



RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE

*Liberté
Égalité
Fraternité*



*maîtriser le risque
pour un développement durable*

Journée technique : « Les PFAS dans l'air »

ETAT DE L'ART DES CONNAISSANCES SUR LES CONDITIONS DE DESTRUCTION DES PFAS PAR INCINÉRATION ET MÉTHODES DE MESURAGE POUR LEUR CARACTÉRISATION DANS LES REJETS À L'ATMOSPHÈRE

Julie WOLANIN & Cécile RAVENTOS

Sommaire

L’Ineris

Contexte de nos travaux sur les PFAS

Etude bibliographique : la thermodégradation des PFAS

Méthodes de mesurage dans les rejets à l’atmosphère

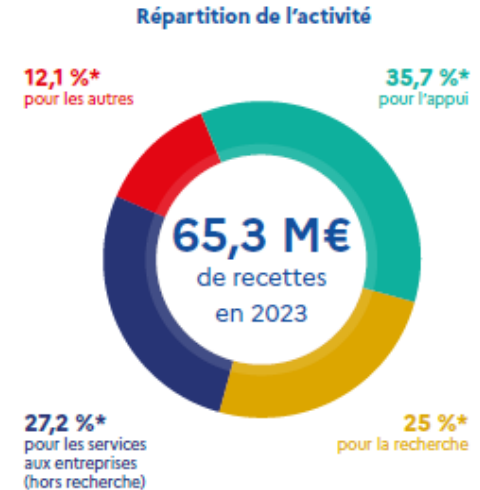
L'Ineris - Institut national de l'environnement industriel et des risques

EPIC sous tutelle unique du ministère chargé de l'environnement :

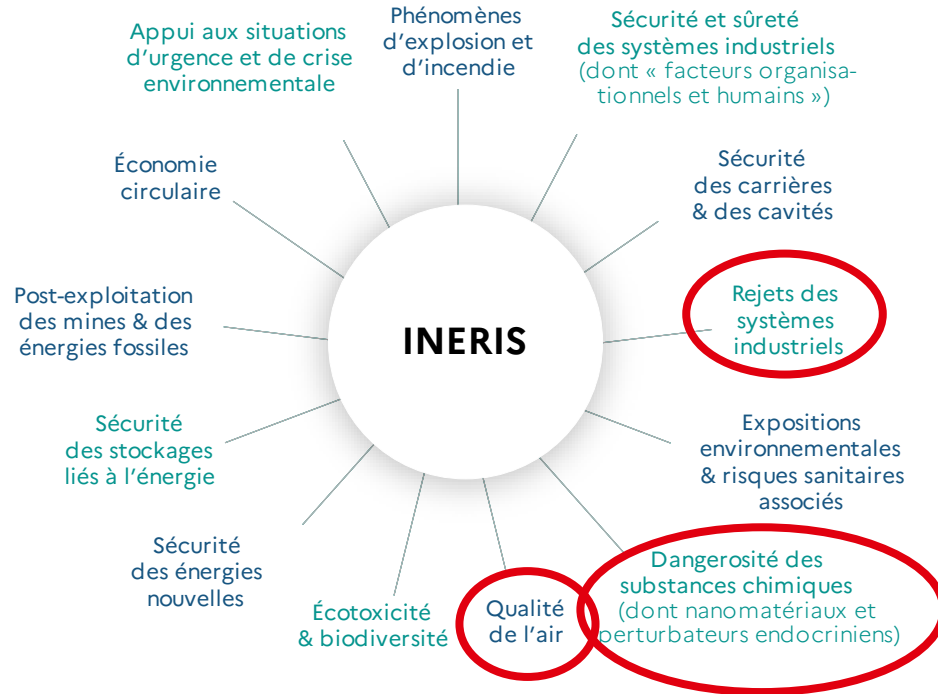
- **Contribuer à la prévention des risques que les activités économiques font peser sur la santé, la sécurité des personnes et des biens, et sur l'environnement.**
- **Environ 510 personnes** dont 17 doctorants (au 31/12/2023).
- **Implantations :**
 - Siège à Verneuil-en-Halatte (Oise), 40 ha dont 30000 m² de laboratoires ;
 - Équipes basées à Nancy, Aix-en-Provence, Bourges et Lyon.

