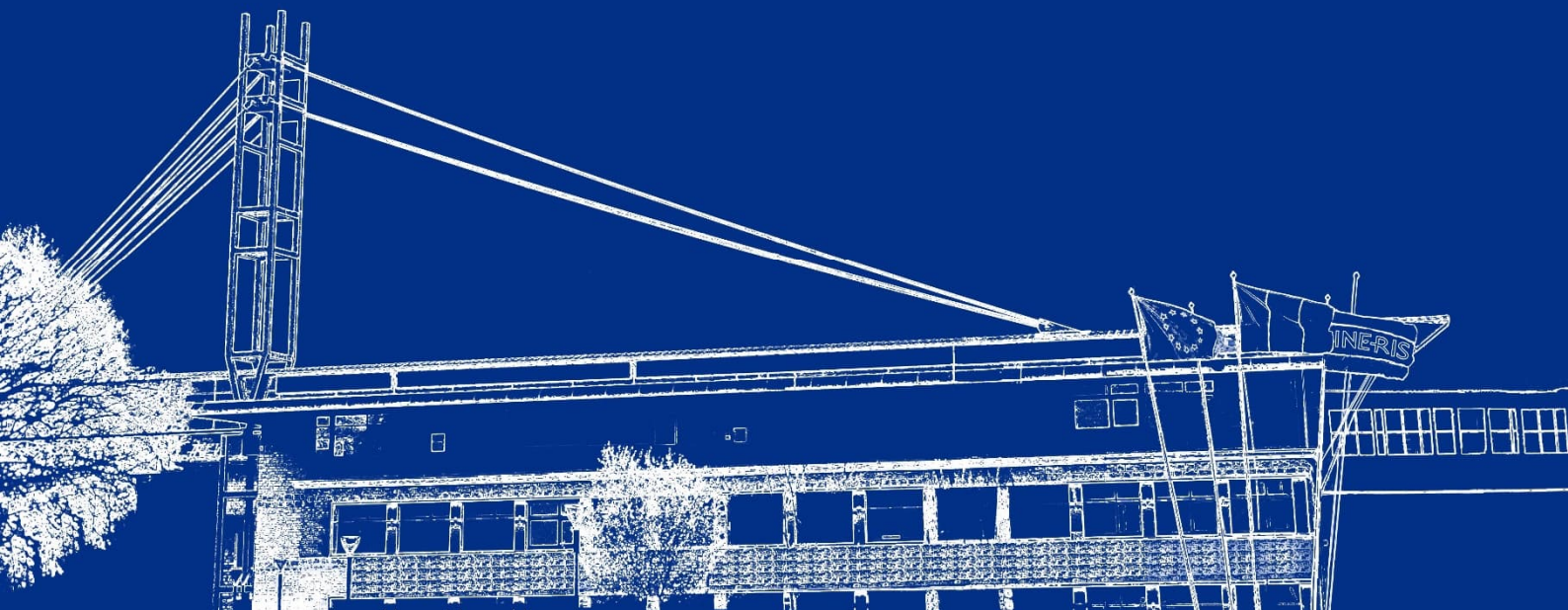




(ID Modèle = 454913)

Ineris - 210490 - 2773677 - v2.0

05/02/2025

Etude bibliographique sur la thermodégradation des PFAS

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : DIRECTION SITES ET TERRITOIRES

Rédaction : WOLANIN Julie

Vérification : SCHNURIGER BENOIT; COLLET SERGE; RAVENTOS CECILE; BIAUDET HUGUES;
DUPUIS CELINE; MARLAIR GUY; FRABOULET ISALINE

Approbation : Document approuvé le 05/02/2025 par LEOZ-GARZIANDIA EVA

Table des matières

1	Contexte et objectifs	12
2	Généralités sur les substances PFAS.....	13
2.1	Nature chimique des PFAS.....	13
2.2	Application des PFAS / utilisation.....	15
2.3	Pollution environnementale et risque sanitaire	16
2.4	Aspects réglementaires	18
3	Les procédés d'incinération de déchets	21
3.1	Généralités sur les procédés de traitement thermique des déchets	21
3.2	Rappels du cadre règlementaire des procédés d'incinération et de co-incinération	22
3.3	Incinération des déchets en installations d'incinération.....	22
3.3.1	Généralités sur les procédés d'incinération.....	22
3.3.2	Typologies des fours d'incinération.....	26
3.4	Co-incinération des déchets en cimenterie	29
3.4.1	Généralités sur la production du ciment.....	29
3.4.2	Utilisation de déchets en cimenterie	30
4	La décomposition thermique des substances PFAS.....	34
4.1	Stabilité thermique des PFAS	35
4.2	Conditions de fonctionnement.....	36
4.2.1	Température de destruction des PFAS.....	36
4.2.2	Temps de séjour des gaz à haute température.....	41
4.2.3	Sous-produits/intermédiaires de combustion	41
4.2.4	Mise en perspective des données théoriques et des conditions d'exploitation des installations d'incinération et de co-incinération.....	43
4.3	Méthodes de mesurage disponibles	44
4.4	Influence de la matrice déchets.....	45
4.5	Les résidus d'incinération.....	47
4.5.1	Présence des PFAS dans les résidus d'incinération	47
4.5.2	Gestion et traitement du fluorure d'hydrogène (HF) émis	48
4.6	Application à quelques sous-groupes de substances PFAS	48
4.6.1	L'incinération des PFAS de type non-polymère : cas du PFOS et du PFOA.....	49
4.6.2	L'incinération des PFAS de type polymère : cas du PTFE.....	51
4.7	Traitement des PFAS par pyrolyse.....	52
5	Conclusion générale sur l'efficacité de l'incinération dans la destruction des PFAS contenus dans les déchets incinérés.....	53
6	Références.....	56
7	Annexes.....	62

Liste des figures

Figure 1 : La famille des PFAS [Extrait de ITRC 2022].....	13
Figure 2 : Structure chimique du PFOS et PFOA.....	14
Figure 3 : Représentation schématique des sources d'émission de PFAS [extrait de Panieri et al. (2022)]. Les principales sources d'émission des PFAS sont les processus de fabrication industrielle, les utilisations industrielles et les activités de recyclage. Toutes les voies présentées sur ce schéma contribuent à l'exposition à court et à long terme des écosystèmes aquatiques, des écosystèmes terrestres et de l'homme aux substances PFAS. Ces substances peuvent également contaminer la chaîne alimentaire (bioaccumulation et exposition indirecte de l'homme par ingestion de produits contaminés).....	16
Figure 4 : Résumé des effets suspectés sur la santé humaine des PFAS. Figure extraite de Fenton et al. (2021) d'après la source European Environment Agency (2019).....	17
Figure 5 : Etat des lieux de la prise de conscience progressive des risques associés à la famille des PFAS [Hale et al. (2016) & ITRC (2022)].....	18
Figure 6 : Schéma d'une installation d'incinération avec valorisation énergétique [source : Valorisation énergétique - Unité de valorisation énergétique (sytraival.com)].....	23
Figure 7 : Schéma de principe d'un four à grille [extrait de Antonini (2005)].....	27
Figure 8 : Schéma de principe d'un four à lit fluidisé dense [extrait de Antonini (2005)].....	28
Figure 9 : Schéma d'un four rotatif d'incinération de déchets dangereux.....	28
Figure 10 : Co-incinération en four cimentier [adapté de Antonini (2005)].....	29
Figure 11 : Profil de température type dans un four rotatif (extrait de PFAS destruction via cement kiln co-processing A Quasi-Circular Fluorine Economy ALGA).....	29
Figure 12 : Typologies de déchets utilisés en AFR (extrait de France Ciment).....	30
Figure 13 : Intégration des déchets municipaux dans le fonctionnement des cimenteries [Blume et al. (2020)].....	31
Figure 14 : Utilisation de combustibles alternatifs (extrait de France ciment).....	32
Figure 15 : Synthèse de la décomposition de certains PFAS en conditions inertes (pyrolyse) et oxydantes (combustion) [(extrait de Wang et al. (2022)].....	37
Figure 16 : Synthèse des températures d'initiation de la décomposition thermique en conditions oxydantes des PFAS répertoriés dans la littérature, températures estimées par une approche théorique et/ou expérimentale. Seuls les PFAS les plus couramment étudiés sont listés sur ce schéma. A noter que ces températures sont mentionnées à titre purement indicatif dans la mesure où elles vont être fortement dépendantes des conditions opératoires ainsi que de la matrice déchet. La flèche de température n'est pas à l'échelle.....	38
Figure 17 : Comparaison des valeurs T99 du C ₂ F ₆ (a) et du CF ₄ (b) estimées par des approches théoriques et expérimentales [extrait de Blotevogel et al. (2023)].....	39
Figure 18 : Synthèse des températures d'ébullition répertoriées (obtenues par une approche expérimentale et/ou théorique) dans la littérature. La flèche de température n'est pas à l'échelle. Code couleur : PFCA (noir), PFSA (bleu), PFECA (rouge), FTOH (vert), FASA (marron), FASAA (gris), FTSA (violet).....	40
Figure 19 : Principales voies de décomposition thermique du CF ₃ COOH en conditions d'incinération humide [extrait de Narimani et al. (2022)].....	42
Figure 20 : Evolution des sous-produits fluorés en phase gazeuse générés lors de la décomposition thermique du CF ₃ COOH en conditions de pyrolyse (vert), incinération sèche (rouge) et incinération humide (bleu) entre 326,85°C (600 K) et 1 726,85°C (2 000 K) [extrait de Narimani et al. (2022)].....	43
Figure 21 : Méthodes OTM applicables ou en développement pour la caractérisation des PFAS dans les rejets à l'atmosphère.....	45
Figure 22 : Etude dans l'état de Floride sur 39 sites, comportant 120 échantillons de lixiviats (lixiviats en provenance de : 78 MSW (déchets municipaux), 13 CDD (déchets de construction /démolition), 29 MSWI (déchets d'incinération) – extrait de Chen et al. (2023).....	47
Figure 23 : Concentration moyennes en substances PFAS dans divers résidus d'incinération [extrait de Bjorklund et al. (2023)]. MSWI : incinération de déchets municipaux solides ; Sludge:MSWI : incinération de MSWI avec 5 à 8 % en poids de boues d'épuration (sludge); APCR : résidu lié au contrôle de la pollution de l'air.....	48
Figure 24 : Différents mécanismes de destruction thermique du PFOS et du PFOA [extrait de Longendyke et al. (2022)]. Les mécanismes (a) à (d) sont proposés en conditions alcalines.....	49
Figure 25 : Exemples de sous-classes de PFAS de type non-polymères [extrait de ITRC (2022)].....	63

Liste des tableaux

Tableau 1 : Chronologie de quelques PFAS les plus connus [Extrait de ITRC (2022) - Fact Sheets]..	14
Tableau 2 : Principaux secteurs d'utilisation des substances PFAS (adapté en français de Panieri et al. [Panieri et al. (2022)]).....	15
Tableau 3 : Synthèse des principaux sous-produits de décomposition thermique du PFOS attendus en fonction de différentes conditions opératoires (adapté en français de Weber et al. [Weber et al. (2023)]). Ces sous-produits ont été estimés via une étude théorique (modélisation).....	50
Tableau 4 : Dégradation thermique du PTFE. Le % renvoie au % de ce qui est mesuré dans le gaz produit parmi les composés analysés. Les bilans matières, afin de savoir ce que ces quantités de substances fluorées émises représentent par rapport au Fluor de PTFE incinéré, ne sont pas indiquées dans les études.....	51

Résumé

Ce rapport est une synthèse bibliographique concernant la thermodégradation des PFAS. Ce rapport met à jour et remplace le précédent rapport de 2023 qui couvrait ce sujet : « *Etude bibliographique sur la thermodégradation des PFAS, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 210490 - v1.0, 21/12/2023* » en incluant une bibliographie concernant la co-incinération des déchets en cimenterie.

Les substances per et polyfluoroalkylées (PFAS) sont un groupe de substances synthétiques dont plusieurs centaines sont utilisées dans de nombreuses applications. Ces substances se caractérisent par la présence d'une chaîne de carbone entièrement (per) ou partiellement (poly) fluorée, contenant au moins un atome de carbone méthyle ($-CF_3$) ou méthylène ($-CF_2-$) entièrement fluoré. Du fait de leur grande stabilité thermique et chimique, ces substances sont très résistantes à la dégradation et persistent dans l'environnement. De plus, certains PFAS sont identifiées comme des substances Persistantes Mobiles et Toxiques (PMT) ou sont susceptibles de se dégrader en substances PMT. Ces dernières regroupent les substances susceptibles de se propager largement dans l'environnement et d'y demeurer pour longtemps. Elles conduisent à une contamination avérée de l'environnement par des substances persistantes. Appelées « polluants éternels », la gestion des déchets contenant des PFAS est complexe. Depuis plusieurs années, de nombreuses études explorent et proposent des solutions pour détruire les PFAS. Néanmoins, les seules solutions opérationnelles utilisées de nos jours pour éliminer les PFAS sont les technologies de traitements thermiques et plus particulièrement l'incinération. En effet, les autres technologies (de traitement non thermique), bien que moins coûteuses et moins énergivores, sont seulement en cours de développement. L'incinération est donc actuellement la seule méthode viable pour éliminer les substances PFAS, d'autant plus qu'un grand nombre d'installations d'incinération est déjà présent sur le territoire national et que l'incinération est déjà largement utilisée pour traiter divers déchets, qu'ils contiennent ou non des PFAS. Cependant, les conditions opératoires de l'incinération, et plus spécifiquement, le temps de traitement et la température, nécessaires à la destruction complète des PFAS sont mal maîtrisées et encore débattues. Une destruction complète des PFAS renvoie ici à la minéralisation complète des PFAS. Tout le fluor est alors retrouvé sous forme de fluorure d'hydrogène (HF) et sels de fluorures. L'ensemble des substances PFAS (chaines courtes et longues) sont alors détruites.

Des résultats contradictoires sont présentés dans la littérature. Les conclusions formulées sur la capacité de destruction des PFAS par incinération vont dépendre de nombreux paramètres tels que de la nature et de l'hétérogénéité du mélange des flux de déchets, des caractéristiques chimiques des matériaux à traiter, de la nature et de la concentration en substances PFAS, des conditions opératoires (température, environnement de la chambre de chauffe, temps de séjour, etc.) ou encore des méthodes de prélèvement et d'analyses utilisées. De plus, la majorité des résultats présentés concernent des études de laboratoire dans des conditions qui se veulent représentatives de l'incinération des déchets. Leurs conclusions en ce qui concerne l'efficacité de la dégradation des PFAS peuvent considérablement diverger des études en conditions réelles. Il ressort de ces études qu'une température très élevée $>1\ 300^{\circ}C$ (voire $1\ 400^{\circ}C$ selon certaines études) garantit une minéralisation certaine de toutes les substances et sous-produits PFAS générés. Néanmoins, la majorité des études s'accordent à dire qu'une température élevée $>1\ 000^{\circ}C$ permettrait de minéraliser complètement (pour certaines études) ou quasi-complètement les PFAS (moins de 1% de sous-produits de décomposition restants). Les temps de traitement à ces fortes températures sont peu souvent précisés. En cas de minéralisation complète des PFAS, le fluor se retrouverait alors essentiellement sous forme de fluorure d'hydrogène, qui va nécessiter une gestion adaptée du fait de sa toxicité et de sa corrosivité. Les températures de combustion, des incinérateurs classiques, tels que les incinérateurs d'ordures ménagères (entre $750^{\circ}C$ et $1\ 100^{\circ}C$ pour les fours à grille) ou de boues d'épuration (habituellement entre 850 et $900^{\circ}C$ pour les fours à lits fluidisés denses) ne sont pas suffisantes pour garantir une minéralisation complète de tous les PFAS. La dégradation de ces substances dans les incinérateurs va ainsi générer des quantités plus ou moins importantes (selon les températures de combustion) de PFAS de chaines plus courtes et plus stables thermiquement, dont la nature et la toxicité ne sont pas toujours bien évaluées. Ces PFAS de chaines plus courtes peuvent alors devenir une source potentielle de contamination secondaire de l'air et des résidus solides et gazeux de l'incinération. Les systèmes d'épuration de fumées vont permettre de piéger certaines des sous-produits de décomposition générés et éviter leur dispersion dans l'environnement. Toutefois, d'autres substances PFAS vont être rejetés dans l'atmosphère. Ces températures élevées ($> 1\ 100^{\circ}C$) peuvent être atteintes avec des incinérateurs de déchets dangereux (plage de température entre $1\ 100$ et $1\ 300^{\circ}C$). A noter que la réglementation impose pour les déchets dangereux ayant une teneur en substances organiques halogénées, exprimée en chlore, supérieure à 1 %, une température de $1\ 100^{\circ}C$ pendant au moins deux secondes dans la chambre de post-

combustion. Enfin, il est souligné que la diversité des résultats et conclusions présentées dans la littérature sont également liées à la complexité associée à la caractérisation des substances PFAS : multitude des substances, faibles concentrations dans les déchets, absence de méthodes normalisées de prélèvement et d'analyses des PFAS en phase gazeuse, rareté des normes pour la mesure des PFAS dans l'environnement, les produits et les déchets.

Abstract

Per- and polyfluoroalkylated substances (PFAS) are a group of synthetic substances and are used in almost all industry branches and many consumer products. These substances are characterized by the presence of a fully (per) or partially (poly) fluorinated carbon chain, containing at least one fully fluorinated methyl ($-CF_3$) or methylene ($-CF_2-$) carbon atom. Due to their high thermal and chemical stability, these substances are highly resistant to degradation and persist in the environment. In addition, some PFAS are identified as Persistent Mobile and Toxic substances (PMT) or are likely to degrade into PMT substances. PMT substances are those likely to spread widely in the environment and remain there for a long time. It leads to widespread environmental contamination. Known as "forever chemicals", the management of waste containing PFAS is complex. Up to now, multiple studies were done on research to explore destruction of PFAS. Nevertheless, the only operational solutions to destroy PFAS are thermal treatment technologies, and more specifically incineration. Other (non-thermal treatment) technologies, although less costly and more energy-efficient, are less mature technologies. Incineration is therefore currently the only viable method that can be used to destroy PFAS substances, especially as a large number of incineration plants are already present in France, and incineration is already widely used to treat various types of waste. However, the operating conditions for incineration, and more specifically the treatment time and temperature required for the complete destruction of PFAS, are poorly understood and still under debate. Complete destruction of PFAS refers to the complete mineralization of PFAS (the entire PFAS molecule must be defluorinated). All the fluorine is then recovered in the form of hydrogen fluoride (HF) and fluoride salts. In this case, all PFAS substances (short and long chains) are destroyed.

Conflicting results are reported in the literature. Conclusions on the destruction capacity of PFAS by incineration will depend on numerous parameters, such as the nature and heterogeneity of the waste, the chemical characteristics of the materials to be treated, the nature and concentration of PFAS substances, operating conditions (temperature, heating chamber environment, residence time, etc.) and the sampling and analysis methods used. Moreover, most of the results presented have been performed at the lab scale under conditions which are supposed to be representative of waste incineration. Their conclusions regarding the PFAS destruction efficiency may differ considerably from studies in real conditions. These studies show that a very high temperature $>1,300^{\circ}C$ (or even $1,400^{\circ}C$ according to some studies) guarantees complete mineralization of all PFAS substances and by-products generated. Nevertheless, most studies agree that a high temperature $>1,000^{\circ}C$ would enable complete (for some studies) or almost complete mineralization of PFAS (less than 1% of remaining by-products). Treatment times at these high temperatures are poorly specified. In case of complete mineralization of PFAS, the fluorine is present essentially in the form of hydrogen fluoride, which require appropriate management due to its toxicity and corrosiveness. The combustion temperatures of conventional incinerators, such as household waste incinerators (between $750^{\circ}C$ and $1,100^{\circ}C$ for grate furnaces) or sewage sludge incinerators (usually between 850 and $900^{\circ}C$ for dense fluidized-bed furnaces), are not sufficient to guarantee complete mineralization of all PFAS. The degradation of these substances in incinerators will thus generate more or less significant quantities (depending on combustion temperatures) short-chain PFAS, more thermally stable PFASs, whose nature and toxicity are not always characterized. These shorter-chain PFASs can then become a potential source of secondary contamination of the air and of solid and gaseous incineration residues. Flue gas cleaning technologies will trap some of the decomposition by-products generated and prevent their dispersion in the environment. However, other PFAS substances will be released into the atmosphere. These high temperatures ($> 1,100^{\circ}C$) can be reached with hazardous waste incinerators (temperature range between $1,100$ and $1,300^{\circ}C$). It should be noted that regulation impose for hazardous waste with more than 1% of halogenated organic substances, expressed as chlorine, the temperature must be raised to $1100^{\circ}C$ for at least two seconds in the post-combustion chamber. Finally, it should be emphasized that the diversity of results and conclusions presented in the literature are also linked to the complexity associated with characterizing PFAS substances: multitude of substances, low concentrations in waste, absence of standardized methods for sampling and analyzing PFAS in the gas phase, scarcity of standards for measuring PFAS in the environment, products and waste.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Etude bibliographique sur la thermodégradation des PFAS, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 210490 - v2.0, 05/02/2025.

Mots-clés :

PFAS, substances per- et polyfluoroalkyles, dégradation thermique, incinération, cimenterie, combustion, minéralisation, sous-produits, PIC, HF, CF₄.

Lexique

AFFF : Aqueous Film Forming Foams (agents formant un film flottant)

AOF : Adsorbable Organically bound Fluorid (Fluor organique adsorbable)

APFO : pentadécafluorooctanoate d'ammonium ou perfluorooctanoate d'ammonium ($C_8H_4F_{15}NO_2$)

As : arsenic

BPGD : Bureau de la planification et de la gestion des déchets

C_2F_6 : hexafluoroethane (R116)

C_3F_8 : octafluoropropane (PFC-218)

C_4F_8 : octafluorocyclobutane (R-C318)

CAG : Granular Activated Carbon

CAS : Chemical Abstracts Service

Cd : cadmium

CF_3COOH : acide trifluoroacétique

CF_4 : tétrafluorométhane ou tétrafluorure de carbone (PFC 14)

CHF_3 : trifluorométhane

CLP : règlement relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges

Co : cobalt

CO : monoxyde de carbone

CO_2 : dioxyde de carbone

COF_2 : fluorure de carbonyle

COV : composés organiques volatils

COVT : composés organiques volatils totaux

Cr : chrome

Cu : cuivre

DRE : Destruction and Removal Efficiency

ECHA : Agence Européenne des Produits Chimiques

EDCH : eaux destinées à la consommation humaine

ETFE : éthylène tétrafluoroéthylène ($C_4H_4F_4$)

EtFOSA : N-Ethylperfluorooctylsulfonamide ($C_{10}H_6F_{17}NO_2S$)

EtFOSAA : N-Ethyl-N-[(heptadecafluorooctyl)sulphonyl]glycine ($C_{12}H_8F_{17}NO_4S$)

FASA : perfluoroalcanes sulfonamide

FASAA : perfluoroalkane sulfonamido acetic acid

FEP : éthylène propylène fluoré

FOSAA : perfluorooctane sulfonamido acetic acid

FTCA : acides carboxyliques fluorotélomériques

FTOH : alcools fluoro-télomériques

FTSA : sulfonates fluorotélomériques

GenX : nom commercial désignant l'acides dimère d'oxyde d'hexafluoropropylène (HFPO-DA)

H_2O : eau

HCl : acide chlorhydrique
HF : fluorure d'hydrogène
HFP : hexafluoropropylène (C_3F_6)
HFPO-DA : acide 2,3,3,3-tétrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propionique
Hg : mercure
IED : Directive sur les émissions industrielles
MeFOSA : N-méthyl perfluorooctane sulfonamide ($C_9H_4F_{17}NO_2S$)
MeFOSAA : N-Méthylperfluorooctanesulfonamidoacetic acid ($C_{11}H_6F_{17}NO_4S$)
Mn : manganèse
 NH_3 : ammoniac
Ni : nickel
NOx : oxydes d'azote
 O_2 : oxygène
OECD : Organisation de Coopération et de Développement Economiques
OM : ordures ménagères
PBDD/PBDF : dioxines et furanes bromées
PBT : Persistant, bioaccumulable et toxique
PCB : polychlorobiphényles
PCTFE : polychlorotrifluoroéthylène (C_2ClF_3)_n
PCDD/F : dioxines et furanes
PFA : perfluoroalkoxy ou Teflon-PFA
PFAA : acides perfluoroalkylés
PFAE : polyfluoroalkyl phosphate esters
PFAS : substances per et polyfluoroalkylées
PFBA : acide perfluorobutanoïque ($C_4HF_7O_2$)
PFBS : acide perfluorobutane sulfonique ($C_4HF_9O_3S$)
PFBSA : perfluorobutanesulfonamide
PFC : perfluorocarbure
PFCA : acides perfluorocarboxyliques
PFDA : acide nonadécafluorodécanoïque ($C_{10}HF_{19}O_2$)
PFDeA : perfluorodécanoate
PFDoA : perfluorododécanoic acid
PFDoDA : acide tricosafuorododécanoïque
PFDS : acide perfluorodécane sulfonique ($C_{10}HF_{21}O_3S$)
PFECA : acides carboxyliques perfluoroéthers
PFESA : acides perfluoroalkyles éther
PFNA : acide perfluorononane-1-oïque ($C_8F_{17}COOH$)
PFNS : acide perfluorononane sulfonique ($C_9F_{19}SO_3H$)
PFHpA : acide perfluoroheptanoïque ($C_7HF_{13}O_2$)
PFHpS : acide perfluoroheptane sulfonique ($C_7HF_{15}O_3S$)

PFHxA : acide perfluorohexanoïque ($C_6HF_{11}O_2$)
PFHxS : acide perfluorohexanesulfonique ($C_6HF_{13}O_3S$)
PFOA : acide perfluorooctanoïque ($C_8HF_{15}O_2$)
PFOS : acide perfluorooctanesulfonique ($C_8HF_{17}O_3S$)
PFOSA ou FOSA : perfluorooctanesulfonamide ($C_8H_2F_{17}NO_2S$)
PFOSB : perfluorooctanesulfonamidobétaine
PFPE : perfluoropolyéthers
PFPeA : acide nonafluoropentanoïque ($C_5HF_9O_2$)
PFPeS : acide perfluoropentanesulfonique ($C_5F_{11}SO_3H$)
PFPoA : acide perfluoropentanoïque
PFSA : acide perfluorosulfonique ($C_nF_{2n+1}SO_3H$)
PFTeDA : acide perfluorotetradecanoïque ($C_{13}F_{27}COOH$)
PFTDA : acide perfluorotetradecanoïque ($C_{14}HF_{27}O_2$)
PFTTrDA : acide pentacosafuorotridécanoïque ($C_{13}HF_{25}O_2$)
PFUnA : acide hénécosafluoroundécanoïque ou acide perfluoroundécanoïque ($C_{11}HF_{21}O_2$)
PFUnDA : acide hénécosafluoroundécanoïque ($CF_3(CF_2)_9CO_2H$)
PIC : produits de combustion incomplète
Pb : plomb
PMT : substances Persistantes Mobiles et Toxiques
PNUE : Programme des Nations unies pour l'environnement
POP : Polluants Organiques Persistants
PTFE : polytétrafluoroéthylène $-(C_2F_4)_n-$
PVDF : polyfluorure de vinylidène $-(C_2H_2F_2)_n-$
REACH : Enregistrement, évaluation et autorisation des produits chimiques
Sb : antimoine
SCR : Réduction catalytique sélective
SCWO : Supercritical water oxidation
SNCR : Réduction non catalytique sélective
SOx : oxydes de soufre
STEP : boues de stations d'épuration
SVHC : Substance of Very High Concern (substances extrêmement préoccupantes)
TFE : tétrafluoroéthylène (C_2F_4)
Tl : thallium
TOP : Total oxidisable precursors
UIDD : Unités d'Incineration de Déchets Dangereux
UIOM : Unité d'Incineration d'Ordures Ménagères
V : vanadium
VDF : fluorure de vinylidène
VOF : fluor organique volatil

1 Contexte et objectifs

L'axe 1 du plan d'action ministériel sur les substances per et polyfluoroalkylées (PFAS) de janvier 2023 inclut une veille sur le suivi des progrès des connaissances en matière d'analyse, d'impact et de traitement des PFAS ; un des points de cette veille est la température et le temps d'exposition à cette température nécessaires à la destruction complète par incinération des PFAS. Le BPGD a demandé à l'Ineris de se charger de cette étude. La demande a été complétée par la nécessité de disposer d'une méthodologie pour le mesurage de ces substances dans les rejets atmosphériques permettant ainsi de vérifier l'efficacité de cette destruction.

Afin de répondre à cette demande, l'Ineris a proposé en 2023 de :

1. Réaliser une étude bibliographique concernant l'incinération de déchets contenant des PFAS
2. Développer et évaluer une méthode analytique pour 20 à 30 substances PFAS dans les rejets atmosphériques
3. Valider une méthode de mesurage des PFAS à l'émission

Ces travaux impliquant plusieurs unités de l'Ineris et menés en parallèle ont pour objectif de comprendre et définir les conditions nécessaires à la thermodégradation des PFAS contenus dans les déchets lors de leur incinération et d'aborder la thématique des méthodes de mesurage de ceux-ci dans les rejets atmosphériques, notamment dans les rejets des installations d'incinération.

