ADS DE CHIMIE

THÈME : LES PFAS

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Ecodynamique des substances poly- et perfluoroalkylées (PFAS) dans les systèmes aquatiques : identification des sources en milieu urbain et évaluation du transfert trophique », p 27 à 40, extrait de thèse, janvier 2019.

Article n°2 : « La radiolyse, une solution pour rendre les PFAS moins persistants », p 57 à 60, l'Actualité Chimique n°502, mars 2025.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les PFAS » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Depuis quelques décennies, les scientifiques et les pouvoirs publics ont pris conscience de l'impact des activités industrielles et agricoles sur l'environnement. Ces activités émettent de nombreuses molécules chimiques, produites de manière intentionnelle ou non intentionnelle. Certaines sont rémanentes dans le milieu naturel, peuvent être transportées sur de longues distances, accumulées par les organismes et induire des effets toxiques. Dans le but de protéger la santé humaine et environnementale de ces substances définies comme des Polluants Organiques Persistants (POPs), 151 Etats signent en 2001 la Convention de Stockholm appliquée à partir de 2004 à une liste préliminaire de douze substances (Stock et al., 2010). Cette liste incluait principalement des pesticides organochlorés (POC) et des polychlorobiphényles (PCB). Depuis les deux dernières décennies, la mise en évidence de nouvelles classes de composés halogénés au comportement similaire a incité l'UNEP à compléter cette liste. On remarque notamment depuis le début des années 2000, une augmentation spectaculaire des préoccupations liées à la présence environnementale et aux impacts des substances fluoroalkylées.

Les substances poly et perfluoroalkylées (PFAS) sont des molécules de synthèses commercialisées depuis le début des années 1950 (Buck et al., 2012). Leurs excellentes propriétés physico-chimiques (ex : haute stabilité chimique et thermique, tension de surface faible) ont conduit à la multiplication de leurs usages (Buck et al., 2011). Parmi les substances emblématiques, l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) et ses dérivés ont permis une amélioration considérable des propriétés extinctrices des mousses anti-incendie par exemple. L'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et ses sels furent utilisés pour la synthèse du polytétrafluoroéthylène (PTFE), polymère commercialisé sous la marque Teflon, et très largement employé dans divers secteurs industriels et produits domestiques (Buck et al., 2011).

En 1968, les premiers soupçons sur l'exposition humaine à des substances organiques fluorées émergent (Taves, 1968). La présence de PFOA dans des échantillons de sang sera révélée en 1976 grâce à une amélioration des techniques analytiques (Guy et al., 1976). Les études sur les effets toxiques de ce composé se sont multipliées par la suite (Ophaug et Singer, 1980 ; Olsen et Anderson, 1983 ; Johnson et al., 1984). Cependant, il faut attendre le début des années 2000 pour qu'émerge une réelle problématique environnementale. En 2001, la sensibilité du couplage LC-MS/MS permet à Giesy et Kannan (2001) de mettre en évidence, pour la première fois, la présence à l'échelle globale du PFOS chez les êtres vivants, y compris dans des zones isolées de toutes activités anthropiques. Ces auteurs révèlent en outre la présence de trois autres composés (PFOA, PFHxS et FOSA) à des taux de détection plus faibles. Les études sur la recherche des PFAS dans l'environnement se sont ensuite considérablement étendues révélant plusieurs problématiques : le caractère ubiquiste, persistant, bioaccumulable et toxique de certains PFAS (Ahrens, 2011).

Ce chapitre propose une synthèse des connaissances sur les PFAS. Il présente les différentes sous-classes et leurs origines, leurs voies d'introduction dans les systèmes aquatiques, leur devenir, l'exposition des organismes à ces substances et leurs effets toxiques. Une dernière partie vise à présenter brièvement les techniques d'analyse classiquement employées et deux techniques innovantes pour l'analyse des PFAS et leurs précurseurs dans les eaux.

1. Les agents de surface poly- et perfluoroalkylés

1.1. Terminologie, classification et structures

Les PFAS regroupent l'ensemble des molécules aliphatiques fluorées contenant un ou plusieurs atomes de Carbone (C), sur lesquels l'ensemble des atomes d'Hydrogène (H), présents dans l'analogue non fluoré d'origine, sont substitués par des atomes de Fluor (F). Ainsi, ils présentent tous une structure commune de type C_nF_{2n+1} (Buck et al., 2011). L'acronyme « PFAS » est souvent remplacé, à tort, par l'acronyme « PFC » (pour Perfluorinated Compounds), employé dans le protocole de Kyoto pour désigner les perfluorocarbures, exclusivement constitués d'atomes de C et F, et parmi lesquels certains sont répertoriés comme gaz à effet de serre (Buck et al., 2011).

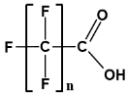
On distingue deux grandes catégories de PFAS, les **PFAS non-polymériques** et les **PFAS polymériques**. Par définition, une substance polymérique est composée de plusieurs entités appelées « monomères ». Buck et al. (2011) proposent une classification de ces 2 catégories, elles-mêmes constituées de plusieurs sous-ensembles.

Parmi les PFAS non-polymériques, les composés **perfluoroalkylés** sont distingués des substances **polyfluoroalkylées** (Figure 1). Dans le cas des **substances perfluoroalkylées**, l'ensemble des atomes H appartenant à la chaîne carbonée a été substitué par des atomes F. Cette chaîne peut être associée à un groupement fonctionnel polaire : acide (carboxylique, sulfonique, sulfinique, phosphonique, phosphinique…), sulfonamide, iodure, aldéhyde, etc. *A contrario*, pour les composés polyfluoroalkylés, la substitution des atomes H par des atomes F n'est que partielle. Il en existe trois catégories. Les **dérivés perfluoroalcanes sulfonamides** possèdent une chaîne perfluoroalkylée associée à un groupement sulfonamide (SO_2NH_2) qui peut lui-même être relié à un groupement alkyle (ex :éthyle, éthanol, acrylate d'éthyle, acide acétique). Les **fluorotélomères** sont constitués d'une chaîne polyfluoroalkylée de type X:n où X définit le nombre de C perfluorés (souvent un nombre pair) et n désigne le nombre de C portant exclusivement des atomes d'H (n =2 ou 3). Le groupe fonctionnel associé peut-être de nature iodure, oléfine, alcool, acrylique, méthacrylique, esters phosphoriques ou encore acide sulfonique et carboxylique, etc. On parlera de **fluorotélomères insaturés** pour désigner ceux dont le premier carbone perfluoré en partant du groupement fonctionnel est relié par une double liaison au carbone non fluoré. Une dernière sous-catégorie concerne les **alcanes ou alcènes semi-fluorés** désignant une chaîne perfluoroalkylée reliée à un groupement alcane ou alcène.

Substances perfluoroalkyles

Acides perfluoroalkyles PFAA

Carboxyliques PFCA — exemples



n = 3-17

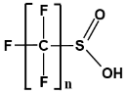
n = 3 → PFBA
n = 5 → PFHxA
n = 8 → PFOA
n = 9 → PFNA

Sulfoniques PFSA

n = 4-10

n = 8 → PFOS
n = 6 → PFHxS
n = 4 → PFBS

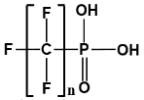
Sulfiniques PFSiA



n = 6, 8, 10

n = 8 → PFOSi

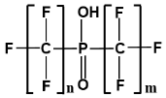
Phosphoniques PFPA



n = 6, 8, 10

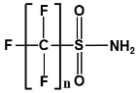
n = 8 → PFOPA

Phosphiniques PFPiA (-P(=O)(OH)(CmF2m+1))



n = 8, m = 8 → C8/C8 PFPiA

Perfluoroalcanes sulfonamides FASA



n = 6, 8

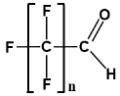
n = 6 -> FHxSA
n = 8 -> FOSA

Perfluoroalkyles iodures PFAI

n = 6, 8

n = 6 -> PFHxI

Perfluoroalkyles aldehydes PFAL

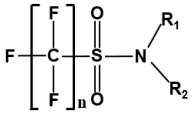


n = 6, 8, 10

n = 8 -> PFNAL

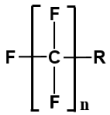
Substances polyfluoroalkyles

Dérivés perfluoroalcanes sulfonamides



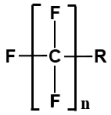
	R1	R2
N-Alkyles perfluoroalcane sulfonamides Me, Et, BuFASA	H	C_mH_{2m+1} où x = 1, 2, 4
(N-Alkyles) perfluoroalcane sulfonamidoéthanol (Me, Et, Bu)FASE	CH_2CH_2OH	C_mH_{2m+1} où x = 0, 1, 2, 4
N-alkyles perfluoroalcane sulfonamide acrylates et méthacrylates Me, Et, BuFAS(M)AC	CH_2CH_2O-C(O)CH=CH2 CH_2CH_2O-C(O)C(CH_3)=CH_2	C_mH_{2m+1} où x = 1, 2, 4
(N-alkyles) perfluoroalcane sulfonamide acétique acides (Me, Et, Bu)FASAA	CH_2COOH	C_mH_{2m+1} où x = 0, 1, 2, 4

