



Glacière contenant des échantillons contaminés aux PFAS, à l'Institut de physiologie et de chimie biologique, à Strasbourg, le 19 septembre. PASCAL BASTIEN POUR «LE MONDE»

## PFAS : en quête de recettes pour détruire les polluants éternels

Dans le monde entier, on expérimente diverses méthodes pour venir à bout de ces molécules cancérigènes issues de l'industrie. Leur armure alliant carbone et fluor en fait un adversaire redoutable

MEHDI HARMI ET KASSIOPÉE TOSCAS

**L**es PFAS, connues sous le nom de « polluants éternels », ont surgi sur le devant de l'actualité depuis que l'ampleur de la contamination a été révélée en février 2023 par une enquête du *Monde*. Ces « molécules miracles » utilisées à tour de bras après la seconde guerre mondiale se retrouvent entre autres dans les emballages alimentaires, les cosmétiques, les mousses anti-incendie ou encore dans certains dispositifs médicaux. Outre leur toxicité avérée – ils interfèrent

notamment avec les systèmes endocrinien et immunitaire, et certains sont déjà classés comme cancérigènes par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) –, ces composés synthétiques sont persistants dans l'environnement.

Et pour cause, ils sont principalement constitués d'atomes de carbone et de fluor, dont la liaison chimique est quasiment indestructible. « La liaison carbone-fluor est la liaison simple la plus stable de la chimie organique », rappelle Marie-Pierre Krafft, physico-chimiste directrice de recherche CNRS à l'Institut Charles-Sadron (université de Strasbourg). Ceci est dû aux propriétés électroniques uniques du fluor, qui est l'élément le plus électronégatif.

Nettoyer de ces PFAS (substances per- et polyfluoroalkylées) les terres, l'eau ou les déchets industriels contaminés est ainsi devenu en quelques années un défi majeur auquel s'attaquent des chercheurs de disciplines scientifiques très variées. Avant même de se poser la question du financement de la dépollution, l'enjeu est de trouver une voie, ou plutôt des voies, pour résoudre ce casse-tête chimique. Pour casser cette liaison, « on doit recourir à des

techniques beaucoup plus intensives que pour les autres polluants, dans des conditions bien plus extrêmes – à températures très élevées ou avec des concentrations importantes d'additifs – et effectuer des cycles successifs », résume Stéfano Colombano, ingénieur-chercheur au Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM).

Les PFAS captées dans les sites industriels, les décharges ou les sites d'intervention des pompiers sont le plus souvent enfouies ou brûlées dans des incinérateurs de déchets dangereux. Cette dernière solution ne nécessite pas d'installation spéciale mais est très énergivore – les températures atteignant les 1800 degrés – et polluante, car les cendres et les gaz émis dans l'environnement sont toxiques. D'autres méthodes de destruction des PFAS arrivent à maturité, comme l'oxydation électrochimique, qui consiste à produire un courant électrique dans un liquide conducteur afin de créer des agents oxydants capables de casser certaines liaisons carbone-fluor. Mais là aussi, la consommation énergétique est élevée et des sous-produits toxiques sont formés.

→ LIRE LA SUITE PAGES 4-5

### La génétique est peu prédictive sur certaines pathologies

L'analyse des variations des gènes échoue à évaluer la prédisposition aux maladies coronariennes

PAGE 2



### Google franchit une étape dans le calcul quantique

Des chercheurs sont parvenus à corriger les erreurs générées par les qubits en augmentant leur nombre. Une première