Le présent rapport est une synthèse bibliographique portant sur la caractérisation de la dégradation thermique des PFAS et vise à apporter des éléments de réponse sur la possibilité de détruire par incinération toutes les substances PFAS. De manière générale, le traitement par incinération vise une minéralisation des déchets par combustion et permet une réduction du volume et de la masse de ces déchets. Ce rapport se concentre sur l'incinération car il s'agit du procédé de traitement thermique le plus répandu pour le traitement des déchets. La co-incinération de déchets en cimenteries est également considérée dans la mesure où des déchets sont utilisés soit en remplacement de matières premières, soit en tant que combustibles. Notons toutefois que la bibliographie montre que des études ont également été faites sur le devenir des PFAS dans des procédés de pyrolyse.

Ce rapport est réalisé dans le cadre de l'opération B du programme d'appui SIT-06, intitulée « Gestion des déchets » et du programme additionnel dédié à cette question.

Ce rapport met à jour et remplace le précédent rapport de 2023 qui couvrait ce sujet : « *Etude bibliographique sur la thermodégradation des PFAS, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 210490 - v1.0, 21/12/2023* » en incluant une bibliographie concernant la co-incinération des déchets en cimenterie.

2 Généralités sur les substances PFAS

2.1 Nature chimique des PFAS

Les substances perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées (PFAS) sont une famille de substances chimiques synthétiques composées d'une chaîne carbonée plus ou moins longue, linéaire, ramifiée ou cyclique et comportant au moins un groupement fluoré, soit méthyle perfluoré ($-\text{CF}_3$) soit méthylène perfluoré ($-\text{CF}_2-$)¹ [OECD (2018)]. Ce squelette fluorocarboné peut contenir différents groupes fonctionnels qui confèrent à ces molécules des propriétés physiques, chimiques et toxicologiques distinctes. Le groupe des PFAS regroupe plusieurs milliers de substances (> 9 000 types de PFAS). En 2018, 4 730 substances PFAS étaient enregistrées avec un numéro CAS auprès de la banque de données de Chemical Abstracts Service (CAS) d'après l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques)². Les substances dont les chaînes de carbone aliphatiques sont entièrement fluorées sont appelées substances perfluoroalkyles et celles dont les atomes d'hydrogène sont incomplètement remplacés par du fluor sont appelées substances polyfluoroalkyles [Zhang (2023)].

Deux classes principales composent la famille des PFAS (Figure 1) : les polymères et les non-polymères. Ces classes sont divisées en plusieurs sous-classes qui comportent de nombreuses substances avec des masses moléculaires, des structures chimiques ainsi que des propriétés physiques et chimiques qui sont propres à chaque substance.

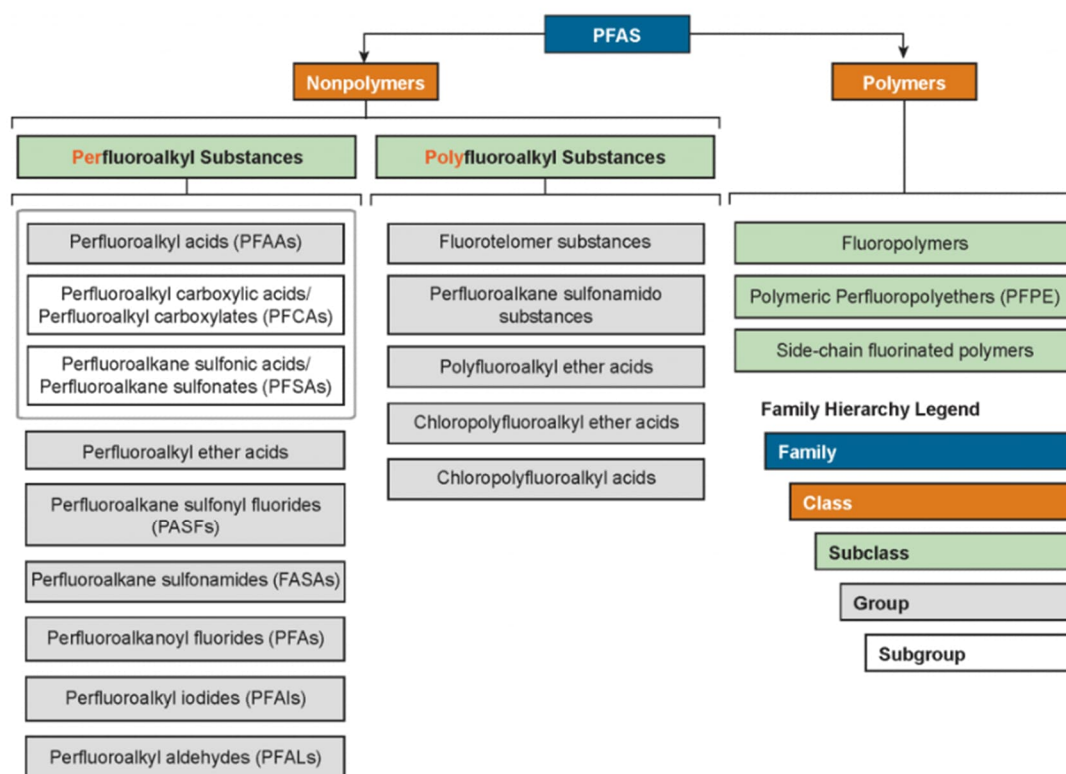


Figure 1 : La famille des PFAS [Extrait de ITRC 2022]

La classe des « PFAS de type polymères » contient les sous-classes suivantes : les fluoropolymères, les polymères perfluoropolyéthers et les polymères fluorés à chaîne latérale. Les fluoropolymères (PTFE, PVDF, ETFE, copolymère FEP, PFA, etc.) désignent des polymères à base de fluorocarbonate avec de multiples liaisons carbone-fluor, c'est-à-dire des plastiques totalement ou partiellement fluorés. Les perfluoropolyéthers (PFPE) sont des substances contenant un squelette polymère mixte de carbone

¹ Définition issue des travaux d'harmonisation récents menés par le groupe PerFluorinated Chemicals (PFC) de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques) /PNUE (Programme des Nations unies pour l'environnement). Ce groupe réunit des experts des pays membres et non-membres de l'OCDE issus du monde universitaire, des gouvernements, de l'industrie et des ONG (Organisation non gouvernementale), ainsi que des représentants d'autres organisations internationales. PNUE : Programme des Nations unies pour l'environnement

² En 2018, le PFC de l'OCDE/PNUE a publié une liste de plus de 4 700 PFAS contenant au moins un groupement $-\text{C}_n\text{F}_{2n-}$ ($n \geq 3$) ou $-\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{OC}_m\text{F}_{2m-}$ (n and $m \geq 1$) qui étaient connus ou susceptibles d'avoir été mis sur le marché.

et d'oxygène avec des atomes de fluor directement attachés au carbone. Les polymères fluorés à chaîne latérale contiennent un squelette de polymère non fluoré de composition variable et des chaînes latérales fluorées (poly/perfluoroalkyles).

La classe des « *PFAS de type non-polymères* » est divisée en deux sous-classes : les substances perfluoroalkyles et les substances polyfluoroalkyles, contenant chacune de nombreux groupes et sous-groupes. La sous-classe des substances perfluoroalkyles est constituée de composés dont la chaîne carbonée hydrophobe est totalement fluorée, à l'exception du groupement fonctionnel polaire hydrophile situé à une extrémité terminale (ex : carboxylate (COO⁻), sulfonate (SO₃⁻) ou phosphate (OPO₃⁻)). Cette sous-classe est ensuite subdivisée en divers groupes, dont les acides perfluoroalkyles (PFAA) qui comprennent certaines des substances les plus connues et étudiées car leur usage est fortement restreint voire interdits (tel que l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) et l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) dont les structures chimiques sont présentées sur la Figure 2). La sous-classe des substances polyfluoroalkyles comprend les composés ayant au moins un atome de carbone partiellement fluoré et lié à des atomes d'oxygène ou d'hydrogène (tel que le 6:2 FTOH). Quelques exemples de substances PFAS de type non-polymères sont présentés dans l'Annexe 1.

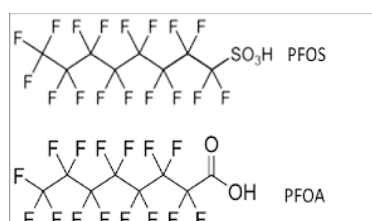


Figure 2 : Structure chimique du PFOS et PFOA

La structure moléculaire des PFAS varie d'une substance à une autre, avec une gamme diversifiée de groupements hydrophiles (non ioniques, anioniques ou cationiques) et une variabilité dans le nombre de carbones constituant la chaîne hydrophobe [Panieri et al. (2022)]. Les PFAS sont produits via différents types de procédés. Une chronologie de la synthèse et de la commercialisation de quelques PFAS les plus connus est présentée dans le Tableau 1. Quelques exemples d'applications fréquentes sont également présentés.

Les PFAS ont une structure moléculaire très stable du fait de la présence de liaisons carbone-fluor, une des liaisons chimiques les plus stables impliquant une très faible dégradation naturelle dans le temps de ces substances.

Tableau 1 : Chronologie de quelques PFAS les plus connus [Extrait de ITRC (2022) - Fact Sheets]

PFAS ¹	Development Time Period							
	1930s	1940s	1950s	1960s	1970s	1980s	1990s	2000s
PTFE	Invented	Non-Stick Coatings			Waterproof Fabrics			
PFOS		Initial Production	Stain & Water Resistant Products	Firefighting foam				U.S. Reduction of PFOS, PFOA, PFNA (and other select PFAS ²)
PFOA		Initial Production		Protective Coatings				
PFNA					Initial Production	Architectural Resins		
Fluoro-telomers					Initial Production	Firefighting Foams		Predominant form of firefighting foam
Dominant Process ³		Electrochemical Fluorination (ECF)						Fluoro-telomerization (shorter chain ECF)
Pre-Invention of Chemistry /			Initial Chemical Synthesis / Production			Commercial Products Introduced and Used		
Notes:								
1. This table includes fluoropolymers, PFAAs, and fluorotelomers. PTFE (polytetrafluoroethylene) is a fluoropolymer. PFOS, PFOA, and PFNA (perfluorononanoic acid) are PFAAs.								
2. Refer to Section 3.4.								
3. The dominant manufacturing process is shown in the table; note, however, that ECF and fluorotelomerization have both been, and continue to be, used for the production of select PFAS.								
Sources: Prevedouros et al. 2006; Concawe 2016; Chemours 2017; Gore-Tex 2017; US Naval Research Academy 2017								

2.2 Application des PFAS / utilisation

Les substances PFAS sont largement utilisées dans de nombreuses applications industrielles depuis les années 1950 du fait de leurs propriétés de durabilité dans des conditions extrêmes (grande stabilité chimique, thermique, biologique, hydrolytique, photochimique et oxydative), de leurs propriétés antiadhésives, de leur imperméabilité à l'eau, à l'huile et à la saleté, de leurs propriétés d'isolation électrique et thermique, etc. [Verma (2022) & Zhang (2023)].

Le Tableau 2 liste les principaux secteurs d'utilisation des PFAS ainsi que le type d'usage correspondant. A noter que les batteries ont également recours aux PFAS (PVDF, PTFE, sels d'électrolytes) et peuvent être une source de rejets potentiels de PFAS lors notamment du recyclage des batteries au Li-ion. Une liste plus complète et détaillée des différentes applications utilisant actuellement des PFAS ainsi que des exemples d'utilisation sont présentés dans l'Annexe 2. Ainsi, au vu de la diversité des secteurs concernés par les PFAS, ils se retrouvent dans un nombre important de déchets. Il n'est ainsi pas envisageable de mettre en place une collecte séparée de ces déchets et leur gestion est donc à intégrer avec les modes de gestion actuelle des autres déchets.

Tableau 2 : Principaux secteurs d'utilisation des substances PFAS (adapté en français de Panieri et al. [Panieri et al. (2022)])

Secteur d'utilisation	Typologie d'utilisation
PFAS de type non-polymères	
Prévention des incendies	Mousses anti-incendie
Biocides	Additifs actifs dans les régulateurs de croissance des plantes Additifs actifs ou inertes (émulsifiants, solvants, supports, propulseurs d'aérosols) dans les pesticides
Electronique	Retardateurs de flamme
Aviation et aérospatiale	Additifs pour fluides hydrauliques
Placage des métaux	Agents mouillants, agents anti-buée
Produits ménagers	Surfactants pour le nettoyage des sols ; traitement des textiles, du cuir, des tapis ; cires pour voitures
Bâtiment et construction	Additifs dans les revêtements et les peintures
Produits médicaux	Articles antitaches et hydrofuges, films radiographiques
Produits de soins personnels	Cosmétiques, maquillage, vernis à ongles, shampooing
Production pétrolière et minière	Surfactants utilisés dans la production de puits de pétrole et la flottation minière
Synthèse des PFAS	Utilisation comme monomères pour la synthèse de polymères fluorés avec une chaîne latérale fluoré
Automobile	Traitement des surfaces externes et des revêtements intérieurs en cuir, textiles ou tapis.
Textiles et cuir	Traitement visant à créer un revêtement ayant des propriétés oléofuges et antitaches.
Semi-conducteurs	Utilisation dans la production de puces semi-conductrices
PFAS de type polymères	
Prévention des incendies	Matières premières pour les équipements de lutte contre les incendies, les vêtements de protection et les répulsifs contre les combustibles
Electronique	Isolants et matériaux pour le soudage
Aviation et aérospatiale	Isolateurs, manchons

Secteur d'utilisation	Typologie d'utilisation
Produits ménagers	Revêtements anti-adhérents
Bâtiment et construction	Revêtement de matériaux architecturaux, additifs dans les peintures, teintures, colorants et produits d'étanchéité
Produits médicaux	Utilisation dans les patches chirurgicaux, les implants humains biocompatibles et les prothèses médicales
Produits de soins personnels	Utilisation dans le fil dentaire et les lotions
Production pétrolière et minière	Utilisation dans le revêtement des conduites de gaz
Automobile	Composants mécaniques, joints et lubrifiants
Textiles et cuir	Utilisation dans la fabrication de vêtements et d'articles ménagers ainsi que dans les revêtements ayant des propriétés oléo-hydrofuges
Semi-conducteurs	Utilisation comme fluides dans les pompes à vide mécaniques
Energie	Films pour panneaux solaires
Papier et emballage	Utilisation dans les matériaux hydrofuges, le carton et les sacs destinés à l'emballage alimentaire
Câbles et câblage	Revêtements résistants aux intempéries, aux flammes et aux salissures
Transformation des aliments	Production de matériaux utilisés pour la cuisson (poêles antiadhésives) et le stockage des aliments (récipients)

2.3 Pollution environnementale et risque sanitaire

La production ainsi que la mise sur le marché de produits contenant des PFAS soulèvent actuellement de nombreuses préoccupations, notamment sur l'impact environnemental et sanitaire de ces substances [IRTC (2022)]. Une synthèse des principales sources d'exposition aux substances PFAS est présentée sur la Figure 3.

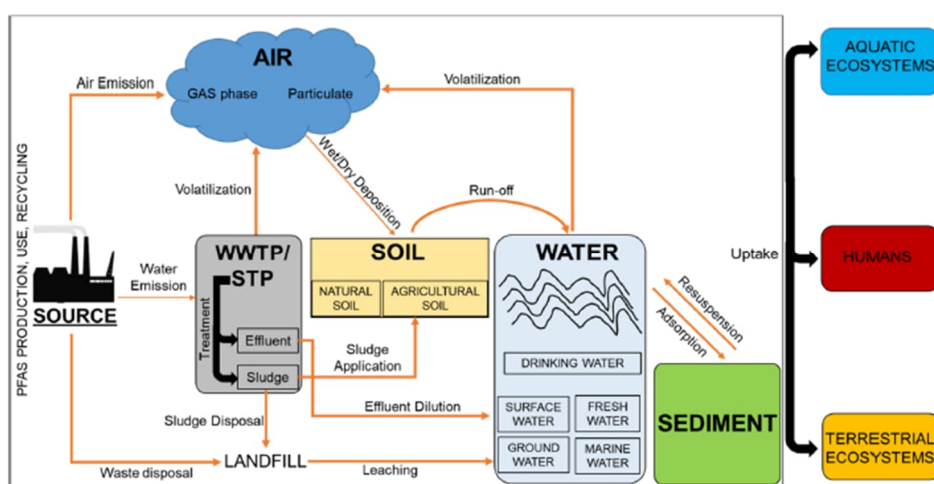


Figure 3 : Représentation schématique des sources d'émission de PFAS [extrait de Panieri et al. (2022)]. Les principales sources d'émission des PFAS sont les processus de fabrication industrielle, les utilisations industrielles et les activités de recyclage. Toutes les voies présentées sur ce schéma contribuent à l'exposition à court et à long terme des écosystèmes aquatiques, des écosystèmes terrestres et de l'homme aux substances PFAS. Ces substances peuvent également contaminer la chaîne alimentaire (bioaccumulation et exposition indirecte de l'homme par ingestion de produits contaminés).

Dispersion dans l'environnement :

Les émissions et la dispersion des PFAS concernent tous les milieux. Les dispersions dans l'air, le sol, les eaux de surface, les eaux pluviales et les eaux souterraines sont présentes et connues que ce soit au niveau des zones de rejets ou dans les zones avoisinantes. Les sources d'expositions sont nombreuses et reconnues : rejet des eaux polluées, rejet des déchets, filières de traitement des déchets, rejets à l'atmosphère de certains procédés produisant ou utilisant des PFAS, lixiviats de décharge, effluents et boues de stations d'épuration des eaux usées (STEP), épandage, emballage alimentaire (migration de l'emballage vers l'aliment), eau potable, eaux souterraines, sols touchés par des incendies (recours aux mousses anti-incendies), accumulation dans les organismes vivants (et donc contamination de la chaîne alimentaire), etc.

Effet sur la santé humaine :

Les principaux dangers pour la santé humaine répertoriés dans la littérature sont : des effets cancérogènes, reproductifs, endocriniens, neurotoxiques, dyslipidémiques et immunotoxiques possibles [Evich et al. (2022)]. Un résumé des connaissances actuelles sur la toxicité humaine des PFAS est proposé sur la Figure 4.

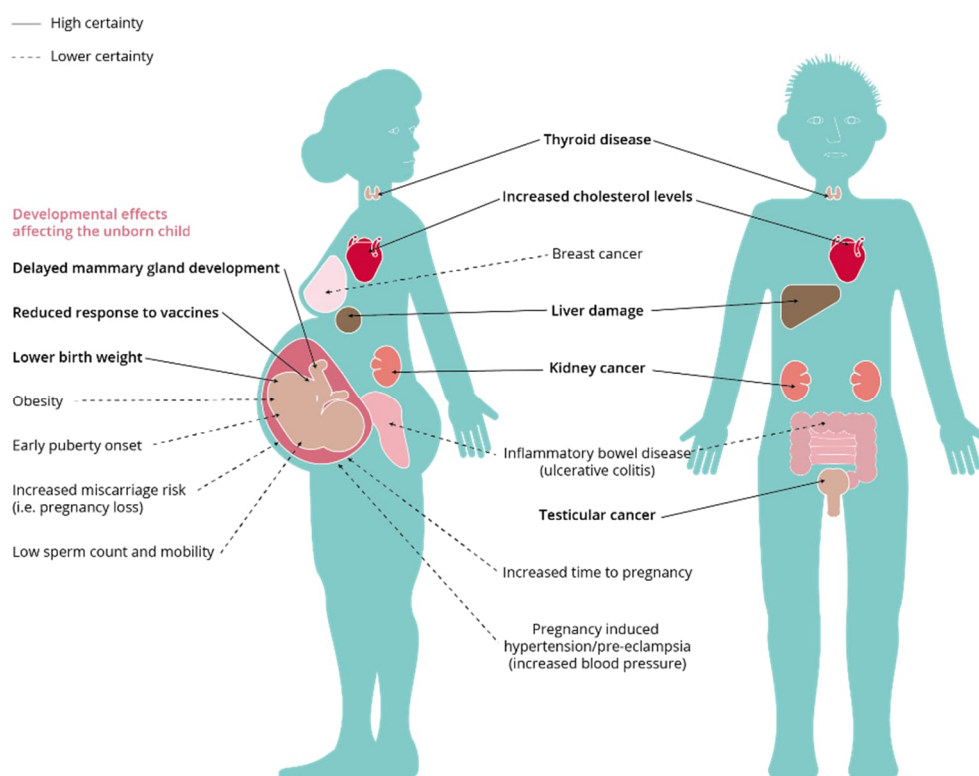


Figure 4 : Résumé des effets suspectés sur la santé humaine des PFAS. Figure extraite de Fenton et al. (2021) d'après la source European Environment Agency (2019)

Persistence dans l'environnement :

Les PFAS sont surnommés « polluants éternels » du fait de leur extrême persistance dans les milieux liée à leur grande stabilité chimique. Ils ne se dégradent pas dans l'environnement et conduisent à une contamination de tous les milieux. Ainsi, les risques environnementaux suivants sont considérés : Persistant, bioaccumulable et toxique (PBT), Très persistant et très bioaccumulable (vPvB) et Persistant, mobile et toxique ou très persistant et très mobile (PMT ou vPvM). De manière générale, plus les substances contiennent du carbone, plus elles seront persistantes dans l'environnement (Anses³). De ce fait, quelques substances PFAS à chaîne longue ont été réglementées voire interdites et substituées par des substances PFAS à chaînes plus courtes. Toutefois, la persistance et la toxicité de ces substituts sont peu documentés et étudiés.

³ <https://www.anses.fr/fr/content/pfas-des-substances-chimiques-dans-le-collimateur>

2.4 Aspects réglementaires

Des restrictions voire interdictions de certaines substances PFAS existent déjà. Cependant, les réglementations actuellement mises en place ne concernent pas toute la famille des PFAS, mais ciblent quelques sous-familles de PFAS particulières. Un historique de la prise de conscience progressive de l'impact négatif des PFAS sur la santé humaine et l'environnement est décrit sur la Figure 5.

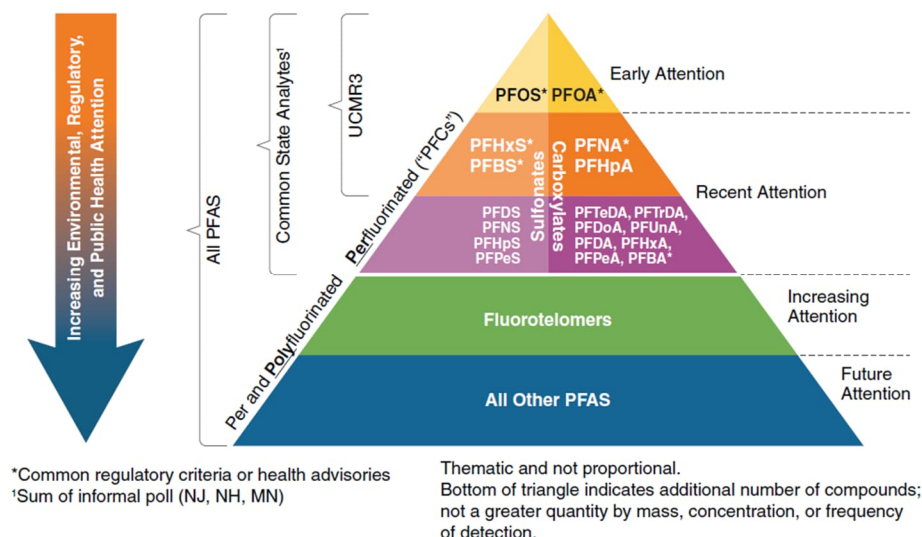


Figure 5 : Etat des lieux de la prise de conscience progressive des risques associés à la famille des PFAS [Hale et al. (2016) & ITRC (2022)]

Règlement POP (Polluants Organiques Persistants) :

Le règlement POP⁴ interdit le PFOS (acide perfluorooctane sulfonique et ses dérivés) depuis 2009, le PFOA (acide perfluorooctanoïque, ses sels et les composés apparentés) depuis juillet 2020 et le PFHxS (acide perfluorohexanesulfonique, ses sels et les composés apparentés) depuis juin 2022. Ces substances sont ainsi classées comme toxiques, bioaccumulables et persistantes.

Règlement REACH :

Dans la réglementation REACH⁵, les mentions de danger des PFAS de classe polymères (classification selon le règlement CLP⁶) sont notifiées mais ils sont exemptés d'enregistrement et donc d'une évaluation plus encadrée et plus fiable des risques pour la santé humaine et l'environnement. Néanmoins, les monomères ou les substances utilisées pour la fabrication de ces polymères, doivent être enregistrés. Les polymères fluorés les plus couramment utilisés, à savoir, le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), et les copolymères à base de tétrafluoroéthylène (TFE) et de fluorure de vinylidène (VDF), ne sont pas, dans les conditions normales d'utilisations, considérées comme des substances extrêmement préoccupantes (SVHC) [Ameduri (2023)]. En effet, dans leur usage courant, ces polymères fluorés ne sont pas considérés comme toxiques, sont insolubles dans l'eau, thermiquement, chimiquement et biologiquement stables. La toxicité de ces polymères et leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement restent encore à démontrer et ne sont pas bien connus ni évalués à ce jour. Ces derniers ne sont pour la plupart pas classés dangereux d'après les notifications listées dans l'inventaire de l'ECHA. Néanmoins, ces polymères fluorés sont extrêmement persistants dans l'environnement, comme le témoigne la présence de microplastiques fluorés, majoritairement du PTFE, dans des zones

⁴ Règlement POP : Règlement (UE) 2019/1021 du Parlement Européen et du Conseil du 20 juin 2019 concernant les polluants organiques persistants

⁵ Règlement REACH : Règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) no 793/93 du Conseil et le règlement (CE) no 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission

⁶ Règlement CLP : règlement CE n°1272/2008 du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges.

éloignées [ECHA - Annex XV Restriction report (2023) ; Lohmann et al. (2020)]. Toutefois, des dangers ont été identifiés et soulignés lors de la fabrication et de la gestion en fin de vie des déchets contenant des fluoropolymères. En effet, lorsqu'ils sont exposés à de fortes températures, comme c'est le cas de l'incinération, les PFAS de type polymères vont se décomposer et émettre des substances dangereuses de chaînes plus courtes de type non-polymères [ECHA - Annex XV Restriction report (2023)].

Ainsi, ce rapport considère également les PFAS de type polymère car ils sont susceptibles de générer lors de l'incinération des PFAS de type non-polymère, substances dont la toxicité et la persistance dans l'environnement a été démontré pour un grand nombre d'entre elles.

Certaines substances PFAS de type non-polymère possèdent une classification harmonisée (une entrée figurant à l'annexe VI du règlement CLP) pour un ou plusieurs dangers relatifs à la santé humaine suivants : cancérogénicité, mutagénicité, toxicité pour la reproduction, y compris les effets sur ou via la lactation et toxicité spécifique pour certains organes cibles après exposition répétée. Par exemple, les substances suivantes possèdent une classification harmonisée : l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS), l'acide perfluorooctanoïque (PFOA), l'acide perfluorononane-1-oïque (PFNA) et ses sels de sodium et d'ammonium, l'acide nonadécafluorodécanoïque (PFDA) et ses sels de sodium et d'ammonium, l'acide perfluoroheptanoïque (PFHpA) et le pentadécafluorooctanoate d'ammonium (APFO). La liste complète des 41 substances concernées ainsi que le détail de leur classification harmonisée sont précisés dans le rapport ECHA - Annex XV Restriction report (2023). Néanmoins, un grand nombre de substances PFAS ne sont pas actuellement (auto)classés pour les effets les plus préoccupants pour la santé humaine listés ci-dessus. Cela ne signifie pas qu'elles ne possèdent pas ces propriétés de danger mais l'hypothèse la plus probable est que les données actuellement présentes sont incomplètes.

Plusieurs substances PFAS de type non-polymère ont été identifiées comme SVHC (substances extrêmement préoccupantes). Les PFAS suivants sont inscrits sur la liste candidate REACH des substances SVHC en vue d'une éventuelle inclusion dans l'Annexe XIV (Liste d'autorisations) de REACH : l'acide perfluorohexanesulfonique (PFHxS) ses sels et substances connexes, l'acide perfluorobutane sulfonique et ses sels (PFBS), l'acide nonadécafluorodécanoïque et ses sels d'ammonium et de sodium (PFDA), l'acide perfluorononane-1-oïque et ses sels d'ammonium et de sodium (PFNA), le PFOA, le pentadécafluorooctanoate d'ammonium (APFO), l'acide tricosafuorodécanoïque (PFDoDA), l'acide pentacosafuorotridecanoïque (PFTTrDA), l'acide perfluorotetradécanoïque (PFTDA), l'acide hénicosafuoroundécanoïque (PFUnDA), l'acide perfluoroheptanoïque et ses sels (PFHpA), l'acide 2,3,3,3-tétrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propionique, ses sels et ses halogénures d'acyle (HFPO-DA).