Fluorotélomères FT / Fluorotélomères insaturés FTU



	R		R
n:2 FT iodures (FTI)	$-CH_2CH_2I$	**n:2 / n:3 FT carboxyliques (FTCA)**	$-CH_2COOH$ / $-CH_2CH_2COOH$
n:2 FT olefins (FTO)	$-CH_2=CH_2$	**n:2 FT acides sulfoniques (FTSA)**	$-CH_2CH_2SO_3H$
n:2 FT alcool (FTOH)	$-CH_2CH_2COOH$	**n:2 FTU aldéhydes (n:2 FTUAL)**	-CF=CHCHO
n:2 FT acrylates (FTAC) et méthacrylates (FTMAC)	$-CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ $-CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$	**n:2 FTU alcool (FTUOH)**	$-CF=CHCH_2OH$
n:2 FT aldehydes (FTAL)	$-CH_2CHO$	**n:2 FTU carboxyliques (n:2 FTUCA)**	-CF=CHCOOH
n:2 fluorotélomères phosphates PAP	$(-CH_2CH_2O)_xP(=O)(OH)_{3-x}$ où x = 1 ou 2	**n:3 FTU carboxyliques (n:3 FTUCA)**	-CH=CHCOOH

Alcanes (SFA) et alcènes (SFAène) semifluorés



SFA : R = $-(CH_2)_mH$ — m = 2-16

SFAène : R = $-CH=CH(CH_2)_{m-2}H$ — m = 6-16

Figure 1: Catégorie et structures des PFAS non polymériques. Adapté de Buck et al. 2011

Ces molécules peuvent intervenir dans les processus de synthèse des PFAS polymériques, pour lesquels on distingue 3 sous-catégories :

- **Les fluoropolymères** caractérisés par un squelette composé uniquement d'atomes de C sur lesquels peuvent être directement liés des atomes de F. Les plus communs sont le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyfluorure de vinyle (PVF) ou le polyfluorure de vinylidène(PVDF) utilisés comme plastique (structure illustrée par la Figure 2).
-

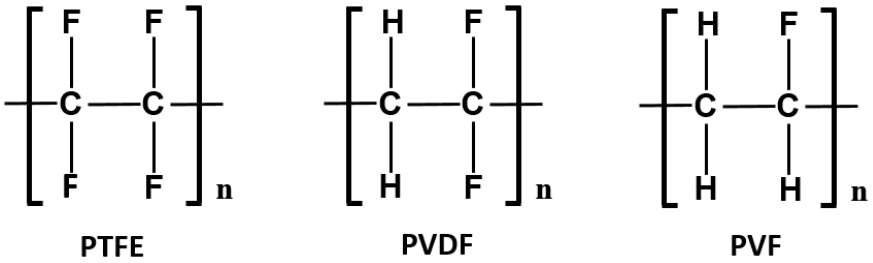


Figure 2: Formules développées du polytétrafluoroéthylène (PTFE), du polyfluorure de vinylidène (PVDF) et du polyfluorure de vinyle (PVF).

- Les **polymères à chaînes latérales fluorées** sont constitués d'un squelette de monomères avec des chaînes latérales fluorées et une terminaison de type C_nF_{2n+1}, tels les poly(acrylates de polyfluoroalkyle)s (Figure 3).
- Les **polyéthers perfluorés** (PFPE) sont constitués de monomères de type $–CF_2$, $-CF_2CF_2-$; $-CF(CF_3)CF_2-$ séparés par des atomes d'oxygène, tels les homopolymères d'époxyde hexafluoropropylène (Figure 3).

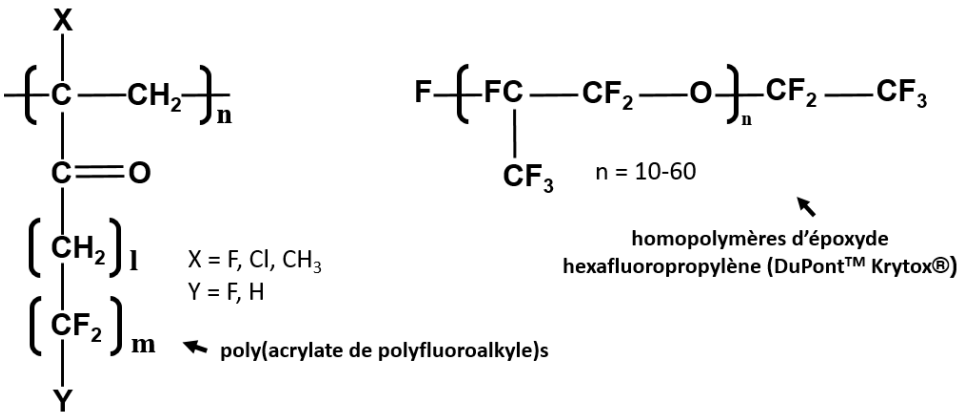


Figure 3 : exemples de structure de polymères à chaînes latérales fluorées (poly(acrylate de polyfluoroalkyle)s) et de polyéthers perfluorés (homopolymères d'époxyde hexafluoropropylène, commercialisés par DuPont sous la marque Krytox)

1.2. Synthèse des PFAS : deux procédés historiques

La production des PFAS et de produits dérivés à l'échelle industrielle a débuté au cours des années 1940 à l'aide du procédé d'électro-fluoration, développé par 3M (Simons, 1949). En 1961,un second procédé, la télomérisation, est développé et utilisé par la société DuPont puis par d'autres industriels comme Daikin, Asahi, AtoFina ou Clairant (Stock et al., 2010). Bien qu'il existe d'autres voies de synthèse des PFAS, c'est de ces deux procédés que la majeure partie de la production historique est issue.

Le **processus d'électro-fluoration (ECF)**, presque exclusif à la société 3M, est basé sur l'électrolyse d'un composé aliphatique (le produit de base) en présence d'acide fluorhydrique (HF), menant à la production d'une chaîne perfluoroalkylée. Les ruptures et réarrangements de la chaîne carbonée, qui s'opèrent au cours de l'ECF, conduisent à un mélange d'isomères perfluoroalkylés linéaires et ramifiés, d'homologues au nombre pair ou impair d'atomes de carbone perfluorés, ainsi que des dérivés du composé aliphatique de base. L'un des produits de base majoritairement employés par ECF fut le fluorure d'octane sulfonyle ($C_8H_{17}SO_2F$) (OSF), utilisé pour la production du fluorure de perfluorooctanesulfonyle (POSF). Ce dernier est utilisé comme produit de base pour la synthèse du PFOS et ses dérivés (perfluorooctanes sulfonamides, fluorotélomères et polymères) (3M, 1999). L'ECF fut également le procédé le plus abondamment utilisé pour la production de PFOA servant, dans un premier temps, d'intermédiaire dans la fabrication de fluoropolymères tel que le PTFE (Buck et al., 2011). La Figure 4 illustre la synthèse du PFOS, du PFOA et de leurs dérivés par ECF.

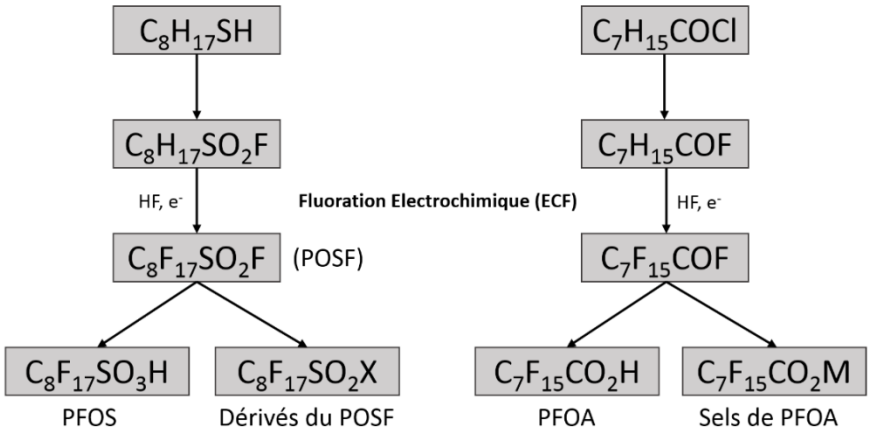


Figure 4 : synthèse du PFOS, du PFOA et de leurs dérivés par fluoration électrochimique

La **télomérisation** est basée sur la réaction radicalaire, amorcée photochimiquement, d'un iodure perfluoroalkylé (PFAI, $C_mF_{2m+1}I$) nommé « télogène » générant un radical perfluoroalkylé ($CF_3CF_2^{\cdot}$) (Kissa, 2001). Celui-ci réagit consécutivement avec le tétrafluoroéthylène (TFE, $F_2C{=}CF_2$), nommé « taxogène », pour produire une chaîne perfluoroalkylée dont la longueur s'accroît d'une unité $-CF_2CF_2$ à chaque cycle de propagation. Contrairement à l'ECF, la télomérisation conduit à des isomères purs

