



RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE

*Liberté
Égalité
Fraternité*

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable |



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 230729 - 2825564 - v1.0

17/04/2025

Revue bibliographique sur l'oxydation en eau supercritique

Application au cas particulier 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 équivalents 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; DURLIN CLAIRE; DUPUIS CELINE

Approbation : BAROUDI HAFID - le 17/04/2025

Liste des personnes ayant participé à l'étude : HUYNH Nina et GEMAYEL Rachel.

Table des matières

1	Contexte de l'étude	7
2	Le procédé d'oxydation en eau supercritique (OESC).....	8
2.1	Principe.....	8
2.2	Mécanismes réactionnels	10
2.3	Efficacité du procédé.....	10
2.4	Avantages.....	11
2.5	Inconvénients.....	11
2.6	Types de déchets traités	13
3	Application au cas particulier des PFAS.....	14
3.1	Stabilité et destruction des PFAS.....	14
3.2	Principaux paramètres calculés dans les données de la littérature.....	15
3.3	Capacités analytiques	17
3.3.1	Analyses ciblées et non-ciblées.....	17
3.3.2	Analyses indiciaires complémentaires	18
3.3.3	Analyses citées les publications concernant le traitement des PFAS par OESC.....	21
3.4	Synthèse des études issues de la littérature	22
4	Conclusion	27
5	Références.....	29
6	Annexes.....	31

Liste des figures

Figure 1 : Diagramme de phase température-pressure de l'eau mettant en évidence la phase dite supercritique [extrait de Divine et al. (2023)]......	8
Figure 2 : Le procédé d'OESC dans le cas d'une minéralisation complète de la matière organique [extrait de Divine et al. (2023)].	9
Figure 3 : Schéma général du procédé d'OESC [adapté de Techniques de l'Ingénieur (2023)]	9
Figure 4 : Mécanisme d'oxydation du PFOA proposé dans la littérature : dégradation progressive en PFAS à chaîne plus courte en libérant du HF à chaque étape de la réaction. [EPA/600-22/257 (2022)].	15
Figure 5 : Méthodes analytiques permettant l'estimation du TOF	19
Figure 6 : Méthodes d'analyses disponibles pour les PFAS permettant de se rapprocher d'un bilan massique du fluor lors des réactions de minéralisation des PFAS [extrait de Smith et al. (2024)].	21
Figure 7 : Produits intermédiaires pouvant être formés lors de la décomposition du PFOS [extrait de Li et al. (2023)]......	26

Liste des tableaux

Tableau 1 : Méthode d'analyses ciblées et non-ciblées pouvant être réalisées sur les effluents liquides et gazeux.....	22
Tableau 2 : Principales études relatives à la dégradation des PFAS par oxydation en eau supercritique. La ligne en jaune sépare les études réalisées sur des matrices synthétiques (1 ^{ère} partie du tableau) des matrices déchets réelles complexes (2 ^{ème} partie du tableau).....	32

Résumé

L'oxydation en eau supercritique (OESC) est une technologie destructive visant à oxyder totalement les substances organiques présentes dans des flux de déchets liquides avec des temps de séjour courts dans la phase supercritique de l'eau et en présence d'un oxydant. L'état « supercritique » de l'eau est obtenu à haute pression (>221 bars) et haute température (>374 °C). En présence d'un oxydant, l'eau supercritique dissout et oxyde les substances organiques. L'efficacité de destruction des substances organiques introduites dans le réacteur (oxydation partielle ou totale) va dépendre des conditions de fonctionnement du procédé (température, pression, temps de séjour, stœchiométrie, etc.) ainsi que de la matrice déchet concernée.

Avec ce procédé, lors d'une minéralisation dite complète, les substances per- et poly-fluoroalkylées (PFAS) sont dégradés en dioxyde de carbone (CO₂), eau (H₂O), acides minéraux (fluorure d'hydrogène, HF) et/ou des sels inorganiques. Une destruction complète des PFAS renvoie ici à la minéralisation ou défluoration 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 (chaînes courtes et longues) sont alors détruites. De la même manière que pour la dégradation thermique par incinération, le point clé pour estimer l'efficacité de l'OESC pour les PFAS réside dans l'évaluation du caractère complet ou non de cette minéralisation. Une minéralisation incomplète des PFAS entraîne la formation de composés fluorés à chaîne plus courte dans les effluents (liquides et gazeux).

Les sels minéraux fluorés ainsi que les gaz acides générés (HF) doivent être contrôlés et gérés pour éviter l'encrassement et la corrosion du réacteur. Pour limiter la formation de fluorure d'hydrogène et ainsi prévenir la corrosion du réacteur, deux moyens peuvent être utilisés : l'ajout d'un agent alcalin dans le flux avant ou après la réaction pour neutraliser les fluorures ; le maintien d'un pH basique lors de la réaction.

Deux termes ont été couramment calculés dans les études citées dans ce rapport : l'efficacité de destruction nommée DRE (Destruction and Removal Efficiency) et l'efficacité de la défluoration. Les données de la littérature ont montré que l'efficacité de destruction des PFAS augmentait avec la température. L'augmentation du temps de séjour permet d'améliorer l'efficacité de défluoration via une plus grande conversion des intermédiaires réactionnels non identifiés à des temps de séjour plus longs. Le temps de séjour doit ainsi être adapté en particulier à la destruction des composés organiques volatils fluorés qui sont plus stables thermiquement pour atteindre des efficacités de défluoration élevées. La compréhension de l'influence d'autres paramètres (teneur en oxydant, type d'oxydant, teneur en agent alcalin, concentration en substances en entrée, etc.) demeure partielle, faute de données suffisantes dans la littérature.

Bien que le nombre de publications recensées soit limité, cette synthèse bibliographique a néanmoins permis de faire ressortir plusieurs points. L'intrant doit être caractérisé le plus finement possible, en particulier dans le cas de matrices complexes afin de pouvoir estimer l'efficacité de défluoration des PFAS. Des températures élevées (650°C) favorisent des taux de destruction élevés (DRE > 99%) mais ce point ne préjuge pas d'une minéralisation complète des PFAS. Pour des matrices synthétiques (typiquement : mélange d'un nombre restreint de PFAS dans de l'eau déionisée), une défluoration complète semble être atteinte à 650°C et un temps de séjour de ~ 30 s avec la présence d'un oxydant en excès. Pour les matrices réelles (par exemple, mousse avec un agent formant un film flottant, AFFF), aucun consensus n'a pas pu être extrait sur le temps de séjour assurant une minéralisation complète en raison du manque de fiabilité des estimations de l'efficacité de défluoration dans les études citées dans ce rapport.

Par ailleurs, ces publications s'appuient généralement sur des analyses ciblées de PFAS. Or, la concentration ciblée en PFAS représente généralement un pourcentage faible de la concentration totale en PFAS dans les matrices déchets réelles. L'obtention d'un mauvais bilan massique du fluor est un indicateur fort de la présence d'espèces fluorées de plus faible poids moléculaire dans l'effluent gazeux et/ou liquide qui pourraient être formées et qui ne sont pas détectées par les méthodes analytiques utilisées. Une caractérisation des composés intermédiaires (fluorés mais aussi non fluorés) présents dans les effluents gazeux et liquides est ainsi nécessaire pour conclure sur l'efficacité de destruction des PFAS. Une analyse plus globale, en incluant des analyses ciblées, non ciblées et indiciaires, de la composition de l'intrant et des flux sortants, est recommandée. Les analyses ciblées permettent d'identifier qu'un nombre très réduit de sous-produits PFAS partiellement dégradés alors que les analyses non-ciblées permettent d'identifier des composés inconnus/suspectés. L'étape la plus critique est l'étape de prélèvement des composés gazeux du fait du manque de méthodes de prélèvements et

d'extractions des composés PFAS gazeux mais aussi du manque de bibliothèques et bases de données de spectres de masse pour l'analyse GC-MS/MS de tous les composés fluorés gazeux.

Abstract

Supercritical water oxidation (SCWO) is a destruction technology designed to fully oxidize organic compounds found in liquid waste streams using short residence times. The "supercritical" state of water is obtained at high pressure (>221 bar) and high temperature (>374 °C). In the presence of an oxidant, supercritical water dissolves and oxidizes organic substances. The oxidation reaction of organic substances efficiency introduced (partial or total oxidation) will depend on the operating conditions of the process (temperature, pressure, residence time, stoichiometry, etc.) as well as the waste matrix concerned.

With this process, during complete mineralization, per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) are degraded into carbon dioxide (CO₂), water (H₂O), mineral acids (hydrogen fluoride, HF) and/or salts. Complete destruction of PFAS refers here to the complete mineralization or defluorination of PFAS. All fluorine is then found in the form of hydrogen fluoride (HF) and fluoride salts. All PFAS substances (short and long chains) are then destroyed. In the same way as for thermal degradation by incineration, a critical aspect in assessing the effectiveness of SCWO for PFAS treatment is the evaluation of whether mineralization is complete or incomplete. Incomplete mineralization of PFAS leads to the formation of short chain perfluorinated compounds in the effluents (liquid and gaseous).

Fluorinated mineral salts and the generated acid gases (HF) must be controlled and managed to prevent the plugging and corrosion of the reactor. To limit the formation of hydrogen fluoride and thus prevent reactor corrosion, two methods can be used: adding an alkaline agent to the flow before or after the reaction to neutralize the fluorides; maintaining an alkaline pH throughout the reaction.

Two terms were commonly calculated in the studies cited in this report: DRE (Destruction and Removal Efficiency) and defluorination efficiency. Literature data have shown that PFAS destruction efficiency increases with temperature. Increasing residence time improves defluorination efficiency by achieving higher mineralization of unidentified reaction intermediates at longer residence times. Residence time must therefore be adapted in particular to the destruction of volatile organofluorine compounds, to achieve high defluorination efficiencies. Understanding the influence of other parameters (oxidant content, type of oxidant, alkaline agent content, influent PFAS concentration, etc.) remains incomplete due to insufficient data in the literature.

Although the reviewed publications are limited in number, this bibliographic synthesis still managed to highlight several key points. The influent composition must be closely characterized, particularly in the case of complex matrices in order to be able to estimate the defluorination efficiency of PFAS. High temperatures (650°C) promote high destruction rates (DRE > 99%) but this point does not imply complete mineralization of PFAS. For a synthetic matrix (mixture of a limited number of PFAS in deionized water), complete defluorination seems to be achieved at 650°C with a residence time of ~ 30 s with excess oxygen. For real matrices (e.g., foam with a floating film-forming agent, AFFF), the determination of a residence time necessary for ensuring complete mineralization remains inconclusive, given the lack of reliability in the calculated defluorination efficiency provided in the studies cited in this report.

An inadequate fluorine mass balance is a strong indicator of the presence of lower molecular weight fluorinated species in the gaseous and/or liquid effluent that could be formed and that are not detected by the analytical methods used. A characterization of the intermediate compounds (fluorinated but also non-fluorinated) present in the gaseous and liquid effluents is therefore necessary to conclude on the effectiveness of PFAS destruction. A more comprehensive analysis, including both targeted and non-targeted analytical methods of the composition of the influent and effluents, is necessary to close the fluorine mass balance as much as possible. Targeted analyses allow the identification of only a very small number of partially degraded PFAS by-products, while non-targeted analyses allow the identification of unknown/suspected compounds. The most critical step is the sampling of gaseous compounds, due to a limited number of methods for sampling and extracting gaseous PFAS compounds and also due to challenges related to the analytical methods and the lack of gaseous fluorinated compounds libraries.

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

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Revue bibliographique sur l'oxydation en eau supercritique, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 230729 - v1.0, 17/04/2025.

Mots-clés :

Oxydation en eau supercritique, OESC, PFAS, DRE, défluoration, HF.

Keywords :

Supercritical water oxidation, SCWO, PFAS, DRE, defluorination, HF.

1 Contexte de l'étude

Actuellement, les déchets contenant des substances per- et poly-fluoroalkylées (PFAS) sont pour la plupart traités thermiquement par incinération. Néanmoins, l'état des connaissances actuel ne permet pas de conclure sur le devenir des PFAS lors de leur incinération et sur les sous-produits générés lors des combustions incomplètes (émissions de PFAS volatils à chaîne plus courte non définis, qui sont plus difficiles à caractériser). Des incertitudes subsistent ainsi quant aux émissions potentielles de PFAS dans les rejets atmosphériques des incinérateurs. De plus, l'incinération des PFAS suscite des inquiétudes en raison de l'identification de PFAS résiduels dans les mâchefers, les résidus d'épuration des fumées et les lixivats [Ineris (2023)].

Des technologies alternatives de destruction de PFAS sont ainsi nécessaires afin d'assurer une minéralisation complète des PFAS contenus dans les déchets. La minéralisation des PFAS désigne le processus de dégradation complète des PFAS (rupture totale des liaisons carbone-fluor, C-F) en composés inorganiques. Ce processus conduit ainsi à la défluoration complète de la molécule PFAS. Le fluor est ainsi converti en fluor inorganique qui peut se retrouver sous forme de fluorure d'hydrogène (HF) et de sels de fluorures.

Parmi les technologies destructives des PFAS, l'oxydation en eau supercritique (OESC ou SCWO - *Supercritical oxidation of water*, en anglais) est une technologie alternative en cours de développement. Elle est encore au stade de la recherche ou pilote, et son efficacité doit maintenant être prouvée à grande échelle. Depuis les années 1980, l'oxydation à l'eau supercritique a été utilisée pour traiter divers déchets dangereux afin de détruire des substances organiques difficiles à dégrader thermiquement tels que certains composés halogénés, ne pouvant être mis en décharge ou incinérés en toute sécurité [Krause et al. (2023)]. Des défis techniques (coûts d'investissement et d'exploitation élevés, forte consommation énergétique, problématique de corrosion du réacteur, etc.) ont limité sa mise en œuvre et son utilisation à grande échelle. Cette technologie a été récemment réévaluée pour le traitement des PFAS.

Ce rapport est une synthèse bibliographique sur la technologie d'oxydation en eau supercritique. Le premier chapitre vise à présenter l'état des connaissances sur ce procédé ainsi que ses principaux avantages et inconvénients. Le deuxième chapitre concerne l'efficacité de ce procédé, ainsi que ses émissions, lors du traitement de déchets contenant des PFAS.

Ce rapport est réalisé dans le cadre de l'opération B du programme d'appui SIT-06 intitulée « Caractérisation des déchets ».

2 Le procédé d'oxydation en eau supercritique (OESC)

2.1 Principe

Les procédés hydrothermaux sont des procédés mettant en œuvre de l'eau en condition sous- ou supercritique. Le procédé d'oxydation en eau supercritique (OESC) est une technologie destructive qui repose sur l'utilisation de l'eau à un état dit supercritique¹, c'est-à-dire de l'eau chauffée et pressurisée au-delà de son point critique, soit à une température > 374°C et une pression > 221 bars (Figure 1). Dans ces conditions, le fluide possède simultanément les caractéristiques des liquides et des gaz.

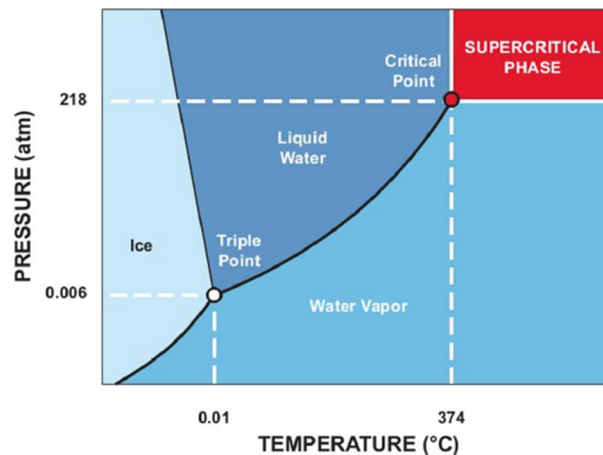


Figure 1 : Diagramme de phase température-pression de l'eau mettant en évidence la phase dite supercritique [extrait de Divine et al. (2023)].

Il s'agit donc d'une technologie à haute pression et à haute température. Dans ces conditions particulières, les propriétés thermodynamiques et de transport² de l'eau (viscosité, diffusion, conductivités thermique et électrique) sont modifiées [Techniques de l'Ingénieur (2023)]. L'eau supercritique a ainsi des propriétés intermédiaires entre celles de l'eau liquide et celles de la vapeur d'eau, favorisant des réactions d'oxydation efficaces des substances organiques en présence d'un oxydant. En effet, l'eau dans ces conditions supercritiques devient un excellent milieu réactionnel et permet un mélange homogène des différents réactifs sans limitation liée au transfert de matière (une seule phase réactionnelle).

Dans ces conditions dites supercritiques, l'eau agit ainsi comme un solvant pour les substances organiques et les gaz (par exemple l'oxygène) en permettant leur solubilisation. L'ajout d'un oxydant (tel que l'oxygène (O₂), l'air ou le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)) entraîne les réactions d'oxydation. Il s'agit d'une technique non sélective : toutes les substances organiques présentes seront oxydées. La réaction d'oxydation des substances organiques en présence d'un oxydant génère, si la réaction est complète, du dioxyde de carbone (CO₂), de l'eau (H₂O) et des sels inorganiques insolubles : on parle de minéralisation complète (Figure 2). L'oxydant est généralement ajouté en excès afin de favoriser une minéralisation complète des composés organiques [Figuroa et al. (2021)]. Concernant l'eau, son débit est adapté en fonction du ratio eau/déchet visé.

¹ Un fluide est dit « supercritique » si la température et la pression sont simultanément supérieures à la température critique et à la pression critique [Techniques de l'Ingénieur (2023)].