Les substances suivantes sont inscrites dans l'Annexe XVII du règlement REACH (Liste des restrictions) : les acides perfluorocarboxyliques (PFCA) linéaires et/ou ramifiés (en C9-C14) qui comprennent leurs sels et les substances apparentées aux C9-C14 PFCAs, l'acide perfluorononane-1-oïque (PFNA) ; l'acide nonadécafluorodécanoïque (PFDA) ; l'acide hénicosafuoroundécanoïque (PFUnDA) ; l'acide tricosafuorodécanoïque (PFDoDA) ; l'acide pentacosafuorotridecanoïque (PFTTrDA) ; l'acide heptacosafuorotétradécanoïque (PFTDA) ; y compris leurs sels et précurseurs ; les acides perfluorocarboxyliques linéaires et ramifiés de la formule $C_nF_{2n+1}-C(=O)OH$ où $n = 8, 9, 10, 11, 12$ ou 13 ; l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et ses sels. Ces substances ne peuvent plus être mises sur le marché ou être utilisées dans la plupart de leurs applications depuis le 23 février 2023. Pour le cas particulier du PFOA, du PFOS et de leurs substances apparentées, les restrictions du règlement POP priment car elles sont plus contraignantes que celles de l'annexe XVII de REACH. Enfin, des procédures de restriction sont actuellement en cours par l'Agence Européenne des Produits Chimiques (ECHA) pour l'acide perfluorohexanesulfonique (PFHxS) et pour l'acide perfluorohexanoïque (PFHxA).

Autres directives :

De manière plus spécifique, quelques seuils de concentrations ont été définis selon des usages bien définis⁷ :

- Les teneurs maximales autorisées dans les eaux potables sont de 0,50 µg/l pour le total des PFAS ; ou de 0,10 µg/l pour la somme de 20 substances PFAS préoccupantes d'après l'annexe I de la directive européenne sur les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH)
- Des limites d'utilisation (sels d'ammonium du PFOA et acide perfluoropentanoïque PFPOA) ou des limites de migration spécifique (en mg de substance par kg de denrée alimentaire) sont

⁷ Source : <https://www.ecologie.gouv.fr/plan-daction-ministeriel-sur-pfas>

établies par le règlement UE 10/2011 relatif aux matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires

- L'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, exige que les eaux résiduaires rejetées au milieu naturel respectent la valeur limite de concentration de 25 µg/L pour le PFOS.

Cette liste n'est pas exhaustive. Les actualités réglementaires concernant les restrictions sur les PFAS, au niveau européen ou international, évoluent rapidement. On notera néanmoins, qu'il n'existe pas actuellement de réglementation européenne portant sur les PFAS dans les sols, ni dans l'air.

Enfin, de manière plus globale, au niveau européen, une nouvelle proposition de restriction sur les PFAS a été déposée en 2023 auprès de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA), portée par 5 Etats membres (Suède, Norvège, Danemark, Pays-Bas et Allemagne). Ce projet de restriction fait l'objet de nombreux commentaires reflétant notamment les craintes suscitées par cette proposition émise par les acteurs des batteries au li-ion et des batteries en général.

3 Les procédés d'incinération de déchets

3.1 Généralités sur les procédés de traitement thermique des déchets

Du fait de la multiplicité des applications industrielles mettant en œuvre des PFAS, ceux-ci se retrouvent dans un grand nombre de déchets (produits en fin de vie (déchets municipaux, etc.), résidus de fabrication, adsorbants (produits d'épuration, etc.), contaminations (sol, eaux usées, etc.)) [Longendyke et al. (2022)]. Les tonnages de déchets contenant des PFAS sont ainsi élevés. Aujourd'hui, la mise en décharge et l'incinération sont les filières les plus couramment suivies pour la gestion des déchets contenant des PFAS. Néanmoins, ces filières n'incluent pas de caractérisation des PFAS dans les déchets ni dans les rejets à l'atmosphère. Ces filières ne sont donc pas spécifiques à la présence de PFAS et ce sont donc les mêmes que pour tous les autres déchets. Le choix de la filière n'est donc pas fait en fonction de la présence de PFAS ou non. En effet, la réglementation et la perception de la dangerosité liée à la présence de PFAS (la prise de conscience étant relativement récente) n'impose rien de spécifique, du moins pour les substances non encore réglementées.

Les PFAS ne peuvent actuellement pas être éliminés de façon ciblée et ne sont pas recherchés en entrée de filières de recyclage. Ainsi, en cas de recyclage de ces matériaux, les PFAS vont se retrouver dans les articles recyclés (par exemple, papier ou plastique recyclé). Le recyclage n'est donc pas une option à privilégier pour les déchets contaminés par des PFAS. De plus, la mise en décharge n'est pas une solution appropriée. En effet, de nombreuses études ont démontré la présence de PFAS dans les lixiviats de décharge [Benskin et al. (2012), Fuertes et al. (2017), Gobelius et al. (2018), Huset et al. (2011), Solo-Gabriele et al. (2020)]. L'incinération reste donc la meilleure solution pour traiter les déchets contenant des PFAS. Aujourd'hui, l'incinération permet le traitement d'un large spectre de déchets : des déchets dangereux (industriels, Déchets d'Activités de Soins à Risques Infectieux, etc.) et non dangereux (ordures ménagères, boues de station d'épuration, etc.).

Les procédés de traitements thermiques des déchets renvoient aux procédés d'incinération (oxydation à haute température en présence d'un excès d'oxygène), de pyrolyse (décomposition thermique sous atmosphère contrôlée), de gazéification (transformation thermochimique à haute température), de thermolyse (décomposition thermique en l'absence d'oxygène) et de vitrification (traitement à haute température de déchets avec fusion de la fraction minérale). Ces procédés détruisent la matière organique et conduisent à une minéralisation des déchets traités.

Au regard du sujet de la destruction des substances PFAS contenues dans les déchets, les recherches actuelles sont très actives et portent majoritairement sur le devenir des PFAS lors des procédés d'incinération ou de pyrolyse [Verma et al. (2023)].

L'incinération est un processus de combustion avec un excès d'air. Les déchets sont brûlés à des températures allant généralement de 850°C à 1 300°C afin de les « réduire en cendres ». Ces températures vont notamment dépendre de la nature des déchets entrants. Les procédés d'incinération de déchets vont conduire à la production de mâchefers (fraction minérale, métaux ferreux et non ferreux) et de résidus d'épuration des fumées (cendres volantes et produits de neutralisation des fumées). L'incinération, technique déjà largement implantée au niveau européen, est une option efficace de destruction de composés organiques dangereux et apparaît donc comme une solution de choix pour la destruction des PFAS. En effet, grâce aux températures élevées et aux longs temps de séjour, l'incinération est une méthode reconnue pour rompre certaines liaisons carbone-halogène, contenues dans des produits chimiques organiques halogénés tels que les polychlorobiphényles (PCB). Cependant, les liaisons carbone-fluor sont plus difficiles à rompre du fait de la forte électronégativité du fluor ; les performances de l'incinération des PFAS sont donc potentiellement plus mitigées et de fait plus difficiles à évaluer.

La pyrolyse est un processus de décomposition chimique en atmosphère réductrice. En pyrolyse, les déchets ne brûlent pas et subissent une décomposition chimique des matières organiques à des températures modérément élevées et dans une atmosphère réductrice (sans oxygène ou à faible teneur en oxygène) [Huber (2009)]. Les produits de décomposition sont un solide carboné et un gaz de synthèse. Par rapport à l'incinération, la décomposition est réalisée à plus basse température. L'efficacité de ce procédé pour détruire les PFAS est vaguement abordée dans ce rapport. Néanmoins, la bibliographie réalisée n'est pas exhaustive dans la mesure où la présente étude s'est concentrée principalement sur les procédés d'incinération. L'étude bibliographique complète sur le devenir des PFAS lors des procédés de pyrolyse des déchets fera l'objet d'une étude spécifique ultérieure.

A titre informatif, des procédés alternatifs, moins énergivores, de traitements non thermiques sont actuellement également largement étudiés afin d'éliminer les PFAS. Les technologies non thermiques d'élimination des PFAS en cours de développement les plus prometteuses sont listées ci-dessous :

- Flux de déchets aqueux : l'adsorption sur supports échangeurs d'ions ou sur du charbon actif granulaire, l'osmose inverse, le traitement électrochimique, la sonolyse (traitement par ultrasons) et la filtration sur membrane [Horst et al. (2020) ; Wang et al. (2022)] ;
- Flux de déchets solides : la destruction mécano-chimique (broyage à billes) et l'oxydation à l'eau supercritique (SCWO) [Zhang et al. (2023)].

Cependant, ces technologies conduisent pour la plupart d'entre elles à un transfert des PFAS (« piégeage » et non destruction) vers d'autres matrices et il en résulte des déchets solides ou liquides fortement concentrés en PFAS dont la défluoration reste nécessaire.

Dans ce rapport, il sera principalement traité de la dégradation thermique des PFAS par incinération. En effet, il s'agit notamment de la technique la plus mature et la plus utilisée pour le traitement thermique des déchets aujourd'hui. Le cas des cimenteries qui pratiquent la co-incinération des déchets sera également abordé. En effet, lors de la co-incinération, des déchets peuvent être introduits comme combustible de substitution ou en remplacement de certaines matières premières habituelles.

3.2 Rappels du cadre réglementaire des procédés d'incinération et de co-incinération

Les arrêtés suivants constituent le cadre réglementaire relatif aux installations d'incinération et de co-incinération en France :

- Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux
- Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux
- Arrêté du 12 janvier 2021 relatif aux meilleures techniques disponibles (MTD) applicables aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets relevant du régime de l'autorisation au titre de la rubrique 3520 et à certaines installations de traitement de déchets relevant du régime de l'autorisation au titre des rubriques 3510, 3531 ou 3532 de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement

3.3 Incinération des déchets en installations d'incinération

3.3.1 Généralités sur les procédés d'incinération

L'incinération est une technologie mature utilisée pour traiter divers déchets solides et liquides. Les deux mécanismes principaux répertoriés pour l'incinération des composés organiques halogénés sont : la décomposition unimoléculaire et la réaction radicalaire [EPA-US (2020)]. Lors du processus de combustion, une succession de réactions chimiques exothermiques entre les substances incinérées (combustible) et le comburant (air, O₂) se produisent, conduisant à une combustion intense avec production de flammes. Une brève description du procédé d'incinération est proposée ci-dessous afin d'identifier les paramètres importants à prendre en compte lors de l'incinération de déchets contenant des PFAS.

Un schéma d'une installation d'incinération de déchets ménagers est proposé sur la Figure 6.

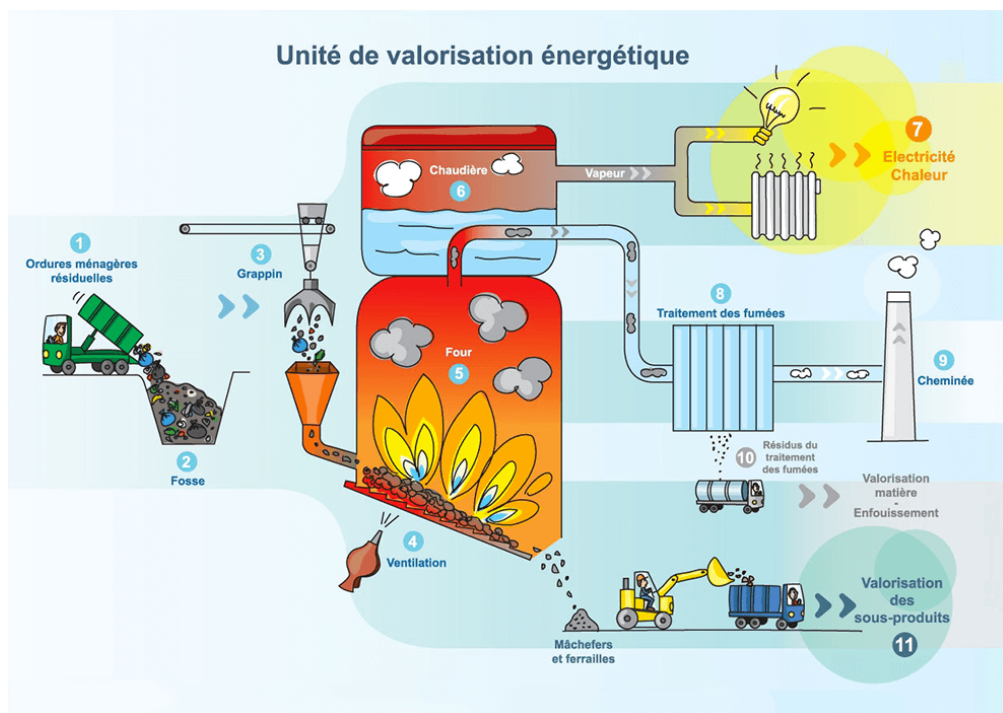


Figure 6 : Schéma d'une installation d'incinération avec valorisation énergétique [source : [Valorisation énergétique - Unité de valorisation énergétique \(sytraival.com\)](http://sytraival.com)]

- Pré-traitement des déchets :

De manière générale, les déchets sont des mélanges hétérogènes complexes pouvant être sous forme solide, liquide ou gazeuse.

En premier lieu, ces déchets vont subir un pré-traitement, qui va dépendre des caractéristiques thermochimiques et de l'état physique du déchet. Ces opérations de pré-traitement peuvent être de différents types [Antonini (2003)] :

- criblage/séparation (afin d'isoler des fractions indésirables ou valorisables séparément)
- broyage (de quelques dizaines de centimètres à quelques dizaines de microns afin d'augmenter la surface spécifique des déchets)
- homogénéisation (afin de réduire les fluctuations de composition et donc de propriétés physiques pouvant affecter la qualité de la combustion)
- déshydratation mécanique ou thermique (afin de réduire la fraction d'eau du déchet conduisant à une réduction de son volume et une augmentation de son pouvoir calorifique)
- mise en forme/pelletisation

Ces différentes étapes préliminaires visent à optimiser la qualité du traitement thermique subi par le déchet ensuite. On notera que dans certains cas, les solutions aqueuses concentrées en PFAS peuvent être traitées avec du charbon actif (CAG pour Granular Activated Carbon). Ce CAG contenant les PFAS « piégés » est ensuite incinéré [Watanabe et al. (2016), Longendyke et al. (2022)].

- La combustion des déchets :

La combustion est réalisée en présence d'air et à pression atmosphérique. Un excès d'air est systématiquement requis afin d'assurer une combustion complète du déchet. En général, l'incinération nécessite six fois plus d'air en masse que de déchets à éliminer. Lors d'une combustion complète, les produits résultants (fraction gazeuse (fumées) et fractions solides (mâchefers, cendres)) sont incombustibles⁸. Une combustion optimale des déchets est favorisée par la mise en place de deux

⁸ Environ 980 kg de CO₂, 320 kg de mâchefers (~1/3 du poids de déchets) et 30 kg de résidus très toxiques issus du lavage des fumées (REFIOM) vont être générés par 1 tonne de déchet d'OM. Source : [LES PROCEDES THERMIQUES - DECHETS DES MENAGES \(typepad.fr\)](http://les-procedes-thermiques-dechets-des-menages.typepad.fr)

enceintes thermiques successives (une chambre primaire de combustion et une chambre secondaire pour la post-combustion des gaz issus de la chambre primaire) [Antonini (2003)].

Les températures de combustion vont dépendre de la typologie des fours d'incinération et de la nature des déchets incinérés (Unité d'Incinération d'Ordures Ménagères, UIOM ou Unités d'Incinération de Déchets Dangereux, UIDD). Ces points sont précisés dans la section 3.3.2.

- Qualité de la combustion :

De manière générale, les conditions suivantes sont nécessaires afin d'assurer une bonne combustion des déchets :

- une bonne homogénéisation des déchets (comme mentionné au préalable)
- une quantité d'air adéquate et une homogénéisation du mélange air de combustion/déchets
- un temps de séjour suffisant
- une humidité minimum du déchet ainsi qu'une faible teneur en inertes incombustibles afin d'optimiser le pouvoir calorifique du déchet

Une baisse du pouvoir calorifique du déchet induit une baisse de la température du foyer. Des solutions sont mises en place dans certains cas, comme par exemple le mélange de déchets à faible pouvoir calorifique avec ceux à plus forts pouvoir calorifique. Le broyage préliminaire des déchets permet de diminuer les temps de chauffe du déchet solide augmentant ainsi la surface de contact solide/gaz et donc de réduire le temps de séjour nécessaire à sa combustion complète.

Dans les cas de combustions incomplètes, il peut y avoir des imbrûlés dans les résidus solides de combustion liés à une mauvaise homogénéisation du déchet, une mauvaise aération avec l'air comburant ou encore un temps de séjour insuffisant [Antonini (2003)]. De plus, il peut y avoir des imbrûlés gazeux, CO ou des suies dans les fumées en cas de mauvaise combustion. La chambre secondaire de post-combustion des fumées (air secondaire) permet d'y remédier en complétant la combustion des composés organiques volatils (COV) et des suies et en réoxydant le CO en phase gazeuse.

- Emissions de polluants :

L'incinération va transformer la matière organique en CO₂ et H₂O. Des polluants organiques et inorganiques vont également être émis. Ainsi, l'incinération de déchets va dégager cinq types d'émissions :

- de l'eau (H₂O)
- des gaz (CO, CO₂, oxydes d'azote - NO_x, oxydes de soufre - SO_x, l'acide chlorhydrique - HCl, fluorure d'hydrogène - HF)
- de la poussière minérale (cendres)
- des métaux lourds volatils et non volatils, gazeux et particuliers (plomb, cuivre, mercure, cadmium, nickel, arsenic)
- des molécules organiques (composés organiques volatils - COV, dioxines et furanes - PCDD/F, composés bromés et iodés, etc.)

La réglementation encadrant les incinérateurs de déchets impose la surveillance, pour les émissions canalisées dans l'air, des paramètres suivants : NO_x, NH₃, CO, SO₂, HCl, HF, poussières, métaux et métalloïdes (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, V), Hg, COVT, PBDD/PBDF (dans le cas de déchets contenant des retardateurs de flamme bromés), PCDD/PCDF, PCB de type dioxines, Benzo[a]pyrène. Des valeurs limites d'émissions sont fixées pour ces polluants. Des mesures pour réduire les émissions à l'atmosphère sont imposées (filtration et traitement). Une valeur limite est également fixée pour le monoxyde de carbone (CO) afin de s'assurer d'une bonne qualité de la combustion.

La surveillance de la teneur en polluants organiques persistants (POP) dans les flux issus de l'incinération de déchets dangereux contenant des déchets dangereux dont la teneur en POP avant incinération dépasse les limites de concentration définies à l'annexe IV du règlement POP est imposée par l'arrêté du 12 janvier 2021 cité précédemment. Ainsi les PFAS listés dans le règlement POP (PFOA, PFOS, PFHxS et leurs dérivés) sont surveillés dans ce cas précis.

- Traitement des fumées :

Les gaz issus de la combustion de déchets doivent être portés à 850°C pendant au moins deux secondes dans la zone de post-combustion et à au moins 6 % d'oxygène pour détruire les potentielles dioxines et furanes⁹ (directive IED n° 2010/75/UE). Cette disposition est applicable à tous les incinérateurs. S'il s'agit de déchets dangereux ayant une teneur en substances organiques halogénées, exprimée en chlore, supérieure à 1 %, la température doit être amenée à 1 100 °C pendant au moins deux secondes dans la chambre de post-combustion.

Dans le cas de déchets fluorés, du fluorure d'hydrogène (HF) va être généré et sera à surveiller de près pour en maîtriser les émissions. Néanmoins, une partie du fluor devrait se retrouver dans les cendres. L'installation de filtres (électro-filtres, ou filtres à manches) permet de séparer les poussières et particules de métaux lourds du gaz de combustion mais ne permet pas de capter certains métaux volatils. Après dépoussiérage, les fumées sont soumises à un lavage et une neutralisation des acides gazeux (tels que HF, HCl et SOx) par voies sèches, semi-humides ou humides. De plus, les incinérateurs sont dotés de dispositifs de traitement des NOx (Réduction non catalytique sélective - SNCR, Réduction catalytique sélective - SCR).

Différentes techniques de réduction des émissions dans l'air, dont certaines citées ci-dessus, sont listées dans la décision d'exécution (UE) n° 2019/2010¹⁰. Les techniques sont les suivantes : filtre à manches, injection d'absorbant dans le foyer, manches catalytiques, désulfuration directe, injection d'absorbant sec, électrofiltre, adsorption en lit fixe ou mobile, recirculation des fumées, réduction catalytique sélective (SCR), réduction non catalytique sélective (SNCR), réacteur semi-humide, laveur.

Divers systèmes de traitement des gaz émis en sortie de four vont permettre de piéger certaines substances PFAS ou sous-produits de décomposition thermique des PFAS non dégradés lors de la combustion des déchets et éviter leur dispersion dans l'environnement. Les PFAS non dégradés lors de l'incinération vont se retrouver soit dans les mâchefers, soit être captés par les systèmes d'épuration des fumées, soit émis dans l'air. L'efficacité de piégeage des PFAS par les systèmes d'épuration est à ce jour peu documentée. En phase gazeuse, les PFAS peuvent être sous forme particulaire ou non particulaire. Les PFAS particuliers vont être relativement bien piégés. Pour les PFAS non particuliers en phase gazeuse, il est plus difficile de conclure : il s'agit principalement de composés légers et volatils, plus difficiles à capter et certains vont passer au travers des systèmes de filtration. Néanmoins, il est difficile de les quantifier dans la mesure où la quantité de PFAS émise dans l'air sera très faible (car leur concentration initiale dans les déchets est faible, excepté pour les polymères fluorés) et les techniques d'analyses actuelles risquent de ne pas avoir une sensibilité suffisante pour mesurer de si faibles concentrations.

Le présent rapport n'a pas vocation à étudier l'efficacité des systèmes d'épuration des fumées quant au piégeage des substances PFAS.

Néanmoins, des mesures autour des sites d'incinération de déchets s'avèrent pertinentes afin de les relier aux émissions de PFAS par les incinérateurs. En effet, des études ont montré la contamination des sols autour des sites d'incinération. Martin et al. [Martin et al. (2023)] ont mis en évidence la présence de PFAS (tels que du PFBS, PFNA, PFOS, PFOA ou GenX) dans les 35 échantillons de sols récupérés autour de l'incinérateur de déchets dangereux sélectionné. Le PFOS a notamment été mesuré dans 97% des échantillons avec des concentrations allant de 51 ng/kg à 1 300 ng/kg. De plus, du GenX a été retrouvé dans quasiment la moitié des échantillons de sols.

⁹ Article 50, deuxième alinéa de la directive n° 2010/75/UE du 24/11/10 relative aux émissions industrielles : « Les installations d'incinération des déchets sont conçues, équipées, construites et exploitées de manière à ce que, même dans les conditions les plus défavorables, les gaz résultant de l'incinération des déchets soient portés, après la dernière injection d'air de combustion, d'une façon contrôlée et homogène, à une température de 850 °C au minimum pendant au moins deux secondes. Si des déchets dangereux ayant une teneur en substances organiques halogénées, exprimée en chlore, supérieure à 1 % sont incinérés ou coïncinérés, la température requise pour satisfaire aux premier et deuxième alinéas est d'au moins 1 100 °C. »

¹⁰ Décision d'exécution (UE) n° 2019/2010 du 12/11/19 établissant les conclusions sur les meilleures techniques disponibles (MTD) pour l'incinération des déchets, au titre de la directive 2010/75/UE du Parlement européen et du Conseil.

- Points de vigilance :

Quelques points de vigilance sont à respecter lors de l'incinération de déchets [Antonini (2003)] :

- la présence de phosphore, soufre et halogènes peut empoisonner les catalyseurs (si SCR).
- il convient d'éviter l'affaiblissement local du taux en O₂ ainsi que la présence de zones froides qui vont diminuer les vitesses de combustion ainsi que sa qualité.
- la teneur en carbone organique total des cendres des mâchefers doit être < 3 %.¹¹
- il faut s'assurer que la température du foyer soit inférieure au point de ramollissement des cendres (en général entre 1 050 et 1 100°C) afin d'éviter la formation de dépôts sur les parois de l'enceinte et dans la chaudière.
- il faut éviter les processus de corrosion des pièces métalliques pouvant survenir en cas de condensations acides sur les parois froides (présence de gaz corrosifs dans les fumées HF, HCl, SOx, ...).

La température est donc un paramètre primordial à contrôler afin d'assurer la destruction des composés ciblés, une combustion incomplète pouvant générer des polluants tels que des POPs. De plus, l'incinération de plastiques, qui permet notamment d'améliorer la qualité de la combustion par augmentation de la capacité calorifique des déchets introduits, peut conduire à la formation de molécules écotoxiques (comme des dioxines/furanes chlorées ou bromées si les plastiques contiennent des retardateurs de flamme bromés). Les matériaux des fours doivent donc être robustes et résister en température (matériaux réfractaires).

3.3.2 Typologies des fours d'incinération

Il existe actuellement trois typologies d'incinérateurs : les fours à grilles, les fours rotatifs et/ou oscillants et les fours à lit fluidisé dense, rotatif ou circulant.

Dans ce rapport, seuls les fours suivants seront détaillés : les fours à grille (utilisés pour le traitement de déchets solides de type ordures ménagères - OM), les fours à lits fluidisés denses (intervenant dans le traitement des boues de STEP) et les fours rotatifs (incinération de déchets dangereux). En effet les OM, les boues de STEP et les déchets dangereux sont les principales sources potentielles de déchets contenant des PFAS.

3.3.2.1 Les fours à grille

Il existe actuellement 126 incinérateurs de déchets municipaux non-dangereux (UIOM) en France. Il s'agit principalement de fours à grille. Les fours à grille permettent de traiter des déchets solides avec une faible nécessité de pré-traitement (déferraillage, retrait des encombrants, etc.) [RECORD 14-0245/1A (2017)]. Les déchets sont disposés sur une grille mobile (constituées de barreaux ou de rouleaux permettant respectivement des mouvements de translation du déchet ou de rotation) inclinée qui va laisser passer l'air à travers la couche de déchet en ignition. L'air primaire de combustion (en fort excès) est injecté sous la grille au travers du lit de déchets. Un dispositif d'alimentation permet de contrôler l'épaisseur de la couche de déchet. En général, les déchets sont brûlés entre 850°C et 1 100°C et les temps de séjour sont de l'ordre d'une heure. Des caissons placés sous les grilles permettent de récupérer les mâchefers (les imbrûlés, les incombustibles et les cendres restant après combustion.). Les métaux ferreux sont séparés des mâchefers par un overband magnétique, et les non ferreux par l'application d'un courant de Foucault [Antonini (2005)]. Les températures peuvent être variables dans le four : elles sont fonction de la typologie du déchet entrant, sachant que les phénomènes de turbulence important vont favoriser une température la plus homogène possible dans le four.

Un schéma d'un four à grille typique est proposé sur la Figure 7.

¹¹ Directive n° 2010/75/UE du 24/11/10 relative aux émissions industrielles Art. 50, alinéa 1 de l'IED : « Les installations d'incinération des déchets sont exploitées de manière à atteindre un niveau d'incinération tel que la teneur en carbone organique total des cendres et mâchefers soit inférieure à 3 % du poids sec de ces matériaux ou que leur perte au feu soit inférieure à 5 % de ce poids sec. »

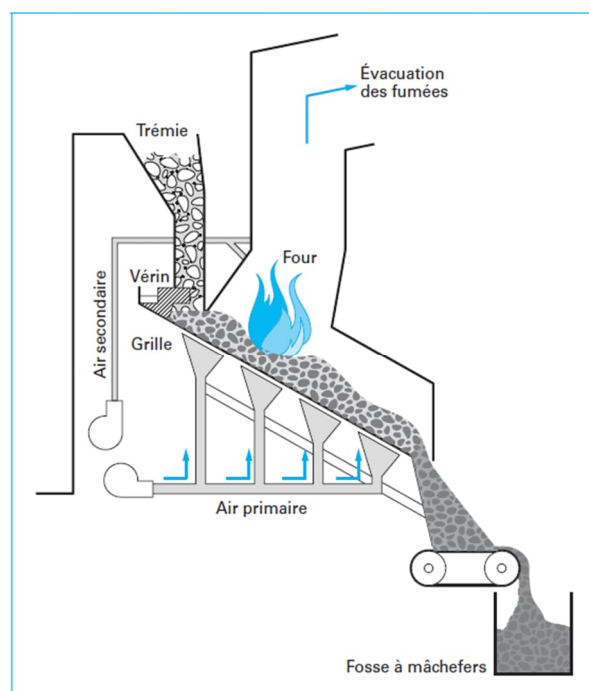


Figure 7 : Schéma de principe d'un four à grille [extrait de Antonini (2005)]

3.3.2.2 Les fours à lits fluidisés

Il existe trois types de fours à lits fluidisés : denses, rotatifs ou circulants. Des différences apparaissent entre ces trois types de fours selon différents paramètres : le mode d'injection de l'air, la géométrie du four, etc. Les fours à lits fluidisés denses (ou bouillonnants) sont les plus utilisés pour l'incinération de déchets boueux, tels que les boues de STEP (Figure 8). En effet, ces boues sont difficiles à brûler dans des incinérateurs classiques du fait de leur texture compacte et de leur forte humidité, affaiblissant ainsi le pouvoir calorifique de ces déchets.