(linéaires lorsque le télogène est linéaire et ramifiés lorsque le télogène est ramifié). L'étendue d'utilisation de télogènes ramifiés est cependant mal renseignée (Buck et al., 2011). Certains ont été brevetés, pour autant, ils ne sont pas nécessairement commercialisés. Le télogène le plus largement utilisé est l'iodure pentafluoroéthyle (PFEI, CF_3CF_2I) qui conduit à l'obtention d'un mélange d'iodures perfluoroalkylés linéaires avec un nombre pair d'atomes perfluorés. Cependant, la substitution du réactif de base par l'iodure de perfluorométhyle (CF_3I) ou l'iodure de perfluoropropyle ($CF_3CF_2CF_2I$) permet également d'obtenir des mélanges d'iodures perfluoroalkylés de longueur de chaîne impaire. La longueur de la chaîne du composé majoritairement désiré est contrôlée par l'ajustement des proportions molaires de chacun des réactifs de départ. Ensuite, celui-ci peut être converti en acide carboxylique perfluoroalkylé par oxydation ou carboxylation avec ajout d'un oléum (Grottenmüller et al., 2002). C'est depuis les années 2000, le procédé de fabrication majoritaire du PFOA (Kissa, 2001). Aussi, sa réaction avec un dimère de type $CH_2=CH_2$ peut conduire à l'obtention d'un iodure fluorotélomère, lui-même utilisé pour produire des fluorotélomères d'oléfine puis l'acide perfluorononanoïque (PFNA), ou des fluorotélomères d'alcools (FTOH) ou sulfonates (FTSA), employés comme agents de surface ou comme produits de base dans la synthèse de polymères à chaînes latérales (Prevedouros et al., 2006) (Figure 5).

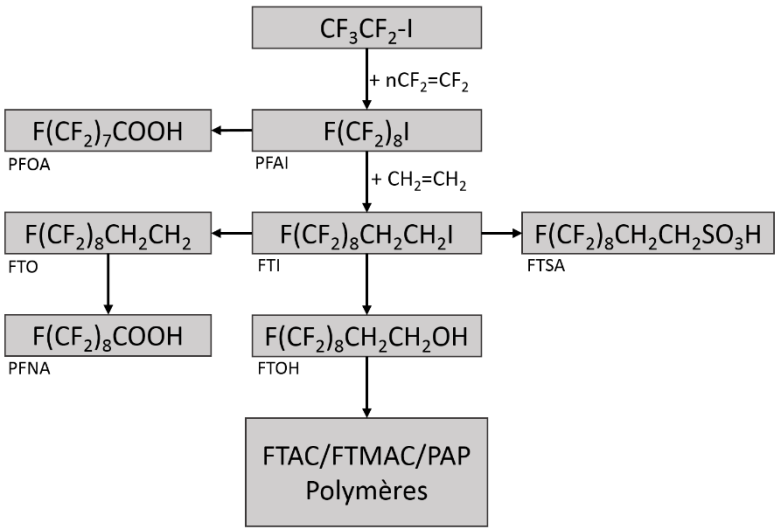


Figure 5 : Acides perfluoroalkyles carboxyliques et dérivés fluorotélomères synthétisés par télomérisation à partir d'iodures perfluoroalkyles PFAI (exemple du C_8). FTO = fluorotélomère oléfine, FTI = fluorotélomère iodure, FTSA= fluorotélomèresulfonate, FTOH = fluorotélomère alcool, FTAC = fluorotélomère acrylate, FTMAC = fluorotélomère méthacrylate, PAP = fluorotélomère mono-, di-, tri-phosphate

Les principales caractéristiques des deux procédés sont résumées Figure 6. Ces procédés, utilisant des réactions chimiques et matériaux de base différents, se distinguent également par les caractéristiques du mélange final (Wang et al., 2014). L'analyse des isomères linéaires et ramifiés et l'évaluation de leur abondance relative dans les compartiments environnementaux sont utilisés pour l'identification de leurs origines et notamment du procédé de fabrication (Silva et al., 2014). Les produits commerciaux

à base de PFOS sont classiquement composés d'un mélange 70/30 d'isomères linéaires/ramifiés du PFOS (3M, 1999). Théoriquement, 89 isomères sont possibles pour ce composé (Rayne et Forest, 2009). Cependant, le PFOS est couramment présent dans des échantillons environnementaux comme mélange de l'isomère linéaire et de 10 isomères ramifiés (Riddell et al., 2009).

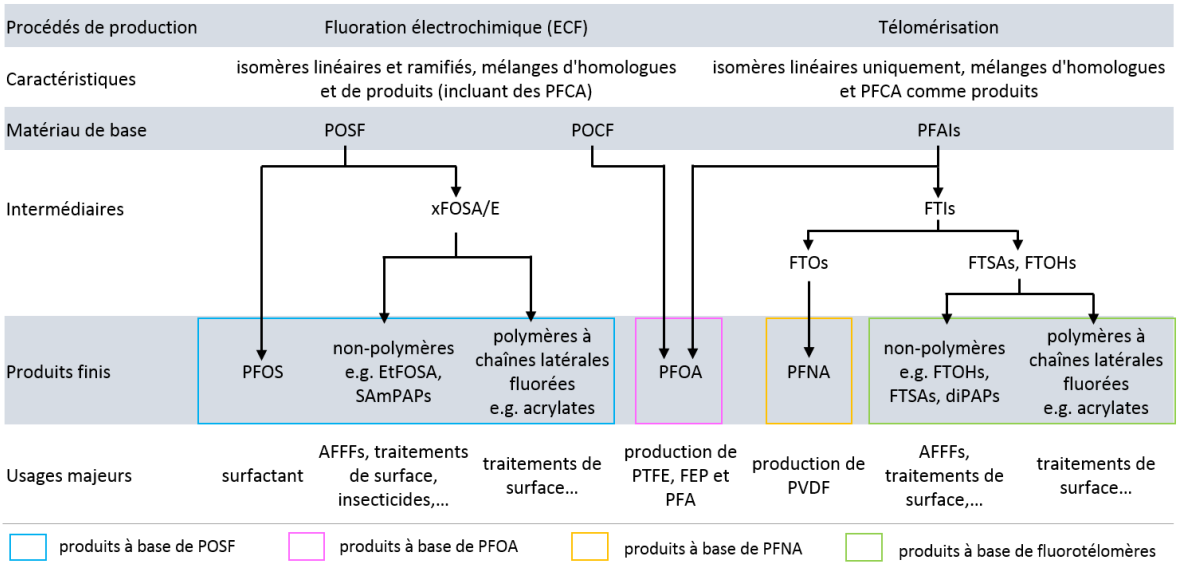


Figure 6 : Informations générales sur la synthèse et les usages des produits à base de perfluorooctanesulfonyle fluoré (POSF), d'acides perfluorooctanoïque (PFOA) et perfluorononanoïque (PFNA) et de fluorotélomères.
Adapté de Wang et al. (2014).

1.3. Propriétés physico-chimiques et usages

1.3.1. Des propriétés uniques

Les agents de surface poly- ou perfluorés étant onéreux, ils sont généralement utilisés que lorsque les propriétés souhaitées ne peuvent être atteintes avec des agents de surface plus classiques (ex. substances aliphatiques non halogénées). La substitution des atomes H par des atomes F modifie considérablement la structure de la molécule (densité électronique élevée du F) et en conséquence ses propriétés physico-chimiques.

Le F est l'élément le plus électronégatif ($\chi \approx 3{,}98$) du tableau périodique. Sa liaison avec l'atome de C ($\chi \approx 2{,}55$), fortement polarisée, est considérée comme la liaison de plus forte énergie parmi celles existantes en chimie organique (450 kJ) (Buck et al., 2012). Plus le degré de substitutions augmente, plus les liaisons C-F et C-C sont renforcées (Krafft etRiess, 2015a). Le rayon de Van der Walls du fluor est plus grand (1,47 Å) que celui de l'hydrogène (1,20 Å) ce qui rend la chaîne carbonée moins flexible, plus rigide et volumineuse (Posner, 2012). Au sein de la chaîne perfluoroalkyle, la forte densité électronique du Fluor (3 doublés non liants) agit comme bouclier électrostatique et stérique efficace

contre les attaques nucléophiles, ce qui contribue à la stabilité chimique des PFAS (Krafft et Riess, 2015). De fait, les PFAS possèdent une haute résistance à la fois thermique et chimique (aux acides, bases, réducteurs, oxydants, aux processus photolytiques), rendant intéressante leur utilisation dans des matériaux pouvant être soumis à des conditions extrêmes (Ding et Peijnenburg, 2013).

Une autre conséquence de cette substitution est la réduction considérable de la tension de surface de la molécule, tant dans l'eau que dans les solvants organiques. L'énergie de surface critique des groupements CF_3 (6 $mN.m^{-1}$) et CF_2 (12 $mN.m^{-1}$) est plus faible que celles des groupements CH_3 (22 $mN.m^{-1}$) et CH_2 (31 $mN.m^{-1}$) et même plus faible que la tension de surface de l'eau (72 $mN.m^{-1}$) ou des huiles (> 20 $mN.m^{-1}$), leur conférant d'intéressantes propriétés hydrofuges et oléofuges (Posner, 2012). La réduction optimale de l'énergie de surface est atteinte à partir de 8 carbones perfluorés. C'est pourquoi les homologues C_8 étaient privilégiés dans les formulations commerciales puisqu'il suffit d'infimes quantités (ppm) pour améliorer considérablement les performances tensioactives du produit (Posner, 2012).