² Les propriétés de transport en chimie désignent les phénomènes physiques qui gouvernent le déplacement des particules, de l'énergie ou de la quantité de mouvement dans un système.



Figure 2 : Le procédé d'OESC dans le cas d'une minéralisation complète de la matière organique [extrait de Divine et al. (2023)].

En présence de substances organiques contenant des hétéroatomes, les hétéroatomes sont convertis en leurs acides minéraux correspondants³ et/ou en des sels insolubles. Ainsi de nombreux acides peuvent être générés lors de la réaction conduisant à une baisse du pH au cours du processus, pouvant entraîner une corrosion des équipements.

Un schéma explicitant le fonctionnement d'un réacteur permettant la mise en œuvre d'un procédé d'OESC est présenté sur la Figure 3. Ce schéma permet de mettre en évidence les étapes principales [Figueroa et al. (2021) ; Techniques de l'Ingénieur (2023)] :

- (1) Pressurisation (> 221 bars) séparée des réactifs et de l'eau ;
- (2) Préchauffe des intrants ;
- (3) Réaction isobare ;
- (4) Séparation des sels précipités ;
- (5) Dépressurisation et récupération de chaleur : refroidissement et dépressurisation de l'effluent ;
- (6) Séparation des flux d'effluents (liquide/gaz/solides éventuels).

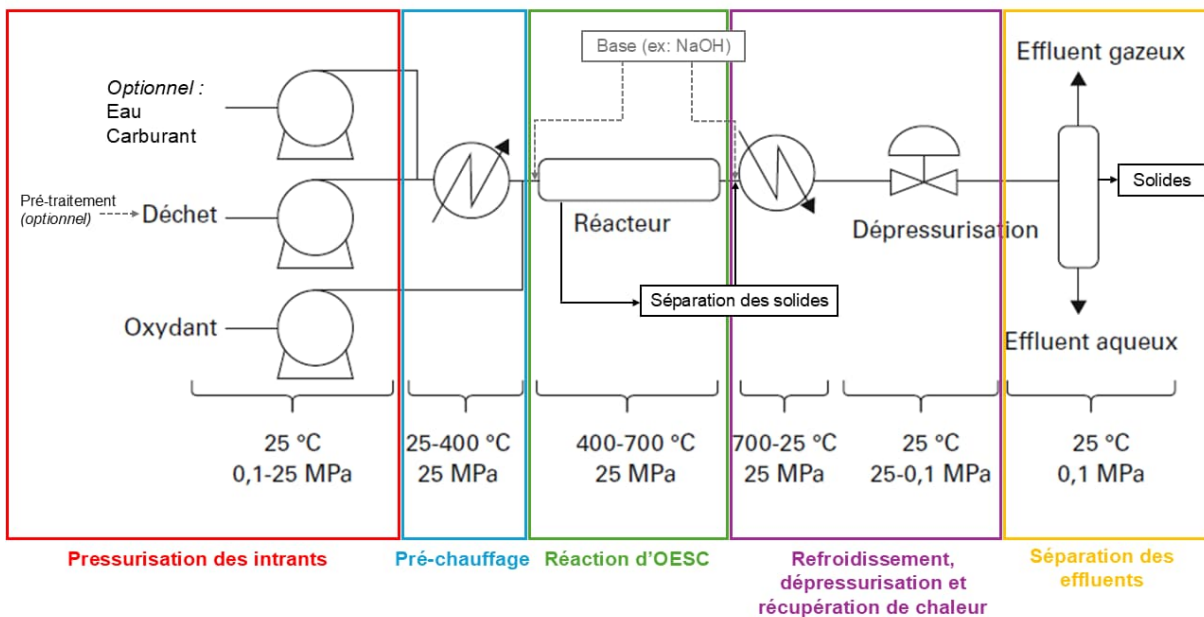


Figure 3 : Schéma général du procédé d'OESC [adapté de Techniques de l'Ingénieur (2023)]

Un agent alcalin (ex : NaOH) peut être ajouté afin de neutraliser les acides formés pendant la réaction et prévenir ainsi la corrosion des matériaux du réacteur. Il peut être injectée à différents endroits : avant (pré-neutralisation) ou pendant la réaction (in situ), ou bien après la réaction (post traitement des

³ Les acides minéraux correspondants peuvent être : l'acide fluorhydrique (HF) dans le cas de substances PFAS par exemple, l'acide sulfurique (H₂SO₄) provenant de composés contenant du soufre ou encore l'acide chlorhydrique (HCl) provenant de substances contenant du chlore.

effluents : neutralisation des gaz acides). Néanmoins, la modification du pH de la solution intrante (ajout in situ ou avant) peut modifier (favoriser ou inhiber les réactions d'oxydation) les conditions de destruction des substances organiques visées [Lee et al. (2002), Berg et al. (2022)]. De plus, l'ajout de base in situ peut conduire à une source supplémentaire de sels inorganiques insolubles qui vont précipiter dans le réacteur. Ainsi, un juste milieu doit être trouvé entre prévenir la corrosion du réacteur (limitation des composés acides formés) et limiter les sels qui précipitent et peuvent ainsi conduire à un encrassement du réacteur.

Enfin, ce procédé nécessite un apport initial d'énergie afin d'atteindre la température et la pression requises. Les réactions d'oxydation étant exothermiques, l'énergie libérée sous forme de chaleur peut permettre d'alimenter le processus (usage partiel pour préchauffer le flux d'entrée du déchet intrant et de l'oxydant, conversion partielle en électricité). Un fonctionnement de manière autothermique (c'est-à-dire sans apport externe de chaleur) est ainsi possible selon la concentration et le pouvoir calorifique du flux de déchet intrant. En général, une teneur calorifique minimale d'environ 2,4 MJ/L est requise pour un fonctionnement autothermique [Chiang et al. (2023)]. Dans le cas de flux plus dilués, un chauffage externe ou l'ajout d'un combustible supplémentaire (tel qu'un alcool ou de l'huile usagée) seront nécessaires.

2.2 Mécanismes réactionnels

Dans ces conditions, les réactions entre les réactifs sont radicalaires [Techniques de l'Ingénieur (2023)]. Le procédé d'OESC bénéficie ainsi d'un environnement riche en radicaux libres permettant des rendements élevés d'oxydation des composés organiques [Li et al. (2023)]. Les réactions se déroulent en général en trois étapes : initiation/formation des radicaux, propagation puis terminaison/recombinaison des radicaux. L'étape d'initiation/formation des radicaux est l'étape cinétiquement limitante [Techniques de l'Ingénieur (2023)].

L'eau joue un double rôle : celui de solvant pour le milieu réactionnel, et celui de réactif dans les réactions d'oxydation (c'est une source de radicaux hydroxyles). Ainsi, par réaction de l'eau avec l'oxydant introduit (l'oxygène), des radicaux de type HO• et HOO•, très réactifs vis-à-vis des substances organiques, sont formés : $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{HOO}\cdot$. D'un autre côté, l'oxygène peut également réagir directement avec la substance organique visée pour générer des radicaux HOO• : $\text{R-H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}\cdot + \text{HOO}\cdot$ [Techniques de l'Ingénieur (2023)].

Les teneurs importantes en radicaux libres (OH•, H•, HOO•) favorisent l'oxydation de composés organiques via un mécanisme de réactions en chaîne [Austin et al. (2023)]. En théorie, lors d'une minéralisation complète, aucun produit de réaction intermédiaire n'est formé. La teneur en radicaux dans le réacteur de l'OESC est liée à la température de réaction et à la concentration en espèces réactives.

2.3 Efficacité du procédé

L'efficacité du procédé varie fortement en fonction de la matrice déchet considérée et des conditions d'exploitation (température, pression, durée du traitement, type d'oxydant, etc.). Les données de la littérature estiment une destruction et minéralisation quasi-totale (> 99,99 %) des substances organiques lorsque les conditions opératoires sont bien optimisées. Pour certaines substances organiques mentionnées dans la littérature (ex : méthanol, méthyléthylcétone ou encore éthylène glycol), il est convenu qu'une réaction quasi-totale de minéralisation est possible avec une température supérieure à 550°C et un temps de séjour inférieur à 30 s [Techniques de l'Ingénieur (2023), Rice et al. (1998)]. Pour certains composés plus complexes (typiquement ceux composés d'un cycle aromatique tels que des phénols), des temps de séjour plus importants peuvent être requis à 550°C. Des rendements de conversion > 99 % peuvent être obtenus en diminuant la température entre 450-500°C (moins contraignante pour le matériau constitutif du réacteur) mais en augmentant le temps de séjour de l'ordre de la minute [Techniques de l'Ingénieur (2023)].

Ainsi, cette technologie est étudiée depuis de nombreuses années afin de détruire divers composés organiques surtout dans des déchets aqueux [Source : ITRC⁴]. En optimisant les températures de réaction, les pressions et les temps de séjour, les données de la littérature montrent que quasiment tous

⁴ ITRC : [12 Treatment Technologies – PFAS — Per- and Polyfluoroalkyl Substances](#)
Ineris - 230729 - 2825564 - v1.0

les polluants organiques peuvent être détruits par OESC [ITRC]. Concernant la problématique de destruction des PFAS, des essais à l'échelle du laboratoire (banc) et du pilote ont déjà été réalisés [ITRC].

2.4 Avantages

D'après les données issues de la littérature, cette technologie présente plusieurs avantages qui sont résumés ci-dessous :

- efficacité de destruction des substances organiques ;
- forte réactivité des composés organiques dans ces conditions opératoires supercritiques (température (> 374°C) et pression (> 221 bars)) ;
- absence de formation de polluants atmosphériques usuellement obtenus en incinération (tels que les dioxines et les oxydes d'azote (NOx)) – ce point ne concerne pas les produits intermédiaires d'oxydation incomplète des substances organiques oxydées) ;
- diversité de déchets aqueux pouvant être traités ;
- technologie automatisable.

Comparé à d'autres technologies destructrices (comme l'incinération), l'OESC est plus rapide (cinétiques de réaction extrêmement rapides), ce qui permet de réduire la taille des réacteurs, de traiter de plus grands volumes sur un temps donné, mais permet aussi la mise en œuvre en continu de ces procédés [Meegoda et al. (2022)]. Le processus est quasi-instantané, les temps de réaction sont typiquement de l'ordre de 5 à 40 s [Chiang et al. (2023)].

Les polluants usuels pouvant être émis lors de l'incinération (dioxines, NOx, suies) ne sont pas formés dans ce procédé. Les principaux produits émis sont le CO₂ et l'eau permettant de réduire les émissions polluantes. En effet, dans le cas d'une minéralisation complète, après refroidissement des effluents, la phase liquide est composée d'eau et de sels inorganiques, et la phase gazeuse contient du CO₂, l'O₂ en excès ainsi que l'azote. Ainsi, dans ce cas spécifique, aucun post-traitement de l'effluent gazeux n'est requis avant rejet dans l'atmosphère [Techniques de l'Ingénieur (2023)]. La réduction des émissions atmosphériques et des résidus solides permet de réduire les coûts liés à leur gestion.

Les sous-produits inorganiques générés peuvent être valorisés.

La technologie OESC se présente ainsi comme une alternative prometteuse pour la gestion de certains déchets dangereux et la destruction de substances complexes et stables thermiquement telles que les PFAS.

2.5 Inconvénients

D'après les données issues de la littérature, cette technologie présente plusieurs inconvénients limitant son passage à grande échelle qui sont listés puis détaillés ci-après [Berg et al. (2022)] :

- coûts d'investissement et d'exploitation élevés ;
- forte consommation énergétique ;
- techniquement complexe à mettre en œuvre ;
- peut générer des sous-produits nocifs en phase gazeuse et en phase liquide en cas de minéralisation incomplète nécessitant un suivi adéquat des rejets atmosphériques et aqueux, les sous-produits générés pouvant fortement varier ;
- problèmes très importants de corrosion et d'obturation du réacteur mais aussi des autres matériaux (notamment les échangeurs de chaleur et les préchauffeurs).

L'investissement financier initial est important afin d'acquérir des infrastructures robustes résistantes aux conditions supercritiques.

Ce procédé nécessite une consommation énergétique élevée due aux hautes pressions et températures afin de chauffer et maintenir l'eau dans un état supercritique, en particulier dans le cas d'effluents dilués. Une partie de l'énergie libérée par la réaction d'oxydation exothermique peut être récupérée grâce à des échangeurs de chaleurs afin par exemple de préchauffer les fluides en tête de réacteur avant réaction. Cette possibilité de valorisation de la chaleur produite est limitée au traitement de déchets concentrés ayant une teneur en substances organiques suffisante (en général, une teneur calorifique minimale d'environ 2,4 MJ/L est requise) [Chiang et al. (2023)]. Il peut ainsi être nécessaire de

concentrer des effluents dans le cas de déchets dilués. Il est ainsi recommandé de concentrer dans un premier temps les flux de déchets dilués (par exemple via des technologies d'adsorption telle que les charbons actifs granulaires ou les résines échangeuses d'ions) ou de les mélanger à un flux de déchets concentrés [Meegoda et al. (2022)].

Il s'agit d'une technologie complexe à mettre en œuvre et à optimiser : la gestion des températures, pressions et conditions de réaction (teneur en oxydant, température, temps de séjour, concentrations en substances organiques, etc.) doit être optimisée pour chaque flux de déchets traités afin d'éviter la formation de sous-produits indésirables (si la minéralisation est incomplète). De plus, si la source d'oxydation est insuffisante, il y a un risque de formation de produits de minéralisation incomplète tels que le monoxyde de carbone (CO) [Divine et al. (2023)]. L'oxydant est ainsi généralement introduit en excès. Enfin, certaines réactions nécessitent l'ajout d'un catalyseur pour améliorer la réaction d'oxydation et réduire les coûts de fonctionnement (par exemple du fer [Merino et al. (2016), Hori et al. (2008)] ou du cuivre).

Deux défis importants sont à relever pour la mise en œuvre à grande échelle de la technologie OESC, à savoir, la corrosion du réacteur et la précipitation des sels.

Au cours du processus d'oxydation de composés halogénés, des acides inorganiques très corrosifs, tels que HF et HCl, peuvent être générés [Berg et al. (2022)]. Les effets combinés des températures et des pressions élevées accentuent le risque de corrosion par rapport aux autres technologies de destruction telle que l'incinération. L'acide fluorhydrique est également très toxique, ce qui peut poser des problèmes de santé et de sécurité pour les travailleurs et nécessiter des technologies de contrôle des émissions. Les acides doivent donc être neutralisés par l'ajout d'un agent alcalin en post-traitement. Si la neutralisation de l'effluent est adaptée, aucun acide (par ex : HF) ne devrait être détecté dans les flux d'effluents. Il est possible d'y remédier également dans une certaine mesure en ajoutant de l'alcalinité à l'intrant traité (pré-neutralisation ou ajout in situ). Les matériaux du réacteur doivent être résistants à la corrosion tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques et de tenue à la température. Ainsi, la littérature mentionne l'emploi par exemple d'alliage à base de nickel fortement chargés en éléments chrome et nickel (Hastelloy C276 [Rosansky et al. (2024)], Inconel 625 [Scheitlin et al. (2023)], etc.) ou le recours à un chemisage en oxyde de titane sur des aciers inoxydables (SS316) [Li et al. (2023) ; Austin et al. (2023)]. Les métaux, qui se retrouveraient dans l'effluent liquide en cas de corrosion du réacteur, comprendraient entre autres le titane, le chrome, le fer, le molybdène et le nickel que l'on trouve couramment dans les alliages des matériaux du réacteur [EPA/600-22/257 (2022)]. Jusqu'à présent, aucun alliage spécifique n'a été développé pour les matériaux du réacteur d'OESC. Wang et al. (2013) ont notamment montré que la résistance à la corrosion de l'alliage 625 (alliage à base de nickel) était beaucoup plus élevée que celle de l'acier inoxydable 316L dans les conditions supercritiques. En règle générale, pour chaque acide, il existe un matériau ayant une résistance à la corrosion acceptable. Néanmoins, il est difficile de trouver un matériau résistant à différents types d'acides à la fois.

L'insolubilité des sels inorganiques dans l'eau supercritique complexifie la mise en œuvre du procédé. En effet, dans des conditions supercritiques, les substances organiques et l'oxygène ont une solubilité complète dans l'eau alors que les espèces polaires, telles que les sels inorganiques, sont insolubles et précipitent. Les sels et sous-produits inorganiques précipités doivent être gérés correctement afin d'éviter l'encrassement du réacteur et des conduits, le colmatage (complicant la régulation de la pression opératoire dans le cas des réacteurs fonctionnant en continu), la corrosion entre la couche saline et la paroi interne dégradant le bon fonctionnement des réacteurs [Techniques de l'Ingénieur (2023)]. Une connaissance approfondie des diagrammes de phases des espèces salines présentes permet d'améliorer le fonctionnement du réacteur, car les mécanismes de précipitation dépendent de la nature du sel.

Ce procédé est actuellement essentiellement utilisé à l'échelle pilote⁵ [Zgonc et al. (2023)]. Le manque de retour d'expérience industriel complique son adoption à grande échelle. Des défis techniques ont limité la mise en œuvre du procédé à grande échelle, du fait notamment de l'accumulation d'espèces corrosives au cours de la réaction d'oxydation et de la précipitation de sels dans le réacteur, ce qui entraîne des coûts d'investissement, de maintenance et d'exploitation élevés [Krause et al. (2022)]. La

⁵ Exemple : [General Atomics Destroys PFAS "Forever Chemicals" In Biosolids Waste | General Atomics](#)
Ineris - 230729 - 2825564 - v1.0

valorisation de l'énergie produite lors du procédé représente un axe d'amélioration important pour la mise à l'échelle industrielle.