Les déchets, préalablement broyés si nécessaire, sont introduits sur ou dans un lit de sable (média de fluidisation) maintenu en suspension (les déchets vont ainsi « flotter ») dans un courant gazeux ascendant (air préchauffé injecté sous pression) au travers d'une grille de fluidisation. Les températures de combustion sont habituellement comprises entre 850 et 900°C. De ce fait, la montée en température du déchet est rapide, la matière organique est gazéifiée et les particules combustibles sont généralement piégées avec le média de fluidisation. Les sous-produits obtenus sont ainsi différents d'une incinération avec un four à grille ou tubulaire [Antonini (2005)]. Les temps de séjour sont de 1 à 5 s pour la phase gazeuse, de 12 à 15 s pour les déchets liquides, et de 1 à 2 min pour les déchets solides divisés.

Ce type de four permet généralement d'obtenir une efficacité similaire aux autres fours à des températures plus basses grâce à un meilleur mélange.

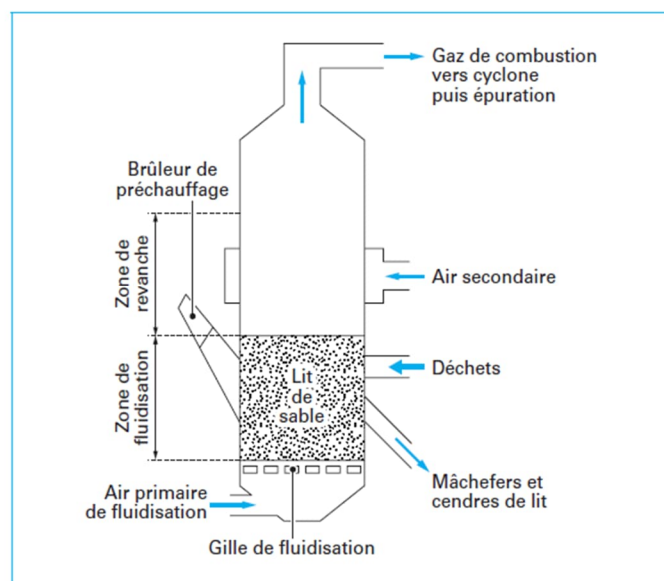


Figure 8 : Schéma de principe d'un four à lit fluidisé dense [extrait de Antonini (2005)]

3.3.2.3 Les fours rotatifs

Les fours rotatifs sont principalement utilisés pour l'incinération des déchets dangereux (solides, pâteux ou liquides). Un schéma de fonctionnement est proposé sur la Figure 9.

Le mouvement de rotation lent (moins de 2 tr/min) du four, légèrement incliné (de 1 à 4°) permet une bonne homogénéisation et brassage de l'air primaire de combustion avec les déchets. Les températures de combustion sont généralement comprises entre 1 100°C et 1 300°C afin d'assurer une bonne destruction des substances organiques les plus dangereuses. Les temps de séjour des déchets varient en général entre 45 minutes et 1h30, selon la typologie des déchets entrants.

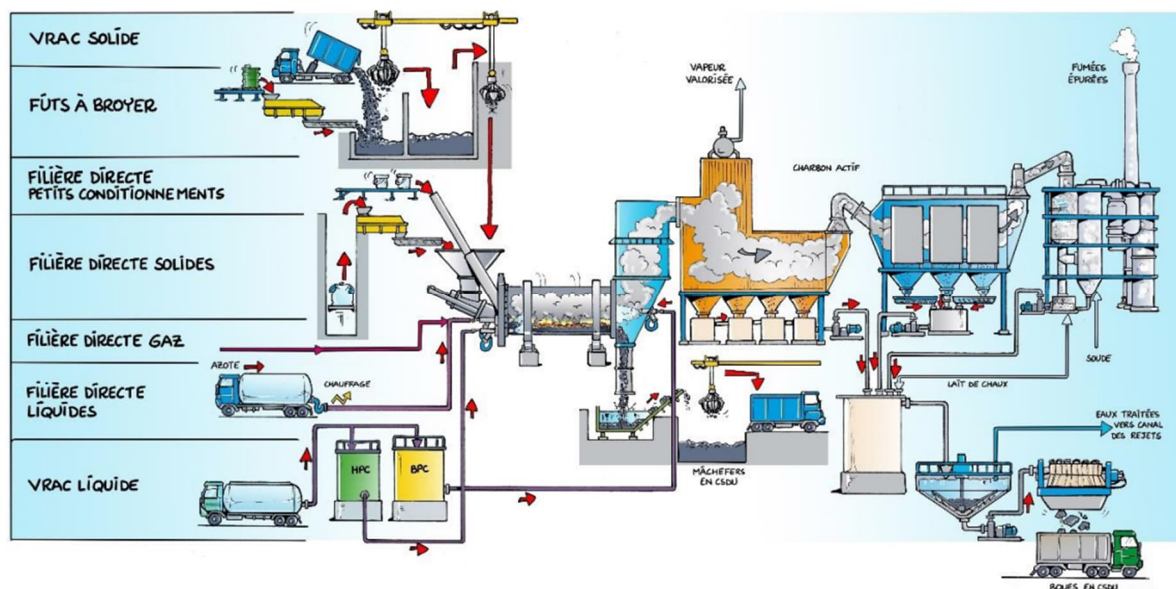


Figure 9 : Schéma d'un four rotatif d'incinération de déchets dangereux

3.4 Co-incinération des déchets en cimenterie

3.4.1 Généralités sur la production du ciment

Un schéma du principe de la production du ciment est présenté sur la Figure 10. Lors de ce procédé, il est possible de co-incinérer des déchets.

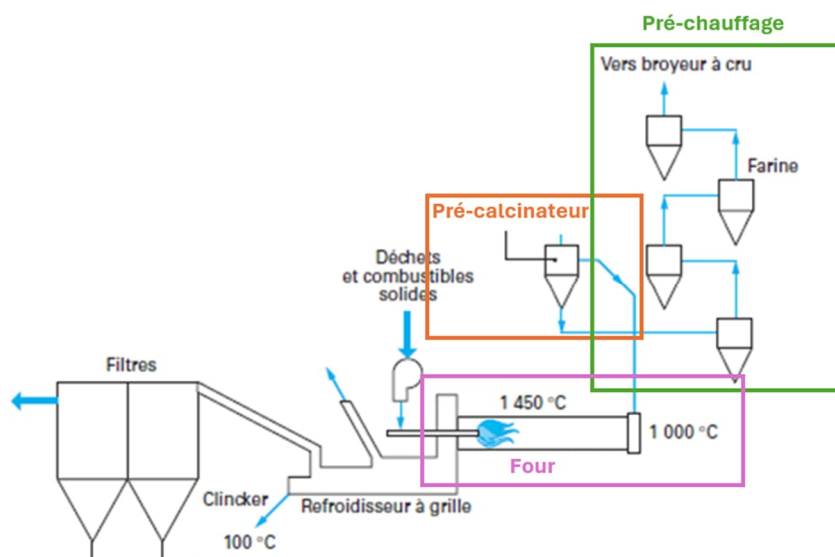


Figure 10 : Co-incinération en four cimentier [adapté de Antonini (2005)]

Les principales étapes de production du ciment sont résumées ci-dessous :

- **pré-traitement** : broyage du mélange des matières premières minérales (roches issues des carrières, principalement du calcaire et de l'argile). Ce broyage en plusieurs étapes permet d'obtenir la farine crue qui alimentera le four.
- **pré-chauffage** : de la farine crue (séchage et déshydratation) dans un pré-chauffeur.
- **pré-calcinateur** : calcination¹² à 850°C.
- **production du clinker** (constituant principal du ciment) à haute température (température du four de 1 450°C, en conditions oxydantes, mais température des gaz pouvant aller jusqu'à 2 000°C). La chaux obtenue lors de l'étape de calcination réagit avec la silice, l'alumine et les oxydes de fer présents dans la farine crue pour former le clinker. Cette étape est généralement réalisée dans un four rotatif.

Un profil de température type est présenté sur la Figure 11.

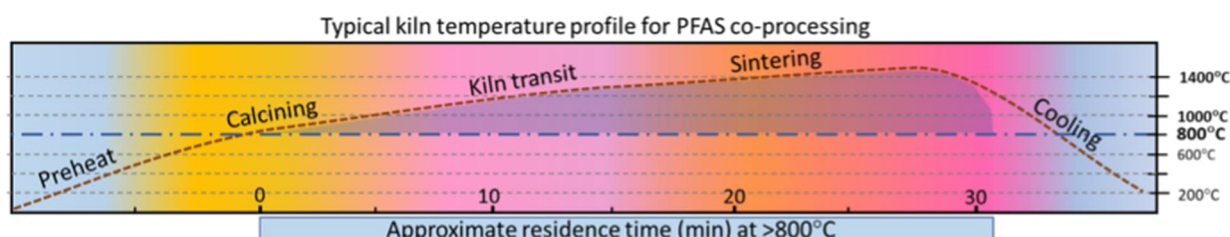


Figure 11 : Profil de température type dans un four rotatif (extrait de [PFAS destruction via cement kiln co-processing A Quasi-Circular Fluorine Economy | ALGA](#)).

A noter que dans le cas des fours longs, toutes les étapes (séchage, calcination, clinkérisation) sont réalisées dans le même four. Néanmoins, la configuration sécheur puis pré-calcinateur puis four faisant partie des Meilleures Techniques Disponibles (MTD) est la configuration privilégiée.

¹² La calcination correspond à la décomposition du carbonate de calcium (CaCO_3) à haute température (~900°C) en chaux (CaO).

Les étapes suivantes (refroidissement, broyage, mélange à d'autres matières minérales tels que le gypse) ne sont pas détaillées car elles ne correspondent pas à des étapes de traitement thermique.

3.4.2 Utilisation de déchets en cimenterie

3.4.2.1 Généralités

L'industrie cimentière tient une place importante dans les filières de gestion des déchets et permet de valoriser certains types de déchets, que ce soit comme substitut de certaines matières premières (matières minérales) pour la fabrication de ciment ou en remplacement de combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel). Les déchets peuvent provenir de l'industrie (sous-produits de procédés industriels) ou des ménages. Cependant, tous les déchets ne peuvent pas être acheminés en cimenterie : le respect de critères propres à chacun des remplacements possibles est requis (en fonction des propriétés du ciment final attendu, impact environnemental du process de production du clinker, pouvoir calorifique, concentrations en substances dangereuses, etc.). Des flux de déchets acceptés en cimenterie sont les suivants (Figure 12) : des fractions de déchets municipaux solides ou encore des déchets de construction et de démolition [Blume et al. (2020)]. En général, les cimenteries ne reçoivent pas directement les déchets ; ceux-ci vont transiter par des plateformes de préparation.

Afin de garantir un pré-traitement et un co-traitement sûrs et respectueux de l'environnement, il est nécessaire de définir des critères de sélection et de limiter l'utilisation de certains déchets. En effet, certains déchets ne peuvent pas être co-traités en cimenterie tels que les déchets nucléaires, l'amiante, les déchets médicaux infectieux, les DEEE (Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques) ou encore les batteries entières.

La majorité des flux de déchets destinés aux cimenteries sont hétérogènes (en termes de composition chimique et propriétés physiques) ; ils doivent donc subir un pré-traitement pour les transformer en AFR¹³ (Alternative Fuels and Raw materials) afin de les homogénéiser et qu'ils répondent aux critères requis [Blume et al. (2020)].

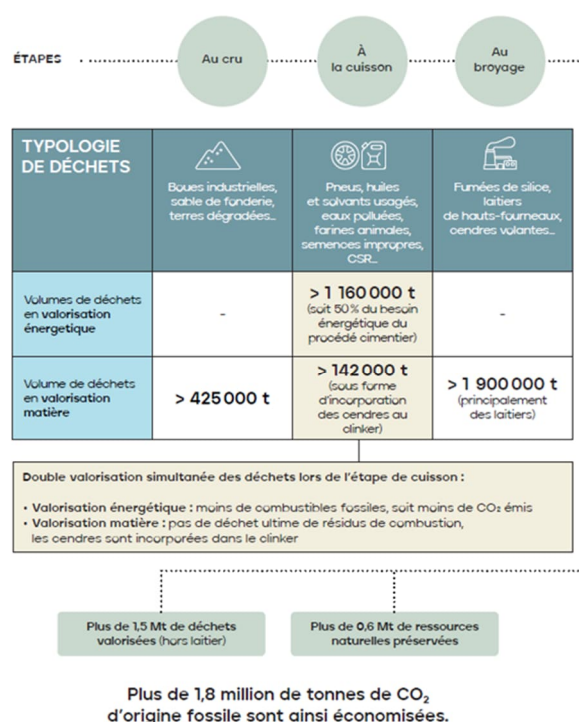


Figure 12 : Typologies de déchets utilisés en AFR (extrait de France Ciment)

Les déchets sélectionnés subissent généralement un pré-traitement (Figure 13) constitué d'une ou plusieurs des opérations suivantes : séparation/tri, absorption sur sciure (dans le cas de déchets très liquides), séchage, mélange, réduction granulométrique (déchetage ou broyage) et/ou homogénéisation [Cembureau, C. (2016)]. Des étapes de contrôles qualité sont incluses tout au long du processus : contrôle réglementaire (acceptabilité des déchets) et vérifications de conditions liées au

¹³ AFR : déchets et sous-produits sélectionnés pouvant être co-traités dans la production de ciment.

procédé (PCI¹⁴, teneur en chlore, en métaux lourds¹⁵, etc.). Dès lors que les cimenteries utilisent des déchets, elles sont classées comme installations de co-incinération relevant de la rubrique 2770 ou 2771.



Figure 13 : Intégration des déchets municipaux dans le fonctionnement des cimenteries [Blume et al. (2020)].

- Utilisation de déchets en remplacement de matières premières :

La production d'une tonne de clinker nécessite en moyenne 1,5 à 1,6 tonnes de matières premières [Blume et al. (2020)]. Ainsi, le contenu minéral de certains déchets (matières premières alternatives - AR pour Raw Materials) peut être recyclé en tant que matière première. Les matières premières alternatives (AR) contiennent des minéraux d'intérêt tels que le calcium, la silice, l'alumine, le fer et le soufre (sulfates). Elles peuvent remplacer ou compléter les matières premières naturelles dans la formulation du clinker ou certains composants minéraux dans la production de ciment [Blume et al. (2020) ; CSI. (2014)]. Une partie du mélange composant la farine crue peut être substituée par des déchets riches en calcium (en remplacement du calcaire) ou de déchets riches en silicium ou en fer (déchets ayant une composante minérale importante tels que des laitiers ou des cendres volantes de charbon) afin d'ajuster la composition de la farine. Des exemples de déchets/sous-produits industriels adaptés sont proposés : cendres volantes (Si, Al, Ca), laitiers de hauts fourneaux (Si, Fe), fumée de silice (Si), gypse artificiel (provenant de la désulfuration des gaz de combustion et de la production d'acide phosphorique), boues rouges (Fe), etc. [Blume et al. (2020)]. Pour rappel, ces AR sont introduits au niveau du pré-chauffage.

- Utilisation de déchets en remplacement de combustibles fossiles :

Les températures élevées atteintes (calcination et clinkérisation) nécessitent la combustion de quantités importantes de combustibles. Une partie des combustibles fossiles peut être substituée (ce taux pouvant varier jusqu'à 80%) par des déchets (combustibles alternatifs - AF pour Alternative Fuels) ayant un pouvoir calorifique élevé (ex : huiles usagées) permettant de réduire le recours aux combustibles fossiles primaires (Figure 14). Les fortes températures atteintes dans le four peuvent contribuer à l'élimination de certaines substances dangereuses qui ne sont pas détruites lors des processus classiques d'incinération de déchets. Les différents procédés de production de combustibles à partir de déchets sont détaillés dans le BREF en lien avec les industries de traitement des déchets (BREF Traitement des déchets, 2017).

Des exemples de déchets utilisés en AF sont : des huiles usagées, des pneus, des matières plastiques, des solvants, des boues d'épuration, des déchets agricoles, certains bois imprégnés avec des

¹⁴ Pouvoir Calorifique Inférieur.

¹⁵ La teneur en métaux lourds est un paramètre important : outre leur impact environnemental, ils peuvent influencer sur la qualité du clinker (retardateurs ou inhibiteurs de prise).

substances organiques (ex : créosote), etc. [Blume et al. (2020)] et les Combustibles Solides de Récupération (CSR)¹⁶.

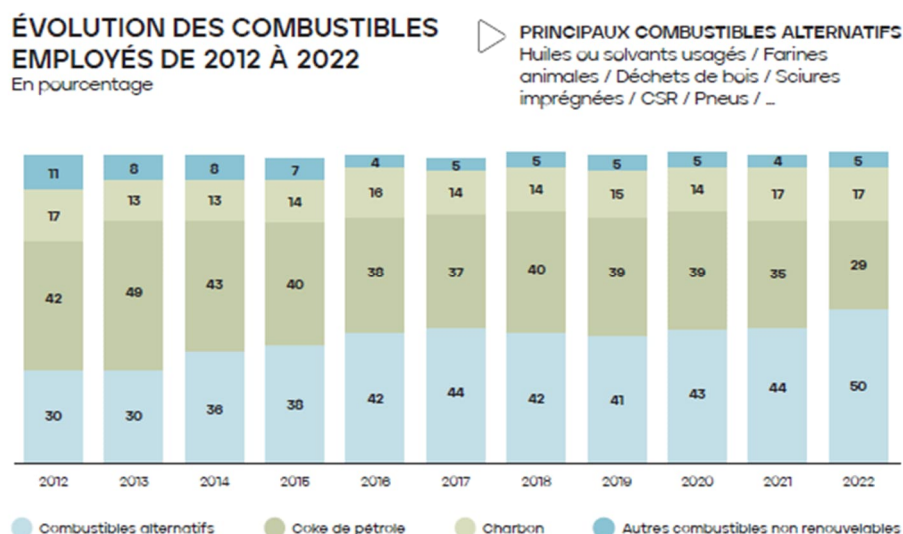


Figure 14 : Utilisation de combustibles alternatifs (extrait de France ciment)

L'apport en AF peut ainsi se faire au niveau de deux entrées possibles :

- dans la zone de combustion primaire (four rotatif) – injection au niveau du brûleur – température du four à 1 450°C ;
- dans la zone de combustion secondaire : pré-calcaireur à 850°C.

Ces déchets AF sont susceptibles de contenir des concentrations plus ou moins élevées en substances PFAS.

3.4.2.2 Présence de PFAS dans les déchets utilisés

Les déchets minéraux injectés au niveau du cru, donc utilisés en remplacement des matières premières (AR), ne sont à priori pas concernés par la problématique des PFAS mais il est nécessaire de rester vigilant compte tenu des températures au niveau du pré-chauffage.

Pour les déchets en AF, de manière générale, la présence de PFAS est possible, notamment dans le cas des CSR qui sont des mélanges de déchets. Il est toutefois rappelé que :

- Les déchets halogénés et les déchets POPs (déchets contenant des Polluants Organiques Persistants dont ceux contenant des PFOS, PFOA, PFHxS et leurs dérivés) ne sont pas acceptés en cimenterie (bonnes pratiques).
- Les déchets en AF doivent avoir une teneur en halogènes totaux exprimés en chlorures < 1 %¹⁷ (voire 0,5 % dans certains cas).
- Les CSR (Combustibles Solides de Récupération) ont également des teneurs limitées en substances halogénées et en chlore (Cl < 15000 mg/kg et total halogénés (F+Cl+Br+I) < 20000 mg/kg en application de l'arrêté du 23/05/2016).

La position actuelle des cimenteries en France est une position de prudence en attente d'un cadre réglementaire clair : en l'absence d'études ayant démontré l'efficacité (ou non) des cimenteries à détruire les PFAS, les déchets contenant des PFAS sont exclus. Ainsi les déchets connus contenant des PFAS (ex : eaux d'exercices d'incendie ou déchets de procédés issus d'installations industrielles qui manipulent ou produisent des PFAS) ne sont pas acceptés. Les discussions en amont avec les producteurs de déchets permettent d'éliminer ces flux contenant ou susceptibles de contenir des PFAS (en fonction de la composition et de l'activité de l'industriel). Pour les autres flux, compte-tenu des

¹⁶ Selon Article R541-8-1 du Code de l'Environnement : « Un combustible solide de récupération est un déchet non dangereux solide, composé de déchets qui ont été triés de manière à en extraire la fraction valorisable sous forme de matière dans les conditions technico-économiques du moment, préparé pour être utilisé comme combustible dans une installation relevant de la rubrique 2971 de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement. »

¹⁷ Paragraphe 1.3.5.1.2. du BREF « Production de ciment, chaux, et magnésie ».

difficultés liées à l'analyse des PFAS dans les déchets (manque de méthodes normalisées pour les déchets¹⁸, analyses disponibles pour un nombre réduit de substances, etc.), il est difficile d'évaluer la teneur en PFAS dans tous les déchets intrants et encore plus d'évaluer cette teneur de manière systématique, notamment dans les mélanges ou les CSR qui peuvent alors être des sources potentielles de PFAS. Lorsqu'il s'agit de CSR (Combustibles Solides de Récupération), la tâche est plus complexe et ils peuvent donc être une source potentielle de PFAS. En pratique, la production de CSR se base sur le cadre réglementaire existant qui n'exclut qu'un nombre restreint de substances PFAS (ceux inscrits au règlement POP).

La problématique est donc d'identifier les déchets contenant des PFAS ainsi que de définir à partir de quelle concentration il est considéré que le déchet contient une teneur significative en PFAS (par exemple, si les concentrations à l'état de traces sont à considérer ou non).

¹⁸ Un projet de norme est en cours dans des matrices solides pour l'analyse des PFAS dans des sols, sédiments, déchets et des boues (CEN/TC 444 – Environmental characterization of solid matrices).

4 La décomposition thermique des substances PFAS

Lors du processus d'incinération, une destruction thermique « complète » des PFAS renvoie à une défluoration complète de la chaîne fluorocarbonée et une oxydation du squelette carboné. On parle alors de minéralisation des PFAS. Les PFAS sont ainsi décomposés en CO₂, H₂O et HF¹⁹ ; des composés inorganiques fluorés (tels que des fluorures de calcium ou des fluorures de métaux qui peuvent se volatiliser et/ou rester dans les cendres sous foyer et/ou les cendres volantes) et non fluorés (HCl, SO₂, etc.) peuvent également être formés [Horst et al. (2020) ; Longendyke et al. (2022) ; Winchell et al. (2021) ; Zhang et al. (2023), Meegoda et al. (2022)].

Pour rappel, les substances PFAS sont des composés chimiques synthétiques industriels ajoutés intentionnellement dans certains produits par l'homme : ils sont présents dès le départ dans les déchets. Il ne s'agit pas ici de sous-produits non intentionnels formés lors de processus de combustion incomplète (comme c'est le cas des dioxines par exemple), en dehors des PFAS de chaînes plus courtes générés lors de la décomposition thermique des PFAS.

Par ailleurs, le rapport molaire H/F est un paramètre important à prendre en considération : s'il est inférieur à 1, un apport en H₂O est nécessaire afin de convertir l'excès de fluor (F) en HF et garantir ainsi une minéralisation complète des PFAS, avec production de HF et CO₂ comme produits principaux, sous peine de former des composés fluorés de chaînes très courtes tels que du COF₂ ou du CF₄. Ainsi, une incinération en conditions humides peut être nécessaire si les sources d'hydrogène sont insuffisantes. Les quantités d'air (O₂) et de H₂O sont de ce fait, des paramètres clés qui vont impacter la décomposition thermique des PFAS et les sous-produits générés.

Une destruction incomplète des PFAS va, quant à elle, conduire à la formation de composés PFAS à chaînes plus courtes, de produits de combustion incomplète (PIC), pouvant s'avérer problématiques pour l'environnement (PIC, comme des radicaux perfluorés recombinaison ou pouvant se recombinaison), des produits volatils et mobiles, des gaz à effet de serre, ou d'autres composés nocifs) [Longendyke et al. (2022)].

Le niveau de destruction des PFAS (nature et quantité des produits de décomposition formés), qui reflètera l'efficacité de l'incinération à dégrader les PFAS, va dépendre de nombreux paramètres et donner lieu à différents mécanismes de décomposition et scénarios d'émission de produits de décomposition thermique [Longendyke et al. (2022), Meegoda et al. (2022)] :

- *Matrice déchets incinérée* : composition et typologie du mélange des flux de déchets contenant des PFAS, caractéristiques chimiques des matériaux à traiter, nature, concentration et structure des PFAS, nature de l'intégration des PFAS dans les déchets (selon si les PFAS sont déposés en couche mince ou s'ils sont directement intégrés dans la structure du polymère), etc.
- *Conditions opérationnelles / de fonctionnement / environnement physique et chimique réactionnel* : règle des « 4T » pour optimiser un procédé de combustion - Teneur en dioxygène, Temps de séjour, Température, Turbulence, présence ou absence d'autres substances chimiques (en particulier, de catalyseurs), environnement de la chambre de combustion, etc.

Certains de ces paramètres (à savoir, la température, le temps de séjour et la matrice déchets concernée) sont détaillés dans les paragraphes ci-après. Les sous-produits de combustion attendus sont également précisés lorsqu'ils ont été identifiés dans la littérature.

Les éléments présentés dans la suite de ce rapport sont basés sur une analyse bibliographique, qui n'est pas exhaustive compte tenu du nombre important d'études actuelles sur le sujet. De manière générale, il apparaît que les mécanismes de décomposition thermique et les émissions liées à l'incinération des PFAS dans les conditions d'incinération ne sont pas bien connus et compris aujourd'hui. Par ailleurs, les limites et les difficultés liées à cette synthèse bibliographique sont soulignées ci-dessous :

- **Limites liées à la variabilité des conditions de réalisation des études** : la synthèse de ces éléments bibliographiques est complexe du fait de la variabilité des conditions d'incinération dans les différentes études (différentes conditions opératoires de traitement thermique par combustion et différentes matrices de déchets traitées), ce qui conduit à différents mécanismes de décomposition des PFAS. Les études traitant de la destruction thermique des PFAS portent

¹⁹ Le fluorure d'hydrogène, HF, émis devra être neutralisé car il est toxique et corrosif.

sur des matrices très diverses telles que les sols, les boues d'épuration, les lixiviats de décharge et les flux de déchets solides [Longendyke et al. (2022) ; Zhang et al. (2023) ; Verma et al. (2022)].

- **Limites liées au manque de méthodes de mesurage disponibles :** la convergence des résultats publiés est limitée par le peu de méthodes d'échantillonnage, de prélèvement et d'analyse actuellement disponibles. La plupart des études sur l'incinération des PFAS n'ont recherché et quantifié qu'un nombre restreint de substances pour lesquelles il existe des méthodes d'analyses, l'ensemble des sous-produits PFAS de combustion potentiellement générés n'a ainsi pas été évalué [Meegoda et al. (2022)]. De plus, certaines études se focalisent sur la destruction d'une substance PFAS, sans toujours documenter la formation d'autres PFAS à chaînes plus courtes. Enfin, la majorité des études ne présentent pas de bilans massiques complets du fluor ne permettant pas d'estimer le devenir de la totalité du fluor lors du procédé d'incinération (fractions solides, gaz ou rejets dans l'environnement). Les concentrations présentées sont ainsi certainement sous-estimées, et les taux d'efficacité de destruction des PFAS calculés biaisés (sous-produits PFAS non mesurés et non recherchés). Ainsi, une étude robuste devrait inclure avec un bilan massique complet, couvrant toutes les étapes du processus d'incinération, depuis l'entrée des déchets dans l'incinérateur jusqu'aux flux résiduels sortants.
- **Limite liée à la non-représentativité des études réalisées à l'échelle du laboratoire :** la plupart des expériences sont menées à l'échelle du laboratoire [Verma (2023)] et ne sont donc pas représentatives des conditions opérationnelles réelles des incinérateurs de déchets : variabilités opérationnelles des conditions d'incinération (temps de séjour, température, etc.), hétérogénéité des déchets intrants (composition, humidité, pouvoir calorifique, etc.), hétérogénéité des températures dans les incinérateurs, listes incomplètes de sous-produits potentiels recherchés, etc.. Très peu d'études ont été menées en conditions réelles d'incinération [Loganathan et al. (2007), Yamada et al. (2005), Taylor et al. (2014), Seay et al. (2023), Solo-Gabriele et al. (2020), Wang et al. (2020), Winchell et al. (2021), Bjorklund et al. (2023), Liu et al. (2021)].
- **Limite liée au vocabulaire utilisé dans la littérature :** Enfin, la plupart des études s'intéressent à la thermodégradation d'une substance PFAS donnée. Au regard des conclusions de ces études, il est souvent difficile de savoir si seule cette substance a été dégradée ou si cette substance ainsi que tous ses sous-produits de dégradation ont aussi été détruits. La différence de sémantique entre minéralisation / destruction / dégradation / élimination / disparition n'est pas toujours facilement compréhensible et peut rendre les conclusions de ces études discutables.