1.3.2. Nombreux usages

Les propriétés physico-chimiques intéressantes des PFAS ont mené à la multiplication de leurs usages dans de nombreux domaines (Tableau 1). L'une des premières applications majeures est apparue dans le secteur de la lutte anti-incendie pour combattre les feux d'hydrocarbures sur des bases militaires, aéroportuaires et industrielles (Buck et al., 2012). De nombreux dérivés du PFOS, notamment, et de PFCAs et fluorotélomères ont été introduits dans la formulation de mousses extinctrices types AFFF (Aqueous Film-Forming Foams), FFFP (Film Forming Fluoroproteinic foams) et FP (Fluoroprotein foams) pour stabiliser et limiter la propagation des hydrocarbures, améliorant ainsi les performances extinctrices. Leur haute résistance aux conditions extrêmes et leur pouvoir isolant sont également très appréciés dans les secteurs de l'aéronautique, l'automobile, l'énergie et l'électronique (fluide hydraulique, câblage, composants sous capot, circuits imprimés…) (OCDE, 2013).

Les PFAS interviennent également dans de nombreuses applications et produits à usages industriels et domestiques. Certains sont utilisés comme agents mouillants, de dispersion, stabilisants, d'humification, émulsifiants, ou encore lubrifiants dans les procédés de moulage de produits plastiques, de placage des métaux (ex : la galvanisation) ou même d'extraction des huiles et gaz pétroliers (OCDE, 2013). Ils sont également introduits dans de nombreux agents d'imprégnation pour tous types de revêtements, peintures, colorants, vernis, colles et laques pour améliorer la fluidité, l'apparence des surfaces et éviter les encrassements (Krafft et Riess, 2015).

Tableau 1 : Usages et fonctions des PFAS dans divers secteurs d'activités (OCDE, 2013 ; Buck et al., 2011).

Secteur industriel	Produits	Fonctions	Type de composés
Aéronautique, aérospatiale et défense	Composants mécaniques (semi-conducteurs, câblage, tuyauterie…) Fluides hydrauliques	Matériaux haute résistance Additifs pour prévenir les incendies, l'évaporation et la corrosion	Fluoropolymères (PTFE) Sels de PFSA (POFS)
Automobile	Composants, câblage Systèmes de distribution des carburants	Résistance aux hautes températures et aux fluides Lubrifiants, réduction des fuites de gaz	Fluoropolymères
Electronique Installation électrique	Câbles, fils (secteur de communication, réseau informatique) Cartes de circuits imprimés Hauts-parleurs et transducteurs Résines polycarbonates	Isolants hautes fréquences Résistance thermique, aux huiles moteurs et fluides de transmission Conducteur, hydrofuge Conversion de signaux Retardateur de flammes	Fluoropolymères (PTFE, PVDF) Sels de potassium de PFBS
Produits et matériaux de construction	Laine de verre, carrelage, béton, métaux Peintures et enrobages	Revêtement de protection aux incendies et usures Agents antisalissure et de dispersion	Fluoropolymères (PTFE, PVDF) Fluoropolymères, fluorotélomères, composés à base de PFSA
Production pétrolière et minière	Procédés d'extraction des fluides	Tensioactifs, inhibiteur d'évaporation	Composés à base de POSF
Lutte anti-incendie	Mousses anti-incendie de type AFFF (Agent formant un film flottant), AR-AFFF (Alcool Résistant), mousse fluoroprotéinique FP et FFFP (fluoroprotéine formant un film flottant) Equipements anti-incendies (vêtements de protection)	Ingrédient actif Traitement matériaux et textiles	PFCAs, PFSAs, flurotélomères et leurs dérivés Fluoropolymère à chaîne latérale ou non, PTFE poreux…
Métallurgie	Processus de chromage	Tensioactifs, agents mouillants et anti-brouillard	Sels de PFOS ou 6:2 FTSA
Industrie des polymères	Synthèse de polymères	Matériau de base, auxiliaires technologiques	PFCA (e.g. PFOA et PFNA), PFSA (e.g. PFOS), FTs…
Biocides	Régulateurs de croissance des plantes et appâts à fourmis Formulation de pesticides	Ingrédient actif ou inerte	PFAS non polymériques (e.g PFAS à base de sulfonamides)
Papier, emballage	Papier, carton, pâte à papier incluant ceux directement en contact avec la nourriture	Traitement de surface imperméabilisant à l'eau et aux huiles	Polymères fluorés à chaînes latérales constituées d'alcools à base de PASF ou fluorotélomères acrylates ou méthacrylates sels de phosphate ester (PAP) et perfluoropolyéther
Energie	Panneaux solaires Piles à combustible et batteries électrolytes	Protection aux intempéries Conducteur	Fluoropolymères (FEP films) Sels de lithium PFAA (acide sulfonique trifluoromthane)
Produits ménagers	Ustensiles de cuisine Produits d'entretien, vernis pour sols, peintures au latex Sprays hydrofuges pour vêtements et chaussures	Traitement de protection antiadhésive Emulsifiants, tensioactifs, agents mouillants Traitement imperméabilisant, antisalissure	Fluoropolymères, PFOA et ses dérivés Composés fluorés polymériques et non polymériques à base de PFAA et fluorotélomères
Médical	Implants et autres produits Film substantiel (Rayon X) Traitement des rideaux et robes chirurgicales tissés ou non tissés	Produits inertes et non-adhésif Tensioactifs Traitement imperméabilisant et antisalissure	Fluoropolymères PFAS POSF ou polymères à base de fluorotélomères méthacrylates ou polyuréthanes
Textiles, cuir, vêtements	Produits d'entretien Textiles imperméables et respirants	Traitements imperméabilisant et anti-salissure Matériau de base	PFAS polymériques

Les sels d'ammonium de PFOA (nommé APFO) et PFNA (APFN) ont été très largement utilisés dès 1947 et 1975 respectivement, comme auxiliaires techniques dans la fabrication de fluoropolymères (ex : PTFE, PVDF) (Krafft et Riess, 2015). Le PTFE, commercialisé sous le nom Téflon®, sert notamment de couche protectrice aux ustensiles de cuisine. Il est également utilisé comme fibre dans l'industrie du textile spécialisée dans les vêtements de sport imperméables ou textiles dits « respirants » (Buck et al., 2011). Par ailleurs, grâce à leur imperméabilité et à leur stabilité, les polymères acrylates à base de N-MeFOSE ou de mélange de mono-, di- et triphosphate (PAPs) constituent des films protecteurs au sein d'emballages alimentaires, directement mis en contact avec la nourriture (Zabaleta et al., 2017b). Ajoutons que le N-éthyl perfluorooctane sulfonamide (N-EtFOSA) est utilisé dans la formulation de pesticides appliqués pour la lutte contre les fourmis et cafards (insecticide sulfuramide) (Löfstedt Gilljam et al., 2016). En Europe, cette application a été interdite en 2005 (ANSES, 2011).

Enfin, les PFAS interviennent dans de nombreux produits ménagers comme agents imperméabilisant et anti-tâches dans des cires et sprays destinés au traitement des textiles, des chaussures, du mobilier, des sols voire des équipements de sports d'hiver (cires pour ski) (Buck et al., 2011). Certains polymères dérivés du POSF ont été introduits dans une large gamme de produits de traitement de surface, commercialisés par exemple par 3M sous la marque ScotchGard™.

1.4. Evolution de la production

1.4.1. Historique de la production et réglementation

Les informations sur les volumes de production des PFAS sont limitées et peu accessibles dans la littérature. En 2009, Paul et al. réalisent un premier inventaire de la production globale des sels de PFOS (POSF) et des dérivés (Paul et al., 2009). Sur la base de chiffres publiés par l'OCDE et 3M, les auteurs estiment que 122 500 t de POSF auraient été produites entre 1970 et 2002 et la production n'aurait cessé d'augmenter durant cette période. Ces chiffres sont en accord avec ceux de Prevedouros et al. (2006), estimant 83 000 t de POSF produites entre 1960 à 2002. En 2000, la production de l'industriel 3M (localisé aux Etats-Unis et en Belgique) représentait 78 % de la production mondiale (soit 4650 t) (OCDE, 2002). Concernant les PFCA, leur production globale historique a été estimée entre 4400 et 8000 tonnes pour la période de 1951 à 2004 (Prevedouros et al., 2006) et serait principalement liée aux industries de fluoropolymères. En 2000, les sels de PFOA et PFNA représentaient environ 85 % et 15 % respectivement de la production de PFCA dans ce secteur.