2.6 Types de déchets traités

L'environnement hautement oxydant permet de traiter efficacement une gamme variée de composés organiques et de déchets très complexes. Les déchets pouvant être traités sont les déchets liquides (effluents industriels), les boues et les solides en suspension (tels que les mousses anti-incendie).

La technologie OESC est en effet principalement conçue pour traiter des effluents liquides et humides sans déshydratation préalable, mais elle peut aussi prendre en charge des déchets solides à condition qu'ils soient préalablement prétraités, c'est-à-dire finement dispersés dans un liquide (sous forme de boues, suspensions ou émulsions). Les intrants doivent avoir une viscosité qui les rend pompables afin de pouvoir les injecter dans le réacteur, limitant actuellement l'utilisation du procédé aux liquides et aux boues [Chiang et al. (2023)].

Différents types de déchets peuvent ainsi être traités tels que des effluents industriels toxiques, les huiles usées, des boues d'épuration, des déchets contenant des substances persistantes ou encore des déchets de remédiation. Cette technologie peut traiter des déchets halogénés (tels que les déchets contenant des PCB ou des PFAS) [Berg et al. (2022)]. Cette technologie est adaptée au traitement des boues organiques concentrées et des médias concentrés issus de technologies de séparation telles que le charbon actif saturé (CAG) et les résines échangeuses d'ions [Chiang et al. (2023)].

Elle est adaptée au traitement de déchets organiques ayant une teneur en eau comprise entre 1 et 20 % massique⁶ [Techniques de l'Ingénieur (2023) ; EPA/600-22/257 (2022)]. Dans le cas de déchets très dilués, un apport de Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) via l'ajout de combustibles (tels que des alcools) dans le milieu réactionnel est nécessaire afin de permettre un fonctionnement de manière autothermique. L'OESC est principalement adaptée au traitement des flux de déchets dont la Demande chimique en oxygène (DCO⁷) est comprise entre 20 et 200 g/L, ce qui permet d'avoir suffisamment de matières oxydables pour permettre une réaction auto-thermique [source : EMIS⁸].

Certains types de déchets sont incompatibles avec cette technologie, tels que les déchets à forte teneur en sels (problématique en lien avec la précipitation et l'encrassement du réacteur ainsi que la corrosion), les déchets qui contiennent trop de gravillons ou de matériaux abrasifs [Meegoda et al. (2022)] ; de plus, certains métaux lourds ou composés réfractaires peuvent ne pas être complètement détruits si les conditions ne sont pas bien optimisées. Certaines substances à faible poids moléculaire sont plus résistantes à l'oxydation et nécessitent des conditions d'oxydation plus extrêmes si elles doivent également être éliminées (ex : l'acide trifluoroacétique, TFA). La présence de métaux, halogènes (qui va générer des gaz acides corrosifs tels que HF ou HCl) et autres éléments agressifs dans les déchets peut accélérer la corrosion des équipements.

Les matrices cibles ou optimales sont ainsi les déchets liquides concentrés ayant une faible salinité, de faibles concentrations d'halogènes et une teneur en carbone totale (COT) élevée (par exemple, mousse avec un agent formant un film flottant (AFFF)).

Enfin, concernant les déchets contenant des PFAS, d'après les données de la littérature, les différents types de matrices pouvant être traitées par ce procédé sont :

- les effluents contaminés par des PFAS issus de sites industriels ;
- les lixiviats des décharges ;
- les médias adsorbants contaminés par des PFAS : charbon actif et résines échangeuses d'ions saturés en PFAS utilisés pour le traitement de l'eau ;
- les mousses anti-incendie (AFFF) résiduelles contenant des PFAS.

⁶ Il est considéré qu'à plus de 20 %, le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) des déchets est suffisant pour les traiter en incinération et qu'à moins de 1 %, les procédés d'oxydation hydrothermale sont en compétition avec des procédés d'adsorption [Techniques de l'Ingénieur (2023)].

⁷ Il est important de noter que la DCO n'est pas forcément le bon paramètre pour caractériser la matière organique car dans la DCO, d'autres matières oxydables sont également prises en compte (ex : Fe²⁺, Cl⁻).

⁸ EMIS : [Wet air oxidation en supercritical water oxidation | EMIS](#)

3 Application au cas particulier des PFAS

3.1 Stabilité et destruction des PFAS

Les PFAS sont des substances organiques extrêmement stables en raison de la forte liaison carbone-fluor (C-F). Le groupe des substances PFAS comprend des milliers de substances différentes qui se distinguent principalement par le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle et les groupes fonctionnels généralement attachés à l'extrémité de la chaîne. Parmi les substances PFAS non-polymères, on distingue généralement : les acides carboxyliques perfluorés (PFCA), les acides sulfoniques perfluorés (PFSA) et les polyfluorés dont les fluorotélomères (FTS). Il est généralement facile d'extraire le groupe fonctionnel d'une substance PFAS, et donc de détruire le composé initial. Cependant, cela entraîne souvent la formation de sous-produits PFAS différents de chaîne plus courte [Berg et al. (2022)].

Les solutions de traitement des flux de déchets contenant des PFAS nécessitent des technologies efficaces de destruction/minéralisation. Il existe actuellement plusieurs technologies capables d'éliminer les PFAS présents dans des déchets liquides, telles que l'adsorption sur résine échangeuse d'ions ou sur charbon actif en grains (CAG), l'osmose inverse (RO) [Austin et al. (2023)]. Ces technologies produisent des nouveaux flux de déchets fortement concentrés en PFAS qui doivent ensuite être traités avec des technologies de destruction appropriées. Les liaisons C-F nécessitent en général de très fortes températures (> 1 300 voire 1 400°C) pour être détruites thermiquement par incinération [Ineris (2023)] ou des conditions fortement réductrices ou oxydantes pour être détruites complètement à des températures plus basses sans génération de sous-produits organofluorés de chaînes plus courtes et de sous-produits non PFAS [Berg et al. (2022)]. Les procédés hydrothermaux, tels que le procédé OESC, se sont révélés efficaces pour détruire des substances organiques récalcitrantes [Austin et al. (2023)].

Les réactions d'oxydation qui se déroulent dans les conditions supercritiques (haute température (> 374°C) et haute pression (> 221 bars)) permettent la rupture des liaisons C-F. Dans le cas d'une minéralisation complète, le fluor est principalement retrouvé sous forme de fluorures inorganiques (F⁻). Pour rappel, une destruction complète d'un composé PFAS renvoie à une minéralisation de tout le fluor contenu dans les PFAS (défluoration complète) et la libération de fluor inorganique. Ces fluorures peuvent être neutralisés avec un agent alcalin. De plus, l'acide fluorhydrique (HF) est également un sous-produit issu de la minéralisation des PFAS et peut également être neutralisé par post-traitement.

La formation d'acide fluorhydrique (HF) ou d'ions fluorures (F⁻) dépend de plusieurs facteurs physico-chimiques du procédé mais principalement du pH du milieu réactionnel, de la température et de la présence ou non de cations. À un pH acide, le fluor est majoritairement présent sous forme de HF (forme non dissociée), tandis qu'à un pH basique, il se trouve principalement sous forme d'ions fluorures et une partie peut précipiter sous forme de sels. La présence de cations favorise la formation de sels.

Il est important de préciser que la dégradation d'une substance renvoie à la transformation d'un PFAS donné en une autre substance (généralement un PFAS à chaîne plus courte) mais n'implique pas forcément une défluoration complète (par exemple, simple décarboxylation d'un PFCA)⁹. En cas de minéralisation incomplète des PFAS, des substances indéfinies peuvent être générées et rejetés dans les effluents même si la substance PFAS initiale a été complètement détruite.

Néanmoins, les mécanismes de minéralisation des PFAS lors du procédé d'OESC ne sont pas encore bien compris. Il est supposé qu'en général les groupes terminaux sont oxydés en premier. Pour les PFSA, l'étape initiale correspondrait au clivage du groupe terminal, c'est-à-dire de la liaison C-S, suivi du clivage des liaisons C-C et C-F via des réactions radicalaires avec des radicaux hydroxyles et hydroperoxydes ainsi que des réactions d'hydrolyse. Pour les PFCA, l'étape initiale correspondrait à la décarboxylation (groupe carboxylate en extrémité de chaîne) pour faciliter l'élimination séquentielle du

⁹ Exemple extrait de : [La nécessité d'inclure un bilan massique du fluor dans le développement de technologies efficaces pour la destruction des PFAS. - Réseau d'action fluorure](#)

« Pour illustrer cette distinction, si tout l'acide perfluorooctanoïque (PFOA, C₈) dans une matrice est dégradé en acide perfluoroheptanoïque (PFHpA, C₇), la technologie aura une efficacité de dégradation du PFOA de 100 % et une efficacité de défluoration de 13 % et une efficacité de minéralisation de 0 %. »

-CF₂ et le raccourcissement de la chaîne [Chiang et al. (2023) ; Li et al. (2023)]. Un mécanisme de dégradation du PFOA par OESC est proposé sur la Figure 4.

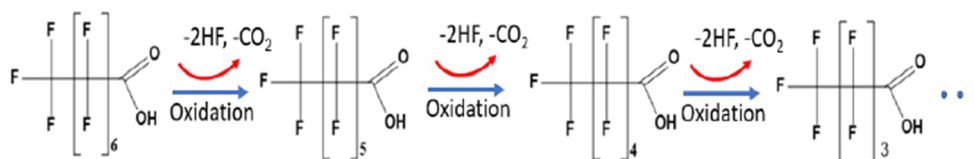


Figure 4 : Mécanisme d'oxydation du PFOA proposé dans la littérature : dégradation progressive en PFAS à chaîne plus courte en libérant du HF à chaque étape de la réaction. [EPA/600-22/257 (2022)].

La maîtrise des conditions opératoires et la compréhension des mécanismes de réaction sont ainsi des étapes clés afin d'éviter la présence d'intermédiaires fluorés dans les effluents (liquide et gazeux) tels que des composés organofluorés volatils ainsi que des PFCA à chaînes plus courtes [Chiang et al. (2023)]. Ces sous-produits sont persistants et potentiellement toxiques. Une technologie de traitement secondaire de l'air peut ainsi s'avérer nécessaire si des composés PFAS gazeux se dégagent à la suite du procédé en cas de minéralisation incomplète.

3.2 Principaux paramètres calculés dans les données de la littérature

Deux termes sont couramment calculés dans les études citées dans ce rapport : DRE (Destruction and Removal Efficiency) et % défluoration (% deF), dont les significations sont précisées ci-dessous.

L'efficacité de destruction et d'élimination (DRE) est un pourcentage qui représente le nombre de molécules d'un composé détruites par rapport au nombre de molécules de ce même composé introduites dans l'intrant :

$$DRE = \frac{[PFAS]_{int} - [PFAS]_{eff}}{[PFAS]_{int}} \times 100\% \quad (1)$$

avec $[PFAS]_{int}$, la concentration initiale en une substance PFAS particulière dans l'intrant et $[PFAS]_{eff}$, la concentration résiduelle en cette substance PFAS dans l'effluent (liquide et gazeux). Les publications citées dans ce rapport ne considèrent généralement que l'effluent liquide et la mesure de $[PFAS]_{eff}$ est alors réalisée par LC-MS/MS (méthode disponible pour un nombre limité de substances). En complément du DRE, il est également important de considérer les sous-produits PFAS potentiellement générés. Il est important de préciser qu'un DRE de 100% ne signifie pas une absence de PFAS de chaîne plus courte dans les effluents mais que la substance initialement visée a bien été détruite. Cela ne préjuge donc pas de la présence ou non de sous-produits générés par la dégradation du composé initial (si la minéralisation n'est pas complète). Des méthodes analytiques complémentaires sont alors nécessaires afin de vérifier si des sous-produits fluorés (et non fluorés) de chaînes plus courtes sont présents ou non dans les effluents gazeux et liquides. Enfin, le DRE dépend entre autres du type de PFAS, de la matrice à traiter, de la concentration initiale de PFAS, de la présence d'autres composants dans l'intrant ainsi que des conditions opératoires. Il est ainsi précisé qu'un DRE élevé est généralement obtenu avec une concentration initiale importante en PFAS en entrée, mais dans ce cas, la concentration en sortie peut rester élevée au regard soit des limites de quantification (LQ), soit des valeurs acceptables dans les rejets dans l'environnement.

L'efficacité de la défluoration (% deF) correspond au pourcentage d'atomes de fluor contenus dans les molécules de PFAS présentes dans l'intrant qui ont été converties en ions fluorures inorganiques :

$$\%deF = \frac{C_{F^-}}{\sum C_{organic-F}} \times 100\% \quad (2)$$

avec C_{F^-} , la concentration en ions fluorures inorganiques dans les effluents et $\sum C_{organic-F}$, la concentration initiale en fluor organique (initialement lié aux PFAS).

Il est rappelé que la réaction d'OESC de substances organiques comportant des hétéroatomes telles que les PFAS génère des acides minéraux (ex : HF) et/ou des sels si ces acides sont neutralisés. Cela

dépend des conditions opératoires. Pour limiter la formation de HF et ainsi prévenir la corrosion du réacteur, deux moyens peuvent être utilisés :

- l'ajout d'un agent alcalin (ex : NaOH) dans le flux avant ou après la réaction pour neutraliser les fluorures ;
- le maintien d'un pH basique pour forcer la précipitation des fluorures.

Ainsi, une estimation robuste de cette efficacité de défluoration devrait considérer tous les effluents dans la détermination de la concentration en fluorures, C_{F^-} : effluent liquide (par chromatographie ionique, IC ou électrode sélective d'ions, ISE, voir section 3.3.2), solide (mesure du fluor total) et effluent gazeux (IC ou spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR, pour le dosage du F^- ou HF en phase gazeuse). Dans toutes les études répertoriées dans ce rapport, la concentration C_{F^-} est mesurée seulement dans l'effluent liquide, généralement par chromatographie ionique (IC). Il est ainsi considéré que lors de l'oxydation des PFAS, tous les ions fluorures libres se combinent avec l'hydrogène libre pour former du HF. Après neutralisation du fluorure d'hydrogène (HF) avec un agent alcalin, le fluor se retrouve principalement sous forme d'ions fluorures (F^-) dissous dans l'effluent liquide (par exemple, production de fluorure de sodium, NaF^{10} , forme soluble dans l'eau, lors de la neutralisation avec NaOH) mais peut aussi être sous forme précipité selon le cation utilisé (avec $Ca(OH)_2$, le fluor est précipité sous forme de fluorure de calcium, un solide peu soluble dans l'eau). En effet, Austin et al. (2023) considèrent qu'après l'exposition aux conditions supercritiques, les PFAS contenus dans l'intrant sont convertis en HF (qui peut être ensuite neutralisé avec du NaOH, créant du NaF dissous, qui peut être détecté par IC). Viswanathan, S. (2023) n'a détecté aucun fluorure d'hydrogène dans l'effluent gazeux et a considéré que tout le fluor provenant des PFAS détruits a été comptabilisé comme fluorure dans l'effluent liquide. Li et al. (2023) considèrent que, lors de la réaction d'OESC, le fluor libéré lors de la minéralisation des PFAS se combine à l'atome d'hydrogène pour former du HF. Aucune de ces études ne mentionnent la présence de fluorures précipités lors de la réaction en complément du HF. Ainsi, en fonction de l'agent alcalin utilisé pour la neutralisation du HF, il peut être nécessaire de caractériser également le fluor contenu dans le résidu solide.

La manière dont est estimé le terme $\sum C_{organic-F}$ va dépendre de la matrice intrante étudiée. Dans le cas d'une matrice synthétique, c'est-à-dire qui a été formulée en laboratoire à partir d'échantillons de substances PFAS choisies, ce terme est calculé comme étant la somme de la fraction molaire de fluor dans chaque PFAS multipliée par la concentration en PFAS correspondante mesurée par LC-MS/MS dans la solution intrante. Ce calcul est possible seulement dans le cas où tous les PFAS contenus dans l'intrant disposent d'une méthode d'analyse ciblée. Dans le cas d'une matrice réelle complexe de type AFFF, ce calcul n'est pas réalisable car une quantité non négligeable de PFAS ne peuvent pas être quantifiés par une analyse ciblée (ex : tensioactifs fluorés dans AFFF). Ce terme doit donc être estimé via une technique analytique mais de nombreuses incertitudes demeurent sur son estimation (ex : TOF pour Fluor Organique Total, voir section 3.3.2).

L'efficacité de défluoration est donc difficile à estimer dans le cas de matrices réelles car il est difficile de corrélérer la quantité de fluor en entrée à celle en sortie. Néanmoins, la défluoration doit être prise en compte dans l'évaluation des performances de l'OESC car il s'agit d'un indicateur de la minéralisation des PFAS. Ce paramètre permet notamment d'estimer si des sous-produits PFAS liquides et gazeux subsistent ou non. En effet, lorsque le pourcentage de défluoration augmente, la minéralisation des composés PFAS est améliorée. Un faible pourcentage de défluoration (% deF) est ainsi un indicateur de la présence de composés PFAS dans les effluents.

