

## 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 chaîne 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 1<sup>er</sup> 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 1<sup>er</sup> 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 entraîner 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 entraînera 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'oxydo-réduction de la défluoruration, 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  $\gamma$ , 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 chaîne 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

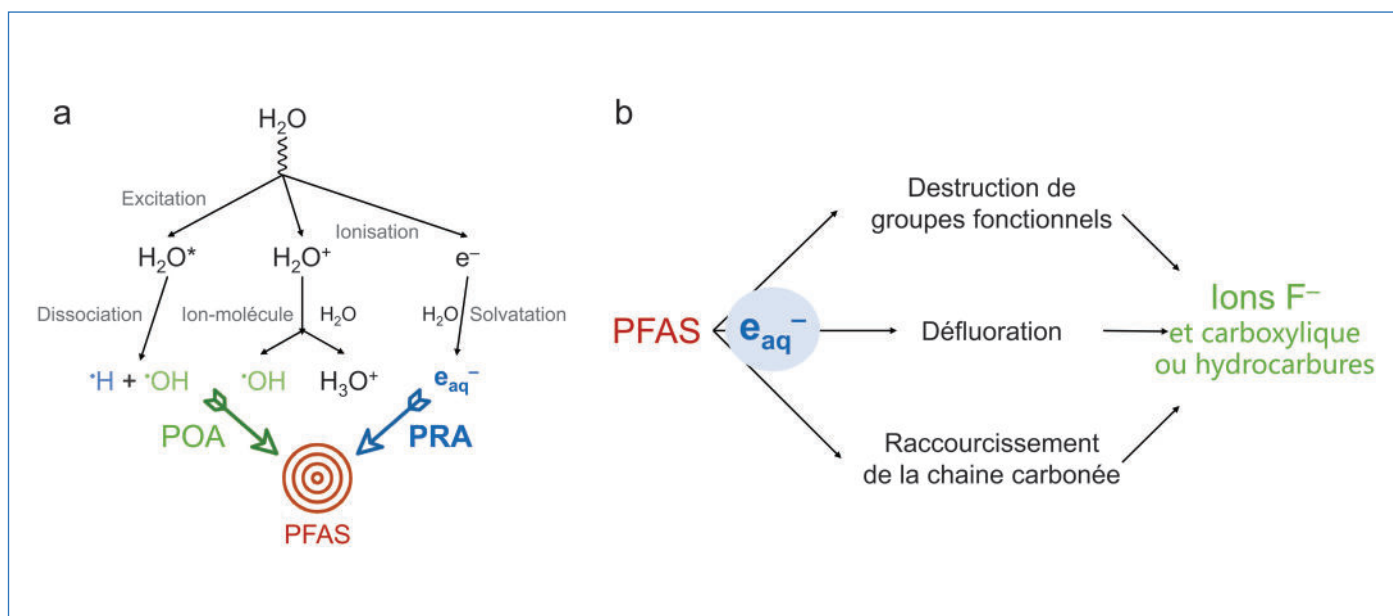


Figure 1 - a) Schéma de dégradation des PFAS par des espèces transitoires produites lors de la radiolyse de l'eau (POA : procédé d'oxydation avancée ; PRA : processus de réduction avancée). b) Principe de la radiolyse PRA des PFAS par électron hydraté.

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 chaîne 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 ( $\approx 5$  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](http://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](http://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](http://www.lactualitechimique.org).

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

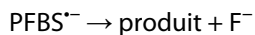
### Réactivité des PFAS à chaîne courte vis-à-vis des $e_{aq}^-$

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 chaîne courte typique ( $C_4F_9SO_3^-$ , PFBS), il a été clarifié que la défluoruration, 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  $PFBS^{\bullet-}$  :



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



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 chaîne 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 défluoruration 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 défluoruration 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 défluoruration. 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

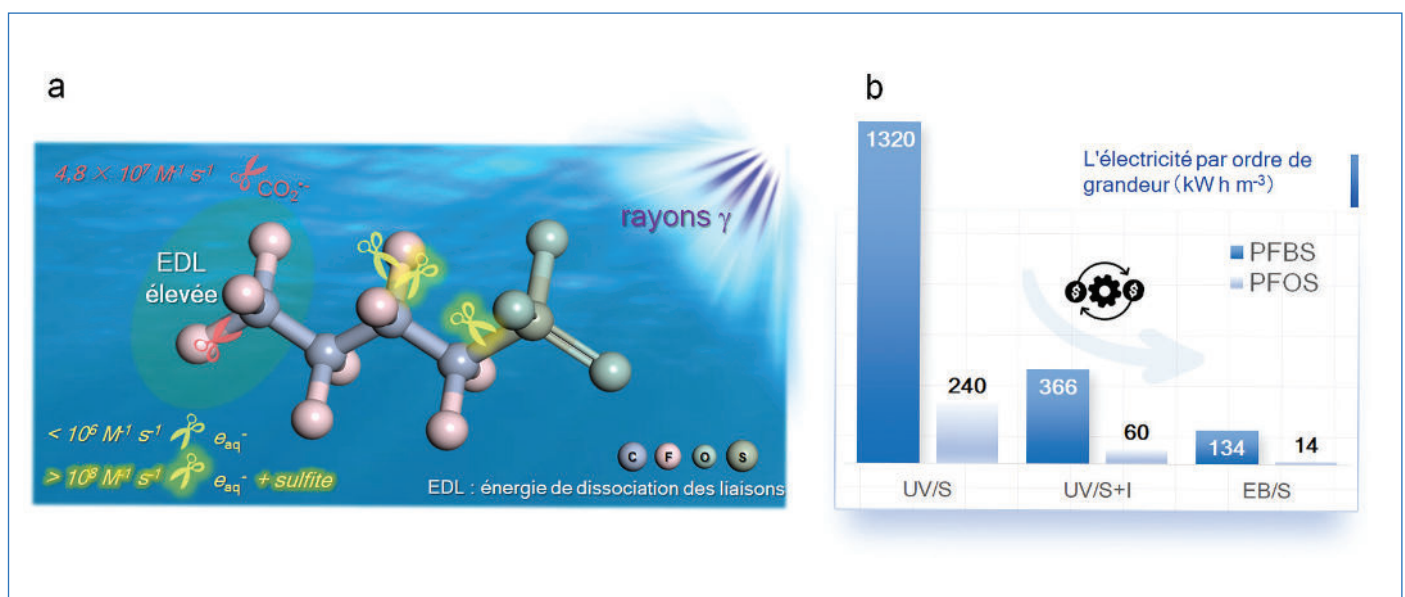


Figure 2 - a) Schéma de radiolyse des PFAS activés par sulfite. b) Comparaison de l'efficacité énergétique entre la radiolyse pulsée et la méthode de dégradation par UV. UV/S : traitement UV avec ajout de sulfite ; UV/S+I : traitement UV avec ajout de sulfite et d'iode ; EB/S : traitement par faisceau 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  $^{60}\text{Co}$  ont révélé que l'augmentation de la concentration de  $\text{SO}_3^{2-}$  de 0,1 M à 1 M multiplie par quinze le taux de défluoration, en particulier pour les sulfonates perfluoroalkylés (PFAS) à chaîne courte. Cette étude a permis de développer une technique d'irradiation innovante utilisant

uniquement du  $\text{SO}_3^{2-}$  pour obtenir un taux de défluoration plus élevé, aussi bien pour les PFAS à chaîne longue qu'à chaîne 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](mailto: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](mailto:jpfoulon@wanadoo.fr)) et Julien LALANDE ([jlalande@nordnet.fr](mailto:jlalande@nordnet.fr)).  
Elles sont en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org).