Le début des années 2000 marque un tournant dans l'industrie fluorochimique. Les PFCA et PFSA à chaîne longue ($n_C \geq 7$ et 6 respectivement) attirent l'attention des autorités compétentes en raison de leur ubiquité dans l'environnement et de leur caractère bioaccumulable et toxique. De ce fait, le PFOS et ses composés dérivés sont ajoutés à la liste des Polluants Organiques Persistants (POPs) de l'annexe B de la convention de Stockholm 2009 (UNEP, 2009). En 2013, il fut introduit dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (2013/39/EU) du Parlement Européen visant à protéger les masses d'eau sur le territoire (EU, 2013). De plus, les C_{11}-C_{14} PFCA ont été identifiés comme

contaminants très persistants et très bioaccumulables (vPvB) et ont été inclus en 2013, dans la liste des substances présumées très préoccupantes en vertu de la réglementation européenne sur les produits chimiques REACH (Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals) (ECHA, 2013a). Quant au PFOA, il a été très récemment enregistré dans REACH par le Règlement (UE) 2017/1000 de la Commission du 13 juin 2017 (UE, 2017) et son inscription à la liste des POPs est en cours d'évaluation depuis novembre 2015 (UNEP, 2015).

Sous cette pression, les principaux industriels, en Europe, en Amérique du Nord et au Japon, prennent progressivement des engagements en faveur de la réduction des émissions de PFAS à longue chaîne et leurs dérivés. Ces engagements avaient été initiés plus tôt suite à l'accord signé par la société 3M avec l'agence de protection environnementale des Etats-Unis (US-EPA) en 2000, visant l'arrêt total de la production de composés à base de POSF (3M, 2000a). Une série de conventions avec plusieurs industriels ont ensuite été signées dans le but d'éliminer les émissions de l'ensemble des PFAA à chaîne longue et leurs précurseurs pour 2015 (US-EPA, 2009) (Tableau 2). L'utilisation des PFAS ciblés par ces conventions reste autorisée dans certaines applications pour lesquelles aucune alternative suffisante n'a été trouvée. Par exemple, le règlement européen n°552/2009, traduit en droit français et en vigueur depuis 2009, décrit les conditions de mise en œuvre pour la vente et l'utilisation du PFOS et substances dérivées sur le territoire européen (ANSES, 2015). Des dérogations sont applicables à certains usages tels que les résines photosensibles, les revêtements appliqués dans la photographie aux films, aux traitements attribués pour le chromage dur (Cr VI), les agents tensioactifs utilisés dans le contrôle des dépôts électrolytiques et aux fluides hydrauliques pour l'aviation (avec des restrictions massiques).

Un recensement des données d'usage en PFOS et PFOA en France a été publié en 2015 dans un rapport ayant pour objectif de définir les principaux effets toxiques en lien avec une exposition à ces substances (ANSES, 2015). Le rapport indique qu'il n'y a actuellement plus de production de PFOS, ni de PFOA en France. Deux importateurs/distributeurs de PFOS ont pu être identifiés mais aucune donnée sur les tonnages n'a pu être obtenue. Vingt-trois secteurs d'activité ont été recensés comme étant potentiellement concernés par cette substance et deux de ses sels (ammonium et potassium) : extraction de pétrole brut, de minerais de métaux non ferreux, fabrication de tapis, moquettes, vêtements de cuir, fabrication d'emballages en papier, etc. Concernant le PFOA, trois importateurs/distributeurs et quarante et un secteurs d'activité ont été recensés parmi lesquels sont cités : les fabricants d'articles textiles (sauf habillement), de tapis et moquettes, de papiers et cartons, d'emballages cartonnés ou en matières plastiques, de composants électroniques, appareils (électro)ménagers, etc. Le PFOA et ses sels peuvent également être utilisés dans la production de fluoropolymères tels que le PTFE et le PVDF par exemple. Selon les données rassemblées par la Société Chimique de France, le PTFE n'est pas produit en France, ce qui n'est pas le cas du PVDF produit par Arkema sur le site de Pierre-Bénite au sud de Lyon ou Solvay sur le site de Tavaux dans le Jura (INERIS, 2015). La capacité de production du PVDF de ces deux groupes a par ailleurs doublé entre 2013 et 2014 en raison de l'augmentation de la demande mondiale et serait estimée à 10 000 tonnes annuelles (INERIS, 2015). Ce polymère est utilisé comme traitement de surface, dans des membranes de filtration

et dans de nombreuses applications liées aux secteurs de l'automobile, du nucléaire, et des installations électriques, etc. La société CHEMOURS (ex Dupont de Nemours) possède également un site de production de fluoropolymères dans l'Oise à Villers Saint Paul (Munoz et al., 2015). Bien que pour l'ensemble de ces sites les procédés de fabrication ne sont pas connus, quoi qu'il en soit, les industries fluorochimiques sont de manière générale des spots d'émissions en PFAS vers le milieu naturel.

Tableau 2 : Principales démarches réglementaires mises en œuvre aux Etats-Unis et aux échelles européenne et mondiale, visant à réguler la production des PFAA à chaînes longues et leurs dérivés

Organismes	Dates	Actions	Références
US-EPA	Mars 2002, décembre 2012, octobre 2007, janvier 2015	Significant New Use Rules (SNUR): Perfluoroalkyl sulfonates and long- chain perfluoroalkyl carboxylate chemical substances Elimination progressive et restriction des usages en PFCA, PFSA à chaîne longue et leurs dérivés	https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/risk-management-and-polyfluoroalkyl-substances-pfass
	2006	2010/15 PFOA Stewarship Program US-EPA invite les 8 principaux industriels à rejoindre un programme mondial d'intendance avec deux objectifs : - réduire 95 % des émissions en PFOA et précurseurs (sur la base des données des émissions de l'année 2000) d'ici 2010 - s'engager à travailler pour l'élimination de ces substances et des produits d'ici 2015	
EU	Décembre 2012 ; juin 2013	C_{11}-C_{14} PFCA listés comme candidats pour la liste des substances vPvB de REACh et proposition pour inclure le PFOA (EchA : agence européenne des produits chimiques)	https://echa.europa.eu/fr/candidate-list-table
	2013	PFOS et ses sels inclus dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau du commité européen	http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/ALL/?uri=celex%3A32013L0039
UNEP	2009	Le PFOS, ses sels et les POSF sont listés en annexe B de la Convention de Stockholm (Polluants Organiques Persistants)	http://chm.pops.int/Implementation/PFOS/Overview/tabid/5221/Default.aspx

1.4.2. Les alternatives aux PFAA à chaîne longue

Pour continuer à bénéficier des performances obtenues avec les PFAA à 8 carbones et plus, certains industriels s'orientent alors vers des alternatives fluorées à base de PFCA, PFSA et fluorotélomères à chaîne plus courte ou des éther perfluorés, tous considérés moins bioaccumulables par les organismes (Wang et al., 2013). Néanmoins, pour un grand nombre de ces substances, les connaissances sur leur devenir, transport, l'exposition des organismes et leurs effets toxiques sont limitées dans le domaine public (Wang et al., 2017).

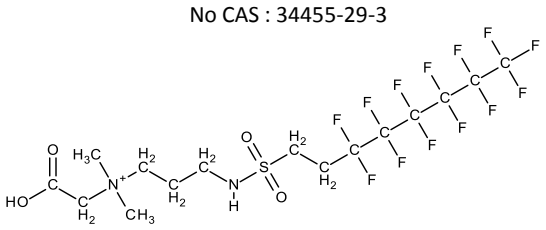
Depuis 2003, 3M a commercialisé une gamme de produits de traitements de surfaces tels que Scothgard PM-3622, PM-490 et PM-930 contenant des polymères à chaînes latérales fluorées non plus à base de POSF mais à base de sels de perfluorobuthyl sulfonyle (PBSF, n_c = 4). L'utilisation de chaînes

plus courtes nécessite, en contrepartie, l'emploi de quantités plus importantes pour atteindre le bénéfice apporté par des chaînes à 8 carbones perfluorés et plus. L'industriel a également développé des agents de suppression de feu à base d'une cétone fluorée gazeuse ($CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$) (Wang et al., 2014).

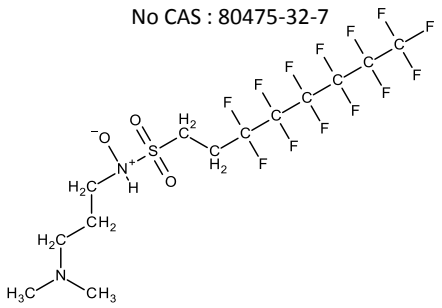
D'autres comme Daikin, Dow-Corning ou DuPont s'orientent davantage vers des polymères à base de 6:2 fluorotélomères aussi bien dans les formulations de traitement de surface que dans les emballages alimentaires ou les mousses anti-incendie. Par exemple, les produits Forafac® 1157 et Forafac® 1183, commercialisés par DuPont, sont à base de 6:2 fluorotelomère sulfonamide alkylbétaïne et 6:2 fluorotelomere sulfonamide aminoxide, respectivement (Figure 7) (Wang et al., 2013).