Enfin, il est précisé que très peu d'études ont recherché la présence de fluorure d'hydrogène (HF) dans les effluents. Ce paramètre est en général non mesuré dans les effluents car le fluorure d'hydrogène est dans la majorité des cas neutralisé (ajout d'un agent alcalin avant ou après la réaction, maintien d'un pH basique), donc la quantification des ions fluorures est plutôt réalisée. Ainsi, si les conditions opératoires sont maîtrisées, il ne devrait pas y avoir de HF dans les effluents gazeux. Une étude a par

¹⁰ Ce produit NaF reste dissous en solution aqueuse entraînant une augmentation en ions sodium et ions fluorures dans l'effluent liquide.

exemple montré qu'aucun HF n'avait été détecté dans les flux d'effluents grâce à une neutralisation avec un agent alcalin appropriée des produits de réaction [EPA/600-22/257 (2022)]. L'ajout de NaOH à la sortie du réacteur a permis de neutraliser les acides tels que HF qui pouvaient être générés lors de la réaction d'OESC d'un intrant chargé en PFAS. En l'absence de neutralisation, après refroidissement et dépressurisation, le HF est dissous dans la phase aqueuse (ions H⁺ et F⁻) : les ions fluorures sont ainsi quantifiés dans l'effluent liquide également. Néanmoins, le HF est volatil et peut passer partiellement en phase gazeuse.

3.3 Capacités analytiques

Les trois principaux flux sortants du procédé d'OESC sont l'effluent liquide, l'effluent gazeux et dans certains cas un résidu solide (les sels qui précipitent à la suite de la réaction). Une évaluation approfondie de la destruction des PFAS doit prendre en compte une caractérisation de ces trois flux générés.

3.3.1 Analyses ciblées et non-ciblées

Des milliers de substances PFAS existent et se distinguent entre autres par leurs caractéristiques chimiques : polaires / non polaires, non volatils / semi-volatils / volatils et neutres / anioniques / cationiques / zwitterioniques rendant difficile l'établissement d'un bilan massique. De plus, si la minéralisation est complète, les produits de dégradation fluorés obtenus sont constitués d'un mélange de sels de fluor inorganiques solubles et insolubles.

La plupart des études se sont focalisées sur l'analyse ciblée (identification et quantification de composés individuels) de PFAS dans l'effluent liquide. Ces analyses ciblées en phase liquide, avant et après le traitement, permettent une première estimation de l'efficacité du procédé. Néanmoins, elle n'est pas suffisante car ne considère qu'une liste limitée de PFAS identifiés et ne permet pas d'identifier les possibles sous-produits fluorés de minéralisation incomplète générés. Une analyse plus globale, en incluant des analyses ciblées et non ciblées, de la composition de l'intrant et des trois flux sortants, y compris des sous-produits en phase gazeuse, est nécessaire. Les analyses non-ciblées permettent d'identifier des composés inconnus/suspectés. Cette analyse est adaptée en l'absence d'informations sur les sources de PFAS potentielles. Elle permet de détecter un nombre de composés PFAS nettement plus élevé que l'analyse ciblée (fenêtre analytique large).

En général, les méthodes d'analyses ciblées reposent sur de la chromatographie (liquide, LC ou gazeuse, GC) couplée à la spectrométrie de masse (MS). Les analyses de PFAS ciblés donnent des résultats avec des limites de détection assez basses, mais ils nécessitent des étalons de référence. Tous les PFAS ne peuvent donc pas être analysés via cette technique. L'analyse non ciblée permet de détecter et d'identifier des composés PFAS indéfinis/inconnus via également de la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse.

La chromatographie comme première étape permet de séparer les molécules en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques (polarité et volatilité) ; ensuite, la spectrométrie de masse permet de séparer et d'identifier les molécules en fonction de leurs masses. Les produits de dégradation polaires et semi volatils sont surtout analysés par chromatographie liquide alors que les composés apolaires et volatils sont plutôt recherchés par chromatographie gazeuse. Les substances non volatiles peuvent être piégées et analysées par chromatographie liquide.

La résolution de la spectrométrie de masse est le point à prendre en compte en fonction du type d'analyse recherché. Pour une analyse ciblée, la spectrométrie de masse en basse résolution (de type quadripôle, simple ou triple) peut être suffisante. En revanche, pour une analyse non-ciblée, une haute résolution (HRMS « *High resolution mass spectrometry* » de type QToF, Orbitrap ou autre) est nécessaire pour permettre l'identification des molécules sur la base d'une précision en masse accrue.

Ces méthodes sont applicables pour les deux types d'effluents considérés : liquides et gazeux. L'étape critique est l'étape de prélèvement. L'analyse de l'effluent gazeux reste à ce stade une étape difficile du

fait du manque de méthodes de prélèvements (canisters¹¹, tubes à adsorption, etc.) et d'extractions des composés PFAS gazeux à partir des supports de prélèvements. En effet, de nombreuses substances organofluorées en phase gazeuse ne peuvent pas être adsorbées par les filtres ou les résines habituellement utilisées. Certaines méthodes de prélèvements sont à ce jour normalisées (ex : l'OTM-45¹² pour 49 PFAS semi-volatils polaires) et d'autres sont en cours de développement (tels que l'OTM-50 pour 30 PFAS non polaires volatils). De plus, concernant l'identification des composés en phase gazeuse, les bibliothèques et bases de données de spectres de masse pour l'analyse GC-MS/MS ne sont pas les plus complètes concernant les VOF (volatile organofluorine). La recherche des étalons pouvant être passés sur différentes GC permettra d'améliorer cette bibliothèque.

3.3.2 Analyses indiciaires complémentaires

Dans les analyses dites indiciaires, il n'y a pas de spéciation des PFAS. Ces analyses permettent de caractériser de façon globale une pollution par des PFAS sans identifier les substances à l'origine de cette pollution. Ces techniques ne sont pas spécifiques des PFAS mais donnent des informations sur les substances organiques et inorganiques fluorées ou non-fluorées.

- **Ions fluorures :**

Afin d'estimer le pourcentage de défluoration, la mesure des ions fluorures inorganiques (fluorure libre) dans les effluents est nécessaire. Cette mesure peut être réalisée par chromatographie ionique (IC) ou via l'utilisation d'une électrode sélective aux ions fluorure (ISE)¹³.

Néanmoins, des études ont analysé les ions fluorures inorganiques dans les effluents liquides par ces deux techniques et ont observé des différences importantes de résultats pour des concentrations en fluorure supérieures à 50-100 mg/L dans le cas des essais réalisés sur des matrices réelles (AFFF) [EPA/600-22/257 (2022)].

Il convient de noter qu'une analyse du fluorure seule ne peut pas fournir une image complète du devenir des PFAS pendant le traitement, et que d'autres techniques analytiques, telles que l'analyse ciblée des PFAS, des analyses non ciblées et l'analyse du fluor organique total (TOF), sont nécessaires pour compléter ces résultats. Cependant, l'analyse du fluorure est utile car elle peut être réalisée plus rapidement et à moindre coût que ces autres techniques [Surace et al. (2023)].

- **Estimation du fluor organique total (TOF) : CIC, AOF et EOF**

L'analyse TOF est une méthode permettant d'évaluer la présence globale de PFAS dans un échantillon (mais aussi d'autres substances organiques non PFAS contenant du fluor). Néanmoins, elle ne fournit pas d'informations structurales sur les composés individuels. Une synthèse des méthodes disponibles est présentée sur la Figure 5 et ces méthodes sont précisées juste après.

Il est précisé que des analyses non spécifiques des PFAS telles que le carbone organique total (COT) et du carbone organique dissous (COD) peuvent également donner une indication de l'efficacité d'un traitement afin d'avoir une estimation globale de la quantité de composés organiques détruits.

¹¹ Un canister est un conteneur en acier inoxydable préalablement mis en dépression.

¹² OTM-45: Other Test Method 45, Measurement of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances from Stationary Sources – qui a été transposée en norme française: [Note relative au mesurage des PFAS | AIDA](#)

¹³ ISE : la limite de quantification se situe généralement autour de 0,5 mg/L [Surace et al. (2023)].

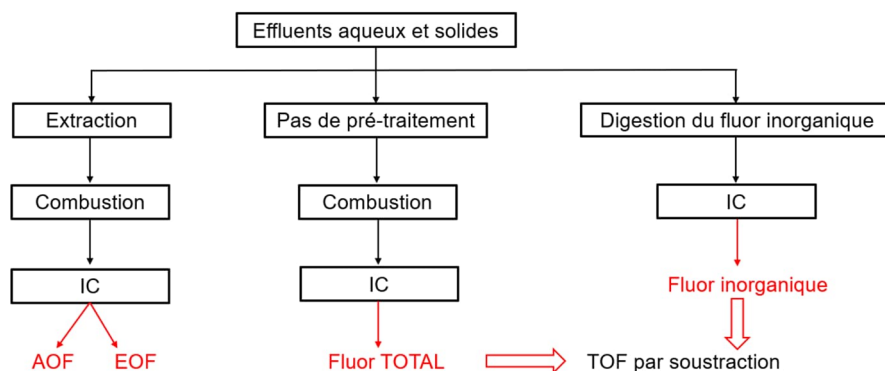


Figure 5 : Méthodes analytiques permettant l'estimation du TOF

Combustion Ion Chromatography (TOF-CIC) :

Les méthodes TOF défluorent les PFAS par combustion ou réduction chimique et le fluor est ensuite dosé par chromatographie ionique. La différence entre le fluorure inorganique et le fluor total (TF) dans l'échantillon après défluoration correspond au fluorure organique total. Le TF peut être déterminé à l'aide de techniques telles que la chromatographie ionique de combustion (CIC) mais aussi via l'analyse par activation neutronique instrumentale (INAA), la spectroscopie d'émission de rayons gamma induite par particules (PIGE) ou la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).

La mesure du TOF ici tient compte de tous les PFAS (à chaînes courte et longue, visés ou non par les analyses ciblées).

AOF/EOF :

Une autre méthode de détermination du fluor organique consiste à extraire les molécules organofluorées de l'échantillon, puis à les défluorer pour obtenir une mesure de fluor organique :

- pour les échantillons liquides : AOF (Absorbable Organo Fluorine) - fluor organique adsorbable ;
- pour les échantillons solides : EOF (Extractable Organo Fluorine) - fluor organique extractible.

Ces méthodes permettent de détecter les substances contenant du fluor organique, à condition qu'elles soient extractibles ou adsorbables (tous les PFAS ne le sont pas, notamment des PFAS à chaînes ultra-courtes comme le TFA ou encore des fluoropolymères). Cette analyse des organofluorés extractibles ou adsorbables (EOF/AOF) avant et après traitement est un bon indicateur afin de distinguer la dégradation d'une substance de sa défluoration mais ne donne pas d'informations structurales sur les substances PFAS concernées.

Néanmoins, ces paramètres sont difficiles à interpréter dans le cas de matrices réelles fortement concentrées en PFAS. Une étude a notamment montré que la quantité de fluorure dans l'effluent liquide était plusieurs fois supérieure au TOF mesuré dans l'intrant aqueux AFFF [EPA/600-22/257 (2022)]. Le fluor organique total de l'AFFF avait été analysé avec la méthode TOP (voir paragraphe ci-après) et EOF afin de déterminer la quantité de fluorure organique dans l'intrant. Il avait été estimé par exemple que la concentration en fluor organique dans l'AFFF devrait être comprise entre 16 000 et 35 000 mg/L. Si environ 60 % de la masse de PFAS de l'AFFF est constituée de fluor, la teneur en PFAS de l'AFFF serait alors comprise entre 1,6 et 3,5 %. Les deux mesures, TOP et EOF, ont donné des estimations en fluor organique très différentes. Malheureusement, aucune méthode permettant de vérifier la concentration TOF de l'AFFF n'a été trouvée et les mesures TOF sont difficiles à interpréter pour déterminer l'efficacité de destruction des PFAS contenus dans des matrices complexes.

- **TOP - précurseurs oxydables totaux :**

L'analyse de précurseurs oxydables totaux (TOP - Total Oxidisable Precursors) est une méthode plus spécifique des PFAS que les méthodes précédentes. Cependant, elle est actuellement peu harmonisée et donne lieu à des résultats divergents entre laboratoires. Le principe repose sur la quantification de PFCA et PFSA par une analyse ciblée via LC-MS/MS dans l'échantillon avant et après oxydation (en milieu alcalin par des radicaux dans le but de transformer des possibles précurseurs en PFCA et PFSA). La quantité de précurseurs (exprimée en équivalent fluorures ou en équivalent PFAS) présents dans l'échantillon est ainsi calculée par différence de concentration entre l'échantillon oxydé et l'échantillon non oxydé. Elle permet ainsi d'estimer les concentrations de précurseurs de PFAA qui peuvent s'oxyder en PFAA mais peut sous-estimer les PFAS à chaîne (ultra) courte et non ionisables. Cette technique fournit ainsi des informations structurelles limitées.

Il est important de préciser que les méthodes TOF n'ont pas encore été validées ni approuvées pour les matrices complexes à fortes teneurs en organofluorées et/ou en fluorures inorganiques (ex : AFFF).

- **La résonance magnétique nucléaire au fluor 19 :**

La RMN du fluor 19 (application de la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire au fluor) caractérise les changements de liaisons fluor. Elle permet d'analyser les PFAS en détectant la résonance des liaisons C-F, ce qui donne accès à tous les PFAS. En revanche, elle n'offre pas la possibilité de les identifier, comme il n'y a pas de séparation en amont comme c'est le cas par chromatographie par exemple. Cette technique est notamment adaptée à l'analyse de PFAS à chaîne ultra courte et est capable de distinguer le fluor organique du fluor inorganique. L'estimation de l'efficacité de minéralisation des PFAS par cette technique est adaptée car les produits fluorés de minéralisation incomplète ne peuvent pas être perdus (pas d'extraction, d'élution sur colonne LC ou d'ionisation). Cependant, il s'agit d'une technique de pointe donc coûteuse et a généralement des limites de détection qui sont environ 5 fois supérieures à celles des méthodes basées sur LC-MS.

La Figure 6 présente une synthèse des méthodes analytiques disponibles pour les PFAS.

Methods for Closing the Fluorine Mass Balance

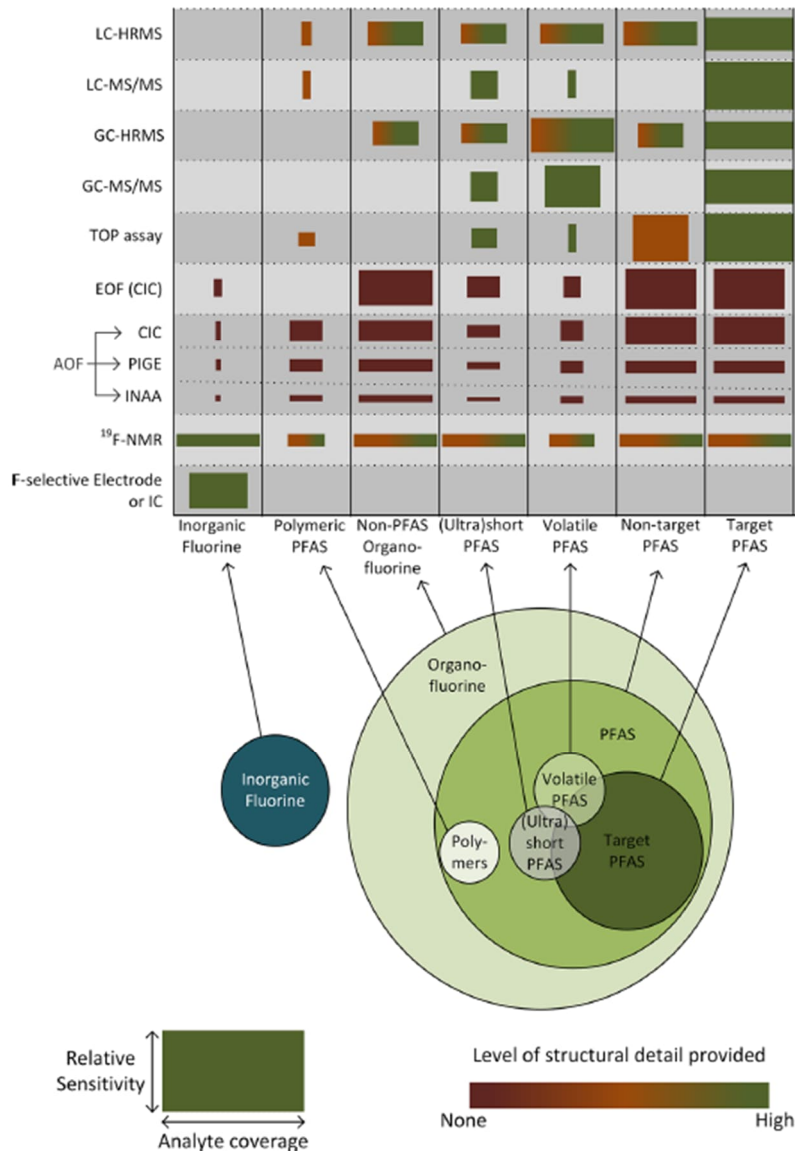


Figure 6 : Méthodes d'analyses disponibles pour les PFAS permettant de se rapprocher d'un bilan massique du fluor lors des réactions de minéralisation des PFAS [extrait de Smith et al. (2024)].

3.3.3 Analyses citées les publications concernant le traitement des PFAS par OESC

Le Tableau 1 ci-dessous récapitule les analyses citées dans les différentes études listées dans le Tableau 2 (reporté en Annexe 1) et permettant d'évaluer l'efficacité de destruction des PFAS.

Les analyses réalisées sont souvent incomplètes et/ou ne se concentrent que sur un type d'effluent (par exemple, effluent liquide). Dans un grand nombre de cas, les études estiment les concentrations d'un nombre limité de PFAS ciblés et évaluent ainsi la dégradation de ces composés sans tenir compte des sous-produits potentiellement générés (si minéralisation incomplète). Il est ainsi nécessaire d'inclure un bilan massique du fluor dans les études évaluant les performances de l'OESC vis-à-vis des PFAS.