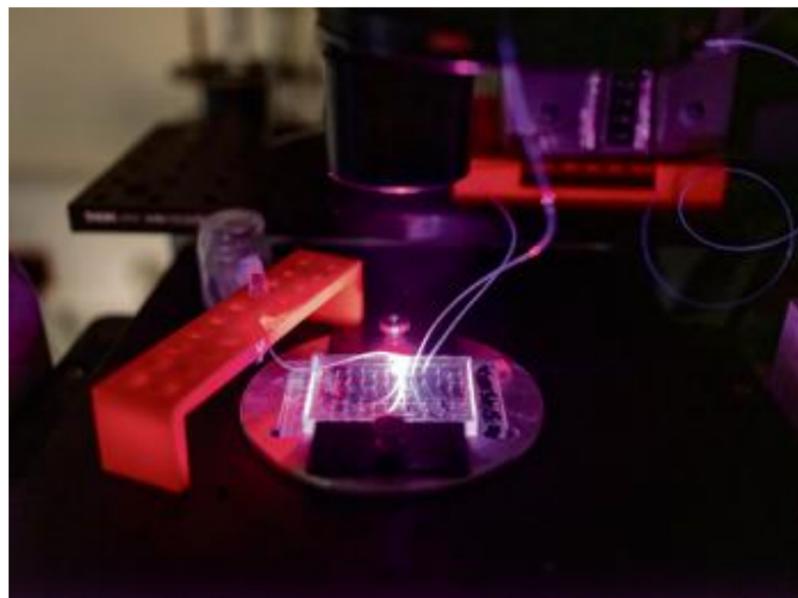
PAGE 3



### L'araignée « lance-pierre », chasseresse de haute voltige

Une équipe de chercheurs a découvert que cette espèce d'araignée, qui catapulte sa toile sur ses proies, les repère à l'ouïe

PAGE 7



► SUITE DE LA PREMIÈRE PAGE

« La persistance des PFAS nous met face à deux verrous : on est obligés de recourir à des procédés de destruction encore plus intensifs, avec un coût unitaire de traitement très important ; et on ne parvient souvent pas à les détruire complètement, déplore Stéfano Colombano. En dégradant des PFAS, on crée des produits secondaires : des molécules plus petites, et donc plus mobiles, qui sont loin d'être inoffensives. Or, on est tout bonnement incapables d'identifier tous ces sous-produits de dégradation, on parle de dizaines de milliers de molécules de PFAS dont l'écrasante majorité nous est encore inconnue. » La banque de données américaine sur les molécules chimiques PubChem chiffre même en millions le nombre de ces molécules. Elles peuvent en outre former des cocktails complexes. Par exemple, les PFAS tensioactives ont tendance à s'assembler entre elles, avertit Marie-Pierre Krafft : « [Elles] ont un instinct grégaire et forment des systèmes autoassemblés très stables, très complexes et organisés, avec une structure quasi cristalline. »

Notre méconnaissance de ces composés synthétisés en toute inconscience par les industriels pose un défi de taille aux scientifiques. Les disciplines étant souvent cloisonnées, les connaissances sur la variété de comportement de ces molécules fluorées sont mal partagées. « Nous essayons par exemple, en tant que physico-chimistes, de sensibiliser la communauté scientifique qui travaille sur les PFAS quant à leur propension à former de gros agrégats, car cela peut avoir un impact sur leur dissémination dans l'environnement et leur remédiation, car elles ne sont pas toujours solubles dans les solvants conventionnels », signale Marie-Pierre Krafft. Cette tendance accrue à l'autoagrégation peut avoir des effets directs sur les résultats expérimentaux et risque ainsi de fausser les analyses des PFAS.

En ce qui concerne les coûts des procédés intensifs utilisés pour dégrader les PFAS, les chercheurs tentent de les compenser en diminuant les volumes d'eau ou de sol à traiter. « Le nerf de la guerre, c'est de concentrer au maximum les PFAS avant de les traiter, afin que les méthodes de destruction soient techniquement et économiquement viables », souligne Stéfano Colombano. Mais là aussi, ce qui fonctionne sur les autres polluants marche moins bien sur les PFAS. C'est notamment le cas de la technique d'adsorption (le fait de fixer un atome ou une molécule sur une surface, à la manière d'un aimant) au charbon actif, une des plus utilisées pour le traitement de l'eau potable, éprouvée pour les autres polluants organiques persistants. « Beaucoup

d'équipes essayent donc de réadapter les techniques existantes aux PFAS. Certaines ont réussi à doper les charbons actifs pour qu'ils adsorbent les PFAS qui leur échappaient, notamment les plus petites », poursuit l'ingénieur au BRGM.