De même, les sels d'ammonium de PFHxA ont remplacé les sels de PFOA et PFNA dans les procédés de fabrication de fluoropolymères chez certains industriels (Wang et al., 2013). D'autres s'orientent vers des éthers polyfluorés (PFPE) dont la chaîne composée de sections CF_2-CF_2 entrecoupées d'atomes d'oxygène limite leur dégradation en substances perfluoroalkylées à chaîne longue (Wang et al., 2013 ; Heydebreck et al., 2015 ; Krafft et Riess, 2015b). Parmi ceux-ci, l'ADONA, GenX (Figure 7) ou des PFPE cycliques ou polymériques sont utilisés par 3M/Dyneon, DuPont et Solvay respectivement, dans la synthèse de fluoropolymères. Les PFPE sont également appliqués comme alternative aux polymères à chaînes latérales fluorées dans les traitements de textiles ou les emballages alimentaires.

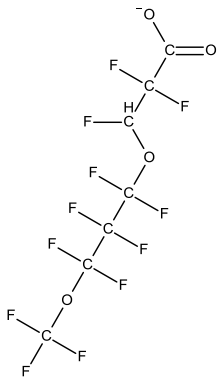
6:2 fluorotélomère sulfonamide alkylbétaïne (6:2 FTAB)
No CAS : 34455-29-3



6:2 fluorotélomère sulfonamide aminoxide
No CAS : 80475-32-7



ADONA
dodécafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate
No CAS : 958445-44-8



GenX (ou HFPO-DA)
2,3,3,3-tétrafluoro-2-(heptafluoroproxy)propionoate
No CAS : 62037-80-3

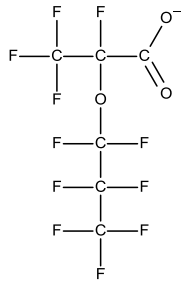


Figure 7 : Structure et numéro CAS de molécules alternatives aux PFAA à chaîne longue

En Europe, certaines de ces alternatives ont fait l'objet d'un enregistrement dans le programme européen de régulation des substances chimiques REACH et sont soumises à des restrictions en termes de production (ex : ADONA = 1 à 10 tonnes/an) (Wang et al., 2013). Néanmoins, de nombreuses incertitudes existent concernant le risque futur associé à ces alternatives fluorées. Certaines d'entre elles et notamment les PFCA et PFSA à chaîne courte sont persistantes dans l'environnement, ce qui suppose une exposition environnementale et humaine croissante à ces nouvelles substances. D'autres présentent une structure plus complexe et sont susceptibles de se dégrader en PFAA une fois émises dans l'environnement (ex. fluorotélomères) (Wang et al., 2017).

En résumé

- Les PFAS constituent une vaste classe de molécules de synthèse fluorées. Leur haute résistance chimique et thermique et leurs propriétés d'agents de surface font qu'ils sont utilisés dans de nombreuses applications et produits à usage industriel et domestique.
- La problématique environnementale qu'engendrent ces substances et notamment le PFOS et les PFCA à chaîne longue (persistance, bioaccumulation) a progressivement été prise en compte par les autorités compétentes, si bien que leur production a largement diminué depuis les années 2000. Cependant, cette considération a orienté les industriels vers la production de PFAA et fluorotélomères à chaîne plus courte, ou vers de nouvelles substances fluorées telles que les PFPEs. On estime actuellement plus de 3000 substances commercialisées et la plupart dans des produits à usage courant (Wang et al., 2017).
- Le manque de connaissance sur la toxicité des alternatives et leur devenir dans l'environnement engendre une nouvelle inquiétude, d'autant plus que toutes les structures ne sont pas clairement définies. Certains auteurs se montrent pessimistes quant aux solutions actuellement proposées pour résoudre cette problématique environnementale et parlent même « d'histoire sans fin » (Wang et al., 2017). C'est pourquoi, la surveillance environnementale des composés emblématiques mais aussi de leurs alternatives semble primordiale.

La radiolyse, une solution pour rendre les PFAS moins persistants (1)*

Les substances per- et polyfluoroalkylées, plus communément appelées PFAS (de l'anglais « *per- and polyfluoroalkyl substances* »), sont une catégorie de produits chimiques synthétiques, caractérisés par une chaine carbonée aliphatique fluorée. Présents depuis plus de 60 ans, ces composés ont été initialement développés par des chimistes organiciens à la recherche de surfactants plus efficaces pour les mousses anti-incendie, les emballages alimentaires et les ustensiles de cuisine antiadhésifs, entre autres [1]. La liaison carbone-fluor, l'une des plus solides en chimie, est la principale raison de l'utilisation des PFAS dans la fabrication de produits résistants à la chaleur, aux taches, aux graisses et à l'eau. Cependant, ces liaisons carbone-fluor ne peuvent pas être rompues par des processus naturels. Ainsi, lorsqu'ils sont libérés dans l'environnement, que ce soit à partir d'usines, de foyers ou de véhicules, les PFAS persistent et s'accumulent au fil du temps, tant dans l'environnement que dans le corps humain.

D'après des estimations prudentes publiées par *Le Monde*, basées sur des milliers d'échantillons environnementaux, environ 23 000 sites en Europe présentent des niveaux de contamination par les PFAS suffisamment élevés (plus de 10 ng/L) pour exiger une intervention des autorités publiques. Plus inquiétant encore, plus de 2 300 « hotspots » afficheraient des concentrations dangereuses pour la santé humaine, dépassant les 100 ng/L [2]. Depuis janvier 2023, la révision de l'arrêté du 11 janvier 2007 a introduit une nouvelle limite de qualité de 100 ng/L pour vingt types de PFAS. À partir du 1er janvier 2026, les agences régionales de santé (ARS) devront systématiquement inclure les tests de PFAS dans le contrôle sanitaire des eaux de distribution. De plus, toute situation de dépassement de cette limite devra être signalée et traitée sans délai. Dans la proposition de loi visant à encadrer les PFAS, qui a été adoptée par l'Assemblée nationale le 20 février dernier, la production, l'importation, l'exportation et la mise sur le marché de cosmétiques, de chaussures, de textiles d'habillement et de fart de skis contenant des PFAS seront interdites à partir du 1er janvier 2026. La France devient ainsi le deuxième pays européen à lutter contre les PFAS avant l'adoption de mesures à l'échelle de l'Union européenne. Ainsi, les PFAS se sont imposés comme l'un des principaux problèmes de contamination de l'eau potable dans les années 2020, surpassant de nombreuses autres préoccupations.

Plusieurs PFAS sont désormais reconnus pour leur toxicité. Ils ont été liés à des cancers ainsi qu'à des atteintes du système immunitaire, et sont maintenant interdits par diverses législations nationales et internationales. Bien que les risques associés à de nombreux PFAS restent encore largement méconnus, il existe des preuves que l'exposition à de faibles concentrations d'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et d'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) peut entrainer des effets néfastes sur la santé humaine. Les responsables des ARS ayant soumis un plan récent à l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) estiment que la persistance de ces substances entrainera inévitablement leur accumulation, jusqu'à ce que des seuils de sécurité non encore définis soient dépassés. Parmi les effets potentiels sur la santé liés à l'exposition aux PFOA et aux PFOS figurent un faible poids à la naissance, une réduction de la fertilité, un taux de cholestérol élevé, des anomalies hormonales thyroïdiennes, des inflammations du foie, un affaiblissement du système immunitaire, ainsi que des cancers des testicules et des reins. L'équipe dirigée par Gretta Goldenman a estimé en 2019 que la charge des PFAS sur les systèmes de santé européens oscille entre 52 et 84 milliards d'euros chaque année [3].

L'attention croissante portée à l'élimination des PFAS des réserves d'eau potable a conduit au développement de diverses approches, incluant des adsorbants bien établis, comme le charbon actif et les résines échangeuses d'ions, ainsi que des matériaux émergents tels que les polymères réticulés et les cadres métallo-organiques. Ces technologies d'adsorption et d'enrichissement permettent de réduire rapidement les niveaux de PFAS dans l'environnement. Cependant, la dégradation de ces polluants persistants reste un défi, principalement en raison de la solidité des liaisons carbone-fluor. Les méthodes de dégradation les plus agressives incluent l'incinération, la pyrolyse des solvants polaires contenant des PFAS, la dégradation électrochimique, l'oxydation par plasma ou par l'eau supercritique, ainsi que des méthodes de dégradation par UV ou radiolyse [4]. Ces méthodes sont principalement basées sur la destruction des groupes fonctionnels et du squelette de carbone des PFAS par des réactions d'oxydoréduction de la défluoration, ce qui aboutit finalement à la conversion des PFAS en ions fluorure inorganiques et en molécules organiques simples et inoffensives.

Radiolyse des PFAS

À l'ère prébiotique, les transformations radiolytiques dans les océans ont joué un rôle-clé dans la purification de l'eau des impuretés toxiques. Il est donc pertinent de se tourner à nouveau vers cette méthode historique pour envisager la neutralisation des polluants dans l'eau par la radiolyse, technique éprouvée par le temps. Les rayonnements ionisants (rayons X et γ, faisceaux d'électrons, etc.) représentent une source unique d'énergie dépassant celle des liaisons moléculaires, permettant de ioniser et d'exciter rapidement (en 10 à 12 secondes) les molécules d'eau, générant ainsi des espèces réactives telles que les électrons hydratés (e_{aq}^-) et les radicaux $H^\bullet$ et $^\bullet OH$. Ces espèces très réactives ouvrent de nouvelles possibilités pour une dégradation efficace des PFAS, tant par oxydation que par réduction, comme cela a été démontré pour les PFAS à longue chaine tels que le PFOA et le PFOS (*figure 1*).