Le modèle de l'Ineris est fondé sur un trépied :

- **appui aux politiques publiques,**
- **recherche appliquée de haut niveau,**
- **activités de service aux entreprises.**



Les activités clés de l'Ineris



Contexte de nos travaux sur les PFAS

Plan d'actions interministériel sur les PFAS :

- Opération 1 : acquérir des connaissances sur les méthodes de mesures des émissions, sur la dissémination et les expositions
- Opération 2 : améliorer, renforcer la surveillance et mobiliser les données qui en sont issues pour agir
- Opération 3 : réduire les risques liés à l'exposition aux PFAS
- Opération 4 : Innover en associant les acteurs économiques et soutenir la recherche
- Opération 5 : Informer pour mieux agir

Ineris contribue à 14 actions du plan avec une participation au pilotage pour 7 d'entre elles (actions ou sous-actions).

- 1.1.1 (sous action 1) : méthodes de mesure des émissions dans les rejets atmosphériques
- 2.1.1 (sous action 3) : imposer par voie réglementaire une campagne de mesure des PFAS dans les rejets atmosphériques en sortie des installations d'incinération et de co-incinération

Etude bibliographique : thermodégradation des PFAS

La dégradation des PFAS par incinération

Incinération :

- déchets brûlés à des températures allant généralement de 850°C à 1 300°C selon le type d'incinérateur ;
- des études ont montré la contamination des sols autour des sites d'incinération ;

Surveillance des PFAS :

- surveillance des PFAS classés POPs présents dans les flux issus de l'incinération de déchets dangereux (PFOA, PFOS, PFHxS et leurs dérivés).

Une destruction complète des PFAS par incinération renvoie à la minéralisation complète des PFAS :

- PFAS décomposés en CO₂, H₂O et HF ;
- stabilité thermique des PFAS : grande stabilité de la liaison C-F ;
- efficacité de destruction va dépendre de nombreux paramètres et donner lieu à différents mécanismes de décomposition et scénarios d'émission de produits de décomposition thermique.



PFOS (Perfluorooctanesulfonic Acid)



PFOA (Perfluorooctanoic Acid)



PFHxS (Perfluorohexanesulfonic Acid)

Etude bibliographique : thermodégradation des PFAS

Les intrants

PFAS dans les déchets :

- multiplicité des applications industrielles mettant en œuvre des PFAS ;
- participation de l'Ineris à un groupe de travail visant à réaliser une cartographie des PFAS dans les déchets.

L'efficacité de destruction va dépendre de la 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 dans les déchets ;
- nature de l'intégration des PFAS dans les déchets, etc.



© Institut national de santé publique du Québec.

Etude bibliographique : thermodégradation des PFAS

Les conditions opératoires

L'efficacité de destruction va aussi dépendre conditions de fonctionnement :

- Conditions opérationnelles / de fonctionnement / environnement physique et chimique réactionnel :
 - **règle des « 4T »** : 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.
- **Rapport molaire H/F** à considérer – apport en H₂O peut être nécessaire ;
- 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 ;
- La dégradation des PFAS dans les incinérateurs va ainsi générer des quantités plus ou moins importantes de **PFAS de chaînes plus courtes**, plus stables thermiquement ;

Etude bibliographique : thermodégradation des PFAS

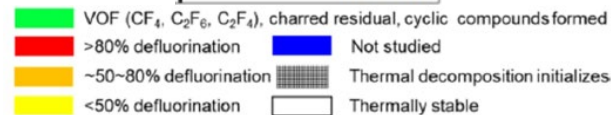
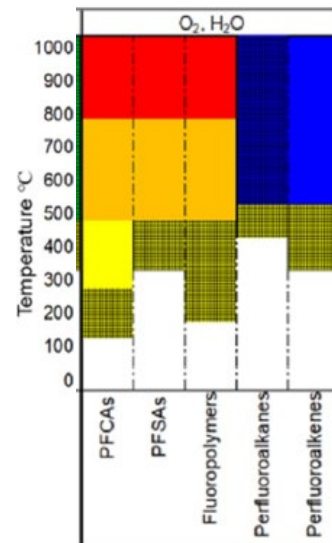
Les conditions opératoires