Tableau 1 : Méthode d'analyses ciblées et non-ciblées pouvant être réalisées sur les effluents liquides et gazeux

	Analyses ciblées	Analyses non-ciblées
Effluent liquide	<p>Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS/MS) : identification et quantification (si présence d'étalons).</p> <p>Targeted LC-QToF-MS : chromatographie en phase liquide (LC) et spectrométrie de masse quadripolaire couplé à temps de vol (QToF-MS) : identification et quantification (si présence d'étalons).</p>	<p>LC-QToF-MS : chromatographie en phase liquide (LC) et spectrométrie de masse quadripolaire couplé à temps de vol (QToF-MS) : identification et semi-quantification des composés.</p> <p>Chromatographie ionique (IC) ou Electrode sélective d'ions (ISE) : concentration d'ions fluorures inorganiques.</p> <p>RMN du fluor 19 : caractérise les changements de liaisons fluor.</p>
Effluent gazeux	<p>Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS/MS) : quantification suite à prélèvement et extraction de composés semi-volatils polaires et particulaires (OTM-45) ou apolaires (prélèvement par exemple par adsorption sur cartouche de composés peu polaires et extraction avec du méthanol).</p> <p>Analyse semi-quantitative GC-MS : détection de fragments d'ions associés aux VOF (volatile organofluorine) : identification et quantification (si présence d'étalons) – permet d'identifier des composés volatils non vus en LC et peu polaires (de type CF₄ ou C₂F₅) – par exemple par prélèvement sur canister suivi de l'analyse par GC de 30 composés (OTM 50).</p> <p>HF : détecteur de fluorure d'hydrogène (tubes Draeger)</p>	<p>LC-QToF-MS : chromatographie en phase liquide (LC) et spectrométrie de masse quadripolaire couplé à temps de vol (QToF-MS) – le QToF est la HRMS la plus répandue aujourd'hui pour des raisons budgétaires mais il existe des spectromètres de masse avec une résolution plus élevée.</p> <p>GC-MS/MS : à noter que la bibliothèque GC/MS n'est pas la plus détaillée sur les fluorocarbures pour l'analyse de VOF.</p>

3.4 Synthèse des études issues de la littérature

Le Tableau 2 (présenté en Annexe 1) reporte les principaux travaux réalisés sur la destruction de certains composés PFAS purs ou de déchets contenant des PFAS (tels que les mousses AFFF) par OESC. Il présente également les PFAS et les matrices considérées en entrée du réacteur, les conditions opératoires, les sous-produits générés et identifiés, les méthodes d'analyse utilisées ainsi que les principales conclusions formulées.

Les données bibliographiques reportées dans le Tableau 2 (Annexe 1) montrent qu'en général des DRE élevés sont obtenus pour les PFAS étudiés. Pour rappel, des DRE élevés n'impliquent pas forcément une minéralisation complète des PFAS : des PFAS à chaînes plus courtes peuvent être générés et présents dans les effluents. Cette caractérisation des sous-produits (fluorés mais aussi non fluorés) de

minéralisation incomplète reste complexe du fait de l'impossibilité d'analyser tous les PFAS pouvant être formés et présents dans les effluents liquides et gazeux.

Les données bibliographiques reportées dans le Tableau 2 permettent de mettre en évidence l'influence de certains paramètres vis-à-vis de la performance de l'OESC pour détruire les PFAS.

- **Fonctionnement en mode batch ou continu :**

La plupart des études citées ont été réalisées avec des réacteurs fonctionnant en mode batch.

Les réacteurs avec un fonctionnement continu (système ouvert) peuvent atteindre des températures de traitement de 500-650°C et des temps de séjour courts de 5-60 s, avec une cinétique de réaction rapide due aux températures élevées et à un meilleur mélange des réactifs du fait de conditions plus stables [Pinkard et al. (2021)]. Comparé au réacteur discontinu (batch), un réacteur continu favorise un mélange plus rapide des PFAS et de l'oxydant, qui est limité par la diffusion des réactifs dans un système discontinu [Li et al. (2023)]. L'air comprimé est généralement utilisé comme source d'oxydant lors d'un fonctionnement en continu car moins coûteux. Néanmoins, un fonctionnement continu est moins adapté pour le traitement de matières solides en suspension (risque d'encrassement, difficultés de pompage, risque de sédimentation et de mauvais mélange des réactifs) mais est mieux adapté aux grands volumes de déchets liquides ou boueux et aux flux homogènes.

Les réacteurs en batch (système fermé) sont ainsi plus adaptés pour le traitement de matières solides en suspension (type concentrats de charbon actif, mousses anti incendie à forte viscosité) et aux petits volumes. Ce type de fonctionnement offre une certaine flexibilité (adaptation des conditions opératoires par lots traités). Les réacteurs discontinus sont souvent utilisés à des temps de séjour plus longs et à des températures plus basses (400-500°C) en raison des limites de température des matériaux utilisés dans ce type de réacteur [Xu et al. (2020)]. Les réacteurs discontinus sont souvent exploités avec du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) comme source d'oxydant.

- **Mise en place de blancs :**

Une attention particulière doit être portée aux blancs dans le cas d'essais en cascade. Par exemple, Chiang et al. (2023) ont injecté des échantillons sans PFAS (10 % v/v d'alcool isopropylique dans l'eau) au début des essais et entre les différents essais réalisés. L'analyse des effluents issus de ces échantillons de blancs collectés ont montré que certains PFAS résiduels pouvaient rester dans le réacteur à la suite des cycles précédemment réalisés et être transférés dans l'échantillon sans PFAS (blanc), puis traités et libérés dans les effluents correspondants.

- **Corrosion du réacteur :**

Peu d'études se sont intéressées à la corrosion du réacteur lors des essais réalisés. La corrosion du réacteur peut être évaluée en analysant les ions inorganiques (analyse élémentaire des métaux par ICP-AES¹⁴ : Ca, Mg, Na, Cr, Ni, Fe et Mn) dans l'intrant et les effluents. La comparaison des concentrations de chaque ion dans les effluents et l'intrant permet d'identifier si des éléments en provenance des parois du réacteur et de l'échangeur de chaleur sont émis ou non tels que le chrome et le nickel. Ce paramètre doit être surveillé lors du passage à grande échelle du procédé. Dans une étude, après 50h de fonctionnement, une corrosion limitée du réacteur composé de divers métaux (dont titane et alliage à base de nickel Hastelloy) avait été observée (0,0004 % du poids du réacteur et de l'échangeur de chaleur) [EPA/600-22/257 (2022)].

- **La température :**

De manière générale, l'augmentation de la température conduit à une destruction plus efficace des PFAS c'est-à-dire que la concentration totale des composés PFAS (initialement introduits dans le réacteur) diminue dans les effluents avec l'augmentation de la température de réaction, tandis que la concentration en fluorures augmente. Le contrôle de la température et de la stœchiométrie est essentiel

¹⁴ ICP-AES : Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry. La technologie ICP-AES est une technique d'analyse permettant de mesurer la nature et la concentration des éléments qui se trouvent dans les matières solides, les liquides ou les gaz.

en particulier dans le cas de matrices hétérogènes, telles que les boues, les résines et les liquides visqueux.

Li et al. (2023) avancent que des températures élevées ($T > 550^{\circ}\text{C}$) sont nécessaires pour limiter les émissions de composés organiques volatils fluorés (VOF) dans l'effluent gazeux lors du traitement de PFCA. Austin et al. (2023) indiquent que l'efficacité de destruction et de défluoration augmente avec la température, atteignant des taux élevés à des températures supérieures à 610°C dans un réacteur fonctionnant en flux continu. Seul le PFOS (acide perfluorooctanesulfonique) a été détecté dans l'effluent à $T = 650^{\circ}\text{C}$ à des concentrations très faibles (traces) de $1,66 \mu\text{g/L}$, correspondant à un DRE de $\sim 99,999\%$ [Austin et al. (2023)]. A 510°C , le % de F est inférieur à 100% , suggérant la formation de sous-produits intermédiaires en phases liquides et gaz. De plus, les PFSA sont plus difficilement dégradés que les PFCA. Par exemple, à $T = 510^{\circ}\text{C}$, la concentration en PFCA dans l'effluent était inférieure à la limite de détection (LC-MS/MS) alors que, le PFOS et le PFHpS avaient un DRE $< 40\%$.

Les données de la littérature permettent d'avancer les points suivants :

- Pour des matrices synthétique (généralement du PFOS, acide perfluorooctanesulfonique et/ou du PFOA, acide perfluorooctanoïque, dans de l'eau déionisée avec des traces d'autres composés PFAS) : un DRE $> 99,99\%$ et une défluoration complète sont obtenus avec une température de 650°C et un temps de séjour de ~ 30 s. A 600°C , en présence d'un oxydant en excès et avec un temps de séjour > 10 s, un DRE $> 99\%$ semble atteignable.
- Pour des matrices réelles complexes : des DRE $> 99\%$ semblent atteints à 650°C avec un temps de séjour de ~ 12 s pour les composés identifiés en entrée via des analyses ciblées (LC-MS/MS). Concernant l'efficacité de défluoration, les éléments disponibles ne permettent pas de conclure de manière certaine dans la mesure où ce paramètre est difficile à estimer avec des matrices réelles (voir section 3.2).

Enfin, au vu du faible nombre de publications répertoriées dans la littérature sur l'OESC des PFAS (voir Tableau 2 en Annexe 1), des données supplémentaires sont nécessaires afin de prédire des conditions opératoires « idéales » dans le cas de matrices déchets réelles fortement chargées en PFAS (ex : AFFF), en particulier sur l'évaluation de l'efficacité de défluoration.

- **Le temps de séjour :**

Pinkard et al. (2021) estime que la température, et non le temps de séjour, est le facteur clé à considérer pour la destruction du composé initial. En effet, l'augmentation de la température a eu un impact plus important sur la dégradation du PFOS que l'allongement du temps de séjour. Cependant, les propriétés des matériaux du réacteur limitent souvent la plage de température dans les réacteurs batch. Toutefois, l'étude montre une augmentation de la production de fluorures dans l'effluent avec l'augmentation du temps de séjour, ce qui suggère une plus grande conversion des intermédiaires réactionnels non identifiés à des temps de séjour plus longs. Ce paramètre n'est donc pas à négliger. De la même manière, Li et al. (2023) ont montré qu'une augmentation du temps de séjour de 11 s à 28 s à 650°C permettait d'améliorer l'efficacité de défluoration. Ils ont avancé que bien que la température de fonctionnement soit le moteur de la dégradation des PFAS dans l'environnement OESC, la plus forte stabilité thermique des VOF (volatile organofluorine) semble dicter le temps de séjour minimum pour atteindre des efficacités de défluoration élevées. En effet, ces VOF nécessitent des temps de séjour plus élevés pour atteindre une bonne efficacité de défluoration.

Scheitlin et al. (2023) ont montré qu'à des températures $< 525^{\circ}\text{C}$, la destruction des PFAS était peu influencée par la diminution du débit (donc l'augmentation du temps de séjour), voire inversement dépendante du temps de séjour (destruction de PFAS supérieure pour des débits plus élevés donc des temps de séjour plus courts). À des températures $\geq 525^{\circ}\text{C}$, les débits plus faibles (donc des temps de séjour élevés) améliorent la destruction des PFAS. Un débit plus lent permet également d'obtenir une destruction plus importante à des températures plus basses par rapport aux DRE obtenus à des débits plus élevés.

- **Influence de l'oxydant :**

Différentes sources d'oxydation (air, O₂, H₂O₂) peuvent être utilisées pour les réactions d'oxydation en condition supercritique, mais la destruction des PFAS semble être peu dépendante de la source d'oxygène utilisée [ITRC]. Scheitlin et al. (2023) ont montré une destruction équivalente ou supérieure des PFAS lors de l'utilisation du H₂O₂ par rapport à O₂ (conditions avec l'oxydant en excès). En effet, la décomposition de H₂O₂ en radicaux OH• est directe alors que la décomposition de l'O₂ est plus lente et non directe pour produire des radicaux OH•.

L'oxydant est généralement introduit en excès afin de favoriser une minéralisation complète des composés organiques. Rosansky et al. (2024) ont montré que la défluoration est en partie limitée par la concentration de composés fluorés introduits dans le réacteur. Ainsi, la destruction des composés n'est pas seulement limitée par le temps de séjour ou par la diffusion des molécules. Elle est aussi limitée par le rapport entre l'oxydant et les PFAS ainsi que les autres composés organiques qui seront oxydés en CO₂. La quantité d'oxydant doit ainsi être suffisante pour permettre d'oxyder toutes les substances organiques introduites dans le réacteur.

Chang et al. (2023) ont supposé lors de traitement de médias usagés chargés en PFAS (Charbon actif en grains, GAC et résine échangeuse d'anions, AIX) qu'un excès d'oxygène légèrement plus important lors du traitement de l'AIX par rapport au CAG pourrait expliquer l'amélioration de l'efficacité de destruction observée sur l'AIX par rapport au CAG. Néanmoins, la nature différente de la liaison des composés PFAS avec la matrice solide peut également expliquer cette petite différence de performance : des taux différents d'oxydation des PFAS peuvent avoir été obtenus dans le cas de PFAS adsorbés sur le CAG par rapport à ceux immobilisés sur l'AIX.

- **Caractérisation initiale des déchets et identification des sous-produits de dégradation des PFAS :**

Les informations publiées sur la minéralisation des PFAS par OESC et la caractérisation des sous-produits de minéralisation incomplète sont limitées.

Dans le cas de matrices déchets complexes, il est important de bien caractériser la composition initiale en PFAS du déchet afin d'estimer par la suite leur devenir dans le procédé OESC. Par exemple, pour le cas des mousses AFFF, les analyses ciblées ne représentent qu'une faible proportion de la concentration totale en PFAS. Rosanky et al. (2024) ont estimé que sur les AFFF étudiés, les analyses ciblées ne représentaient que ~2-3 % ou 0,2 % du TOF. Les concentrations beaucoup plus élevées de fluorures inorganiques dans les effluents par rapport à ceux estimés dans l'intrant à partir de l'analyse ciblées des PFAS suggèrent également la minéralisation des PFAS ciblés mais aussi des précurseurs non ciblés non quantifiables dans les formulations d'AFFF. Les sous-produits fluorés suivants ont été détectés dans l'effluent gazeux lors de l'essai à 625°C : dichlorodifluorométhane, 1,2-dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroéthane, perfluorohexane et perfluoroheptane (semi-quantification allant de 2,9 à 280 ng/L).

La concentration ciblée en PFAS représente ainsi généralement un pourcentage faible de la concentration totale en PFAS dans les matrices déchets réelles et une analyse ciblée des PFAS est insuffisante lorsqu'on tente d'effectuer un bilan du fluor. Ainsi, des analyses complémentaires non ciblées, y compris des précurseurs oxydables totaux ou du fluor organique total, sont nécessaires pour mieux identifier les sous-produits potentiels générés. Ainsi, fiabiliser la mesure de la concentration initiale en PFAS est importante pour déterminer le rendement du traitement.

McDonough et al. (2022) ont montré, lors d'un essai à l'échelle pilote (650°C, 220 bars, oxygène en excès 11% et un temps de résidence de 11 s), que, malgré un DRE élevé, l'augmentation de la concentration en PFAS à chaînes courtes de, 3,8% dans l'intrant, à 50,8% dans l'effluent traité, suggère une dégradation progressive des PFAS à chaînes longues en PFAS à chaînes courtes.

Certains sous-produits ont été identifiés dans les effluents dans les études citées dans ce rapport mais la plupart se concentrent sur l'effluent liquide sans considérer l'effluent gazeux qui peut aussi contenir des sous-produits fluorés. De plus, certaines études ne précisent pas sur quel effluent (liquide ou gazeux) sont réalisés les mesures. Par exemple, Li et al. (2023) ont montré, lors de la dégradation du PFOS, la présence composés organofluorés volatils (VOF) en phase gazeuse, tel que des 1H-

perfluoroalcanes (Figure 7). A basse température ($T = 420-600^{\circ}\text{C}$), la dégradation du PFOS conduit à la formation de PFCA avec des longueurs de chaîne variables de C2 à C8 (TFA, PFPrA, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA) et des VOF, par exemple le 1H-perfluorohexane ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$). La transformation du PFOS en PFOA s'avère être l'étape limitant la vitesse de décomposition du PFOS. En outre, l'acide trifluoroacétique TFA (le plus petit composé analysable par LC-MS/MS) s'est avéré être le produit intermédiaire le plus difficile à dégrader dans les effluents liquides, en particulier à des températures de fonctionnement plus basses, persistant à $T = 600^{\circ}\text{C}$ et avec un temps de résidence de ~ 32 s ; le TFA n'a été complètement détruit qu'à $T = 650^{\circ}\text{C}$. Ils considèrent qu'il s'agit du plus petit intermédiaire pouvant être trouvé dans l'effluent liquide lors de la dégradation de PFCA. De plus, l'abondance des fragments détectés dans l'effluent gazeux diminue avec l'augmentation de la température.

decomposition in the SCWO environment.