Comparée à d'autres techniques, la radiolyse se distingue par sa grande capacité de pénétration, permettant ainsi de traiter facilement de grands volumes. Grâce à des conditions de fonctionnement modérées et un degré élevé d'automatisation, les accélérateurs d'électrons ou les sources gamma peuvent être facilement intégrés aux lignes de production industrielles existantes et optimisés pour les stations

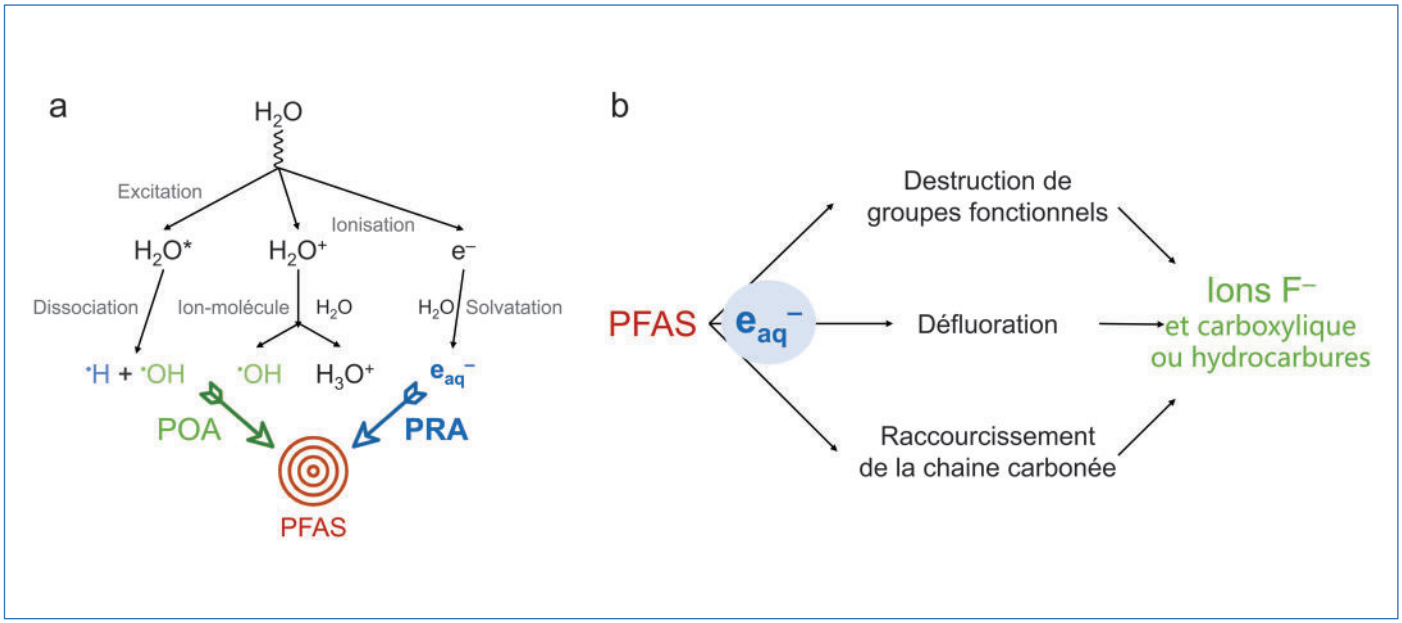


Figure 1 - a) Schéma de dégradation des PFAS par des espèces transitoires produites lors de la radiolyse de l'eau (POA : procédé d'oxydation avancée ; PRA : processus de réduction avancée). b) Principe de la radiolyse PRA des PFAS par électron hydraté.

d'épuration actuelles. Du point de vue financier, la radiolyse dans le traitement des eaux permet de réaliser des économies substantielles sur les réactifs chimiques, tout en améliorant la qualité et en réduisant le nombre d'étapes de nettoyage. De plus, la radiolyse permet de traiter simultanément d'autres contaminants et agents pathogènes, ce qui améliore considérablement l'efficacité énergétique globale.

Ces dernières années, l'équipe dirigée par Mehran Mostafavi à l'Institut de Chimie physique (ICP) a proposé une nouvelle stratégie pour dégrader efficacement les polluants PFAS à chaine courte par radiolyse. En combinant la radiolyse par impulsion, l'équipe a réussi à élucider le mécanisme et la cinétique transitoire de la dégradation des PFAS par des e_{aq}^-.

La radiolyse pulsée est une technique expérimentale unique et puissante pour élucider les processus transitoires des réactions radicalaires. Elle permet d'observer les phénomènes réactionnels à l'échelle moléculaire sur des durées allant des picosecondes aux secondes. En 2002, le CNRS et l'Université Paris-Saclay ont mis en place à l'ICP la plateforme de radiolyse pulsée ELYSE, un outil unique en Europe [5-6], qui a fourni une quantité significative de données fondamentales sur les processus de chimie des radiations et sur divers types de réactions physico-chimiques en solution [7-8]. Lors de la radiolyse pulsée, une impulsion brève (≈ 5 ps) d'électrons à haute énergie ionise l'eau et génère des espèces transitoires primaires. Simultanément, une caméra à balayage combinée à une lampe flash enregistre l'absorption et la cinétique à différentes échelles de temps, de la picoseconde à la seconde. Cette technique permet de suivre la cinétique transitoire des réactions entre les PFAS et les e_{aq}^-, offrant ainsi une meilleure compréhension des processus élémentaires de la radiolyse des PFAS [9-10].

*La seconde partie de cette fiche est publiée en pages 63-64 du numéro 502 (mars 2025).

[1] M.G. Evich *et al.*, Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment, *Science*, **2022**, *375*, eabg9065, https://doi.org/10.1126/science.abg9065

[2] S. Horel, G. Dagorn, L. Martinon, R. Aubert, « Polluants éternels » : comment « *Le Monde* » a suivi la trace des PFAS à travers l'Europe, Les Décodeurs – *Le Monde*, 23 février **2023**, www.lemonde.fr/les-decodeurs/article/2023/02/23/polluants-eternels-explorez-la-carte-d-europe-de-la-contamination-par-les-pfas_6162942_4355770.html (consulté le 26/02/25).

[3] G. Goldenman *et al.*, The cost of inaction: a socioeconomic analysis of environmental and health impacts linked to exposure to PFAS, *Nordic Council of Ministers, Copenhagen*, **2019**, 194 p., www.researchgate.net/publication/345485324_The_cost_of_inaction (consulté le 26/02/25).

[4] B. Trang *et al.*, Low-temperature mineralization of perfluorocarboxylic acids, *Science*, **2022**, *377(6608)*, p. 839-45, https://doi.org/10.1126/science.abm8868

[5] M. Mostafavi, Une impulsion unique pour la chimie sous rayonnements à Orsay, *Histoire de la recherche contemporaine. La revue du Comité pour l'histoire du CNRS*, **2017**, *6(1)*, p. 33-36.

[6] J. Belloni *et al.*, ELYSE – A picosecond electron accelerator for pulse radiolysis research, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **2005**, *539*, p. 527-39.

[7] B. Soroushian, I. Lampre, J. Belloni, M. Mostafavi, Radiolysis of silver ion solutions in ethylene glycol: solvated electron and radical scavenging yields, *Radiat. Phys. Chem.*, **2005**, *72*, p. 111-18.

[8] J. Ma, F. Wang, S. Denisov, A. Adhikary, M. Mostafavi, Reactivity of prehydrated electrons toward nucleobases and nucleotides in aqueous solution, *Sci. Adv.*, **2017**, *3(12)*, e1701669, https://doi.org/10.1126/sciadv.1701669

[9] Z. Jiang, D. Adjei, S.A. Denisov, M. Mostafavi, J. Ma, Transient kinetics of short-chain perfluoroalkyl sulfonate with radiolytic reducing species, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2023**, *10*, p. 59-65, https://doi.org/10.1021/acs.estlett.2c00837

[10] Z. Jiang, D. Adjei, S.A. Denisov, M. Mostafavi, J. Ma, Overlooked activation role of sulfite in accelerating hydrated electron treatment of perfluorosulfonates, *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, *58*, p. 9427-35, https://doi.org/10.1021/acs.est.4c01444

Cette fiche a été préparée par **Mehran MOSTAFAVI** (mehran.mostafavi@universite-paris-saclay.fr), enseignant-chercheur, **Zhiwen JIANG**, chargé de recherche, Institut de Chimie physique, Matière et rayonnement, UMR 8000, CNRS/Université Paris-Saclay, Orsay, et **Jun MA**, professeur à l'Université des sciences et technologies de Chine, Hefei, Chine.
Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr) et Julien LALANDE (jlalande@nordnet.fr).
Elles sont en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.