La température :

- La majorité des PFAS sont volatilisés à des températures > 700°C ;
- Influence de la nature des groupements fonctionnels et des contre-ions ;
- Températures requises pour initier la décomposition thermique augmente selon l'ordre des substances suivantes :



- Génération des sous-produits de combustion PFAS de chaîne plus courte avec l'augmentation de la température ;
- $T < 1000^\circ\text{C}$: présence de fluoroalcanes C1 et C2 tels que du CHF_3 , CF_4 ou C_2F_6 ;
- 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.



Synthèse de la décomposition de certains PFAS en conditions oxydantes [extrait de Wang et al. (2022)]

Etude bibliographique : thermodégradation des PFAS

Les sous-produits générés

Sous-produits :

- Plusieurs études ont ainsi mis en évidence que des PFAS de chaînes plus courtes 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)] ;
- Exemples de produits fluorés de décomposition de certains PFAS lors de leur incinération [García et al. (2007) ; Geertinger et al. (2019); Huber et al. (2009)] :
 - fluoropolymères : CF_4 , C_2F_6 , CHF_3 , C_3F_6 , 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_6 , C_2F_4 et autres composés fluorés

Température de décomposition des sous-produits :

- Taux de décomposition pour des températures comprises entre 1 000°C et 1 250°C :

$$\text{CF}_4 < \text{C}_2\text{F}_6 < \text{cyclo-C}_5\text{F}_{10} < \text{C}_3\text{F}_8 < \text{n-C}_4\text{F}_{10} < \text{n-C}_5\text{F}_{12}$$
- 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.

Etude bibliographique : thermodégradation des PFAS

Les résidus d'incinération

- Présence de substances PFAS dans les fractions résiduelles issues de l'incinération de déchets ménagers [ECHA - Annex XV Restriction report (2023)] ;
- 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 ;
- 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 (mâchefers, cendres volantes, gypse, eau de traitement et gaz de combustion) [Bjorklund et al. (2023), EPA-US (2020)].



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.

Etude bibliographique : thermodégradation des PFAS

Conclusion

Les conditions de cette thermodégradation des PFAS sont encore débattues dans la littérature :

- une température très élevée > 1 300°C (voire 1 400°C) semble garantir une minéralisation des PFAS et des sous-produits PFAS générés ;
- pour des températures inférieures, il est noté que la plupart des études citées s'accordent à dire qu'une température supérieure à 1 000°C permettrait de minéraliser complètement (pour certaines études) ou quasi-complètement les PFAS (moins de 1% de sous-produits de décomposition restants) ;
- des températures de combustion des incinérateurs classiques, tels que les incinérateurs d'ordures ménagères (entre 750°C et 1 100°C pour les fours à grille) ou de boues d'épuration (habituellement entre 850 et 900°C pour les fours à lits fluidisés denses) ne sont pas suffisantes pour garantir une minéralisation complète de tous les PFAS ;
- A des températures d'incinération > 1 000°C, les sous-produits gazeux principaux semblent être les perfluorocarbures (PFC) suivants : le tétrafluorométhane (CF₄), l'hexafluoroéthane (C₂F₆) et l'octafluorocyclobutane (C₄F₈). Néanmoins, ces composés sont souvent retrouvés à des faibles concentrations dans les données de la littérature (< 1%).

Les substances PFAS non minéralisées lors de l'incinération vont se retrouver soit dans les mâchefers, soit être captés par les systèmes d'épuration des fumées, soit être émises dans l'air.