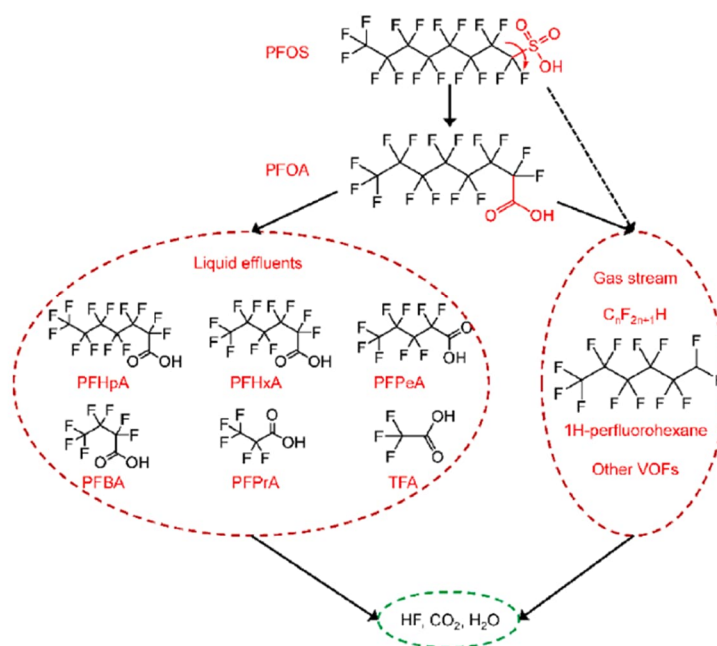


Figure 7 : Produits intermédiaires pouvant être formés lors de la décomposition du PFOS [extrait de Li et al. (2023)].

D'autres études ont analysé les effluents gazeux mais les conclusions restent limitées du fait d'un nombre restreint de composés fluorés gazeux pouvant être identifiés par GC-MS (liste de 30 composés volatils fluorés dont le 1H heptafluoropropane ou le tétradecafluorohexane) mais des composés organiques non fluorés ont aussi été détectés (tels que 2,6,10- Trimethyltridecane ou Benzene, (1-methylbutyl)-) [EPA/600-22/257 (2022)]. Peu d'études ont ainsi fourni des données d'analyse de l'effluent gazeux, en partie à cause de la nature diluée des émissions et en partie à cause des défis liés aux méthodes de prélèvements et au manque de bibliothèques sur les VOF gazeux. Dans la mesure où certaines études ont montré la formation de VOF dans les effluents, des analyses plus complètes sont systématiquement recommandées (par exemple LC-QToF-MS ou LC-HRAM-MS).

- **Estimation de l'efficacité de défluoration :**

L'obtention d'un mauvais bilan massique du fluor est un indicateur fort de la présence d'espèces fluorées de plus faible poids moléculaire (MW) dans l'effluent gazeux et/ou liquide qui pourraient être formées et qui ne sont pas détectées par les méthodes analytiques utilisées. Il est ainsi important de boucler autant que possible le bilan massique du fluor. L'efficacité de défluoration est ainsi un bon indicateur de la performance du procédé vis-à-vis de la dégradation des PFAS.

4 Conclusion

L'eau atteint un état supercritique à une température > 374°C et une pression > 221 bars. Les propriétés thermodynamiques liées à cet état permettent de solubiliser de nombreuses substances organiques et les gaz, et donc de favoriser la création d'un mélange réactionnel homogène. En présence d'un oxydant, l'eau supercritique dissout et oxyde les substances organiques ; cette double propriété de l'eau est utilisée pour détruire ces substances organiques. Outre les flux de déchets liquides, ce procédé permet de traiter n'importe quelle matrice pompable telle que les boues par exemple.

Une minéralisation complète de composés organiques spécifiques nécessite des conditions opératoires adaptées, impliquant généralement des températures de fonctionnement élevées, des temps de séjour longs, des rapports oxydant/déchet élevés. Les matrices déchets aqueuses étant assez complexes et diverses, il est nécessaire d'optimiser le procédé pour chaque flux de déchet traité.

Les études citées dans ce rapport (Annexe 1) montrent que l'oxydation en eau supercritique (OESC) est une technologie, a priori, prometteuse pour détruire les PFAS, aussi bien des PFAS à chaîne courte et à faible poids moléculaire (C6 et moins) que des PFAS à chaîne longue et à poids moléculaire plus élevé dans différentes matrices. Néanmoins, des optimisations sont nécessaires pour réduire les coûts et améliorer la consommation d'énergie, l'efficacité du procédé et la robustesse des systèmes industriels.

Avec ce procédé, lors d'une minéralisation dite complète, les PFAS sont dégradés en dioxyde de carbone (CO₂), eau (H₂O), fluorure d'hydrogène (HF) et fluorures. Une minéralisation incomplète des PFAS peut entraîner la formation de composés fluorés à chaîne plus courte dans les effluents tels que des PFCA plus courts. Une variété de sous-produits fluorés peut ainsi être générés, et tous ne disposent pas de méthode analytique.

La corrosion et la gestion des sels sont des préoccupations importantes pour le procédé OESC. En effet, le fonctionnement continu dans des conditions d'oxydation élevée pose des problèmes opérationnels tels que l'obstruction des conduits et la corrosion des matériaux de construction du réacteur. La production de sels de fluorure insolubles, qui est un bon indicateur de l'oxydation de PFAS, peut conduire à l'entartrage des parois du réacteur et des tubes et peut venir obstruer les conduits. De plus, l'oxydation des PFAS entraîne la formation d'acide fluorhydrique (HF) qui est fortement corrosif pour les matériaux du réacteur. Ces acides sont en général neutralisés par l'ajout d'un agent alcalin.

Tout comme en incinération, l'efficacité de destruction des PFAS augmente avec la température. De plus, la concentration en fluorures inorganiques dans l'effluent liquide augmente également avec la température. Les données de la littérature mentionnent que les PFCA sont éliminés plus efficacement que les PFSA (les PFSA nécessitent des températures plus importantes que les PFCA pour atteindre des DRE élevés), et que les PFAS à longue chaîne sont plus facilement détruits que ceux à chaîne courte.

L'augmentation du temps de séjour permet d'améliorer l'efficacité de défluoration via une plus grande conversion des sous-produits fluorés formés. En effet, certaines études ont montré une augmentation de la production de fluorures inorganiques avec l'augmentation du temps de séjour, ce qui suggère une plus grande conversion des intermédiaires réactionnels non identifiés à des temps de séjour plus longs. En particulier, la plus forte stabilité thermique de composés organiques volatils fluorés (VOF) semble dicter le temps de séjour minimum pour atteindre des efficacités de défluoration élevées.

La compréhension de l'influence d'autres paramètres (teneur en oxydant, type d'oxydant, teneur en agent alcalin, concentration en substances en entrée, etc.) demeure partielle, faute de données suffisantes dans la littérature.

Les éléments clés issus de cette synthèse bibliographique sont synthétisés ci-dessous :

- Il est important de caractériser finement l'intrant afin d'évaluer la performance du procédé. Dans le cas de matrices complexes (ex : AFFF), il est difficile d'avoir une vision complète de tous les PFAS composant le déchet.

- Les conditions opératoires influencent fortement la minéralisation des PFAS : des températures élevées (650°C) favorisent des taux de destruction élevés (DRE > 99%) pour les PFAS disposant de méthodes d'analyses ciblées (LC-MS/MS). Néanmoins, un DRE élevé ne préjuge pas d'une minéralisation complète des PFAS.
- Dans le cas de matrices synthétiques, une défluoration complète semble être atteinte à 650°C et un temps de séjour de ~ 30 s avec la présence d'un oxydant en excès. Néanmoins, très peu de composés PFAS ont été étudiés, la majorité des études se sont focalisées sur le PFOS et le PFOA.
- Pour les matrices réelles (tel que AFFF), aucun consensus n'a pas pu être extrait sur le temps de séjour assurant une minéralisation complète du fait du manque de robustesse de l'estimation de l'efficacité de défluoration dans les études citées dans ce rapport.

Différents types de sous-produits fluorés peuvent être générés lors de minéralisations incomplètes : des composés organiques fluorés partiellement dégradés, des composés inorganiques fluorés, des composés organiques gazeux fluorés mais aussi des composés organiques non fluorés. Une caractérisation de ces composés intermédiaires dans les effluents gazeux et liquides est nécessaire pour conclure sur l'efficacité de destruction des PFAS. Les analyses ciblées permettent d'identifier qu'un nombre très réduit de sous-produits PFAS partiellement dégradés.

L'efficacité de destruction et d'élimination des PFAS a souvent été caractérisée via des analyses ciblées de PFAS. Néanmoins, celles-ci ne préjugent pas de l'absence de PFAS à chaînes plus courtes dans les effluents générés. Une récupération partielle du fluor sous forme de fluorures inorganiques (F⁻) peut indiquer la formation d'intermédiaires fluorés volatils ou d'autres composés fluorés en raison d'une défluoration incomplète. Ainsi, un faible bilan massique du fluor indique l'existence d'espèces fluorées dans le produit gazeux et/ou liquide qui ne sont pas détectées par les analyses ciblées. La réalisation d'analyses incluant un panel plus large de PFAS via LC-QToF-MS permettrait probablement de détecter d'autres espèces intermédiaires non incluses dans les analyses ciblées. Certaines études ont identifié des composés VOF (volatile organofluorine) tels que le 1H-perfluorohexane dans l'effluent gazeux mais en raison de l'absence d'étalons, leur concentration n'a pas pu être incluse dans le bilan massique du fluor. Pour les composés organiques fluorés pouvant être retrouvés dans l'effluent liquide lors des minéralisations incomplètes, la littérature mentionne des acides perfluorocarboxyliques (PFCA) à chaîne plus courte, l'acide trifluoroacétique (TFA) ou encore l'acide perfluorobutanoïque (PFBA) comme produits intermédiaires lors de la décomposition de PFAS à longue chaîne (ex. PFOS, PFOA) ainsi que des acides perfluorosulfoniques (PFSA) résiduels (comme le PFBS). Le TFA semble être le plus petit intermédiaire pouvant être retrouvé dans l'effluent liquide et nécessite des températures élevées (650°C, essai sur une matrice synthétique) avec un temps de séjour suffisant pour être détruit.

Il est ainsi nécessaire d'inclure un bilan massique du fluor dans les études évaluant les performances de l'OESC vis-à-vis des PFAS en caractérisant tous les flux sortants du procédé (effluent liquide, effluent gazeux et potentiellement le résidu solide). Une évaluation approfondie de la destruction des PFAS doit prendre en compte une caractérisation de tous les flux générés via des analyses ciblées, non ciblées et indiciaires. L'étape la plus critique est l'étape de prélèvement des composés gazeux du fait du manque de méthodes de prélèvements et d'extractions des composés PFAS gazeux. Certaines méthodes de prélèvements sont à ce jour normalisées et d'autres sont en cours de développement. De plus, concernant l'identification des composés en phase gazeuse, les bibliothèques et bases de données de spectres de masse pour l'analyse GC-MS/MS sont incomplètes vis-à-vis des composés organofluorés volatils.

Enfin, les mécanismes réactionnels actuellement proposés doivent être améliorés et validés. Ces connaissances devraient provenir d'une analyse détaillée des intermédiaires PFAS et d'autres substances organiques fluorées dans les effluents liquides et gazeux, ce qui nécessite des méthodes expérimentales et d'échantillonnage améliorées ainsi que des méthodes d'analyse adéquates. Ces données peuvent ensuite être exploitées dans le cadre de modélisation permettant de mieux comprendre le mécanisme de dégradation des PFAS par OESC.

5 Références

- Aro, R., Eriksson, U., Kärrman, A., Reber, I., & Yeung, L. W. (2021). Combustion ion chromatography for extractable organofluorine analysis. *Isience*, 24(9).
- Austin, C., Li, J., Moore, S., Purohit, A., Pinkard, B. R., & Novosselov, I. V. (2023). Destruction and defluorination of PFAS matrix in continuous-flow supercritical water oxidation reactor: Effect of operating temperature. *Chemosphere*, 327, 138358.
- Berg, C., Crone, B., Gullett, B., Higuchi, M., Krause, M. J., Lemieux, P. M., ... & Whitehill, A. (2022). Developing innovative treatment technologies for PFAS-containing wastes. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 72(6), 540-555.
- Chiang, S. Y. D., Saba, M., Leighton, M., Ballenghien, D., Hatler, D., Gal, J., & Deshusses, M. A. (2023). Supercritical water oxidation for the destruction of spent media wastes generated from PFAS treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 460, 132264.
- Divine, C., March, L., Kalra, S. S., & Hurst, J. (2023). Sonolysis and Super Critical Water Oxidation (SCWO): Development Maturity and Potential for Destroying PFAS. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 43(4).
- Figueroa, A. M., & Flynn, M. (2021). *Supercritical Water Oxidation (SCWO) Trade Study and 2021 Final Report*.
- Hori, H., Nagaoka, Y., Sano, T., & Kutsuna, S. (2008). Iron-induced decomposition of perfluorohexanesulfonate in sub-and supercritical water. *Chemosphere*, 70(5), 800-806.
- Ineris (2023). *Etude bibliographique sur la thermodégradation des PFAS : Ineris - 210490 - 2773677 - v1.0*.
- Krause, M. J., Thoma, E., Sahle-Damesessie, E., Crone, B., Whitehill, A., Shields, E., & Gullett, B. (2022). Supercritical water oxidation as an innovative technology for PFAS destruction. *Journal of Environmental Engineering*, 148(2), 05021006.
- Lee, G., Nunoura, T., Matsumura, Y., & Yamamoto, K. (2002). Comparison of the effects of the addition of NaOH on the decomposition of 2-chlorophenol and phenol in supercritical water and under supercritical water oxidation conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 24(3), 239-250.
- Li, J., Austin, C., Moore, S., Pinkard, B. R., & Novosselov, I. V. (2023). PFOS destruction in a continuous supercritical water oxidation reactor. *Chemical Engineering Journal*, 451, 139063.
- McDonough, J. T., Kirby, J., Bellona, C., Quinnan, J. A., Welty, N., Follin, J., & Liberty, K. (2022). Validation of supercritical water oxidation to destroy perfluoroalkyl acids. *Remediation Journal*, 32(1-2), 75-90.
- 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.
- Merino, N., Qu, Y., Deeb, R. A., Hawley, E. L., Hoffmann, M. R., & Mahendra, S. (2016). Degradation and removal methods for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in water. *Environmental Engineering Science*, 33(9), 615-649.
- Pinkard, B. R., Shetty, S., Stritzinger, D., Bellona, C., & Novosselov, I. V. (2021). Destruction of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in a batch supercritical water oxidation reactor. *Chemosphere*, 279, 130834.
- Rice, S. F., & Steeper, R. R. (1998). Oxidation rates of common organic compounds in supercritical water. *Journal of Hazardous Materials*, 59(2-3), 261-278.
- Rosansky, S., Al-Dirani, S. M., Scheitlin, C. G., Dasu, K., Dzurnak, M., Xia, X., ... & Mullins, L. (2024). Field Demonstration of PFAS Destruction in Various Alcohol-Resistant AFFFs Using Supercritical Water Oxidation (SCWO). *ACS ES&T Water*, 4(10), 4486-4496.

Sahle-Demessie, E., Berg, C., Shields, E., Jackson, S., George, I., Liberty, K., & Follin, J. (2022). Industrial SCWO for the treatment of PFAS/AFFF within a water matrix. EPA/600-22/257). Office of Research and Development. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm.

Scheitlin, C. G., Dasu, K., Rosansky, S., Dejarne, L. E., Siriwardena, D., Thorn, J., ... & Stowe, J. (2023). Application of supercritical water oxidation to effectively destroy per-and polyfluoroalkyl substances in aqueous matrices. *ACS ES&T Water*, 3(8), 2053-2062.

Smith, S. J., Lauria, M., Higgins, C. P., Pennell, K. D., Blotevogel, J., & Arp, H. P. H. (2024). The need to include a fluorine mass balance in the development of effective technologies for PFAS destruction. *Environmental Science & Technology*, 58(6), 2587-2590.

Surace, M. J., Murillo-Gelvez, J., Shaji, M. A., Fridman, A. A., Rabinovich, A., McKenzie, E. R., ... & Sales, C. M. (2023). Plasma-Assisted Abatement of Per-and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): Thermodynamic Analysis and Validation in Gliding Arc Discharge. *Plasma*, 6(3), 419-434.

Techniques de l'Ingénieur (2023). Oxydation hydrothermale de déchets organiques liquides. Hubert-Alexandre TURC & Antoine LEYBROS. Réf. : CHV6010 v2.

Viswanathan, S. (2023). PFAS Elimination Rates in Sludge, Ion Exchange Resin, and Aqueous Film Forming Foam Using Supercritical Water Oxidation: A Quantitative Review. *WEFTEC 2023*.

Wang, Y. Z., Wang, S. Z., Guo, Y., Xu, D. H., Tang, X. Y., Yu, G. X., & Yu, H. (2013). Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel and Alloy 625 in Supercritical Water Oxidation for Coking Wastewater Treatment. *Applied Mechanics and Materials*, 316, 1037-1040.

Xu, T., Wang, S., Li, Y., Zhang, J., Li, J., Zhang, Y., & Yang, C. (2020). Optimization and mechanism study on destruction of the simulated waste ion-exchange resin from the nuclear industry in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(40), 18269-18279.

Zgonc, D., Ramos, P., Gao, Y., Hoek, E. M., Blotevogel, J., Rappé, A. K., & Mahendra, S. (2023). Hot topic: thermal treatment of per-and polyfluoroalkyl substances. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 42, 100976.