La radiolyse, une solution pour rendre les PFAS moins persistants (2)*

Réactivité des PFAS à chaine courte vis-à-vis des e_{aq}^-

Récemment, le rôle des électrons hydratés e_{aq}^- dans la dégradation de l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) au cours de la radiolyse a commencé à être mieux compris et apprécié. En raison de difficultés techniques liées à la résolution temporelle, les études des réactions initiales pertinentes sont encore rares. La variabilité des constantes de vitesse bimoléculaire (*k*) actuellement disponibles et leur manque de corrélation avec les profils de dégradation des PFAS ont posé des défis importants pour l'élucidation complète des mécanismes de dégradation et la validation des prédictions théoriques.
Pour répondre aux controverses autour de la cinétique transitoire, notre équipe a systématiquement établi un lien entre la structure moléculaire des PFAS (nombre d'atomes de carbone et groupes fonctionnels) et la constante de vitesse bimoléculaire pour les réactions avec les e_{aq}^-. Pour un PFAS à chaine courte typique ($C_4F_9SO_3^-$, PFBS), il a été clarifié que la défluoration, plutôt que la désulfuration, est le mécanisme prédominant de radiolyse de la réaction initiale, avec un potentiel d'oxydoréduction supérieur à – 2,0 eV. Lors de la radiolyse, e_{aq}^- réagit d'abord avec PFxS pour former des anions radicaux $PFBS^{\bullet-}$:

$$e_{aq}^- + PFBS \rightarrow PFBS^{\bullet-}$$

Ensuite, une étape de défluoration peut avoir lieu pour libérer des ions F^- :

$$PFBS^{\bullet-} \rightarrow produit + F^-$$

De plus, nous avons identifié pour la première fois des radicaux radiolytiques de dioxyde de carbone capables de défluorer le PFBS avec une constante de réaction de $4{,}8 \times 10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$, plus élevée que celle des e_{aq}^-. Ces radicaux ont permis un clivage sélectif de la liaison C–F, même plus résistant que celui de l'e_{aq}^-, et cela avec une meilleure adaptabilité au pH [9].

Vers une radiolyse des PFAS plus efficace

Nos recherches précédentes ont révélé que la constante de vitesse spécifique pour la réaction des PFAS à chaine courte avec l'e_{aq}^- est inférieure à $10^6\ M^{-1}\ s^{-1}$, ce qui signifie que la radiolyse seule est inefficace contre ces composés. Récemment, notre équipe a proposé un mécanisme de défluoration activée par les sulfites pour la radiolyse des PFAS.
Le consensus traditionnel déconseille l'utilisation de concentrations de SO_3^{2-} supérieures à 10 mM pour une défluoration efficace, ce qui a limité la compréhension de la chimie du SO_3^{2-} au-delà de ses propriétés de photogénération d'électrons. En revanche, notre étude radiochimique, utilisant directement l'e_{aq}^- produit par la radiolyse de l'eau, montre que le SO_3^{2-} joue un rôle d'activation jusqu'ici négligé dans la défluoration. Combinée à la technologie de radiolyse pulsée, l'équipe de recherche a découvert que des concentrations élevées d'ions sulfate accélèrent significativement la réaction bimoléculaire entre e_{aq}^- et les PFAS, augmentant ainsi le taux de réaction de deux ordres de grandeur. Dans des solutions contenant 0,05 mol/L et 0,1 mol/L de sulfite, les constantes de vitesse des réactions atteignent respectivement $1{,}6 \times 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$ et $2{,}8 \times 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$, bien plus élevées que celles obtenues dans des systèmes sans sulfite (*figure 2a*). De plus, les études de résonance magnétique nucléaire du ^{19}F et les simulations

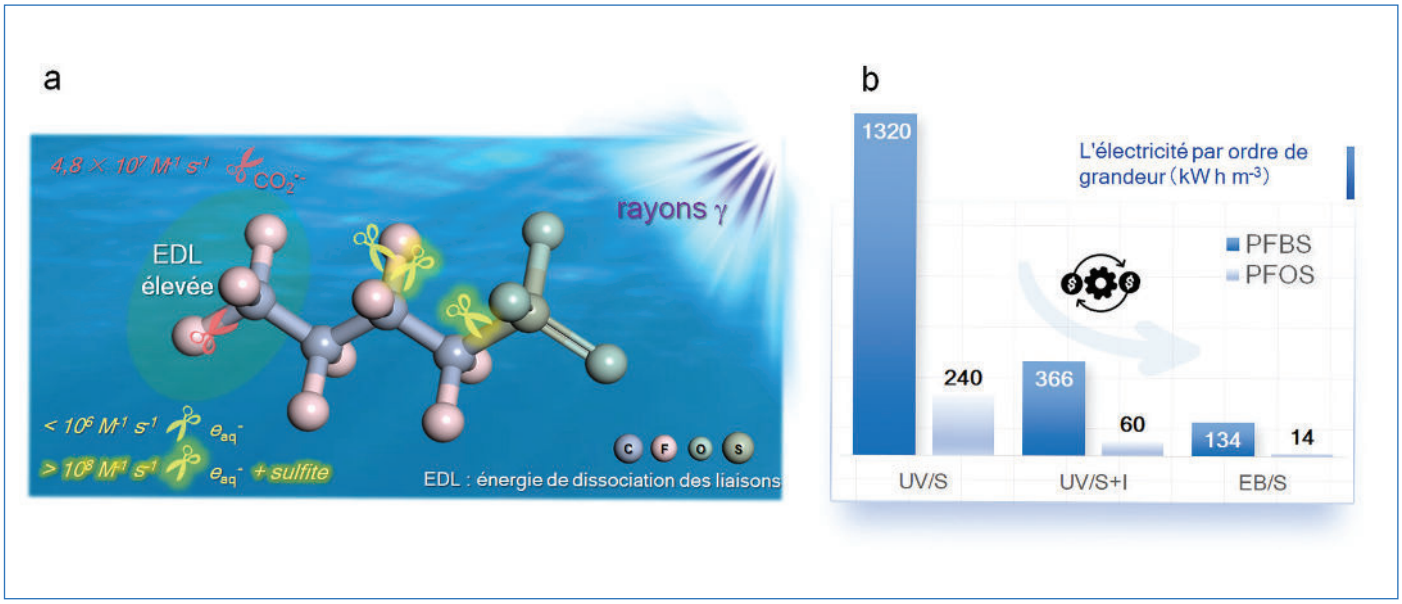


Figure 2 - a) Schéma de radiolyse des PFAS activés par sulfite. b) Comparaison de l'efficacité énergétique entre la radiolyse pulsée et la méthode de dégradation par UV. UV/S : traitement UV avec ajout de sulfite ; UV/S+I : traitement UV avec ajout de sulfite et d'iodure ; EB/S : traitement par faisceau d'électrons avec ajout de sulfites.

théoriques ont montré que des interactions non covalentes se forment entre les ions sulfite et les atomes de fluor des PFAS, réduisant ainsi l'énergie de dissociation de la liaison C–F de près de 60 %. Ces interactions favorisent non seulement les échanges H/F, mais elles activent également les liaisons C–S, facilitant ainsi la défluoration. L'équipe souhaite désormais approfondir l'étude des mécanismes d'action précis du sulfite dans la dégradation radiolytique des PFAS [10].

Plus important encore, les expériences d'irradiation gamma quantitative avec du ^{60}Co ont révélé que l'augmentation de la concentration de SO_3^{2-} de 0,1 M à 1 M multiplie par quinze le taux de défluoration, en particulier pour les sulfonates perfluoroalkylés (PFAS) à chaine courte. Cette étude a permis de développer une technique d'irradiation innovante utilisant uniquement du SO_3^{2-} pour obtenir un taux de défluoration plus élevé, aussi bien pour les PFAS à chaine longue qu'à chaine courte (*figure 2b*). Les conditions simples et économiques de cette méthode ouvrent de nouvelles perspectives pour des applications industrielles dans le cadre de la dégradation radiolytique des PFAS.

* La première partie de cette fiche est publiée en pages 61-62 du numéro 502 (mars 2025).

[9] Z. Jiang, D. Adjei, S.A. Denisov, M. Mostafavi, J. Ma, Transient kinetics of short-chain perfluoroalkyl sulfonate with radiolytic reducing species, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2023**, *10*, p. 59-65, https://doi.org/10.1021/acs.estlett.2c00837

[10] Z. Jiang, D. Adjei, S.A. Denisov, M. Mostafavi, J. Ma, Overlooked activation role of sulfite in accelerating hydrated electron treatment of perfluorosulfonates, *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, *58*, p. 9427-35, https://doi.org/10.1021/acs.est.4c01444

Cette fiche a été préparée par **Mehran MOSTAFAVI** (mehran.mostafavi@universite-paris-saclay.fr), enseignant-chercheur, **Zhiwen JIANG**, chargé de recherche, Institut de Chimie physique, Matière et rayonnement, UMR 8000, CNRS/Université Paris-Saclay, Orsay, et **Jun MA**, professeur à l'Université des sciences et technologies de Chine, Hefei, Chine.

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr) et Julien LALANDE (jlalande@nordnet.fr). Elles sont en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.

Classification Périodique

légende

numéro atomique	4
symbole (2)	Be
nom	Béryllium
masse atomique en g.mol^{-1} (1)	9,0

notes : (1) basé sur le ^{12}C
(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :
Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Tc = préparé par synthèse

période	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium															

VI	58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium
VII	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium

(H Prépa, Chimie PC SI)