Pour rappel, ce chapitre porte sur la dégradation thermique des PFAS par incinération. Quelques données sur la pyrolyse sont toutefois indiquées.

4.1 Stabilité thermique des PFAS

Malgré la diversité des propriétés chimiques et physiques des PFAS, leur point commun est l'existence de groupements perfluoroalkyles extrêmement stables thermiquement et chimiquement et donc très résistants à la dégradation. La liaison C-F est résistante aux acides, aux bases, à l'oxydation et à la réduction et également aux fortes températures. Du fait de cette excellente résistance thermique, un niveau de destruction satisfaisant va nécessiter des températures et temps de résidence importants lors de l'incinération de déchets contenant des substances PFAS. Cette extrême résistance des groupements perfluoroalkyles s'explique par différentes propriétés [Cousins et al. (2020b)] :

- le fluor est faiblement polarisable ce qui explique la grande stabilité de la liaison C-F, une des liaisons chimiques covalentes la plus forte en chimie organique. A titre informatif, les énergies de dissociation des liaisons carbone-fluor, carbone-chlore et carbone-brome sont d'environ 450, 330 et 194 kJ/mol, respectivement [Parsons et al. (2008)] ;
- la présence de liaisons C-F multiples sur un même carbone (appelé "perfluoruration") conduit à un raccourcissement de la longueur de la liaison C-F (et donc à une augmentation de sa force)
- l'électronégativité élevée du fluor (le fluor étant l'halogène et l'élément le plus électronégatif du tableau périodique), prévient toute attaque nucléophile, c'est-à-dire que le fluor ne va pas se lier facilement à d'autres atomes ;
- le fort potentiel d'ionisation du fluor ainsi que sa faible polarisabilité donnent lieu à de faibles interactions inter et intra moléculaires renforçant également la chaîne fluorocarbonée.

De plus, on peut noter que la présence d'un squelette principal perfluoré va réduire la capacité d'oxydation du groupe fonctionnel associé (par exemple, $-\text{SO}_3$ ou $-\text{CO}_2$) [OFEV (2021)].

Certaines études estiment qu'en général, dans les conditions naturelles, les PFAS sont dégradés en produits très stables, généralement des acides perfluoroalkyles ou perfluoroalkyles(poly)éthers très persistants (collectivement appelés « PFAA »), comme les PFCA, les PFSA, les PFECA et les PFESA [Cousins et al. (2020a) & Wang et al. (2017b)].

4.2 Conditions de fonctionnement

4.2.1 Température de destruction des PFAS

La grande partie des études bibliographiques tendent à montrer qu'une destruction complète (ou > 99%) des PFAS par combustion peut être envisagée à des températures supérieures à 1 000°C [Zhang et al. (2023) ; Longendyke et al. (2022) ; Winchell et al. (2021) ; Yamada et al. (2005)]. Le fluor va être principalement rejeté sous forme de HF. A des températures plus basses, la présence complémentaire de fluoroalcanes C_1 et C_2 tels que du CHF_3 , CF_4 ou C_2F_6 est observée. Néanmoins, les conclusions formulées dans les études dépendent fortement des substances recherchées et analysées. En l'absence de bilan massique pour le fluor, il est difficile d'être certain de ne pas être passé à côté de certains sous-produits PFAS.

Globalement, la décomposition thermique d'une substance démarre par la partie la moins stable de la molécule, et dans le cas des PFAS, par les groupes fonctionnels non fluorés [Wang (2022)]. Les fractions non fluorées attachées à la fraction perfluorée sont donc transformées en premier. Leur oxydation conduit à une transformation progressive des fractions carbonées non fluorées en CO_2 . Les composés organiques fluorés requièrent des températures beaucoup plus élevées pour être minéralisés en comparaison avec les autres composés halogénés, à conditions égales [Zhang et al. (2023)].

L'augmentation de la température ne conduit pas directement à une minéralisation complète des PFAS mais va générer des sous-produits de combustion PFAS de chaîne plus courte et plus stables thermiquement [Meegoda et al. (2022)]. Ainsi, l'augmentation de la température conduit à la volatilisation puis décomposition progressive des substances PFAS en phase gazeuse.

Paramètres limitant la décomposition thermique des PFAS :

Globalement, les caractéristiques suivantes vont nécessiter des températures plus élevées de destruction des PFAS :

- une augmentation du degré de fluoration (nombre plus important de fluor attaché à un même carbone) ;
- une diminution du nombre de carbones perfluorés ($n\text{CF}_2$) : la stabilité d'une chaîne perfluoroalkyle va diminuer avec l'augmentation de sa longueur. Il conviendra de garder en mémoire qu'à une température donnée, la perte d'un PFAS à chaîne longue ne doit pas être interprétée comme une minéralisation complète. Une décomposition vers un PFAS à chaîne plus courte, plus stable thermiquement, est l'hypothèse la plus probable [Wang et al. (2022)] ;
- une chaîne carbonée plus saturée [Longendyke et al. (2022), Horst et al. (2020), Xiao et al. (2020)].

Influence des groupements fonctionnels :

La nature des groupements fonctionnels (OH , CO_2H , Cl , O , N , SO_3H , etc.) a un impact sur la décomposition thermique des PFAS.

Influence de la nature des contre-ions :

De plus, la stabilité des sels d'acide de PFAS va dépendre de la nature des contre-ions : par exemple, le perfluorooctanoate de sodium va se décomposer à une température inférieure à celle du perfluorooctanoate de lithium [Wang et al. (2022)].

La stabilité thermique des sels de PFOA est accrue selon les contre-ions suivants [Lines et al. (1984)] :

ammonium < césium < potassium < argent < plomb < sodium < calcium = baryum < lithium

Volatilisation et décomposition thermique des substances PFAS :

Avec l'augmentation de la température, certaines substances PFAS vont se volatiliser progressivement et subir des réactions en phase gazeuse. La concentration et la nature des sous-produits formés vont ainsi dépendre, entre autres, de la volatilité des PFAS initialement présents dans la matrice incinérée. Un exemple de la tendance de la volatilité de certaines substances les plus étudiées est proposée (du moins volatil au plus volatil) [Wang et al. (2022)] :

perfluorocarbures (PFC) > acides carboxyliques fluorotélomériques (FTCA) > alcools fluoro-télomériques (FTOH) $\approx$ acides carboxyliques perfluorés (PFCA) > acides perfluorosulfoniques (PFSA) > sulfonates fluorotélomériques (FTSA)

La pression de vapeur est une mesure de la volatilité : plus la pression de vapeur d'un composé est élevée, plus il est volatil. La pression de vapeur augmente avec la longueur de la chaîne des substances PFAS [Wang et al. (2022)]. La volatilisation des substances devrait favoriser leur oxydation.

Par ailleurs, la composition et l'hétérogénéité des matrices contaminées par les PFAS influence la capacité d'une substance PFAS à se volatiliser.

La décomposition thermique en conditions oxydantes de certains PFAS débute dès 150°C pour certaines substances [Wang et al. (2022)] :

- PFCAs (C_8 - C_{11}) : 150°C-300°C avec production de PFCAs de chaîne plus courte (C_4 - C_{10}) [Sasi et al. (2021)]
- $C_{n+2}F_{2n+1}H_5O$, type de FTOH : 200 °C – 800 °C avec production de $C_{n+2}F_{2n}H_4O$ (avec perte de HF), $C_{n+1}F_{2n+1}H_3O$ (avec perte de CH_2), et HF ou CaF_2 (en cas d'addition de CaO) [Riedel et al. (2021)]
- Perfluorooctanesulfonamidobétaine (PFOSB) : 100 °C–500 °C : avec production de substances PFBA, PFPeA, PFHpA, PFOA, PFBS, PFHxS, PFOS, et polyfluoroalkyl [Xiao et al. (2021)]
- FEP, type de fluoropolymère : 400 °C, avec production de COF_2 , CF_3COF , SiF_4 , C_2F_4 , n - C_3F_6 , CHF_3 , PFIB [Baker et al. (1993)]
- PTFE, type de fluoropolymère : 360 °C–500 °C, avec production de PFCAs, cyclo- C_4F_8 , n - C_3F_6 , CHF_2COOH , CHF_2COOH [Baker et al. (1993)]

La majorité des PFAS sont volatilisés à des températures > 700°C. Avec l'augmentation de la température, ils vont se décomposer en sous-produits/intermédiaires dans la phase gazeuse [Zhang et al. (2023)]. Une synthèse de scénarios de décomposition de certains PFAS est présentée sur la Figure 15.

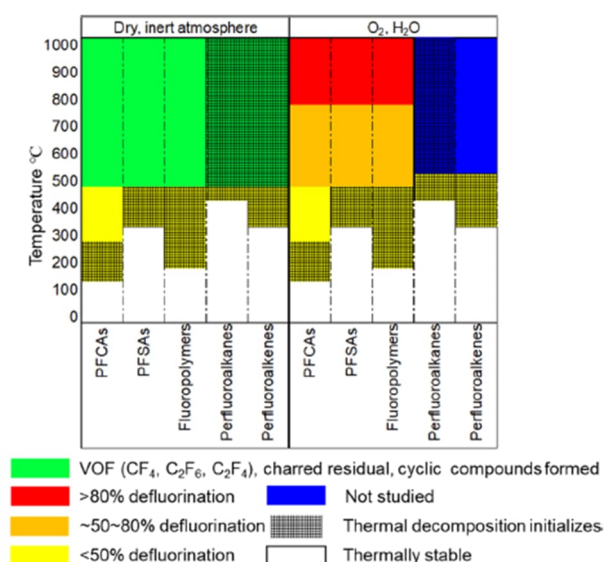


Figure 15 : Synthèse de la décomposition de certains PFAS en conditions inertes (pyrolyse) et oxydantes (combustion) [(extrait de Wang et al. (2022))]

En règle générale, à nombre de carbones fluorés égal, les acides carboxyliques perfluoroéthères sont plus facilement décomposés que les PFCA [Xiao et al. (2020)]. Les PFCA se décomposent plus facilement que les PFSA (200°C contre 450°C) [Wang et al. (2022)]. Les températures requises pour

initier la décomposition thermique diminuent selon l'ordre des substances suivantes [Xiao et al. (2020) & Wang et al. (2022)] :

perfluorocarbures (PFC) > acides perfluorosulfoniques (PFSA) > acides carboxyliques perfluorés (PFCA) > acides carboxyliques perfluoroéthers (PFCEA)

Concernant les fluoropolymères, les polymères de perfluoroéthylène sont plus stables que le perfluorophénylène [Cotter et al. (1968) ; Wang et al. (2022)]. Les polymères entièrement fluorés composés de tétrafluoroéthylène (TFE, C_2F_4) et/ou d'hexafluoropropylène (HFP, C_3F_6) sont les plus stables thermiquement [Wang et al. (2022)].

Les sous-produits suivants : le perfluorohexane ($n-C_6F_{14}$), le 2H-heptafluoropropane pur (C_3HF_7) et le perfluoropentane ($n-C_5F_{12}$), ne se décomposent pas à des températures inférieures à 450°C, 640°C et 840°C, respectivement [Wang et al. (2022)].

Une synthèse des températures de décomposition thermique de certains PFAS est proposée sur la Figure 16.

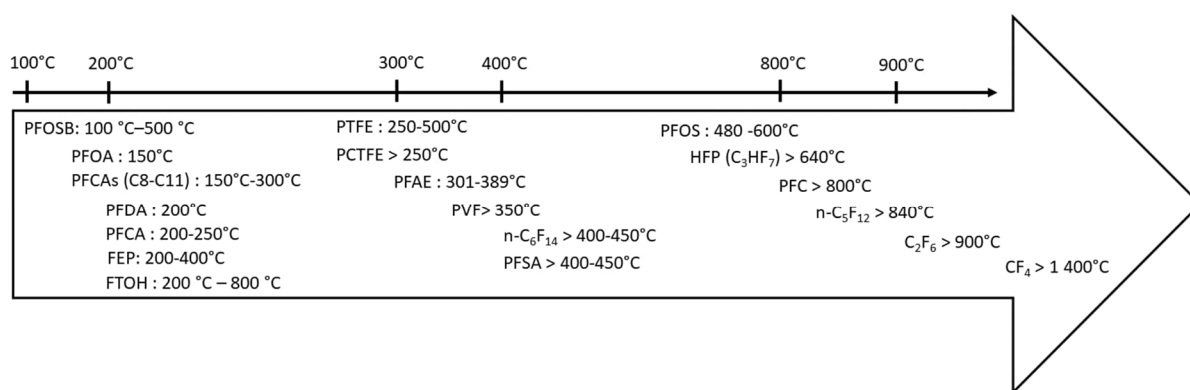
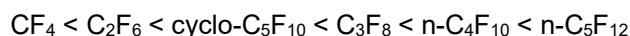


Figure 16 : Synthèse des températures d'initiation de la décomposition thermique en conditions oxydantes des PFAS répertoriés dans la littérature, températures estimées par une approche théorique et/ou expérimentale. Seuls les PFAS les plus couramment étudiés sont listés sur ce schéma. A noter que ces températures sont mentionnées à titre purement indicatif dans la mesure où elles vont être fortement dépendantes des conditions opératoires ainsi que de la matrice déchet. La flèche de température n'est pas à l'échelle.

Température de décomposition des sous-produits fluorés à chaîne courte :

La température permettant de démarrer la décomposition des substances PFAS diminue avec l'augmentation du nombre de carbone. Ainsi, concernant les sous-produits à chaîne courte potentiellement formés lors de l'incinération, l'ordre des taux de décomposition est le suivant, pour des températures comprises entre 1 000°C et 1 250°C [Steunenberget al. (1952) ; Wang et al. (2022)] :



Le tétrafluorure de carbone (CF_4) est un des sous-produits le plus difficile à détruire : il nécessiterait une température > 1 400 °C [Winchell et al. (2021)] pour être décomposé thermiquement. Néanmoins, certaines études ont estimé des températures de destruction comprises entre 1 200 et 1 400°C [Zhang et al. (2023) ; Beu et al. (2005) ; USEPA (2020)] avec un temps de séjour en phase gazeuse de 1 s pour atteindre une efficacité de destruction de 99,99 % [(Krug et al., (2022)]. Blotevogel et al. [Blotevogel et al. (2023)] ont étudié par une approche théorique la décomposition thermique de l'hexafluoroéthane (C_2F_6) et du tétrafluorométhane (CF_4). La Figure 17 compare les valeurs de T99 (pour obtenir une destruction de 99% en 2 s en combustion) estimées expérimentalement et via une approche théorique. Les valeurs de T99 obtenues par une approche théorique par Blotevogel et al. concordent avec les valeurs expérimentales :

- C_2F_6 : 907°C (théorique) en comparaison avec 912°C et 919°C (expérimental)
- CF_4 : 1 450°C (théorique) en comparaison avec 1 380°C et 1 470°C (expérimental)

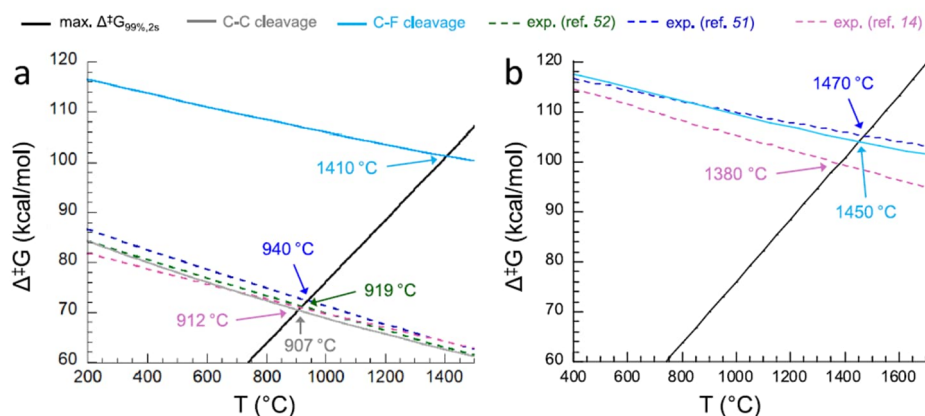


Figure 17 : Comparaison des valeurs T99 du C_2F_6 (a) et du CF_4 (b) estimées par des approches théoriques et expérimentales [extrait de Blotevogel et al. (2023)]

Conclusion sur les températures de décomposition des substances PFAS :

Les températures proposées dans la littérature pour la destruction complète ou quasi-complète (99%) des PFAS vont varier en fonction des déchets auxquels sont associés les PFAS et des conditions de traitement thermique [Longendyke et al. (2022)]. La majorité des études, tendent à admettre qu'une température de combustion $> 1\,000^\circ\text{C}$ conduirait à une destruction quasi-complète des PFAS (quantités négligeables de sous-produits fluorés, $< 1\%$ voire $0,1\%$ dans certains cas). Néanmoins, une minéralisation complète des PFAS sans sous-produits secondaires n'est possible qu'à des températures supérieures à $1\,400^\circ\text{C}$ (pour permettre notamment la destruction du CF_4 restant) [Winchell et al (2021)]. Ainsi, les déchets contenant des PFAS ne sont pas entièrement minéralisés en CO_2 , H_2O et HF dans la plupart des conditions opérationnelles réelles, en particulier pour l'incinération des déchets municipaux. Il convient de garder en tête que la plupart des études listées dans ce rapport sont réalisées à l'échelle du laboratoire, non représentatives des conditions réelles, sur des matrices simples et bien définies (assez loin de l'hétérogénéité des déchets entrants dans les incinérateurs).

Certaines études communiquent des informations non concordantes sur les températures de minéralisation des PFAS certainement liées aux conditions opératoires du traitement thermique (température, temps, teneurs en O_2 , conditions en laboratoire ou réelles, etc.) qui va générer différents produits de combustion incomplète [Longendyke et al. (2022)]. De plus, la liste des composés analysés varie d'une étude à une autre, influençant les conclusions de ces études. Néanmoins, la recherche reste active sur le sujet face à l'urgence de la situation, notamment afin de comprendre l'efficacité de l'incinération dans la dégradation thermique des PFAS, la capacité de capturer et d'identifier tous les composés PFAS et leurs sous-produits de combustion incomplète émis ainsi que l'efficacité des technologies de contrôle des émissions atmosphériques, afin d'éviter leur transfert dans tous types de milieu et leur rejet dans l'environnement.

Une synthèse des températures d'ébullition (boiling point) de certaines substances PFAS est présentée sur la Figure 18. Ceci permet d'avoir une idée de l'évolution de la volatilité de ces substances dans la mesure où plus la pression de vapeur est faible, plus son point d'ébullition est élevé et moins la substance est volatile.

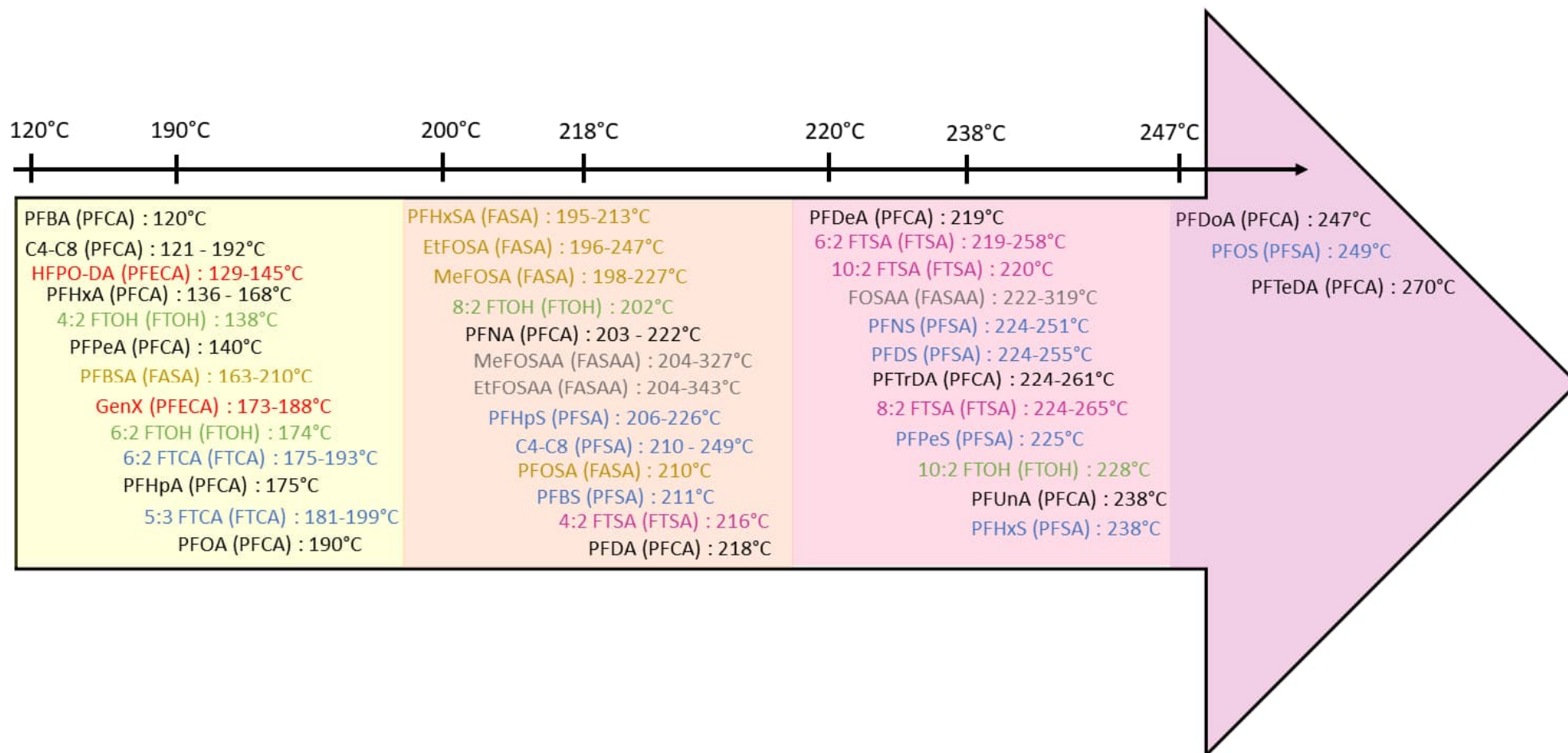


Figure 18 : Synthèse des températures d'ébullition répertoriées (obtenues par une approche expérimentale et/ou théorique) dans la littérature. La flèche de température n'est pas à l'échelle. Code couleur : PFCA (noir), PFSA (bleu), PFECA (rouge), FTOH (vert), FASA (marron), FASAA (gris), FTSA (violet).

4.2.2 Temps de séjour des gaz à haute température

Outre la température, la durée de traitement thermique nécessaire à la décomposition des PFAS est aussi un paramètre primordial, qui va dépendre des matrices déchets considérées et des conditions opératoires (en particulier de la température). Zhang et al. [Zhang et al. (2023)] ont répertorié des durées de traitements thermiques appliqués à divers matrices déchets (par exemple : 15 min ou 30 min à 900°C), et indiquent des temps bien supérieurs aux 2 s proposés précédemment dans diverses références.

4.2.3 Sous-produits/intermédiaires de combustion

La cinétique de destruction thermique des PFAS ainsi que les sous-produits générés vont dépendre des conditions d'incinération et de de la matrice de déchets concernée (hétérogénéité des déchets, nature et concentration de substances PFAS, etc.). Les études bibliographiques estiment qu'en fonction des conditions d'incinération, les PFAS ne vont pas forcément être complètement décomposés mais plutôt transformés en molécules avec des chaînes carbonées plus courtes (PIC Product of Incomplete Combustion, fluor minéralisé, PFAS à chaîne courte, défluoruration séquentielle des PFAA composés organiques volatils fluorés (VOF, fluor organique volatil)). Plusieurs études ont ainsi mis en évidence que des PFAS de chaînes plus courtes (tels que des gaz à effet de serre fluorés et des produits de combustion incomplète) pouvaient être retrouvés dans les émissions atmosphériques (certains pouvant être captés par les systèmes de traitement des unités d'incinération) et certaines peuvent rester dans les fractions solides résiduelles de l'incinérateur [Stoiber et al. (2020)].

La répartition de ces composés entre les phases gazeuse et solide n'est pas traitée dans ce rapport. Une grande variété de PICs fluorés peut être émis et ces derniers sont difficilement mesurables et quantifiables (pas de méthodes analytiques validée par la communauté scientifique).

D'une manière générale, la décomposition thermique des PFAS conduit à l'émission de gaz toxiques et dangereux tels que le fluorure d'hydrogène et d'autres composés fluorés de composition et concentrations variables d'une étude à une autre [Longendyke et al. (2022)]. Ces sous-produits de décomposition de PFAS ne sont pas encore bien compris aujourd'hui [Longendyke et al. (2022)]. Des exemples de produits fluorés de décomposition de certains PFAS lors de leur incinération sont présentés ci-dessous [García et al. (2007) ; Geertinger et al. (2019); Huber et al. (2009)] :

- fluoropolymères : CF_4 , C_2F_6 , CHF_3 , C_3F_8 , CClF_3 , C_4F_8 , $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$, HF, acide trifluoroacétique et autres gaz perfluorés
- PFOS : CF_4 , C_2F_6 , CHF_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, HF, COF_2
- PTFE : CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_2F_4 et autres composés fluorés

De manière générale, dans des conditions de combustion riche en oxygène à des températures comprises entre 750 et 1 050 °C, les principaux produits fluorés sont le C_2F_6 et le CF_4 alors qu'en absence d'oxygène (pyrolyse), la formation du C_2F_4 et C_3F_8 est favorisée [Longendyke et al. (2022)]. En effet, le C_3F_8 peut se décomposer en C_2F_6 en présence de O_2 . De plus, le C_2F_4 et le C_3F_8 peuvent réagir avec l'oxygène pour produire du CF_4 .

La qualité de la décomposition des PFAS va aussi être impactée par les réactions en chaîne des radicaux libres, alimentant les flammes, qui peuvent être stoppées par la forte électronégativité et réactivité du fluor. En effet, les radicaux perfluorés formés pendant le processus de combustion vont avoir tendance à se recombiner et à former des molécules plus grosses (produits de combustion incomplète, PIC) mais différentes des substances organiques fluorées initiales [Zhang et al. (2023)]. Leur formation dans les zones de post-combustion est favorisée par la présence de métaux ou d'autres surfaces catalytiques. La présence de ces intermédiaires perfluorés stables va impliquer des températures >1 000°C dans la zone de combustion secondaire afin d'envisager des destructions complètes [Zhang et al. (2023)]. Plusieurs études ont également mis en avant qu'une formation de PIC se pouvait se produire dans les zones déficientes en oxygène [Blotevogel et al. (2023)]

Enfin, il n'existe pas de mécanisme « général » de décomposition thermique des PFAS répertorié dans la littérature : chaque substance a son propre mécanisme et les études sont ciblées sur des substances particulières telles que les PFOA, PFOS, PFBA, PFPeA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFHxA et PFHxS [Longendyke et al. (2022)]. Il s'agit dans la majeure partie des cas de défluoruration séquentielle des précurseurs formés avec formation de différents PFAAs (de longue et courte chaîne) [Horst et al. (2020)].

Au vu des différents éléments présentés, l'analyse de plusieurs sous-produits potentiels tels que le CF_4 , COF_2 , CHF_3 , C_2F_6 et HF permettrait d'avoir une première estimation du degré de minéralisation des PFAS. L'établissement d'un bilan massique en fluor en complément est fortement recommandé.

Notons enfin que la nocivité de certains composés fluorés (tels que le HF) est bien connue mais que la dégradation des PFAS peut également conduire à la formation de substances PFAS peu documentées soulevant de nombreuses inquiétudes [EPA-US (2020)].

Importance du ratio H/F :

Il est rappelé qu'un suivi du ratio H/F est important afin de garantir une minéralisation des PFAS en HF en fournissant une quantité suffisante d'atome d'H. En effet, une quantité d'air (O_2) et de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ suffisantes conduisent à la formation de quantités significatives de radicaux OH , réactif clé pour la formation de HF et de CO_2 .

Weber et al. (2023) ont notamment mis en évidence par modélisation qu'en présence d'un excès d'air et de vapeur d'eau, les trois produits sont générés suite à la décomposition thermique du PFOS à une température $> 1\,000^\circ\text{C}$ étaient HF , SO_2 et CO_2 . Les taux de conversion estimés sont les suivants : $\sim 99\%$ de conversion du fluor en provenance du PFOS en HF ; $\sim 100\%$ du carbone en CO_2 . Une réduction de la concentration en vapeur d'eau conduit à une conversion du fluor en HF de $\sim 80\%$ et une plus grande émission de COF_2 mettant en avance l'importance de la présence d'un excès de vapeur d'eau.