Etude disponible sur le site de l'Ineris : <https://www.ineris.fr/fr/etude-bibliographique-thermodegradation-pfas>

Etude bibliographique : thermodégradation des PFAS

Limites de l'étude et perspectives

Limites de cette synthèse bibliographique :

- variabilité des conditions de réalisation des études ;
- manque de méthodes de mesurage disponibles ;
- non-représentativité des études réalisées à l'échelle du laboratoire ;
- vocabulaire utilisé dans la littérature ;

Perspectives :

- synthèse bibliographique en cours concernant l'efficacité des systèmes de traitement d'air des incinérateurs vis-à-vis des PFAS => collecte de données difficile, toute contribution est la bienvenue.
- ajout d'un point spécifique sur les cimenteries (installations de co-incinération) ;
- étude de la pyrolyse en 2025 ;
- campagne de mesures à venir pour les incinérateurs : AM pour la mise en œuvre de campagnes de mesurages de PFAS en incinération / co-incinération.



Méthodes de mesurage dans les rejets à l'atmosphère

Comment évaluer les rejets à l'atmosphère de PFAS par les installations ?

➡ Disposer de méthodes de mesurage

Comment harmoniser les pratiques ?

➡ Disposer de référentiels normatifs ou de méthodes reconnues

Comment fiabiliser les résultats ?

➡ Exigence d'une reconnaissance de compétence



Méthodes de mesurage dans les rejets à l'atmosphère

Référentiels publiés aux Etats-Unis :

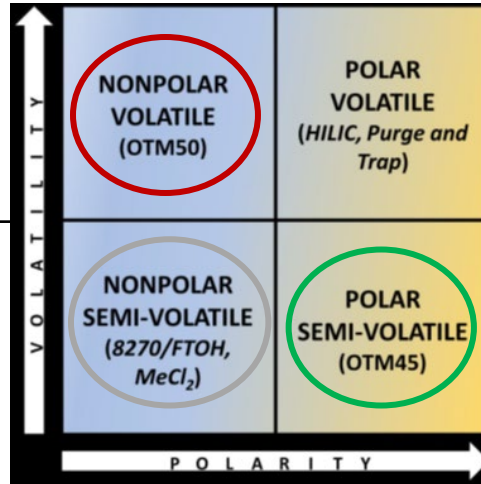
Méthode OTM-50

"Sampling and Analysis of Volatile Fluorinated Compounds from Stationary Sources Using Passivated Stainless-Steel Canisters"

- **Publiée au premier semestre 2024**
- Prélèvement sur site en canister + analyse en laboratoire
- Composés en C1-C8

Méthode OTM-55

- **En cours de développement**
- Approche basée sur un compendium de 3 méthodes, pour le prélèvement, l'extraction et l'analyse
- Vise notamment les alcools fluorotélomères (FTOHs) et les produits de combustion / destruction incomplète (PIC/PID)



Méthode OTM-45

"Measurement of PFAS from Stationary Sources"

- **Version 0 : publiée en 2021**
- Version 1 : publiée en janvier 2024
- Prélèvement avec un dispositif comprenant plusieurs étages de piégeage + analyse en laboratoire
- Composés \geq C4

Statut OTM : méthode non encore homologuée pour la réglementation par l'U.S.-EPA, mais examen par l'EMC (Air Emission Measurement Center) de l'U.S.-EPA) et jugée pertinente pour la surveillance des émissions

Méthodes de mesurage dans les rejets à l'atmosphère

Référentiels publiés ou en cours de rédaction en Europe :

- **En Flandres : LUC/VI/003** « *Determination of the concentration of PFAS compounds (PFAS) in a guided gas stream* »
- **En France : projet XP X 43-126** « *Emissions de sources fixes - Prélèvement et analyse de composés per- et polyfluoroalkylés (PFAS) semi-volatils* »

} basées sur l'OTM-45

REX / avancement des travaux français et flamands : présentés lors de la dernière réunion du Comité technique 264 « Qualité de l'air » du Comité de Normalisation Européenne (CEN) en juin 2024

D'autres pays travaillent sur le sujet : Allemagne, Italie ...