6 Annexes

Liste des annexes :

- Annexe 1 : Principales études relatives à la dégradation des PFAS par oxydation en eau supercritique

Annexe 1 : Principales études relatives à la dégradation des PFAS par oxydation en eau supercritique

Tableau 2 : Principales études relatives à la dégradation des PFAS par oxydation en eau supercritique. La ligne en jaune sépare les études réalisées sur des matrices synthétiques (1^{ère} partie du tableau) des matrices déchets réelles complexes (2^{ème} partie du tableau).

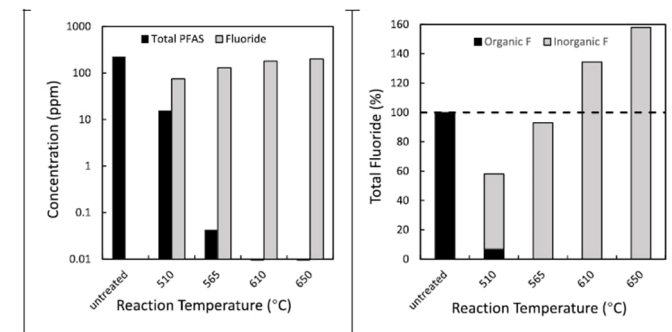
Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction
Hori et al. (2008)	PFHS (perfluorohexane sulfonate) : 741 µM.		Etude de l'influence de l'ajout d'un catalyseur (fer). Réacteur batch en acier inoxydable T = 150–380°C Pression : 238 – 264 bars Temps de séjour de 6h.	Mesure des concentrations en ions F ⁻ et SO ₄ ²⁻ dans la phase aqueuse. Analyses : chromatographie ionique, chromatographie d'exclusion ionique et chromatographie liquide à haute performance (HPLC) de l'effluent liquide. Analyse GC/MS de l'effluent gazeux. La décomposition du PFHS implique simultanément la libération d'une grande quantité de CF ₃ H (trifluorométhane), ce qui nécessite une attention particulière en raison de sa toxicité.	Le PFHS présente une faible réactivité à 350°C dans l'eau sous-critique pure, mais lorsque la température est portée à 380°C (état supercritique), la réactivité augmente et le PFHS se décompose en ions fluorures et sulfates. L'augmentation de la quantité de fer (9,6 mmol) dans le milieu réactionnel, conduit à une diminution de la quantité de PFHS et la quantité d'ions fluorures augmente. Le PFHS restant a été réduit à 97,5 µM (13,2 %), et le % de F a atteint 47,1 %, comparé à 9,18% sans fer à 380°C. Les résultats de l'étude montrent un DRE de 30,2 % du PFHS et un % de F de 9,18 % à 380°C sans catalyseur.
Pinkard et al. (2021)	PFOS De faibles concentrations en PFHpS et de PFHxS ont été	Le réactif se compose de PFOS et de H ₂ O ₂ prémélangés avec de l'eau	Réacteur batch en acier inoxydable 316 (SS316)	Effluents liquides analysés via une électrode sélective aux ions fluorure (ISE) pour déterminer la concentration résultante en ions fluorures.	Les efficacités de destruction et de défluoration ont été déterminées pour chaque condition testée, avec un DRE maximum de 70,0 % (pour le PFOS) et un % de F de 78,2 % obtenus après 60 min de réaction à 500°C.

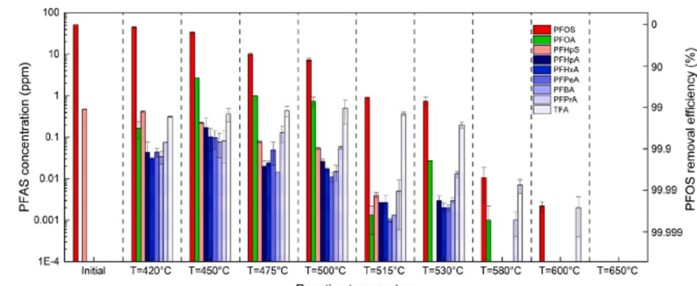
Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction
	mesurées dans chaque échantillon, à des concentrations initiales respectives de ~0,31 mg-PFHpS/L et ~0,014 mg-PFHxS/L, probablement dues à des impuretés dans le PFOS utilisé pour préparer les réactifs.	déionisée pour atteindre des concentrations cibles de ~30 mg-PFOS/L et 68 g-H ₂ O ₂ /L.	Température : entre 425 et 500°C Pression > 221 bars Temps de séjour : entre 0 et 60 min Oxydant : H ₂ O ₂ en excès	L'analyse ciblée des sous-produits générés dans l'effluent liquide par LC-QToF-MS (identification et quantification de la présence et de la concentration de 45 composés PFAS potentiels) n'indique pas la production de composés fluorés intermédiaires. Cependant, un faible bilan massique du fluor peut indiquer l'existence d'espèces fluorées dans le produit gazeux et/ou liquide qui ne sont pas détectées par l'analyse ciblée. Les sous-produits gazeux n'ont pas été recherchés en raison de la difficulté d'effectuer une analyse non ciblée des composés fluorés dans la phase gazeuse à de faibles concentrations par GC-MS. Le mauvais bilan massique du fluor obtenu est un indicateur fort de la présence d'espèces fluorées de plus faible poids moléculaire (MW) qui pourraient être formées et dégagées dans les conditions de réaction à basse température.	Formation potentielle de sous-produits de faible MW dans la phase gazeuse et/ou la phase liquide. L'augmentation de la température a eu un impact plus important sur la dégradation du PFOS que l'allongement du temps de séjour. Cependant, les propriétés des matériaux du réacteur limitent souvent la plage de température pouvant être utilisée dans les réacteurs batch. Le temps de séjour plus long de 60 minutes ne produit pas une augmentation significative de la destruction du PFOS pour les expériences menées à 500°C. La température, et non le temps de séjour, est le facteur clé à considérer pour la destruction du composé initial. Néanmoins, l'étude montre aussi une augmentation de la production de fluorure avec l'augmentation du temps de séjour, ce qui suggère une plus grande conversion des intermédiaires réactionnels non identifiés à des temps de séjour plus longs. Le mécanisme réactionnel suivant a été proposé : les radicaux hydroxyle et hydroperoxyde produits attaquent d'abord le groupe sulfonate, puis rompent les liaisons C-C. Le HF et le CO ₂ sont les produits finaux oxydés à partir du PFOS. Cependant, les produits intermédiaires n'ont pas été entièrement identifiés.
Scheitlin et al. (2023)	Concentrations individuelles en PFAS en entrée	Echantillons composés de PFAS préparés	Réacteur continu (toutes les parties)	Intrant : analyse de PFAS ciblés (LC-MS/MS), COT, COV et ions fluorures (analyse d'anions - U.S.	Etude de l'influence de la température : - températures ≥ 450°C : destruction des acides carboxyliques perfluorés ;

Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction
	<p>allant de 5 à 50 mg/kg.</p> <p>Echantillons dopés avec : PFOA (pureté 98%) et PFOS (pureté 98%), ainsi que des quantités moindres de PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, 8:2 FTS, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA, L-PFBS et PFBS.</p>	<p>dans de l'eau déionisée (DI), suivie d'une sonication pendant au moins 1 heure. Des composés organiques volatils (1,1-dichloroéthène, benzène, tétrachloroéthylène, toluène, and trichloroéthène)) et du carburant diesel ont été ajoutés en tant que co-contaminants.</p>	<p>portées à haute température et pression sont composées d'un alliage à haute teneur en nickel - alliage 625).</p> <p>Oxydant : H₂O₂ (en excès)</p> <p>241 bars</p> <p>Etude de l'influence du temps de séjour et de la température (entre 450 et 625°C)</p> <p>NaOH ajouté pour neutraliser les effluents et obtenir un pH compris entre 5 et 7.</p>	<p>EPA Method 300). Les concentrations en COT et PFAS ont été utilisées pour ajuster la quantité d'oxydant.</p> <p>Effluents : analyse de sous-produits formés par LC-qTOF/MS + COT + ions fluorures.</p> <p>Analyses par ¹⁹F-RMN (intrait et effluent) : observation liée à l'augmentation du pic du F inorganique dans les spectres des effluents et une disparition des organofluorés (F fixé aux carbones) résultant de la défluoruration des PFAS. Bien que les spectres RMN représentent une analyse qualitative, la disparition des pics des organofluorés est un indicateur d'une défluoruration complète des PFAS.</p> <p>En comparant le fluor total à l'entrée et dans l'effluent, on obtient un total de 72,6 % du fluor total d'entrée (inclus dans les PFAS) qui est détecté et quantifié dans l'effluent en tant qu'ion fluorure.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - températures ≥ 575°C : destruction des acides perfluorosulfoniques. <p>Les meilleures conditions de fonctionnement (≥ 600°C et ≤ 100 mL/min ou 625°C et ≤ 140 mL/min) utilisant H₂O₂ comme oxydant ont détruit les PFAS avec des concentrations initiales allant de 5 à 50 mg/kg jusqu'à des niveaux inférieurs à 70 ng/kg dans l'effluent. L'effluent traité est en grande partie composé de produits de combustion complète, y compris le dioxyde de carbone, l'eau et les acides anioniques correspondants.</p> <p>DRE > 99% pour le PFOA et le PFOS dans les effluents à T > 600°C. Certains sous-produits à chaîne courte non identifiés ont été formés dans l'effluent liquide. Il s'agit de teneurs très faibles par rapport aux composés ciblés, qui n'étaient pas quantifiables en l'absence de normes analytiques et qui n'ont pas été observés de manière systématique lors de chaque essai. L'efficacité de la destruction n'est pas affectée par l'ajout de co-contaminants tels que les hydrocarbures pétroliers et les composés organiques volatils.</p> <p>Impact de la température (450 à 625°C) sur les performances :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Au moins 85 % des PFAS intrants analysés (DRE) ont été détruits dans toutes les conditions testées. - Entre 450°C et 525°C : efficacité de destruction ≥ 85 %, quel que soit le débit. Des températures plus élevées (T>600°C) permettent de détruire > 99 % des PFAS. La destruction des PFAS est

Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction																																													
					<p>plus élevée avec des débits plus élevés donc des temps de séjour plus courts.</p> <ul style="list-style-type: none"> - À des températures $\geq 525^{\circ}\text{C}$, les débits plus faibles favorisant un temps de séjour plus long améliorent la destruction des PFAS. Un débit plus lent permet également d'obtenir une destruction maximale à des températures plus basses par rapport aux réactions effectuées à des débits plus élevés. <table border="1"> <caption>Data for Figure 3: Log Reduction vs. Reactor setpoint</caption> <thead> <tr> <th>Reactor setpoint (°C)</th> <th>60 mL/min</th> <th>100 mL/min</th> <th>140 mL/min</th> <th>190 mL/min</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>450</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> <td>1.5</td> </tr> <tr> <td>475</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> <td>1.5</td> </tr> <tr> <td>500</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> <td>1.5</td> </tr> <tr> <td>525</td> <td>1.5</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> <td>1.5</td> </tr> <tr> <td>550</td> <td>3.0</td> <td>1.0</td> <td>1.0</td> <td>1.5</td> </tr> <tr> <td>575</td> <td>5.5</td> <td>3.5</td> <td>2.0</td> <td>2.5</td> </tr> <tr> <td>600</td> <td>5.5</td> <td>5.5</td> <td>5.5</td> <td>3.5</td> </tr> <tr> <td>625</td> <td>5.5</td> <td>5.5</td> <td>6.0</td> <td>5.5</td> </tr> </tbody> </table> <p>Figure 3. Effect of temperature and residence time on PFAS destruction.</p>	Reactor setpoint (°C)	60 mL/min	100 mL/min	140 mL/min	190 mL/min	450	1.0	1.0	1.0	1.5	475	1.0	1.0	1.0	1.5	500	1.0	1.0	1.0	1.5	525	1.5	1.0	1.0	1.5	550	3.0	1.0	1.0	1.5	575	5.5	3.5	2.0	2.5	600	5.5	5.5	5.5	3.5	625	5.5	5.5	6.0	5.5
Reactor setpoint (°C)	60 mL/min	100 mL/min	140 mL/min	190 mL/min																																														
450	1.0	1.0	1.0	1.5																																														
475	1.0	1.0	1.0	1.5																																														
500	1.0	1.0	1.0	1.5																																														
525	1.5	1.0	1.0	1.5																																														
550	3.0	1.0	1.0	1.5																																														
575	5.5	3.5	2.0	2.5																																														
600	5.5	5.5	5.5	3.5																																														
625	5.5	5.5	6.0	5.5																																														
Austin et al. (2023)	Concentration initiale en somme des PFAS analysés (PFOS, PFOA, PFHpA et PFBA) ~0,3 %wt.	Tous les réactifs sont de qualité analytique et ont été dilués dans de l'eau désionisée.	Réacteur à flux continu à l'échelle du laboratoire : 510–650°C. Temps de séjour entre 26 et 45 s.	Analyse ciblée de PFAS dans l'intrant et l'effluent liquide : LC-MS/MS — EPA Method 537.1. Seul le PFOS a été détecté dans l'effluent à T = 650°C à des concentrations très faibles (traces) de 1,66 µg/L. La concentration en fluor organique de la solution en entrée a été calculée à partir de la	Le DRE et le pourcentage de défluoration ont été calculés par rapport à l'effluent liquide. DRE de 99,999 % à T = 610-650°C et temps de séjour de ~30 s. Des PFAS ont été mesurés à T < 510°C. La concentration totale en PFAS dans l'effluent liquide diminue avec l'augmentation de la température de réaction tandis que la concentration en fluorure augmente.																																													

Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction
	Les PFHpS et PFHxA sont présents comme impuretés du PFOS en provenance de Sigma Aldrich.		Oxydant : Air Pression > 221 bars (pas d'indication précise)	concentration des 28 PFAS par LC-MS/MS. La concentration en ions fluorure de l'effluent liquide a été mesurée par chromatographie ionique. Identification incomplète des produits intermédiaires PFAS générés. Seuls 7 PFAS ont été identifiées lors de l'analyse ciblée dans l'effluent liquide. Aucune analyse de l'effluent gazeux n'a été effectuée, bien que certaines études suggèrent la formation de VOF (Volatile Organic Fluorenes). Des analyses non-ciblées plus complètes des effluents liquides et gazeux sont ainsi recommandées dans cette étude comme LC-QToF-MS ou LC-HRAM-MS.	Tous les PFCA (PFOA, PFHpA, PFHxA et PFPeA) sont détruits à 510°C (en-dessous de la limite de détection). (DRE de ~ 100%). Les PFSA nécessitent une T > 610°C pour être détruits. Cependant, la défluoration n'a pas été complète car le niveau de fluorure a augmenté dans la plage de T = 610-650°C. Donc Les PFCA se dégradent plus facilement que les PFSA. À T = 650°C, DRE >99,999 % et la défluoration semble complète après 30 s d'exposition. Les efficacités de la défluoration %de F estimées ne concordent pas avec les résultats des calculs des efficacités de destruction DRE à T<610°C, ce qui suggère la formation de produits intermédiaires pendant l'oxydation à basse température.
Li et al. (2023)	Concentration en PFOS de ~ 52 ppm avec du PFHpS comme	Tous les réactifs utilisés dans les expériences étaient de	Réacteur à flux continu à l'échelle du laboratoire (T = 410 – 650°C).	Analyse ciblée de 8 PFAS par LC-MS/MS dans effluent liquide. Les produits gazeux ont été recueillis ont été analysés de	DRE du PFOS > 99,999 % à T = 650°C avec un temps de résidence de ~30 s. Des températures élevées (T > 550°C) sont nécessaires pour limiter les émissions de VOF dans le flux gazeux lors du traitement des PFCA.



Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction
	impureté (~0.5 ppm).	qualité analytique.	<p>Temps de séjour : de 110 à 28 s.</p> <p>Oxydant en excès : air.</p> <p>Pression : 250 bars</p>	<p>manière semi-qualitative par GC/MS.</p> <p>La concentration en ions fluorures dans l'effluent liquide a été mesurée par chromatographie ionique (EPA Method 300.0).</p> <p>Certains composés intermédiaires dans les effluents liquide et gazeux sont analysés pour fournir un aperçu du mécanisme de destruction du PFOS dans l'environnement d'OESC.</p> <p>L'acide trifluoroacétique (TFA) s'est avéré être le sous-produit intermédiaire le plus récalcitrant dans l'effluent traité, persistant à T = 600°C avec un temps de résidence de ~ 32 s, soulignant la nécessité de surveiller le TFA ; le TFA a été complètement détruit à T = 650°C.</p> <p>Pour le PFOS à T = 420-530°C, des fragments de chaînes courtes (de type -CF₂H et -CF₃) ont été détectés mais aussi des fragments de chaînes plus longues (de type -C₂F₄H, -C₂F₅, C₃F₅, -C₃F₆H ou encore -C₃F₇).</p>	<p>Le PFOS a persisté dans l'effluent liquide jusqu'à T = 600°C (DRE ~ 99,995 %). À T = 650°C, aucun PFOS n'a été trouvé dans l'effluent liquide sur la base de la concentration initiale en PFOS et de la limite de détection de la méthode LC-MS/MS. La transformation du PFOS en PFOA s'avère être l'étape limitant sa vitesse de décomposition. Le fait que le PFOA soit détectable et mesuré après le traitement du PFOS à des températures allant jusqu'à 580°C confirme que le PFOA est un intermédiaire important dans de dégradation du PFOS. Le PFOA disparaît également à T > 580°C, au profit d'autres composés de chaînes plus courtes.</p>  <p>À des températures plus basses (T = 420-600°C), la dégradation du PFOS forme différents PFCA (de longueur de chaîne C₂ à C₈ tels que le TFA, PFPrA, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA) et des VOF, par exemple le 1H-perfluorohexane (C₆F₁₃H).</p> <p>Le déficit en ions fluorure (%deF) à des températures plus basses peut s'expliquer par au moins deux considérations :</p>

Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction
					<p>i. la formation d'espèces intermédiaires due à une défluoruration incomplète du PFOS, dont certaines identifiées parmi les PFAS recherchés.</p> <p>ii. Les VOF tels que le 1H-perfluorohexane dans le flux gazeux ont été observés, mais en raison de l'absence de normes quantitatives, leur concentration n'a pas été incluse dans le bilan du fluor. En outre, d'autres 1H-perfluoroalcane ou perfluoroalcènes non identifiés peuvent également être présents dans le gaz.</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Fig. 3. Mass fragments of gas products from SCWO of PFOA (a) and PFOS (b) at different temperatures.</p> <p>La quantité des fragments détectés a augmenté avec l'augmentation de la température de 420 à 475 °C et a diminué avec une augmentation supplémentaire de la température. Lorsque la température de réaction était de 580 °C, aucun composé fluoré gazeux n'a été détecté.</p> <p>La mesure du fluorure libre par chromatographie ionique montre une défluoruration complète du PFOS à T = 650°C.</p> <p>Des analyses incluant un panel plus large de PFAS (ex : LC-QToF-MS) permettraient probablement de détecter</p>

Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction																																	
					<p>d'autres espèces intermédiaires non incluses dans les données et de statuer sur la défluoration.</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure (b): Total Fluoride (%) vs Reaction Temperature (°C)</caption> <thead> <tr> <th>Reaction Temperature (°C)</th> <th>Organic F (%)</th> <th>Inorganic F (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>initial</td> <td>100</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>420</td> <td>88</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>450</td> <td>72</td> <td>28</td> </tr> <tr> <td>475</td> <td>25</td> <td>75</td> </tr> <tr> <td>500</td> <td>18</td> <td>82</td> </tr> <tr> <td>515</td> <td>10</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>530</td> <td>5</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td>580</td> <td>2</td> <td>98</td> </tr> <tr> <td>600</td> <td>1</td> <td>99</td> </tr> <tr> <td>650</td> <td>0</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>	Reaction Temperature (°C)	Organic F (%)	Inorganic F (%)	initial	100	0	420	88	12	450	72	28	475	25	75	500	18	82	515	10	90	530	5	95	580	2	98	600	1	99	650	0	100
Reaction Temperature (°C)	Organic F (%)	Inorganic F (%)																																				
initial	100	0																																				
420	88	12																																				
450	72	28																																				
475	25	75																																				
500	18	82																																				
515	10	90																																				
530	5	95																																				
580	2	98																																				
600	1	99																																				
650	0	100																																				
McDonough et al. (2022)	<p>Flux de déchets concentrés de 12 PFAS : C4–C8 PFCA et C4–C10 PFSA.</p> <p>Solution AFFF principalement composée de : 94,7 % de PFHxS et de PFOS et 5,3 %</p>	<p>AFFF (3M Lightwater™ ATC Plus™) – date de fabrication : novembre 1989.</p> <p>Solution mère diluée 1000 fois.</p>	<p>Essai réalisé sur l'installation de General Atomics à San Diego en mars 2021.</p> <p>Echelle pilote.</p> <p>Conditions : 650°C, 220 bars, air en excès (11%) et</p>	<p>Analyse ciblée de PFAS par LC-MS/MS.</p> <p>Méthode d'essai OTM 45 pour la caractérisation des émissions en phase gaz.</p> <p>L'analyse des fluorures a été effectuée sur l'effluent liquide uniquement en utilisant la méthode USEPA 300/SW846 9056A. Les mesures de fluorure dans l'effluent gazeux n'ont pas été recueillies en raison de</p>	<p>DRE (comprenant les effluents liquide et gazeux) >99,999% pour les 12 composés PFAS mesurés provenant d'AFFF à ~650°C, un temps de résidence de 10-11 s et après deux essais en flux continu de ~120 minutes. Le PFOS présente le DRE le plus élevé, à savoir 99,99996 %. Le PFDS a le plus faible DRE de 99,92958%. Une défluoration d'environ 62,6 % a été obtenue dans l'effluent liquide.</p> <p>Les conditions d'essai étudiées ici pourraient être optimisées pour inclure des températures plus élevées, des temps de séjour plus longs, des charges plus concentrées (la formation de mousse dans l'intrant dilué</p>																																	

Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction
	de 10 autres PFAS.		<p>un temps de séjour de 11 s.</p> <p>NaOH ajouté en entrée avec l'eau pour neutraliser HF.</p>	<p>contraintes budgétaires et temporelles.</p> <p>Une défluoration ~62,6 % a été mesurée dans l'effluent liquide, et la fraction totale des PFAS à chaîne courte est passée de 3,8 % (contre 96,2 % sous forme de longues chaînes) dans l'influent à 50,8 % (contre 49,2 % de longues chaînes) dans l'effluent traité, ce qui indique que les PFAS à chaîne longue ont été transformés en PFAS à chaîne plus courte ou intermédiaires inconnus non détectés. Il a été suggéré que du fluor non récupéré pouvait être présent dans la phase gaz. L'échantillonnage des émissions gazeuses est un élément clé pour estimer le devenir des PFAS en OESC.</p>	<p>d'un facteur 1000 étant négligeable), ou différentes additions d'oxydants.</p> <p>Malgré un DRE élevé, le passage du pourcentage de PFAS de courtes chaînes de 3,8% à 50,8% suggère que même dans les conditions décrites ici, il pourrait y avoir une certaine défluoration/transformation de PFAS à chaînes longues en PFAS à chaînes courtes. Cette observation serait également étayée par les mécanismes postulés de défluoration des PFSA passant par les PFCA et par le DRE plus faible observé pour les PFCA par rapport aux PFSA.</p>
EPA/600-22/257 (2022)	15 PFAS détectés par l'analyse ciblée sur les 24 composés recherchés : les trois	Trois matrices AFFF (Aer-O-Water, 3%) de classe B de concentrations différentes :	Pilote de démonstration industrielle de General Atomics – réacteur à flux continu	<p>Intrant + effluent liquide : analyse ciblée de PFAS (LC/MS-MS), COT, COD, TOF, analyse non-ciblée de PFAS (LC/QTOF-MS).</p> <p>Effluent gazeux : prélèvement des composés gazeux volatils (sur</p>	<p>DRE > 99,99% pour les PFAS ciblés analysés</p> <p>Efficacité d'élimination COT > 99,99%</p> <p>Augmentation de la concentration en fluorures dans les effluents de plus de deux ordres de grandeur par rapport aux échantillons d'intrants.</p>

Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction
	<p>fluorotélomères 6:2FTS, 8:2FTS et 4:2FTS contribuent à 71 %, 24 % et 3 % du total des PFAS analysés.</p> <p>Les 6 composés les plus courants, PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS, PFHpA et PFDA, contribuent à 1.43%.</p> <p>Mais les AFFF sont aussi constitués d'autres PFAS qui ne figurent pas dans la liste d'analyse des PFAS ciblés.</p>	<p>dilutions faibles à moyennes.</p> <p>Ajout d'un agent antimousse pour éviter la formation de mousse dans la cuve de mélange.</p>	<p>Température : 650 °C</p> <p>Pression : ~ 221 bars</p> <p>Temps de séjour : 10 – 12 s</p> <p>Oxydant : air</p>	<p>canisters ou tubes d'adsorption) et analyse non-ciblée de COV (GC-MS + base de données du NIST).</p> <p>Mesure de la concentration en ion fluorure dans l'intrant et effluent liquide : chromatographie ionique et ISE.</p> <p>Aucun HF n'a été détecté dans les effluents. L'ajout de NaOH à 35 % à la sortie du réacteur a neutralisé les acides tels que le HF susceptibles d'être générés dans le réacteur. Les valeurs de pH ne sont jamais descendues en dessous de 7,0 indiquant que la NaOH ajoutée était en excès.</p> <p>Des produits principalement minéralisés tels que HSO₄⁻ et FSO₃⁻ ont été détectés dans les effluents. Certains sous-produits à chaîne courte ne pouvant être identifiés ont été détectés dans les échantillons d'effluents.</p> <p>La corrosion du réacteur a été évaluée en analysant les ions inorganiques (analyse élémentaire des métaux par ICP-AES) Ca, Mg, Na, Cr, Ni, Fe et</p>	<p>Le fluor apparaît principalement sous forme d'ion fluorure dans l'effluent liquide. Des traces de composés fluorés ont également été détectées dans l'effluent liquide.</p> <p>Effluent gazeux : aucun COV fluoré connu détecté (liste de 30 composés volatils fluorés dont le 1H heptafluoropropane ou le tétradecafluorohexane) mais des composés organiques non fluorés ont été détectés (tels que 2,6,10- Trimethyltridecane ou Benzene,(1-methylbutyl)).</p> <p>Aucun HF n'a été détecté dans les effluents. L'ajout de NaOH à la sortie du réacteur a neutralisé les acides tels que le HF susceptibles d'être générés dans le réacteur.</p>

Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction
				Mn dans l'intrant et les effluents. La corrosion est considérée comme négligeable (0,0004 % du poids du réacteur et de l'échangeur de chaleur) après 50h de fonctionnement (légère augmentation des concentrations de chrome et nickel dans l'effluent).	
Chiang et al. (2023)	Concentration initiale en somme PFAS (40 composés analysés) dans les 3 matrices réelles (issues des techniques de traitement de déchets aqueux chargés en PFAS) étudiées : 0,21 mg/kg, 1,3 mg/kg et 0,9 mg/kg.	Charbon actif en grains (GAC) et résine échangeuse d'anions (AIX) – concentrations en eau allant de 30 à 57 % sur matière sèche).	Réacteur tubulaire. ~240 bars Temps de séjour : ~ 7 s Température : 550-570°C Oxydant = Air	Intrant + effluents : analyse ciblée de 40 composés PFAS (Draft EPA Method 1633). Le bilan massique du fluorure n'a pas été réalisé dans cette étude du fait des limites de détection de la mesure du fluorure inorganique dans l'effluent. Malgré le fait que la concentration de PFAS dans les intrants pouvait aller jusqu'à 1 386 000 ng/kg, une minéralisation complète n'augmenterait la concentration en fluorure que d'environ 0,06 mg/L qui n'était pas mesurable avec précision dans les matrices réelles évaluées (fluorure autre que PFAS présent dans ces déchets).	Les PFAS analysés peuvent être détruits efficacement : concentrations des effluents traités en dessous de 40 ng/L. Néanmoins, aucune information n'est fournie sur les sous-produits potentiellement formés (absence notamment de bilan massique du fluor). L'élimination des PFCA semble plus performante que celle des PFSA. L'étude a montré une meilleure efficacité sur les résines (AIX) que les charbons actifs usés (GAC).

Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction
					<p>Fig. 2. Rate-based elimination of PFAS in spent GAC and AIX using SCWO treatment.</p>
Krause et al. (2023)	Mousse AFFF à base de PFOS (3M Lightwater™) produit avant 2002 donc contenant un mélange de PFAS à chaîne courte et à chaîne longue, notamment des composés en C8 tels que du PFOS et du PFOA, ainsi que	Trois entreprises différentes ont été chargées de tester indépendamment leurs systèmes d'OESC respectifs pour déterminer leur potentiel de destruction des PFAS dans les AFFF : 1- Battelle	Etude sur 3 réacteurs (fonctionnement en continu) à l'échelle pilote de 3 fournisseurs différents (Battelle, Aquarden Technologies et 374Water). 1- 590°C + pression confidentielle + un temps de	Analyse ciblée de 28 PFAS dans l'intrant et dans l'effluent liquide par HPLC/MS/MS. Le fluorure a été mesuré par une électrode sélective d'ions (ISE) et par chromatographie ionique (IC) selon la norme EPA 9056A pour les échantillons d'influent et d'effluent de Battelle uniquement. Pour essai Battelle : le bilan massique de l'influent et de l'effluent a révélé que les PFAS ciblés ne représentaient que 27 % (calcul à partir de la concentration et des poids moléculaires	DRE > 99 % du PFOA et du PFOS dans l'effluent liquide à T ~590-595°C avec un temps de séjour de 6-60 s. 1- La concentration totale moyenne ciblée de PFAS a été réduite de 40 454 à 8,64 µg/L. Le PFOS, le PFHpA et le PFDoA sont les principaux composés restants dans l'effluent liquide. 2- Les concentrations de PFOS et de PFOA ont été réduites de 26 200 µg/L à 240 µg/L et de 930 à 0,14 µg/L, respectivement 3- Le DRE du PFOS est de 99,99 %, passant de 190 000 µg/L à 8,57 µg/L. La concentration totale de PFAS ciblée a diminué de 243 000 µg/L à 9,63 µg/L. Le PFOS constituait 78 % des PFAS ciblés de la solution intrante et 88 % des PFAS ciblés de l'effluent liquide.

Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction
	jusqu'à 15 % en volume d'autres molécules organiques non fluorées.	2- Aquarden Technologies 3- 374Water Mousses AFFF testées : 1- AFFF dilué (100x) 2- AFFF dilué (100x) 3- AFFF dilué (30x) car concentration souhaitée de PFAS dans l'intrant de 200-300 ppm	séjour <10 s + oxydant confidentiel. 2- Temps de séjour de 60 s + température maintenue à 590°C+ 240 bars + oxydant : air. 3- température maximale de 595 °C + pression confidentielle + temps de séjour de 6 à 8 s + oxydant : air.	spécifiques des PFAS analysés) du fluorure généré dans l'effluent liquide, ce qui suggère que davantage de PFAS ont été détruits (mais non recherchés initialement) que mesurés et souligne les limites de l'analyse ciblée seule. L'étude a quantifié des PFAS spécifiques et sélectionné des caractéristiques des eaux usées telles que le fluorure, le pH, la conductivité et la DCO, limitant ainsi les conclusions tirées ici. Des analyses complémentaires de la composition de l'intrant et de l'effluent traité, y compris des produits en phase gazeuse, sont recommandées. Dans les PFAS restants trouvés dans l'effluent liquide, la fraction de PFOS était >70 %, et d'autres composés comme le PFHxS, le PFBS, le PFPeA ou le PFOA étaient également présents en petites quantités.	Dans tous les cas, les concentrations de ΣPFAS dans les effluents étaient supérieures à 70 ng/L. La demande chimique en oxygène de l'AFFF dilué a été réduite drastiquement après le traitement, ce qui indique une destruction significative des composés organiques. L'abaissement du pH de l'effluent est un indicateur d'une oxydation des composés PFAS et de la formation d'acides tels que HF. Une augmentation de la concentration en fluorures a été observée pour l'essai Battelle indiquant une minéralisation à minima partielle des PFAS.
Rosansky et al. (2024)	Concentration en somme PFAS dans les	AFFF (Aqueous film-forming foams) dilués	Température : 625°C.	Analyses ciblées de certains PFAS (LC/MS/MS).	DRE >99,9% pour toutes les dilutions d'AFFF (6-16% : allant de 1,9 à 64 mg/L de PFAS).

Référence	Substances PFAS visées	Matrice déchet	Conditions opératoires	Sous-produits générés et méthodes d'analyse utilisées	Efficacité de destruction
	différents intrants testés : de 1,9 mg/L à 64 mg/L.	avec de l'eau déionisée à différentes concentrations.	<p>Pression : 241 bars.</p> <p>Oxydant : H₂O₂.</p> <p>Ajout de NaOH pour maintenir des niveaux de pH appropriés dans l'effluent (entre 5 et 7).</p> <p>Une heure de fonctionnement.</p>	<p>Analyse de composés organiques volatils (COV), de carbone organique total (COT), des anions.</p> <p>Analyses de sous-produits fluorés générés (TripleTOF/MS 5600).</p> <p>La plupart des PFAS et de non-PFAS détectés dans les échantillons d'intrant étaient totalement indétectables dans tous les effluents en sortie (liquides et gazeux), ce qui indique une destruction de ces composés.</p> <p>Sous-produits fluorés détectés dans les effluents gazeux : dichlorodifluorométhane, 1,2-dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane, perfluorohexane et perfluoroheptane (semi-quantification allant de 2,9 à 280 ng/L).</p>	<p>Les analyses ciblées ne représentent que ~2-3 % ou 0,2 % du TOF (total organofluorine) en entrée. Or, bien que les composés à chaîne ultra-courte n'aient pas été analysés par les analyses ciblées dans les effluents liquides et gazeux, la mesure du TOF dans les effluents liquides tient compte de tous les PFAS (à chaîne courte et longue, visés ou non par les analyses ciblées).</p> <p>Plus de 99,9 % du fluor total de l'effluent a été détecté sous forme de fluor inorganique dans l'effluent liquide, ce qui représente 40 % de fluor en plus que ce qui avait été calculé dans l'effluent entrant. Ces éléments indiquent la présence d'un grand nombre de précurseurs PFAS non ciblés et non quantifiables dans les formulations d'AFFF.</p> <p>Le fluorure organique restant dans l'effluent liquide ne contient que 0,0006 % du fluor de l'effluent, et la phase gazeuse ne présente que des traces de TOF.</p> <p>Les concentrations beaucoup plus élevées de fluorure inorganique dans les effluents par rapport à ce qui avait été estimé avec l'analyse de PFAS ciblés suggèrent également la minéralisation des PFAS ciblés et des précurseurs non ciblés non quantifiables dans les formulations d'AFFF. Ainsi, le bilan de masse du fluor semble montrer que les PFAS non ciblés sont aussi minéralisés et limitant la présence de PFAS de chaînes plus courtes.</p>