De même, Narimani et al. (2022) ont montré par simulation numérique que l'ajout supplémentaire de vapeur d'eau modifie le mécanisme de décomposition thermique en conditions oxydantes du CF_3COOH en fournissant des atomes d'hydrogène complémentaire pour permettre la formation de HF (Figure 19). Il est également indiqué dans cette étude que l'ajout de vapeur d'eau favorise la formation de COF_2 (qui va se décomposer ensuite en HF) à la place d'alcane et d'alcènes perfluorés (CF_4 , C_2F_6 , C_2F_4). L'évolution des fractions molaires des principaux produits fluorés de décomposition du CF_3COOH en fonction des conditions de traitement thermique sont présentées sur la Figure 20.

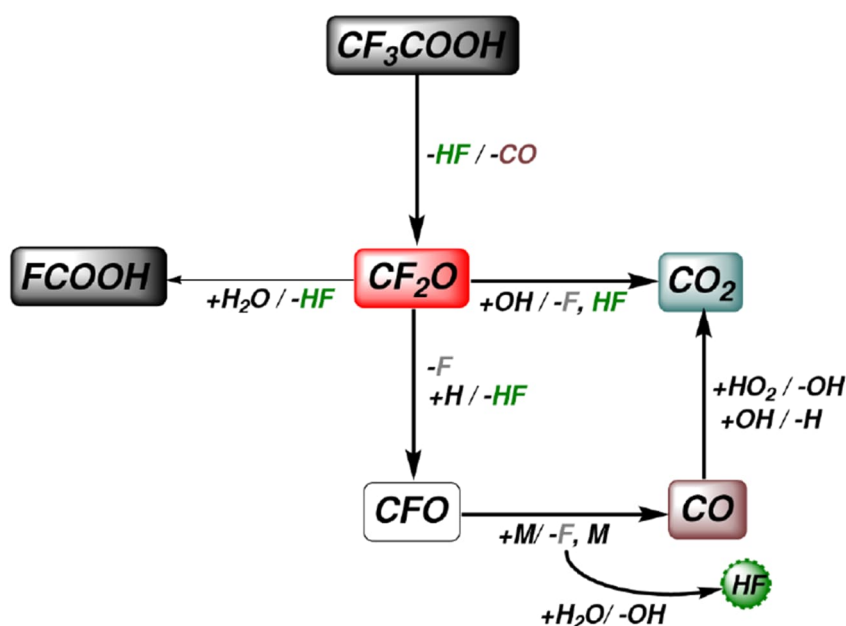


Figure 19 : Principales voies de décomposition thermique du CF_3COOH en conditions d'incinération humide [extrait de Narimani et al. (2022)]

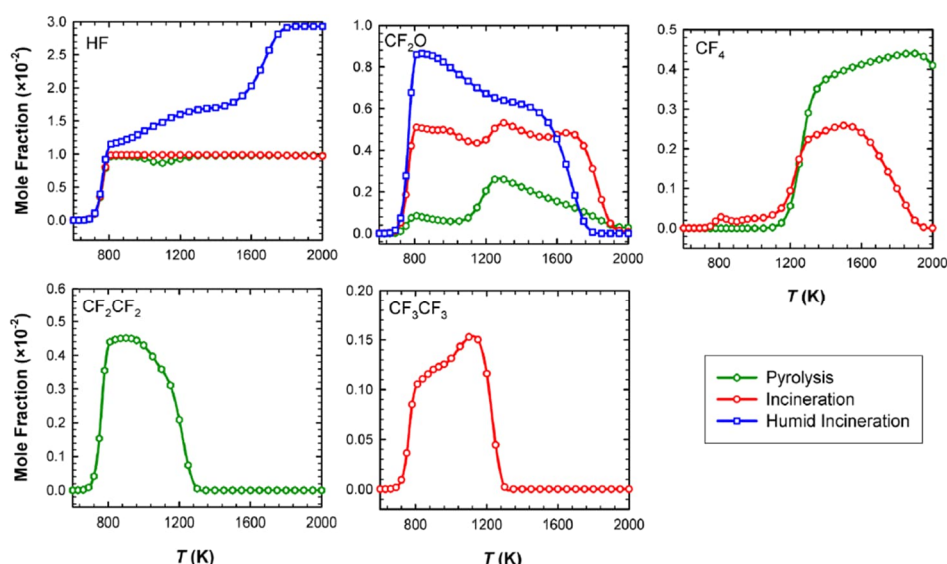


Figure 20 : Evolution des sous-produits fluorés en phase gazeuse générés lors de la décomposition thermique du CF_3COOH en conditions de pyrolyse (vert), incinération sèche (rouge) et incinération humide (bleu) entre $326,85^\circ\text{C}$ (600 K) et $1\,726,85^\circ\text{C}$ (2 000 K) [extrait de Narimani et al. (2022)].

4.2.4 Mise en perspective des données théoriques et des conditions d'exploitation des installations d'incinération et de co-incinération

4.2.4.1 Cas des incinérateurs

Ainsi, dans les conditions classiques de fonctionnement (i.e. requises par la réglementation) des incinérateurs d'ordures ménagères ou de boues d'épuration, les PFAS ne seront pas entièrement décomposés en CO_2 , H_2O et HF. Comme expliqué dans la partie précédente, des températures trop élevées ne sont pas recommandées dans les fonctionnements classiques de ces incinérateurs (fusion des cendres, formation de clinker, diminution de la durée de vie des réfractaires, maintenance accrue et coûteuse). De plus, comme c'est le cas avec les autres halogènes, il convient de contrôler la teneur en fluor des déchets intrants car le HF (corrosif) produit peut endommager les incinérateurs et fait l'objet d'une VLE basse (1 mg/m^3 aux conditions de référence du site).

A des températures d'incinération $> 1\,000^\circ\text{C}$, les sous-produits gazeux principaux semblent être les perfluorocarbures (PFC) suivants : le tétrafluorométhane (CF_4), l'hexafluoroéthane (C_2F_6) et l'octafluorocyclobutane (C_4F_8). Néanmoins, ces composés sont souvent retrouvés à des faibles concentrations ($< 1\%$). Des températures de $1\,400^\circ\text{C}$ nécessaires à la destruction du CF_4 , potentiellement restant, ne sont atteignables que dans les fours à ciment.

En conditions opérationnelles réelles, en particulier dans le cas de l'incinération de déchets municipaux, une minéralisation complète des PFAS semble ainsi difficilement atteignable.

Une mesure du fluor dans tous les résidus d'incinération est recommandée. L'établissement d'un bilan massique complet, depuis l'entrée des déchets dans l'incinérateur jusqu'aux flux résiduels sortants, est préconisé. Ceci permettrait de comprendre et tracer le devenir du fluor en provenance des substances PFAS lors de leur incinération et d'estimer les émissions de PFAS dans l'air. En effet, certains sous-produits fluorés peuvent échapper au processus thermique et de post-traitement des gaz de combustion, ne pas être détectés en sortie d'incinérateur (pas de méthodes d'analyses et/ou concentrations trop faibles) et ainsi rejetés dans l'environnement.

4.2.4.2 Cas des cimenteries

Dans le cas des déchets minéraux injectés au niveau du cru (déchets AR), les températures au niveau du préchauffage ne permettraient pas la destruction complète des PFAS. Toutefois, comme indiqué au § 3.4.2.2, les déchets minéraux utilisés sont a priori exempts de PFAS. Ce cas n'est donc pas détaillé dans ce rapport, mais il est nécessaire de rester vigilant quant à l'absence d'introduction de PFAS dans les AR compte tenu des températures recensées au niveau du préchauffage.

Dans le cas des déchets introduits en remplacement de combustibles fossiles (déchets AF), deux cas sont distingués : soit les déchets sont injectés dans la zone de combustion primaire (four rotatif), au niveau du brûleur ; soit ils sont injectés dans la zone de combustion secondaire constituée par le pré-calcinateur.

Dans le 1^{er} cas, les températures (température du four à 1 450°C) et les temps de séjour dans le four des cimenteries (zone de combustion primaire) dépassent les minima considérés comme nécessaires à la destruction des PFAS. Il est rappelé que dans les conclusions sur les MTD liées au BREF « Production de ciment, chaux, et magnésie » au §1.2.4.2 intitulé « alimentation du four en déchets » que les gaz résultant de la co-incinération des déchets doivent être portés à 850°C pendant au moins 2 s et à 1 100°C si les déchets sont dangereux et avec une teneur en composés organiques halogénés, exprimée en chlore, supérieure à 1 %.

Dans le 2^{ème} cas les températures de à 850°C dans le pré-calcinateur (zone de combustion secondaire) permettront la décomposition des PFAS mais pas leur destruction.

De plus, les données bibliographiques précisent que le calcium servirait de catalyseur pour la destruction des PFAS [US EPA (2020)]. Certaines données montrent que le calcium catalyserait la rupture des liaisons carbone-fluor des PFAS à des températures plus basses (typiquement inférieures à 1 100°C) que pour les PFAS seuls [Wang et al. (2015), Riedel et al. (2021)]. L'excès de calcium dans la matière première des fours à ciment pourrait catalyser la rupture des liaisons carbone-fluor C-F à des températures bien inférieures à celles attendues en l'absence de catalyseur. Le fluor serait alors retrouvé sous forme de minéraux de fluorure de calcium²⁰.

Les poussières de farine crue, riches en calcium, servent à neutraliser les fumées vis-à-vis de certains polluants (tels que des halogènes). Mais les données actuelles ne permettent pas de conclure sur l'efficacité de ces traitements vis-à-vis des PFAS.

A ce jour, les informations sur la capacité des fours à ciment à détruire les substances organiques fluorées sont très limitées. Plusieurs études/essais sont en cours afin de mieux caractériser l'efficacité des cimenteries à détruire ou non les substances PFAS.

Par ailleurs, lorsque des PFAS sont introduits, compte tenu des difficultés actuelles de caractérisation de ces composés dans les émissions, il est difficile d'évaluer l'efficacité d'élimination des PFAS et de mesurer les PFAS dans les rejets à l'atmosphère.

4.3 Méthodes de mesurage disponibles

Il n'existe actuellement pas de méthodes normalisées de piégeage et d'analyses de PFAS dans les déchets et dans les émissions atmosphériques. Actuellement, très peu de méthodes (ASTM, DIN, EPA et ISO) sont disponibles et publiées et elles ne vont cibler qu'une liste restreinte de substances PFAS. Les méthodes les plus nombreuses concernent les mesures dans l'eau (eaux potables, eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées) et il existe un nombre très limité de méthodes pour les matrices sols et air à l'émission. Il n'existe pas de norme NF, EN, ou ISO décrivant une méthode de mesurage pour les rejets atmosphériques disponible à ce jour. Il n'existe actuellement pas non plus de méthode d'analyse des substances PFAS dans les déchets. En effet, le développement d'une méthode d'analyse pour un déchet est plus complexe que pour une matrice sol ou eau dans la mesure où la méthode d'extraction des substances à analyser est bien plus difficile dans les déchets du fait de la complexité de ces matrices.

La recherche de PFAS dans différentes matrices est complexe du fait de la multitude de substances PFAS existantes et de leurs faibles teneurs dans les déchets, parfois difficilement quantifiables (limites de quantification). Pour les matrices eaux, sols et sédiments, deux méthodes d'analyses sont les plus couramment utilisées : des analyses « spécifiques » (ciblant des substances données) et des méthodes d'analyses « globales » (comme le TOP Assay, Total oxidisable precursors, visant à rechercher des fractions perfluoroalkyles). Les analyses de substances individuelles sont disponibles pour un nombre restreint de substances et dépendent des matrices (solide, liquide, gaz). Les méthodes d'analyses indiciaires permettant de donner un ordre d'idées sur la quantité totale des substances PFAS est un complément intéressant aux méthodes d'analyses ciblées des PFAS individuels, compte tenu du nombre important de substances PFAS et du nombre limité de celles aujourd'hui analysables (moins de 100 substances) que ce soit dans l'eau, le sol ou l'air (notamment par manque d'étalons analytiques

²⁰ <https://landandgroundwater.com/pfas-destruction-via-cement-kiln-co-processing-a-quasi-circular-fluorine-economy/>

correspondants). On peut par exemple citer la méthode d'analyse AOF (Adsorbable Organically bound Fluorid) applicable à la matrice eau, et pour laquelle une norme ISO est en cours de rédaction : elle permet d'estimer la teneur en composés organiques fluorés adsorbables sur charbon actif et par quantification des ions fluor par chromatographie ionique après dégradation des molécules par combustion. Cependant, cette méthode n'est pas sélective des composés perfluorés (elle intègre par exemple des substances phytopharmaceutiques fluorées). Ainsi, ces méthodes indiciaires ne sont pas non plus idéales dans la mesure où d'autres composés fluorés (différents des PFAS) sont également mesurés. En effet, il ne sera jamais possible de développer des méthodes d'analyses individuelles pour les milliers de substances PFAS existantes (les analyses étant disponibles un nombre restreint de substances seulement, comme des acides perfluorocarboxyliques PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA et PFOA ou des acides perfluorosulfoniques PFBS, PFHxS et PFOS).

Afin d'avoir une vue d'ensemble de l'efficacité de l'incinération par rapport à la minéralisation complète des PFAS, la mise en œuvre de différentes méthodes serait requise afin de mesurer dans les rejets à l'atmosphère, les composés volatils et semi volatils, polaires et apolaires. L'US EPA travaille à l'élaboration de plusieurs méthodes de mesurage dont l'élaboration et l'évaluation sont plus ou moins avancées (travaux de l'Office of Research and Development (ORD) et de l'Office of Air Quality Planning and Standards (OAQPS) de l'US EPA). Les domaines d'application et état de développement sont schématisés sur la Figure 21.

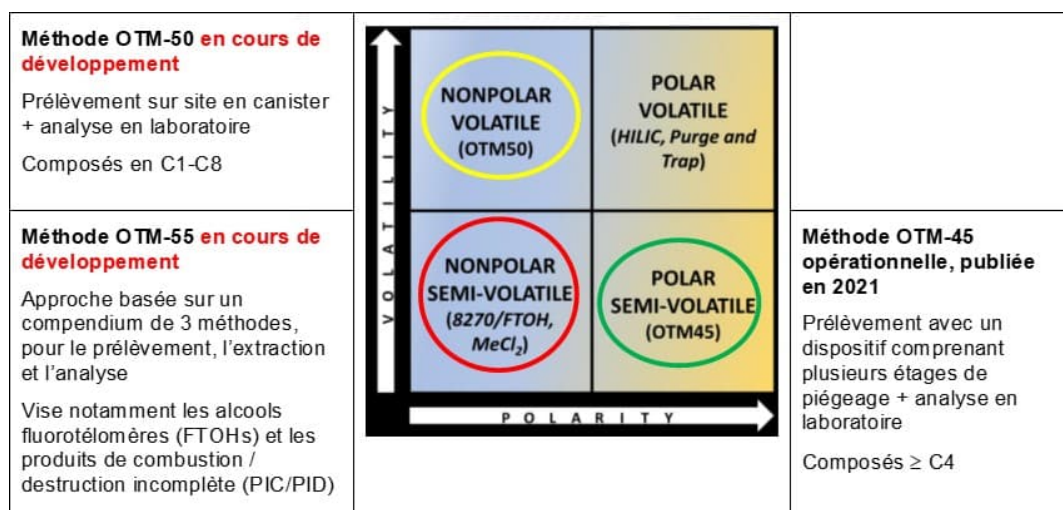


Figure 21 : Méthodes OTM applicables ou en développement pour la caractérisation des PFAS dans les rejets à l'atmosphère

L'OTM-45 est aujourd'hui la méthode de mesurage la plus éprouvée, mise en œuvre dans le cadre de différentes études (par exemple par le VITO, organisme de recherche Flamand, qui a présenté ses résultats à l'occasion de la conférence CEM sur les émissions à l'atmosphère en septembre 2023). Cette méthode est validée pour 50 composés PFAS. Une des limites de la méthode OTM-45 est de ne pas mesurer les PFAS à chaînes très courtes telles que le CF₄. L'OTM-50 est donc complémentaire pour élargir la liste des composés analysés.

4.4 Influence de la matrice déchets

Les études traitant de la décomposition thermique des PFAS portent sur des matrices très diverses telles que les sols, les boues d'épuration, les lixiviats de décharge et les flux de déchets solides [Longendyke et al. (2022) ; Zhang et al. (2023) ; Verma et al. (2022)]. L'efficacité de destruction de substances PFAS par incinération va notamment dépendre de la matrice déchet initiale mais également des conditions d'incinération. Par exemple, Bjorklund et al. (2023) ont montré que les niveaux totaux de PFAS extractibles dans les résidus d'incinération (mâchefers, cendres volantes, gypse, eau de traitement et gaz de combustion) étaient plus élevés lors de l'incinération des boues de STEP que lors de l'incinération des déchets municipaux.

Une brève synthèse des études portant sur différentes matrices déchets est présentée ci-dessous.

- Eau contaminée par des PFAS.

La méthode la plus utilisée pour éliminer les PFAS présents dans une matrice aqueuse est leur adsorption sur du charbon actif (granulaire, CAG ou en poudre). Cette méthode permet de diminuer les teneurs en PFAS (rendements allant de 90% à 99%) dans l'eau jusqu'à des concentrations de l'ordre du ng/L, voire en deçà de la limite de détection [OFEV (2021)]. De plus, elle permet de réduire les volumes à traiter ensuite en piégeant les PFAS sur une matrice. L'efficacité de l'adsorption est dépendante des substances PFAS présentes (groupes fonctionnels et longueur des chaînes de PFAS) : les substances à chaîne courte vont moins bien s'adsorber que celles à chaîne longue [OFEV (2021)]. Ainsi les PFAS à chaîne courte ne vont pas être éliminés efficacement par cette méthode [Longendyke et al. (2022)]. De plus, d'autres composés organiques peuvent entrer en compétition lors de l'adsorption. De manière générale, à longueur de chaîne égale, les acides perfluorosulfoniques s'adsorbent mieux que les acides perfluorocarboxyliques. Ensuite, le charbon actif est éliminé par incinération à haute température > 1 100°C ou régénéré thermiquement à 600°C.

En conclusion, l'adsorption sur du charbon actif granulaire (CAG) est l'option la plus prometteuse pour le traitement des eaux contaminées par des PFAS par rapport aux procédés conventionnels (coagulation, floculation, sédimentation et filtration) [Leung2023]. Cependant, cette technique génère un déchet solide fortement concentré en PFAS. D'autres solutions tels que l'échange anionique (AIX), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (RO) semblent aussi efficaces mais sont très coûteuses et génèrent également des déchets qu'il va falloir incinérer.

- Boues d'épuration contaminées par des PFAS.

La majorité des études portant sur le traitement thermique des boues de STEP sont des études à l'échelle du laboratoire, pas en conditions réelles [Winchell et al. (2021), Zhang et al. (2020), Kim et al. (2015)]. L'efficacité de la destruction thermique des PFAS dépend fortement des conditions opératoires, qui peuvent donner lieu à des résultats contradictoires. Les températures atteignables par des incinérations de boues de STEP sont de l'ordre de 850°C et les temps de séjours de quelques secondes à plusieurs heures (très courts en lit fluidisé mais plus longs > 1h si co-incinération avec des ordures ménagères) [Longendyke et al. (2022)]. Wang et al. (2013) ont rapporté une destruction efficace à 600°C des PFOS contenues dans les boues avec l'ajout d'hydroxyde de calcium, Ca(OH)_2 . Ce dernier semble être le réactif de calcium le plus efficace pour la réaction d'hydrodéfluoration, le produit principal formé étant le fluorure de calcium.

L'ajout d'additifs semble être une voie intéressante pour favoriser la défluoration dans les fours d'incinérateurs à plus basses températures. De plus, l'injection d'additifs peut être réalisée à différents niveaux. Bien qu'intéressante, cette piste n'a pas été plus approfondie dans ce rapport.

- Sol et déchets municipaux solides contaminés par des PFAS

L'adsorption des PFAS sur les sols et les sédiments est probablement liée aux fortes interactions hydrophobes et électrostatiques [Deng et al (2014)] et largement dépendante de la chimie du sol (teneur en carbone organique, pH, protéines et saccharides présents [Higgins et al. (2006), Longendyke et al. (2022)]). Par exemple, une teneur plus importante en carbone organique total va induire une sorption plus importante des PFAS [Higgins et al. (2006)]. En général, les PFAS à chaîne plus longue sont plus susceptibles de s'adsorber sur les sols [Shahsavari et al. (2021)]. De nombreuses études ont mis en avant une efficacité de désorption thermique des PFAS adsorbés dans les sols à 900°C [Duchesne et al. (2020)]. L'étude suggère une décomposition des PFAS $\text{C}_4\text{-C}_9$ en composés à chaîne plus courte C_2 et C_3 ou en d'autres substances volatiles. D'autres études ont montré une désorption des PFAS à 99% à 350°C [Crownover et al. (2019)] ou à 450°C [Söregård et al. (2020)]. Les sulfonates (PFSA) et les sulfonamides (FOSA) vont être plus facilement désorbés thermiquement que les PFCA [Longendyke et al. (2022)]. Cependant, même si un traitement thermique des sols contaminés semble éliminer efficacement les PFAS des sols, cela va induire l'émission de composés fluorés et de substances préoccupantes. Par exemple, des PFCA à chaîne courte ($\text{C}_4\text{-C}_7$), à chaîne longue ($\text{C}_8\text{-C}_{12}$) ainsi que des PFBA, PFOA et PFOS ont été détectés dans l'air, à côté de deux usines municipales d'incinérations de déchets solides [Wang et al. (2020)].

Ainsi, pour ces matrices déchets particulières issues de procédés de traitement des PFAS, la solution de traitement actuelle est l'incinération dont les conditions ne permettent pas de garantir une minéralisation complète des PFAS.

4.5 Les résidus d'incinération

4.5.1 Présence des PFAS dans les résidus d'incinération

Certaines études ont montré la présence de substances PFAS dans les fractions résiduelles issues de l'incinération de déchets ménagers [ECHA - Annex XV Restriction report (2023)]. Ainsi, en conditions d'incinération de déchets solides municipaux, les PFAS ne sont pas complètement minéralisés, il va rester des substances PFAS, notamment de chaîne plus courte tels que des acides perfluorocarboxyliques à chaîne courte (C₄-C₇).

Liu et al. (2021) ont démontré des niveaux élevés de PFAS, surtout des chaînes courtes (PFCA et PFSA), dans les lixiviats de déchets municipaux solides (stockage avant leur transfert dans les incinérateurs), mettant en avant qu'une grande quantité de déchets contenant des PFAS étaient incinérés. Ces lixiviats issus du stockage de déchets devraient être filtrés et subir un traitement supplémentaire. Bien que des niveaux relativement plus faibles ont été trouvés dans les cendres volantes et les cendres sous-foyer des incinérateurs visés, l'étude montre qu'il reste encore des résidus de PFAS après incinération. Cette étude met en avant que les lixiviats, les cendres volantes et les cendres résiduelles des usines d'incinération des déchets solides municipaux peuvent être des vecteurs de PFAS.

Chen et al. (2023) ont montré un fractionnement des PFAS selon le type et la longueur des chaînes carbonées dans différents lixiviats de déchets municipaux (Figure 22). Solo-Gabriele et al. (2020) présentent une corrélation négative significative entre les niveaux de teneurs des onze substances PFAS analysées dans les lixiviats de cendres d'ordures ménagères et la température d'incinération. Ainsi, la teneur en PFAS totale diminue avec l'augmentation de la température d'incinération. Cependant, cela pourrait être lié à la destruction des PFAS ou bien aussi à la production d'espèces volatiles de chaînes plus courtes (non analysées dans cette étude). Ces résultats sont cohérents avec la décomposition des PFAS en substances de chaînes plus courtes.

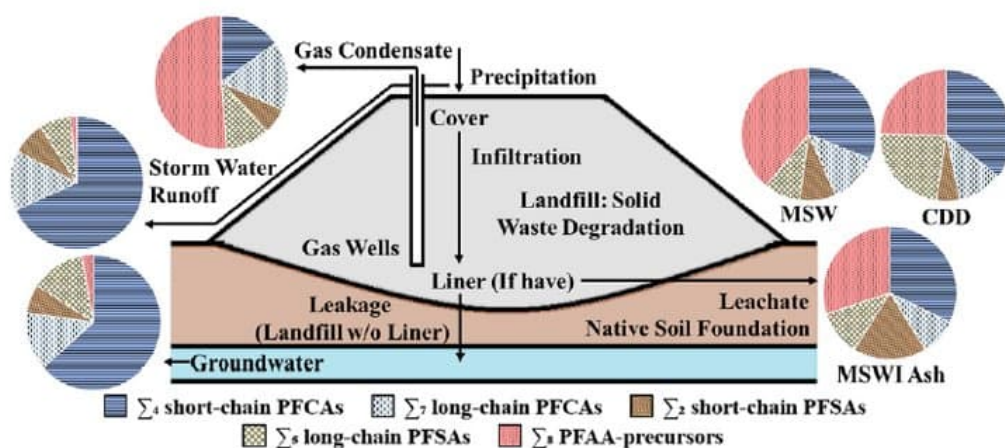


Figure 22 : Etude dans l'état de Floride sur 39 sites, comportant 120 échantillons de lixiviats (lixiviats en provenance de : 78 MSW (déchets municipaux), 13 CDD (déchets de construction /démolition), 29 MSWI (déchets d'incinération) – extrait de Chen et al. (2023)

Dans l'étude de Bjorklund et al. (2023), des substances PFAS ont été identifiées dans toutes les fractions résiduelles issues de l'incinération de déchets municipaux solides (Figure 23 : mâchefers, cendres volantes, gypse, eau de traitement et gaz de combustion) [Bjorklund et al. (2023), EPA-US (2020)]. Ainsi, les PFAS ne sont pas complètement minéralisés ici.

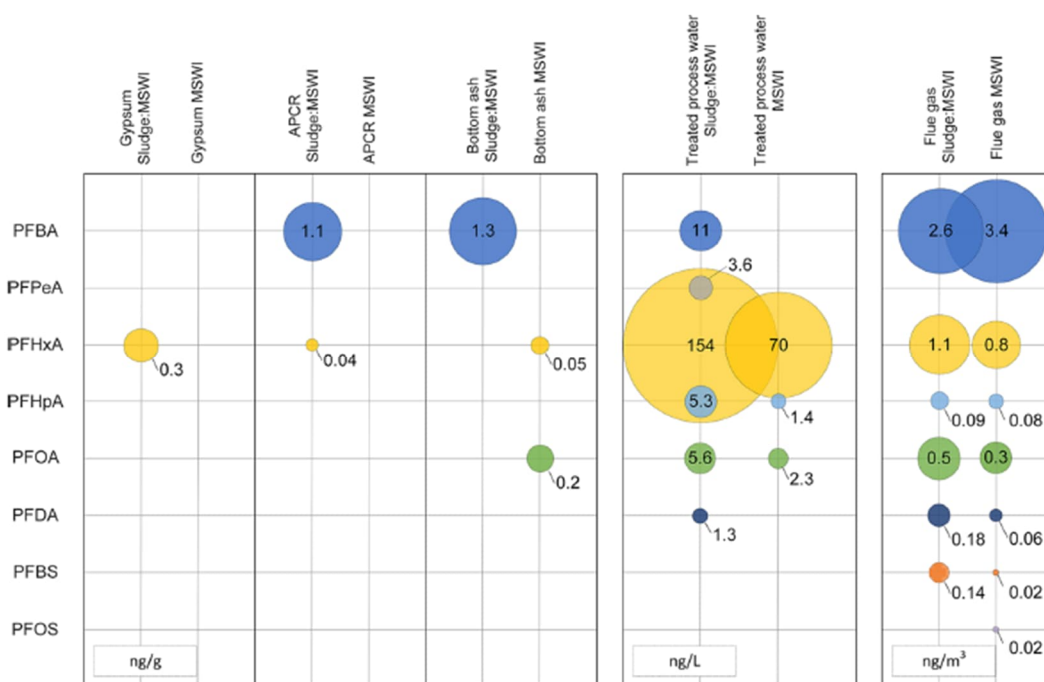


Figure 23 : Concentration moyennes en substances PFAS dans divers résidus d'incinération [extrait de Bjorklund et al. (2023)]. MSWI : incinération de déchets municipaux solides ; Sludge:MSWI : incinération de MSWI avec 5 à 8 % en poids de boues d'épuration (sludge); APCR : résidu lié au contrôle de la pollution de l'air.