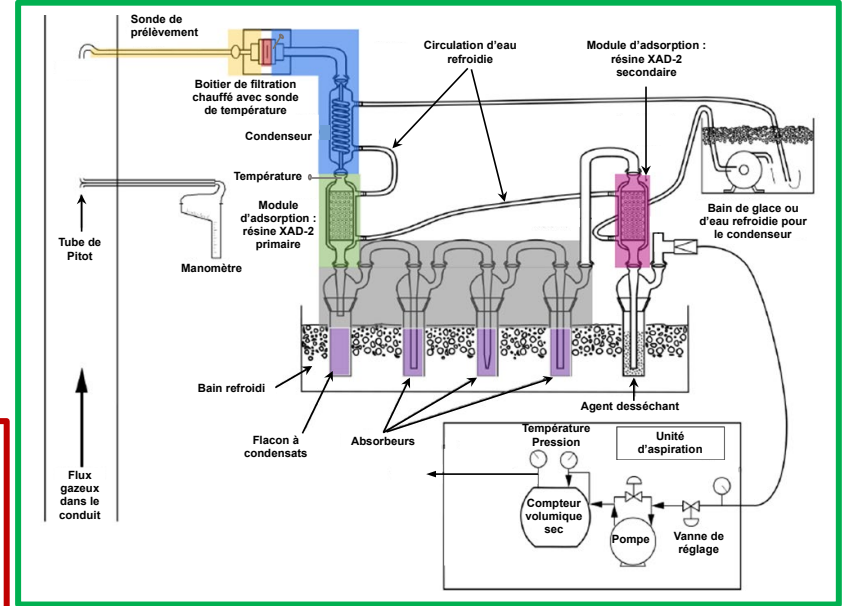
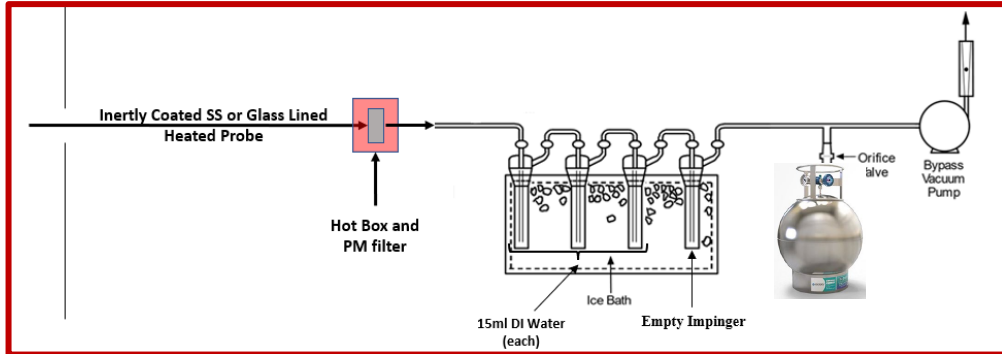
➔ **Mise en place d'un groupe de travail au CEN** : air ambiant + rejets à l'atmosphère

Méthodes de mesurage dans les rejets à l'atmosphère

Principes de mesurage

- Etape 1 : prélèvement sur site
- Etape 2 : analyse des supports de piégeage en laboratoire

OTM-50



OTM-45

Méthodes de mesurage dans les rejets à l'atmosphère

Limites des méthodes OTM-45, OTM-50, OTM-55

- **Méthodes « ciblées »**



Plusieurs méthodes requises pour le prélèvement ET pour l'analyse des différentes familles de PFAS

- **Méthodes listant un nombre limité de composés**

49 dans le cas de l'OTM-45

30 dans le cas de l'OTM-50

- **Quantification sous réserve de disponibilité d'étalons** : certains étalons manquants par exemple pour l'OTM-50

Actuellement pas de méthode « indiciaire » comme pour la matrice eau, qui permettrait de prendre en compte un plus large éventail de composés.

Méthodes de mesurage dans les rejets à l'atmosphère

Pourquoi la rédaction d'une norme française ?



- **Note du 07/03/2024 du MTECT** : exige une **accréditation selon la méthode OTM-45** dans l'attente de la publication d'une norme, pour les contrôles réglementaires des PFAS dans les rejets atmosphériques des ICPE
- **Mention équivalente sur l'accréditation dans l'AM** pour la mise en œuvre de campagnes de mesurages de PFAS en incinération / coïncinération

- **Transposer la méthode OTM-45** en norme française **XP X 43-126** :

- Pour **faciliter l'application de la norme** avec un texte français et formaté selon les modèles européens
- Pour **harmoniser les pratiques**
- Pour **faciliter l'accréditation** des laboratoires
- Avec des **adaptations aux pratiques des laboratoires français**

- **Répartition du travail en 2 sous-groupes pour le prélèvement / l'analyse**

- Début des travaux en janvier 2024 → objectif de publication en décembre 2024 (9 journées de travail pour la rédaction + travail hors réunions)



Méthodes de mesurage dans les rejets à l'atmosphère

Points d'attention pour la mise en œuvre de la XP X 43-126



- **Risques de contamination** → nombreux « blancs » + critères de performance pour contrôler matériaux, équipements, supports de prélèvement, ambiances de travail
- **Contrôle de l'intégrité des prélèvements et analyses** : utilisations de marqueurs à différentes étapes du prélèvement et de l'analyse
- **Performance des méthodes** définies par les **limites de quantification (LQ) & incertitudes**, associées à l'analyse ET à la mesure (prélèvement + analyse)
 - **Détermination de la LQ d'analyse** selon un référentiel : NF T 90-210
 - **Estimation de l'incertitude associée à l'analyse** : en au moins 3 niveaux du domaine validé dont à la LQ selon un référentiel : NF ISO 11352
 - Exigence pour les laboratoires de prélèvement : calcul de la LQ de mesure et de l'incertitude de mesure en tenant compte des LQ / incertitudes d'analyse
- Définition de **critères de performance** à respecter

Méthodes de mesurage dans les rejets à l'atmosphère

Points d'attention pour la mise en œuvre des mesurages de PFAS



- **Rapportage des mesures**

- **Cas de mesurages selon la XP X 43-126 (OTM-45) :**

- mesure d'un composé → résulte de l'analyse de **4** fractions
- si mesurage de 49 composés : 196 fractions analysées

Prise en compte des fractions < LQ ?

- Dans l'attente d'un REX sur les niveaux de concentrations : décision d'encadrer les résultats

$$[\text{Somme fractions} \geq \text{LQ}] < C < [\text{Somme fractions} \geq \text{LQ} + \text{LQ des fractions non quantifiées}]$$

- **Achats d'équipements dédiés pour le prélèvement et pour l'analyse**

- **Processus de vérification de la capacité de mise en œuvre avant accréditation**

- **Mise en place d'essais d'aptitude ou de comparaisons interlaboratoires :**

- pour permettre aux laboratoires d'évaluer leurs performances
- pour évaluer l'aptitude des méthodes



Exigence de surveillance de performance en se comparant à d'autres laboratoires pour l'accréditation

Méthodes de mesurage dans les rejets à l'atmosphère

Et ensuite

- **Travail de transposition de l'OTM-50 à l'AFNOR**
- **Exploration de méthodes alternatives**

Appel à projet européen « **Metrology to support zero pollution from industrial emissions** » d'EURAMET (European Association of National Metrology Institutes)

Proposition de travail sur d'autres types de méthodes :

- **méthodes « indiciaires »**
- **méthodes d'analyse non ciblées (NTS : non target screening)** consistant à réaliser une analyse sans avoir préalablement définis les composés à rechercher, pour identifier de façon plus large les composés PFAS individuels pouvant être présents
- **méthodes de mesurage au moyen d'un analyseur** « en ligne » directement sur la matrice



Merci pour votre attention !