Même si la plupart des études mettent en avant un bon taux de minéralisation des PFAS, celles-ci vont analyser un nombre limité de composés, laissant des doutes sur la présence potentielle de substances PFAS non analysées dans les différents résidus. De plus, la plupart des études montrent la présence de très faibles quantités de substances PFAS dans les gaz de combustion, démontrant que la minéralisation des PFAS n'est pas complète [ECHA - Annex XV Restriction report (2023), Stoiber et al. (2020)]. L'absence de bilan massique du fluor (>90% du fluor pris en compte) pour la quasi-majorité des études listées dans ce rapport ne permet pas d'apporter de conclusions robustes quant à la minéralisation complète des PFAS par incinération : une partie des composés fluorés générés et non détruits peuvent ne pas avoir été détectés et être rejetés dans l'environnement. Il est rappelé que la réglementation actuelle n'impose pas le piégeage des PFAS hautement volatils par les systèmes d'épuration de fumées des incinérateurs et ces PFAS pourraient se retrouver dispersés dans l'environnement. Peu d'informations sont actuellement disponibles sur la présence de PFAS dans les systèmes d'épuration des fumées. De plus, s'il y en a, ils pourraient ne pas être détectés en raison des faibles concentrations en deçà des limites de détection.

4.5.2 Gestion et traitement du fluorure d'hydrogène (HF) émis

Le rejet du fluorure d'hydrogène (HF) doit être surveillé et contrôlé : il fait l'objet de valeurs limites dans les rejets atmosphériques pour les installations d'incinération. De plus, tout comme HCl, HF est fortement corrosif et peut corroder les équipements (par exemple il peut réagir avec des revêtements à base de silice des réacteurs et générer du tétrafluorure de silicium [Yamada et al. (2005)]) : sa quantité produite doit donc être limitée afin de ne pas dégrader les incinérateurs.

Une neutralisation alcaline (sels de calcium ou de sodium) des gaz émis permet d'abaisser les concentrations émises à des concentration de rejets acceptables (seuils réglementaires). L'hydroxyde de calcium peut être utilisé en traitement sec ou humide alors que le bicarbonate de sodium n'est utilisé qu'en traitement sec. Dans le cas du HF, un sel de CaF_2 va être formé.

4.6 Application à quelques sous-groupes de substances PFAS

Les mécanismes de destruction de PFAS par incinération sont étudiés la plupart du temps en ciblant des substances PFAS particulières. De plus, il est rappelé que les sous-produits de destruction thermique des PFAS sont recherchés pour une liste spécifique de sous-produits PFAS (PFOA, PFOS,

AFFF, fluorotélomères, etc.) ne permettant pas de garantir une minéralisation complète des PFAS, certains sous-produits non analysés pouvant être présents. Des informations plus précises sur la décomposition thermique des substances PFAS les plus étudiées dans la littérature sont présentées ci-dessous.

4.6.1 L'incinération des PFAS de type non-polymère : cas du PFOS et du PFOA

Les PFAS de type non-polymères les plus souvent retrouvés dans les déchets sont l'acide perfluorooctanoïque (PFOA), l'acide perfluorooctanoïque sulfonique (PFOS) et l'acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS) [Meegoda et al. (2022)]. Un focus particulier sur le cas du PFOS (appartenant aux PFSA) et du PFOA (appartenant aux PFCA) est présenté ci-dessous.

La plupart du temps, les températures de destruction des PFAS reportées dans la littérature sont sous-estimées [Horst et al. (2020)] : en effet, elles permettent une décomposition de la substance PFAS initialement incinérée mais ne conduisent pas à la minéralisation complète des PFAS. D'après la littérature, une destruction semble possible entre 300°C et 350°C pour le PFOA [(Kruisic and Roe (2004) ; Kruisic et al. (2005))] et entre 600°C (<0,4% de PFOS détecté en post-combustion) et 900°C (<0,05% de PFOS détecté) pour le PFOS [Yamada and Taylor (2003)] en conditions d'incinération. Les plus fortes concentrations en sous-produits de dégradation du PFOS ont été mesurées pour des fluorocarbures (C1 ou C2) tels que du tri- ou tétrafluorométhane ou de l'hexafluoroéthane. Leurs concentrations sont notamment plus faibles à 900°C qu'à 600°C. Ainsi, le PFOA et le PFOS vont voir leurs formes acides se décomposer à des températures > 400°C, mais leur minéralisation complète ne semble possible qu'à des températures > 1 000°C [Mueller et Yingling (2017)].

Des mécanismes de destruction thermique du PFOS et du PFOA sont proposés sur la Figure 24.

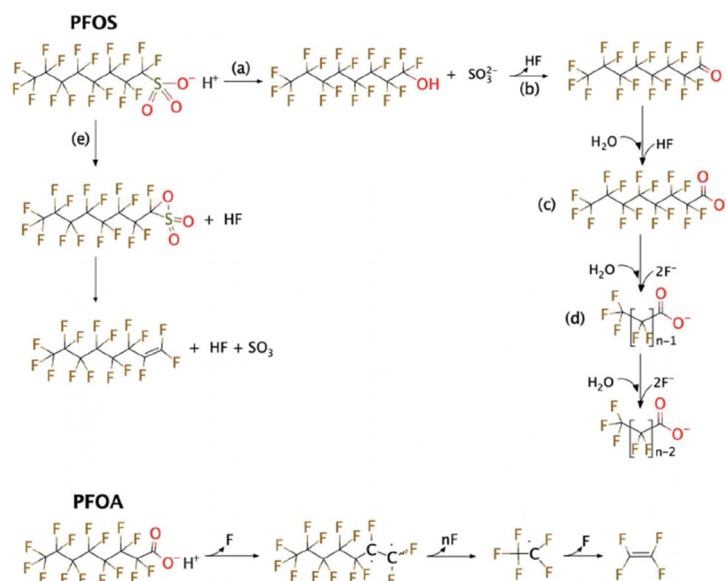


Figure 24 : Différents mécanismes de destruction thermique du PFOS et du PFOA [extrait de Longendyke et al. (2022)]. Les mécanismes (a) à (d) sont proposés en conditions alcalines.

L'acide perfluorooctanoïque (PFOA) :

De plus, le PFOA est un sous-produit de dégradation de plusieurs substances PFAS tels que des composés à base de télomères fluorés. Yamada et al. [Yamada et al. (2005)] ont montré qu'aucune trace de PFOA n'avait été détectée dans les sous-produits gazeux lors de la dégradation thermique (temps de résidence de 2 secondes à des températures > 1 000 °C) de textiles et papier traités avec un fluorotélomère dans des conditions de laboratoire représentatives d'un incinérateur municipal (durée, température et niveau d'excès d'air). Le fluor est retrouvé principalement sous forme de HF (mesure de SiF₄ lié à la réaction de HF avec les surfaces du réacteur en silice fondue) avec une quantité négligeable (<0.1%) de fluoroalcanes (CHF₃, CF₄, C₂F₆) et de difluoroéthène (C₂H₂F₂). Ceci met en évidence l'importance de « tracer » le fluor, en ayant une liste complète des sous-produits potentiels PFAS.

Enfin, il est important de souligner que le dossier de restriction sur les PFAS de l'ECHA [ECHA - Annex XV Restriction report (2023)], mentionne qu'une conclusion définitive sur l'efficacité de destruction par

incinération du PFOA n'est pas possible à ce stade car on ne dispose actuellement pas d'informations suffisantes sur le comportement du PFOS et des substances apparentées au cours du processus d'incinération.

L'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) :

Une synthèse des principaux sous-produits de décomposition thermique attendus du PFOS en fonction des conditions opératoires est présentée dans le Tableau 3 [Weber (2023)]. Ces sous-produits attendus ont été estimés via une étude théorique (modélisation). La décomposition thermique du PFOS est initiée vers 500/600°C. Entre 700 et 850°C, il est estimé que l'intégralité du PFOS est décomposé. La modélisation met en avant une efficacité de destruction et d'élimination (DRE, Destruction and Removal Efficiency) des substances PFOS > 99,99999 % à des températures supérieures à 700 °C. Néanmoins, cette étude théorique contient certaines limites, les conditions expérimentales n'étant pas ici parfaitement représentées. Le mécanisme réactionnel entre COF₂ et H₂O(g) est notamment encore mal compris et entraîne donc des freins dans la modélisation.

Tableau 3 : Synthèse des principaux sous-produits de décomposition thermique du PFOS attendus en fonction de différentes conditions opératoires (adapté en français de Weber et al. [Weber et al. (2023)]). Ces sous-produits ont été estimés via une étude théorique (modélisation).

Plage de température (°C)	Pyrolyse (hélium)	Excès de vapeur d'eau (H ₂ O _(g)) et d'hélium	Air	Air + excès de H ₂ O _(g)
500-600 (décomposition initiale du PFOS)	HF, SO ₂ , C ₈ F ₁₆ O, et C ₂ F ₄	HF, SO ₂ , C ₈ F ₁₆ O, et C ₂ F ₄	HF, SO ₂ , C ₈ F ₁₆ O, et COF ₂	HF, SO ₂ , et CO ₂
600-700 (augmentation de la concentration en radical CF ₂)	HF, SO ₂ , C ₈ F ₁₆ O, et C ₂ F ₄	HF, SO ₂ , C ₈ F ₁₆ O, C ₂ F ₄ , et COF ₂	HF, SO ₂ , C ₈ F ₁₆ O, et COF ₂	HF, SO ₂ , COF ₂ et CO ₂
700-850 (tous le PFOS est décomposé)	HF, SO ₂ , C ₈ F ₁₆ O, C ₂ F ₄ , et CO	HF, SO ₂ , C ₈ F ₁₆ O, C ₂ F ₄ , CO, et CO ₂	HF, SO ₂ , C ₈ F ₁₆ O, et COF ₂	HF, SO ₂ , et CO ₂
850-1 000 (décomposition du C ₂ F ₄)	HF, SO ₂ , C ₂ F ₄ , CO, CO ₂ , et perfluoroalcanes, perfluoroalcènes	HF, SO ₂ , CO, CO ₂ , et perfluoroalcanes, perfluoroalcènes	HF, SO ₂ , COF ₂ , CO, et CO ₂	HF, SO ₂ , et CO ₂

Les deux dernières colonnes (air & air + excès de vapeur d'eau) nous intéressent plus particulièrement car elles font référence à des conditions d'incinération. La décomposition du PFOS en conditions de combustion (air/O₂) génère du COF₂ comme sous-produit principal et la concentration du C₂F₄ semble négligeable (contrairement à la pyrolyse). De plus, l'impact du ratio H₂O_(g)/O₂ a été évalué : la modélisation a mis en évidence la nécessité d'un excès de H₂O (g) pour favoriser une minéralisation complète du PFOS. Ainsi, « en théorie », la combinaison d'air (O₂) et d'excès de vapeur d'eau à des températures supérieures à 850 °C permet un apport suffisant de H, OH (OH étant le radical clé nécessaire à la formation de HF et de CO₂) et O afin de minéraliser complètement le PFOS en HF, CO₂ et SO₂. A 1 000°C, l'étude montre que ~99% du fluor en provenance du PFOS était transformé en HF et que 100% du carbone était transformé en CO₂.

Cette étude, bien que théorique, met clairement en évidence l'importance d'un apport suffisant en H (excès de vapeur d'eau) afin de garantir une minéralisation complète du PFOS (tout le fluor se retrouvant sous forme de HF).

On notera qu'une minéralisation complète du PFOS est estimée à 900°C par une autre étude en conditions alcalines [Longendyke et al. (2022)].

L'importance de bien adapter les conditions d'incinération pour garantir une minéralisation complète des PFAS a bien été mis en évidence par Weber et al. (2023). De manière plus concrète, des résidus de PFOS ont été retrouvés dans les cendres issus des expériences en laboratoire [Taylor et al. (2003)] ou d'incinérateurs commerciaux [Solo-Gabriele et al. (2020)].

4.6.2 L'incinération des PFAS de type polymère : cas du PTFE

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) fait partie du sous-groupe des fluoropolymères et est un des polymères fluorés le plus produit et le plus utilisé au monde. Le PTFE est constitué d'unités monomères récurrentes de tétrafluoroéthylène : $[\text{CF}_2\text{-CF}_2]_n$. Parmi les fluoropolymères, la dégradation du PTFE, connu aussi sous le nom de Teflon®, est la plus étudiée dans la littérature [Longendyke et al. (2022), Améduri et al. (2023), Huber et al. (2009), García et al. (2007), The Society of the Plastics Industry (2005)]. Le PTFE est thermiquement stable jusqu'à environ 250°C [Huber (2009)]. Il est estimé que des substances gazeuses dangereuses résultant de la décomposition du PTFE peuvent être produites et émises à des températures supérieures à 330°C [The Society of the Plastics Industry (2005)].

De nos jours, les fluoropolymères sont incinérés dans des incinérateurs de déchets solides municipaux ou dans des incinérateurs de déchets dangereux. Les études déjà réalisées présentent des résultats divergents : certains affirment que des substances PFAS de chaînes courtes pourraient être émises lors de l'incinération de déchets de polymères fluorés [Roina et al. (2022), Schuster et al. (2022)] alors que d'autres concluent que l'incinération municipale du PTFE ne conduit pas à une émission significative de PFAS [Guerre et al. (2020)]. En fonction des sous-produits recherchés, les conclusions des études peuvent être variables.

La majorité des études se sont focalisées sur la dégradation thermique du PTFE à des températures comprises entre 400° et 1 050 °C. La nature ainsi que les concentrations finales des sous-produits de décomposition vont dépendre des conditions opératoires et plus particulièrement de la température, de la teneur en oxygène, de l'humidité, de la forme physique du déchet traité, du temps de séjour et dans certains cas de la présence ou non d'un catalyseur. De plus, la présence d'autres monomères ou additifs dans la résine de fluoropolymère peut modifier la nature des sous-produits de décomposition. Des exemples de sous-produits de dégradation de matériaux contenant du PTFE à différentes températures sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Dégradation thermique du PTFE. Le % renvoie au % de ce qui est mesuré dans le gaz produit parmi les composés analysés. Les bilans matières, afin de savoir ce que ces quantités de substances fluorées émises représentent par rapport au Fluor de PTFE incinéré, ne sont pas indiquées dans les études.

Source	Températures	Conditions opératoires	Sous-produits fluorés détectés dans le gaz (hors HF)
García et al. (2007)	750°C 850°C 950°C 1 050°C	réacteur tubulaire horizontal (conditions riches en O ₂)	CF ₄ (20%) C ₂ F ₆ (80%) CF ₄ (8%) C ₂ F ₆ (92%) CF ₄ (4%) C ₂ F ₆ (9%), C ₃ F ₆ (1%), pentafluorobenzène (86%) CF ₄ (1%) C ₂ F ₆ (2%), C ₃ F ₆ (1%), pentafluorobenzène (97%) + faible % de substances semi-volatiles dans tous les cas En conditions oxydantes, les trois sous-produits majoritairement détectés sont : C ₂ F ₆ , C ₃ F ₆ et CF ₄ . Leurs proportions (%) varient en fonction de la température et de la teneur en oxygène.

Source	Températures	Conditions opératoires	Sous-produits fluorés détectés dans le gaz (hors HF)
Aleksandrov et al. (2019)	~870°C Quques secondes	conditions typiques d'incinération d'ordures ménagères dans une usine pilote	CF ₄ , C ₂ F ₆ , CHF ₃ , tétrafluoroéthène, hexafluoropropène + petite quantité de PFOA détectée Sur les 31 espèces de PFAS étudiées, seules 11 ont été détectées.
Ellis et al. (2003)	500°C	11 minutes en présence d'oxygène	Les plus abondants : acide trifluoroacétique (TFA), le fluoroformaldéhyde, le C ₂ F ₄ et le C ₃ F ₆ + autres composés
Wang et al. (2015)	>400°C	En présence d'hydroxyde de calcium Ca(OH) ₂	taux de minéralisation de 80% NaF puis CaF ₂
The Society of Plastic Industry (2005)	450°C 800°C >900°C	Dégradation thermique en présence d'air	COF ₂ , HF CF ₄ (PFC-14) C ₂ F ₆ (PFC-116)
Kitahara et al. (2009)	550°C	Décomposition thermique en conditions oxydantes	CF ₂ O, C ₂ F ₆ , CF ₃ CFO, C ₅ F ₄ , CF ₃ CF ₂ CFO, (CF ₂) ₃ O ₂

Les principaux sous-produits fluorés émis lors de la décomposition du PTFE par incinération entre 750°C et 1 050°C sont : le fluorure d'hydrogène (HF), le tétrafluorure de carbone (CF₄), l'hexafluoroéthane (C₂F₆), le trifluorométhane (CHF₃), le tétrafluoroéthylène (TFE), l'hexafluoropropylène (HFP).

4.7 Traitement des PFAS par pyrolyse

Un autre procédé de destruction thermique des PFAS, à savoir la pyrolyse, est aussi largement étudié dans la littérature. Cependant, les études montrent que les PFAS vont être décomposés en composés organiques fluorés à chaîne courte dans le gaz de synthèse et que la pyrolyse ne permet pas de minéraliser efficacement les PFAS [Longendyke et al. (2022)]. Une combustion ultérieure à 1 000°C de ce gaz de synthèse va permettre une minéralisation des composés PFAS restants [Zhang et al. (2003)]. De plus, la caractérisation des sous-produits de destruction incomplète reste également partiellement élucidée. La pyrolyse a l'avantage de permettre de réduire les coûts énergétiques (fonctionnement à plus basse température) et de limiter les émissions de gaz à effet de serre tels que le CO₂ dans la mesure où la majorité du carbone est convertie en char.

5 Conclusion générale sur l'efficacité de l'incinération dans la destruction des PFAS contenus dans les déchets incinérés

Le traitement thermique, et plus spécifiquement l'incinération est la méthode la plus utilisée aujourd'hui pour gérer les déchets solides et liquides complexes. Malgré son coût et sa forte consommation énergétique, l'incinération reste la seule technologie à grande échelle largement déployée (installations déjà existantes) et connue pour permettre une gestion des déchets contenant des PFAS. Les incinérateurs traitent déjà actuellement des déchets contaminés par des PFAS, sans forcément le savoir. Cependant, la compréhension actuelle du devenir des PFAS lors de l'incinération est limitée et nécessite de plus amples investigations. Une connaissance approfondie et complète des sous-produits émis lors de l'incinération est essentielle afin d'éviter leur rejet et la dispersion dans l'environnement qui entraînerait un risque de pollution secondaire de l'air et du sol.

Au vu des enjeux (risques sanitaires et environnementaux) et préoccupations liées à la gestion des déchets contaminés par ces « polluants éternels », de nombreuses études existent dans la littérature et d'autres sont toujours en cours afin d'affiner les conditions et mécanismes de destruction thermique des PFAS dans diverses conditions de fonctionnement.

Les études bibliographiques disponibles convergent vers la nécessité d'une très forte température, supérieure à 1 000°C pour minéraliser complètement les PFAS. Certaines études avancent même des températures encore supérieures entre 1 300°C et 1 400°C afin d'assurer une minéralisation certaine des PFAS à 100%. A des températures > 1 000°C, les quantités de sous-produits PFAS restants estimés sont en général très faibles (<1%). On entend par minéralisation, la défluoruration complète de la chaîne fluorocarbonée, aboutissant à la formation de HF. Outre la température, les temps de séjour à ces fortes températures qui sont peu souvent précisés sont également un paramètre important. De plus, les quantités d'air (O₂) et de vapeur d'eau ont des conséquences sur la décomposition thermique des PFAS et les produits générés.

Bien que la capacité de minéralisation complète des PFAS à des températures supérieures à 1 000°C voire 1300°C ait été avancée dans la littérature, la formation de sous-produits organiques fluorés va dépendre également des autres conditions opérationnelles : temps de séjour, teneur en O₂, quantité de vapeur d'eau, etc. De telles températures (> 1 100°C) sont atteignables dans les incinérateurs de déchets dangereux et dans les cimenteries. Les incinérateurs de déchets municipaux ainsi que les incinérateurs de boues de STEP n'atteignent pas a priori des températures aussi élevées. Le procédé d'incinération de déchets non dangereux va ainsi générer des cendres résiduelles contenant des PFAS et un gaz contenant des sous-produits volatils fluorés plus ou moins bien caractérisés. Les cendres peuvent contenir, entre autres, du fluor inorganique et des PFAS résiduels liés à des composés inorganiques (contenant du calcium par exemple). A haute température, le principal produit de destruction thermique des PFAS devrait être le fluorure d'hydrogène. Ce gaz est corrosif et toxique et nécessite une gestion adéquate.

Lorsque la destruction des PFAS est incomplète, des sous-produits PFAS de chaînes plus courtes (tétrafluorométhane CF₄, hexafluoroéthane C₂F₆, perfluoroisobutylène C₄F₈ fluorure d'hydrogène et acides carboxyliques perfluorés) se forment. Les sous-produits de combustion sont généralement des PFAS de chaîne plus courte, plus stables thermiquement et donc plus difficiles à dégrader : les températures de dégradation de ces sous-produits de combustion des PFAS varient ; toutefois, il est noté que le tétrafluorure de carbone (CF₄) est le sous-produit le plus difficile à détruire, nécessitant une température supérieure à 1 400 °C. La quantification et qualification des sous-produits générés est importante afin de différencier la défluoruration partielle des PFAS d'une minéralisation complète. Ces produits fluorés de décomposition thermique des PFAS peuvent être captés par les systèmes d'épuration des fumées générant des déchets contenant des PFAS qu'il va falloir ensuite gérer correctement. Néanmoins, certains vont se retrouver en sortie des cheminées (PFAS non particuliers légers et volatils, plus difficiles à capter), mais à de faibles concentrations, difficilement mesurable (proche voir en deçà des limites de quantification). L'émission de gaz à effet de serre (perfluoroalcanes à chaîne courte, plus stables thermiquement), doit être évitée. Une meilleure identification des produits de combustion incomplète générés est essentielle afin de mieux gérer les émissions et déchets produits

lors des processus d'incinération. L'établissement d'un bilan massique du fluor est recommandé afin de tracer le devenir du fluor en provenance des PFAS lors du processus d'incinération.

A ce stade, il existe de nombreux freins à la compréhension de la décomposition thermique des PFAS par incinération. Cette compréhension partielle de la décomposition thermique des PFAS est liée à de nombreux facteurs :

- aux techniques d'analyses²¹ : il n'existe actuellement pas de méthodes d'analyse normalisée des PFAS dans l'air, ni dans les fumées pour identifier/détecter les PFAS ainsi que leurs sous-produits de décomposition thermique ; il n'existe pas non plus de méthode normalisée d'échantillonnage des émissions afin de piéger les composés PFAS, etc. rendant l'interprétation et la comparaison des résultats obtenus très complexe ;
- à la diversité des matrices contaminées ;
- à la diversité des conditions de traitement thermique examinées : température, teneur en oxygène, humidité, temps de séjour, présence de catalyseur, etc.
- à la diversité des substances PFAS ainsi qu'à la diversité des produits de décomposition formés : il existe des milliers de substances différentes, incluant les PFAS « hérités » du passé tels que le PFOS ou le PFOA ainsi que les PFAS « émergents » tels que le GenX. Ainsi, une part non négligeable de composés volatils peuvent être présents et ne pas être identifiés avec les techniques d'analyses actuelles ;
- à la difficulté de réaliser des études en conditions réelles.

De plus, les incinérations réalisées à l'échelle du laboratoire dans des conditions hautement contrôlées ne peuvent être directement comparées aux conditions réelles des incinérateurs de déchets en raison notamment de la complexité et diversité des déchets brûlés. L'incinération à plus grande échelle est aussi moins homogène et les conditions de fonctionnement (homogénéité des paramètres) sont donc moins facilement contrôlables ; la représentativité des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire est donc questionnable. De plus, des différences de construction existent entre les incinérateurs eux-mêmes, en particulier au niveau des systèmes de filtration des émissions gazeuses, qui vont conduire à des émissions différentes. Ce rapport n'a pas abordé l'efficacité des systèmes de traitement des fumées vis-à-vis des substances PFAS et des sous-produits de décomposition restants. Il est ainsi difficile de comparer des études ne présentant pas les mêmes méthodes analytiques et les mêmes conditions opératoires/dispositif expérimental. Des conclusions détaillées sur les produits de dégradation thermique des PFAS lors de leur incinération ne peuvent donc être apportées. A noter que certaines études ne s'intéressent qu'à la disparition de la substance PFAS initialement incinérée sans rechercher les PFAS à chaînes plus courtes générés. Leurs conclusions quant à la destruction des substances PFAS peuvent ainsi être mal interprétées en l'absence de caractérisation des sous-produits potentiels générés.

La réalisation d'études complémentaires sur des sites d'incinération est vivement recommandée. Il est préconisé de réaliser des essais dans différents types d'installations d'incinération et modes d'incinération. Les incinérateurs traitant actuellement une quantité considérable de déchets par jour, les défis logistiques (tels que la collecte des échantillons, stockage, broyage, échantillonnage, etc.) compliquent la mise en place d'une analyse robuste des prélèvements. En effet, les analyses sont réalisées sur des quantités dérisoires (grammes) comparées à la quantité de déchets incinérés par jours (plusieurs tonnes voire centaines de tonnes par heure). Il sera difficile de garantir une bonne représentativité de l'échantillonnage des déchets traités dans ce type d'étude. De plus, la connaissance de la teneur en substances PFAS des déchets incinérés lors de l'échantillonnage serait un avantage conséquent afin de quantifier de manière robuste les composés fluorés émis et ne pas en oublier. Des équipements d'échantillonnage sont déjà présents pour la surveillance de l'air et pourraient être adaptés pour les mesures. Les campagnes de mesures à venir au niveau des installations d'incinération, de co-incinération et d'autres traitements thermiques de déchets²² devraient pouvoir alimenter les réflexions et conclusions actuelles sur la thermodégradation des PFAS. En complément, des mesures autour des sites d'incinération de déchets s'avèrent pertinentes afin de caractériser les contaminations des sols par les PFAS potentiellement émis.

²¹ De nombreuses études sont en cours pour tenter de pallier ces lacunes liées aux méthodes d'analyses des PFAS.

²² Arrêté du 31 octobre 2024 relatif à l'analyse des substances per- et polyfluoroalkylées dans les émissions atmosphériques des installations d'incinération, de co-incinération et d'autres traitements thermiques de déchets.

Des traitements thermiques autres que l'incinération sont également envisagés : c'est le cas du traitement thermique par pyrolyse, également largement documenté dans la littérature. Il ressort des éléments consultés, que le traitement par pyrolyse seul ne permet pas de détruire complètement les PFAS et que les PFAS peuvent se retrouver dans les gaz et dans le char.

6 Références

- Aleksandrov, K., Gehrman, H. J., Hauser, M., Mätzing, H., Pigeon, D., Stapf, D., & Wexler, M. (2019). Waste incineration of Polytetrafluoroethylene (PTFE) to evaluate potential formation of per- and Poly-Fluorinated Alkyl Substances (PFAS) in flue gas. *Chemosphere*, 226, 898-906.
- Améduri, B., & Hori, H. (2023). Recycling and the end of life assessment of fluoropolymers: recent developments, challenges and future trends. *Chemical Society Reviews*.
- Antonini, Gérard., 2003, « Traitements thermiques des déchets Processus thermochimiques » ; Techniques de l'ingénieur Chimie verte ; ref. article : g2050 ; <https://doi.org/10.51257/a-v1-g2050>
- Antonini, Gérard., 2005, « Traitements thermiques des déchets - Procédés et technologies associées » ; Techniques de l'ingénieur Chimie verte ; ref. article : g2051; <https://doi.org/10.51257/a-v1-g2051>
- Baker Jr, B. B., & Kasprzak, D. J. (1993). Thermal degradation of commercial fluoropolymers in air. *Polymer Degradation and Stability*, 42(2), 181-188
- Benskin, J. P., Li, B., Ikonou, M. G., Grace, J. R., & Li, L. Y. (2012). Per- and polyfluoroalkyl substances in landfill leachate: patterns, time trends, and sources. *Environmental science & technology*, 46(21), 11532-11540.
- Beu, L. S. (2005). Reduction of Perfluorocompound (PFC) Emissions: 2005 State-of-the-Technology Report. International Sematech Manufacturing Initiative.
- Björklund, S., Weidemann, E., Yeung, L. W., & Jansson, S. (2021). Occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances and unidentified organofluorine in leachate from waste-to-energy stockpile-A case study. *Chemosphere*, 278, 130380.
- Björklund, S., Weidemann, E., & Jansson, S. (2023). Emission of Per- and Polyfluoroalkyl Substances from a Waste-to-Energy Plant— Occurrence in Ashes, Treated Process Water, and First Observation in Flue Gas. *Environmental Science & Technology*.
- Blotevogel, J., Giraud, R. J., & Rappé, A. K. (2023). Incinerability of PFOA and HFPO-DA: Mechanisms, kinetics, and thermal stability ranking. *Chemical Engineering Journal*, 457, 141235.
- Blume, S., Hinkel, M., Hinchliffe, D., Mutz, D., & Hengevoss, D. (2020). Guidelines on pre- and co-processing of waste in cement production – Use of waste as alternative fuel and raw material. Gesellschaft Für Internationale Zusammenarbeit GmbH (GIZ).
- BREF. (2017). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Treatment (working draft). Retrieved from https://aida.ineris.fr/sites/aida/files/documents-bref/JRC113018_WTbref.pdf
- Buck, Robert C., James Franklin, Urs Berger, Jason M. Conder, Ian T. Cousins, Pim de Voogt, Allan Astrup Jensen, Kurunthachalam Kannan, Scott A. Mabury, and Stefan P. J. van Leeuwen. 2011. "Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins." *Integrated Environmental Assessment and Management* 7 (4):513-541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>
- CSI. (2014). Guidelines for Co-processing Fuels and Raw Materials in Cement Manufacturing Cement Sustainability Initiative. Cement Sustainability Initiative. Cement Sustainability Initiative (CSI), WBCSD. Retrieved from http://wbcsdservers.org/wbcsdpublications/cd_files/datas/business-solutions/cement/pdf/CSI
- Chen, Y., Zhang, H., Liu, Y., Bowden, J. A., Tolaymat, T. M., Townsend, T. G., & Solo-Gabriele, H. M. (2023). Evaluation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in leachate, gas condensate, stormwater and groundwater at landfills. *Chemosphere*, 318, 137903.
- Cembureau, C. (2016). Cement, Concrete & the Circular Economy. Cembureau, European Cement Association, Brussels, Belgium.
- Cousins I.T., DeWitt J.C., Gluge J., Goldenman G., Herzke D., Lohmann R., Miller M., Ng C.A., Scheringer M., Vierke L., and Wang Z. (2020a): Strategies for grouping per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to protect human and environmental health. *Environ Sci Process Impacts* 22 (7), 1444-1460.

Cousins, I. T., DeWitt, J. C., Glüge, J., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., ... & Wang, Z. (2020b). The high persistence of PFAS is sufficient for their management as a chemical class. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 22(12), 2307-2312

Cotter, J.; Knight, G.; Lancaster, J.; Wright, W. Thermal Degradation of Perfluoropolyphenylenes. *J. Appl. Polym. Sci.* 1968, 12 (11), 2481–2490.

Crownover, E., Oberle, D., Kluger, M., & Heron, G. (2019). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances thermal desorption evaluation. *Remediation Journal*, 29(4), 77-81.

Duchesne, A. L., Brown, J. K., Patch, D. J., Major, D., Weber, K. P., & Gerhard, J. I. (2020). Remediation of PFAS-contaminated soil and granular activated carbon by smoldering combustion. *Environmental Science & Technology*, 54(19), 12631-12640.

Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., & Yu, G. (2014). Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review. *Journal of hazardous materials*, 274, 443-454.

ECHA - Annex XV Restriction report (2023) – Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs).

Ellis, D. A., Martin, J. W., Muir, D. C., & Mabury, S. A. (2003). The use of ¹⁹F NMR and mass spectrometry for the elucidation of novel fluorinated acids and atmospheric fluoroacid precursors evolved in the thermolysis of fluoropolymers. *Analyst*, 128(6), 756-764.

European Environment Agency. 2019. Emerging chemical risks in Europe “PFAS.” Copenhagen, Denmark. [cited 2020 July 13]. Available from: <https://www.eea.europa.eu/themes/human/chemicals/emergingchemical-risks-in-europe>

Fenton, S. E., Ducatman, A., Boobis, A., DeWitt, J. C., Lau, C., Ng, C., ... & Roberts, S. M. (2021). Per- and polyfluoroalkyl substance toxicity and human health review: Current state of knowledge and strategies for informing future research. *Environmental toxicology and chemistry*, 40(3), 606-630.

Fuertes, I., Gómez-Lavín, S., Elizalde, M. P., & Urtiaga, A. (2017). Perfluorinated alkyl substances (PFASs) in northern Spain municipal solid waste landfill leachates. *Chemosphere*, 168, 399-407.

García A.N., Viciano N., and Font R. (2007): Products obtained in the fuel-rich combustion of PTFE at high temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80 (1), 85-91.

Gobelius, L., Hedlund, J., Dürig, W., Tröger, R., Lilja, K., Wiberg, K., & Ahrens, L. (2018). Per- and polyfluoroalkyl substances in Swedish groundwater and surface water: implications for environmental quality standards and drinking water guidelines. *Environmental science & technology*, 52(7), 4340-4349.

Guerre, M., Taplan, C., Winne, J. M., & Du Prez, F. E. (2020). Vitrimers: directing chemical reactivity to control material properties. *Chemical science*, 11(19), 4855-4870.

Geertinger A., Jensen A.A., and Hansen M.W. (2019): Belysning af destruktions af visse POP-stoffer på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg til forbrænding af hovedsageligt ikke-farligt og forbrændingsegnet affald. Miljøprojekt nr. 2085. Miljøstyrelsen.

Higgins, C. P., & Luthy, R. G. (2006). Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environmental science & technology*, 40(23), 7251-7256.

Horst, J., McDonough, J., Ross, I., & Houtz, E. (2020). Understanding and managing the potential by-products of PFAS destruction. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 40(2), 17-27.

Huber S., Moe M.K., Schmidbauer N., Hansen G.H., and Herzke D. (2009): Emissions from incineration of fluoropolymer materials A literature survey. NILU OR 12/2009. Norwegian Institute for Air Research (NILU)

Huset, C. A., Barlaz, M. A., Barofsky, D. F., & Field, J. A. (2011). Quantitative determination of fluorochemicals in municipal landfill leachates. *Chemosphere*, 82(10), 1380-1386.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council) 2022. *PFAS Technical and Regulatory Guidance Document and Fact Sheets* PFAS-1. <https://pfas-1.itrcweb.org/>

ITRC 2022. Fact Sheets. History and Use of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)

Jeffrey R. Hale, PG, Kleinfelder, Cranberry Township, PA. 2016. "Distribution of PFOS in Groundwater from AFFF Storage, Handling, and Use." NGWA Groundwater Solutions: Innovating to Address Emerging Issues in Groundwater Resources Symposium.

Kitahara, Y., Takahashi, S., Kuramoto, N., Šala, M., Tsugoshi, T., Sablier, M., & Fujii, T. (2009). Ion attachment mass spectrometry combined with infrared image furnace for thermal analysis: evolved gas analysis studies. *Analytical chemistry*, 81(8), 3155-3158.

Krug, J. D., Lemieux, P. M., Lee, C. W., Ryan, J. V., Kariher, P. H., Shields, E. P., ... & Linak, W. P. (2022). Combustion of C1 and C2 PFAS: Kinetic modeling and experiments. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 72(3), 256-270.

Krusic, P.J., and D.C. Roe. 2004. Gas-phase NMR technique for studying the thermolysis of materials: Thermal decomposition of ammonium perfluorooctanoate. *Analytical Chemistry* 76, no. 13: 3800–3803.

Krusic, P.J., A.A. Marchione, and D.C. Roe. 2005. Gas-phase NMR studies of the thermolysis of perfluorooctanoic acid. *Journal of Fluorine Chemistry* 126, no. 11–12: 1510–1516

Kim, J. H., Ok, Y. S., Choi, G. H., & Park, B. J. (2015). Residual perfluorochemicals in the biochar from sewage sludge. *Chemosphere*, 134, 435-437.

Leung, S. C. E., Shukla, P., Chen, D., Eftekhari, E., An, H., Zare, F., ... & Li, Q. (2022). Emerging technologies for PFOS/PFOA degradation and removal: A review. *Science of The Total Environment*, 827, 153669.

Lohmann, R., Cousins, I. T., DeWitt, J. C., Gluge, J., Goldenman, G., Herzke, D., ... & Wang, Z. (2020). Are fluoropolymers really of low concern for human and environmental health and separate from other PFAS?. *Environmental science & technology*, 54(20), 12820-12828.

Lines, D.; Sutcliffe, H. Preparation and Properties of Some Salts of Perfluorooctanoic Acid. *J. Fluorine Chem.* 1984, 25 (4), 505–512.

Loganathan, B. G., Sajwan, K. S., Sinclair, E., Kumar, K. S., & Kannan, K. (2007). Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia. *Water Research*, 41(20), 4611-4620.

Longendyke, G. K., Katel, S., & Wang, Y. (2022). PFAS fate and destruction mechanisms during thermal treatment: a comprehensive review. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 24(2), 196-208.

Liu, S., Zhao, S., Liang, Z., Wang, F., Sun, F., & Chen, D. (2021). Perfluoroalkyl substances (PFASs) in leachate, fly ash, and bottom ash from waste incineration plants: Implications for the environmental release of PFAS. *Science of the Total Environment*, 795, 148468.

Marina G. Evich, Mary J. B. Davis, James P. McCord, Brad Acrey, Jill A. Awkerman, Detlef R. U. Knappe, Andrew B. Lindstrom, Thomas F. Speth, Caroline Tebes-Stevens, Mark J. Strynar, Zhanyun Wang, Eric J. Weber, W. Matthew Henderson and John W. Washington, Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment. *Science* 375, eabg9065 (2022). DOI:10.1126/science.abg9065

Martin, K.V., Hilbert, T.J., Reilly, M. et al. PFAS soil concentrations surrounding a hazardous waste incinerator in East Liverpool, Ohio, an environmental justice community. *Environ Sci Pollut Res* 30, 80643–80654 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27880-8>

Meegoda, J. N., Bezerra de Souza, B., Casarini, M. M., & Kewalramani, J. A. (2022). A review of PFAS destruction technologies. *International journal of environmental research and public health*, 19(24), 16397.

Mueller, R., & Yingling, V. (2020). Naming conventions and physical and chemical properties of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Interstate Technology Regulatory Council*, 1-15.

Narimani, M., Khan, Y., & da Silva, G. (2022). A Detailed Chemical Kinetic Model for the Destruction of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): Pyrolysis and Incineration of Short-Chain Perfluorinated Carboxylic and Sulfonic Acids.

OECD. 2018. Toward a New Comprehensive Global Database of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFASs): Summary Report on Updating the OECD 2007 List of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) ENV/JM/MONO(2018)7. Paris: Health and Safety Division Environment, OECD. <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/>

Office fédéral de l'environnement (OFEV), 2021, Bases de décision pour le traitement des sites pollués par des PFAS en Suisse.

Oppelt, E. T. (1987). Incineration of hazardous waste. *japca*, 37(5), 558-586.

Panieri, E., Baralic, K., Djukic-Cosic, D., Buha Djordjevic, A., & Saso, L. (2022). PFAS molecules: a major concern for the human health and the environment. *Toxics*, 10(2), 44.

Parsons, J. R., Sáez, M., Dolfing, J., and De Voogt, P. (2008). Biodegradation of perfluorinated compounds. *Rev. Environ. Contamin. Toxicol.* 196, 53–71.

RECORD 14-0245/1A (2017). Valorisation énergétique des déchets par voie thermochimique (pyrolyse, dépolymérisation, gazéification).

Riedel, T. P., Wallace, M. A. G., Shields, E. P., Ryan, J. V., Lee, C. W., & Linak, W. P. (2021). Low temperature thermal treatment of gas-phase fluorotelomer alcohols by calcium oxide. *Chemosphere*, 272, 129859.

Roina, Y., Auber, F., Hocquet, D., & Herlem, G. (2022). ePTFE-based biomedical devices: An overview of surgical efficiency. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 110(2), 302-320.

Sasi, P. C., Alinezhad, A., Yao, B., Kubátová, A., Golovko, S. A., Golovko, M. Y., & Xiao, F. (2021). Effect of granular activated carbon and other porous materials on thermal decomposition of per- and polyfluoroalkyl substances: Mechanisms and implications for water purification. *Water Research*, 200, 117271

Schuster, J., Lutz, J., Shaik, Y. P., & Yadavalli, V. R. (2022). Recycling of fluoro-carbon-elastomers—A review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 5(4), 248-254.

Seay, B. A., Dasu, K., MacGregor, I. C., Austin, M. P., Krile, R. T., Frank, A. J., ... & Buehler, S. (2023). Per- and polyfluoroalkyl substances fate and transport at a wastewater treatment plant with a collocated sewage sludge incinerator. *Science of The Total Environment*, 874, 162357.

Shahsavari, E., Rouch, D., Khudur, L. S., Thomas, D., Aburto-Medina, A., & Ball, A. S. (2021). Challenges and current status of the biological treatment of PFAS-contaminated soils. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8, 602040.

Shi Li. Thèse de Doctorat. 2008. Modélisation d'un incinérateur de boues en lit fluidisé en vue de la maîtrise des émissions de NOx. Automatique / Robotique. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. NNT : tel-00348080

Solo-Gabriele, H. M., Jones, A. S., Lindstrom, A. B., & Lang, J. R. (2020). Waste type, incineration, and aeration are associated with per- and polyfluoroalkyl levels in landfill leachates. *Waste management*, 107, 191-200.

Song, Z., Tang, H., Wang, N., & Zhu, L. (2013). Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by hydrated electrons in a sulfite-mediated UV photochemical system. *Journal of hazardous materials*, 262, 332-338.

Söregård, M., Lindh, A. S., & Ahrens, L. (2020). Thermal desorption as a high removal remediation technique for soils contaminated with per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *PloS one*, 15(6), e0234476

Steunenbergh, R. K.; Cady, G. H. Pyrolysis of Fluorocarbons1. *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74 (16), 4165–4168.

Stoiber T., Evans S., and Naidenko O.V. (2020): Disposal of products and materials containing per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A cyclical problem. *Chemosphere* 260, 127659.

Sunderland, E. M., Hu, X. C., Dassuncao, C., Tokranov, A. K., Wagner, C. C., & Allen, J. G. (2019). A review of the pathways of human exposure to poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, 29(2), 131-147.

Taylor, P., & Yamada, T. (2003). Final Report—Laboratory—Scale Thermal Degradation of Perfluoro-Octanyl Sulfonate and Related Precursors. *University of Dayton Research Institute, Environment Science and Engineering Group: Dayton, OH, USA*.

Taylor, P.; Yamada, T.; Striebich, R.; Graham, J.; Giraud, R. (2014) Investigation of Waste Incineration of fluorotelomer-based Polymers as a Potential Source of PFOA in the Environment, *Chemos.* 110, 17-22.

The Society of the Plastics Industry, The guide to the safe handling of fluoropolymer resins—fourth edition, Bp-101. Washington, 2005, https://intechservices.com/content/SPI_Guide_for_Safe_Handling_of_Fluoropolymer_Resins.pdf

Tsang, W., Burgess, D. R., & Babushok, V. (1998). On the incinerability of highly fluorinated organic compounds. *Combustion Science and Technology*, 139(1), 385–402.

ToxicoWatch, 2020. Hidden temperatures: emissions implications of temperatures in the postcombustion zone of waste incinerators. https://zerowasteurope.eu/wp-content/uploads/2020/02/zero_waste_europe_case-study_hidden-temperatures-in-wte-dutchplant_en.pdf.

US EPA (2020). Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): Incineration to manage PFAS waste streams background. In Technical Brief: Innovative Research for a Sustainable Future.

US EPA. Patterson, C. AND S. Dastgheib. Cement Kiln and Waste to Energy Incineration of Spent Media. To be Presented at THERMAL TREATMENT OF PFAS STATE OF THE SCIENCE WORKSHOP, Cincinnati, Ohio, February 25 - 26, 2020.

Verma, S., Lee, T., Sahle-Demessie, E., Ateia, M., & Nadagouda, M. N. (2022). Recent advances on PFAS degradation via thermal and nonthermal methods. *Chemical engineering journal advances*, 100421.

Wang, F., Shih, K., Lu, X., & Liu, C. (2013). Mineralization behavior of fluorine in perfluorooctanesulfonate (PFOS) during thermal treatment of lime-conditioned sludge. *Environmental science & technology*, 47(6), 2621-2627.

Wang, F., Lu, X., Li, X. Y., & Shih, K. (2015). Effectiveness and mechanisms of defluorination of perfluorinated alkyl substances by calcium compounds during waste thermal treatment. *Environmental science & technology*, 49(9), 5672-5680.

Wang Z., DeWitt J.C., Higgins C.P., and Cousins I.T. (2017): A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? *Environ Sci Technol* 51 (5), 2508-2518.

Wang, B., Yao, Y., Chen, H., Chang, S., Tian, Y., & Sun, H. (2020). Per-and polyfluoroalkyl substances and the contribution of unknown precursors and short-chain (C2–C3) perfluoroalkyl carboxylic acids at solid waste disposal facilities. *Science of the Total Environment*, 705, 135832

Wang, J., Lin, Z., He, X., Song, M., Westerhoff, P., Doudrick, K., & Hanigan, D. (2022). Critical review of thermal decomposition of per-and polyfluoroalkyl substances: mechanisms and implications for thermal treatment processes. *Environmental Science & Technology*, 56(9), 5355-5370.

- Watanabe, N., Takemine, S., Yamamoto, K., Haga, Y., & Takata, M. (2016). Residual organic fluorinated compounds from thermal treatment of PFOA, PFHxA and PFOS adsorbed onto granular activated carbon (GAC). *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 18, 625-630.
- Weber, N. H., Delva, C. S., Stockenhuber, S. P., Grimison, C. C., Lucas, J. A., Mackie, J. C., ... & Kennedy, E. M. (2023). Thermal mineralization of perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) to HF, CO₂, and SO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(2), 881-892.
- Winchell, L. J., Ross, J. J., Wells, M. J., Fonoll, X., Norton Jr, J. W., & Bell, K. Y. (2021). Per- and polyfluoroalkyl substances thermal destruction at water resource recovery facilities: A state of the science review. *Water Environment Research*, 93(6), 826-843.
- Xiao, F., Sasi, P. C., Yao, B., Kubátová, A., Golovko, S. A., Golovko, M. Y., & Soli, D. (2020). Thermal stability and decomposition of perfluoroalkyl substances on spent granular activated carbon. *Environmental Science & Technology Letters*, 7(5), 343-350.
- Xiao, F., Sasi, P. C., Alinezhad, A., Golovko, S. A., Golovko, M. Y., & Spoto, A. (2021). Thermal decomposition of anionic, zwitterionic, and cationic polyfluoroalkyl substances in aqueous film-forming foams. *Environmental Science & Technology*, 55(14), 9885-9894.
- Yamada, T., and P. Taylor. 2003. Laboratory Scale Thermal Degradation of PFOS and Related Precursors
- Yamada, T., Taylor, P. H., Buck, R. C., Kaiser, M. A., & Giraud, R. J. (2005). Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials. *Chemosphere*, 61(7), 974-984.
- Zhang, W., Cao, H., Mahadevan Subramanya, S., Savage, P., & Liang, Y. (2020). Destruction of perfluoroalkyl acids accumulated in *Typha latifolia* through hydrothermal liquefaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(25), 9257-9262.
- Zhang, J., Gao, L., Bergmann, D., Bulatovic, T., Surapaneni, A., & Gray, S. (2023). Review of influence of critical operation conditions on by-product/intermediate formation during thermal destruction of PFAS in solid/biosolids. *Science of The Total Environment*, 854, 158796.

7 Annexes

Liste des annexes :

- Annexe 1 : Quelques exemples de sous-classes de PFAS de type non-polymères
- Annexe 2 : Les principales industries et applications utilisant des PFAS

Annexe 1 : Quelques exemples de sous-classes de PFAS de type non-polymères

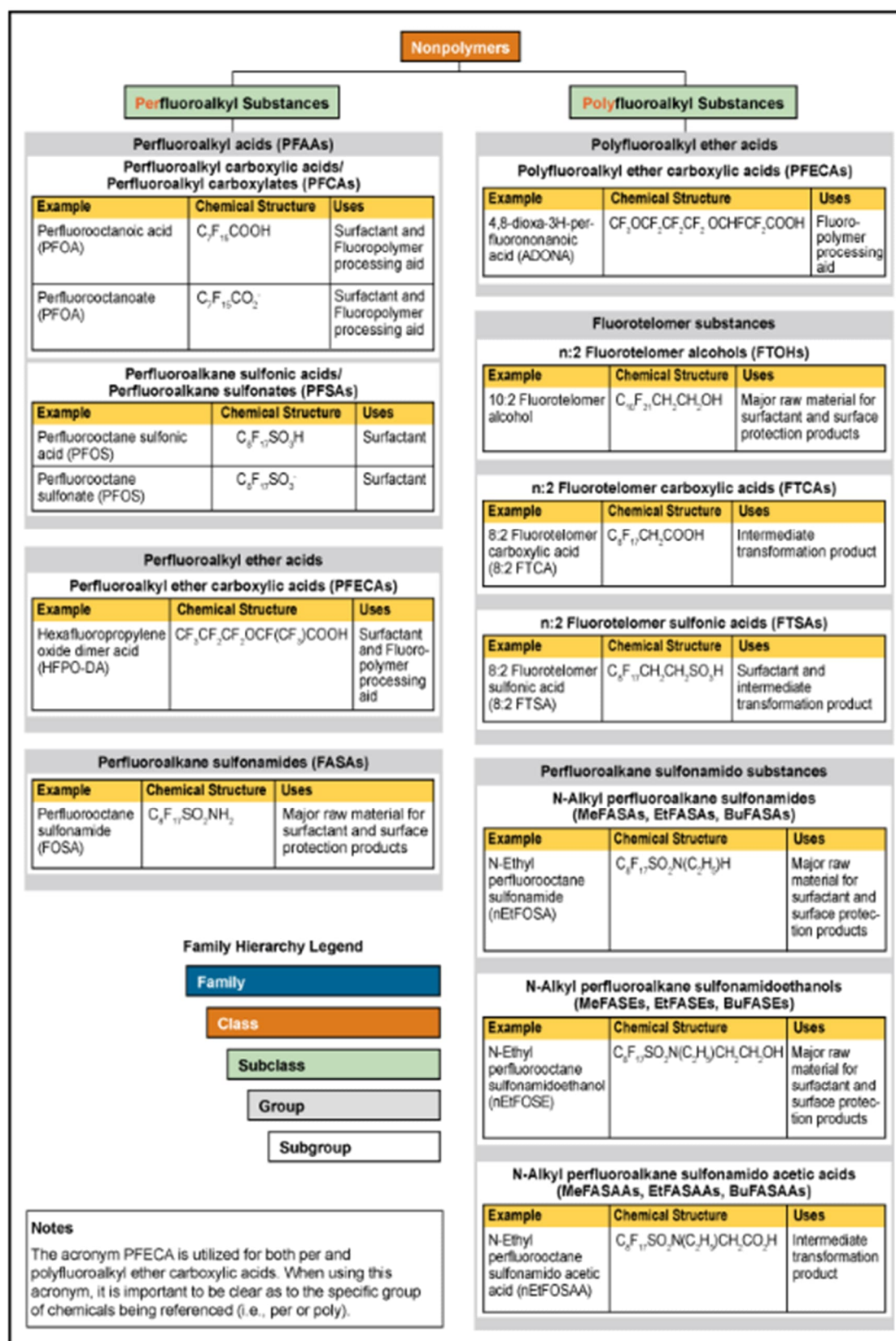


Figure 25 : Exemples de sous-classes de PFAS de type non-polymères [extrait de ITRC (2022)]

Annexe 2 : Les principales industries et applications utilisant des PFAS

Source : ITRC (2022)

Industry/Application	PFAS Type	Documented Use and Examples of Some PFAS
Aviation and Aerospace	Polymer	Mechanical components made of fluoropolymers (such as PTFE and PFA tubing, piping, seals, gaskets, cables, and insulators)
	Nonpolymers	Hydraulic fluid additives made from PFSA salts (such as PFOS at about 0.1%) to prevent evaporation, fires, and corrosion
Automotive	Polymer	Mechanical components made of fluoropolymers, including wiring and cable, fuel delivery tubing, seals, bearings, gaskets and lubricants, and some polymer coatings on carpets
	Nonpolymers	Surface treatment for textiles, upholsteries, carpets, leather and exterior surfaces
Biocides (Herbicides and Pesticides)	Polymer	None reported
	Nonpolymers	Active ingredients such as short-chain sulfonamides in plant growth regulators and herbicides, and EtFOSA (sulfuramid) in ant and termite baits; inert enhancing ingredients in pesticides; PFPAs and PFPIAs as anti-foaming agents in solutions
Building and Construction	Polymer	Fluoropolymer membranes and coatings (such as PTFE, PVDF, and/or side-chain fluorinated polymers) in architectural materials (like fabrics, roofing membranes, metals, stone, tiles, concrete, radomes); adhesives, seals, caulks; additives in paints (for example, low- and no-VOC latex paints), varnishes, dyes, stains, sealants; surface treatment agent and laminates for conserving landmarks
	Nonpolymers	Additives in paints, coatings, and surface treatments (PASf- and fluorotelomer-based compounds, ammonium salt of PFHxA)

Industry/Application	PFAS Type	Documented Use and Examples of Some PFAS
Cable and Wiring	Polymer	Coatings and jacketings made of fluoropolymers (such as PTFE and PVDF) for weathering, flame, and soil resistance, with cables used in many applications, including communication facilities, antennae, and computer networks
	Nonpolymers	None reported
Cosmetics/Personal Care Products	Polymer	Dental floss and micro powders used in creams and lotions.
	Nonpolymers	Cosmetics, shampoos, nail polish, eye makeup, denture cleaners
Electronics	Polymer	Fluoropolymers (such as PVDF and PTFE) used in insulators, solder sleeves, printed circuit boards, cell phones, computers, speakers, and transducers
	Nonpolymers	Flame retardants for polycarbonate resin (such as the potassium salt of PFBS)
Energy	Polymer	Fluoropolymer films (such as FEP, PVDF) to cover solar panel collectors, electrolyte fuel cells, PTFE expansion joint materials for power plants
	Nonpolymers	Fuel cell and battery electrolyte (such as the lithium salt of PFAAs)
Firefighting/Safety	Polymer	Fluoropolymers used in firefighting equipment and protective clothing (such as those woven with PTFE). Other polymer coatings using side-chain fluorinated polymers)
	Nonpolymers	Coatings and materials used as water repellents and some Class B foam (may contain PFCAs, PFSAs, and fluorotelomer-based derivatives), vapor suppression for flammable liquids (for example, gasoline storage)
Food Processing	Polymer	Fluoropolymer fabrication materials (such as PTFE) (liners for trays, ovens, grills)
	Nonpolymers	May be used as coatings on food packaging
Household Products	Polymer	Nonstick coatings (fluoropolymers such as PTFE); aftermarket treatment for textiles, upholsteries, carpets, and leather (such as FT-based side-chain fluorinated polymers)
	Nonpolymers	Aftermarket treatment for textiles, upholsteries, carpets, and leather (such as PASFs; floor polishes (such as the ammonium salt of PFDA), coatings, and floor finishes (PFPAs and PFPiAs) and cleaning agents and alkaline cleaners; automobile waxes; may include PFAAs, PASF- and fluorotelomer-based derivatives
Medical Products	Polymer	Fluoropolymers used in surgical patches, cardiovascular grafts, raw materials for human body implants (such as catheters, stents, needles, and other) given biocompatibility and extremely low coefficient of friction
	Nonpolymers	X-ray film, stain- and water-repellent protective medical fabrics (like surgical drapes and gowns) created from PASF- or fluorotelomer-based (meth)acrylate polymers and polyurethanes
Metal Plating	Polymer	None reported
	Nonpolymers	Wetting agent, mist suppression for harmful vapors, and surfactants (may include potassium, lithium, diethanolamine and ammonium salts of PFOS or 6:2 FTS)
Oil Production	Polymer	Lining of gas pipes
	Nonpolymers	Marketed for and potential instances of use in oil well production
Mining	Polymer	None reported
	Nonpolymers	Instances of surfactants used in ore mining flotation

Industry/Application	PFAS Type	Documented Use and Examples of Some PFAS
Paper and Packaging	Polymer	Oil and grease and water repellent to paper, paperboard, molded pulp products (including food contact materials), and LDPE bags; examples include side-chain fluorinated polymers in which the PASF- or fluorotelomer-based alcohols or their acrylate or methacrylate esters are attached on side chains
	Nonpolymers	Phosphate ester salts (esterification of PASF or FT-based alcohols with phosphoric acid; PFPEs
PFAS Production	Polymer	Not applicable
	Nonpolymers	Emulsion polymerization processing aids for fluoropolymers (such as PTFE, FEP, PFA, PVDF), (co)monomer of side-chain fluorinated polymers; (co)monomer of fluoropolymers and to make fluoroelastomers; may use salts of long-chain PFCAs (such as PFOA and PFNA), salts of short-chain PFCAs (such as PFHxA), or PFECAs
Photolithography & Semiconductor	Polymer	Equipment raw materials (such as PFA) for molded wafer baskets to handle corrosive liquids and gases, use as fluids in mechanical vacuum pumps
	Nonpolymers	Photolithography (such as using PFOS) in manufacture of semiconductor chips
Textiles (Upholstery, Carpets), Leather, and Apparel	Polymer	Fluoropolymers (such as PTFE) are used in the construction of outdoor gear, clothing, and housewares; side-chain fluorinated polymers (such as PASF- or fluorotelomer-based (meth)acrylate polymers and -polyurethanes) may be used in oil- and water-repellent and stain release finishing and treatment coatings
	Nonpolymers	PFOA-based chromium treatment for paper and leather. Nonpolymer coatings used to treat textiles to provide oil- and water- repellent and stain release finishes