D'autres technologies d'adsorption sont en cours de développement. À l'Institut européen des membranes, la chimiste Mona Semsarilar (CNRS) a par exemple lancé la solution Cleanau, une membrane réutilisable constituée d'une résine permettant de capter les PFAS. Celle-ci est imprimée en 3D sous la forme d'un gyroïde cylindrique, un volume dont la géométrie assure de nombreux pores et une grande surface de contact, censée décupler sa capacité d'adsorption.

#### Compétition sur le marché de la dépollution

Une autre méthode est le fractionnement de mousse, qui consiste à faire flotter les PFAS se trouvant en suspension dans l'eau au moyen d'une mousse formée par injection de gaz. Une technique de flottation notamment développée par le BRGM. Et par la start-up Spuma, affiliée à l'entreprise française de dépollution Valgo, qui affirme avoir mis au point un procédé respectueux de l'environnement reposant sur de l'air et du blanc d'œuf. « En faisant ainsi buller l'eau polluée, et donc en séparant les phases liquides et gazeuses, les techniques de flottation jouent sur la propriété tensioactive des PFAS », explique Stéfano Colombano. Soit leur capacité à se positionner aux interfaces entre différents milieux, due au fait qu'elles possèdent une partie hydrophile et une partie hydrophobe. C'est d'ailleurs cette

propriété physico-chimique qui a fait la popularité des PFAS, qu'on retrouve aujourd'hui dans les revêtements antiadhésifs des poêles ou dans le Gore-Tex déperlant de certains vêtements.

Une fois les PFAS concentrées, vient l'étape de la destruction. De nombreux procédés sont à l'étude, à des niveaux de maturité variés, pour parvenir à de bons rendements et à de faibles impacts environnementaux. Le BRGM travaille par exemple sur deux techniques de dégradation à travers le projet Promiscues, financé dans le cadre du Green Deal européen, dont l'objectif est d'éliminer les polluants des sols et des eaux souterraines. « Je vais devoir rester vague car on travaille avec des industriels qui veulent breveter », prévient Stéfano Colombano, membre du projet. C'est le cas de la plupart des recherches sur la remédiation des PFAS, rendues opaques par les financements privés d'industriels voulant s'assurer une part du marché de la destruction des polluants éternels à l'approche de réglementations imminentes.

« Le sujet de la destruction des PFAS est extrêmement sensible. C'est à qui brevettera et publiera le plus vite », explique Stéfano Colombano. La compétition est très forte. » Tout ce qu'il peut dire, c'est que leurs techniques permettent d'extraire la très grande majorité des atomes de fluor des PFAS, mais dans des conditions contrôlées en laboratoire, et encore assez énergivores. Celles-ci sont testées à plus grande échelle depuis novembre sur la plateforme expérimentale Prime du BRGM, à Orléans, dans une cuve modulable de 120 mètres cubes, simulant un sol naturel et une nappe phréatique afin d'étudier la circulation,

## La recherche au défi des polluants éternels

l'évolution et la remédiation des polluants dans des conditions, assure le BRGM, « très proches de l'in situ mais bien mieux contrôlées ».

Une de ces deux techniques de dégradation fait appel à la sonochimie. Cette branche de la chimie, qui exploite l'énergie acoustique des ultrasons, est déjà utilisée pour désinfecter le matériel médical. Lors du colloque « PFAS : enjeux et alternatives » qui s'est tenu les 27 et 28 mars au siège du CNRS à Paris, le chimiste Sergey Nikitenko (CNRS), de l'Institut de chimie séparative de Marcoule, en expliquait le fonctionnement : « On projette des ultrasons à haute fréquence à travers l'eau polluée, et ces ultrasons créent un phénomène de cavitation : ils forment de petites bulles qui oscillent jusqu'à imploser. Cela entraîne la formation de conditions extrêmes à l'intérieur de chaque bulle, que l'on peut considérer comme de minuscules réacteurs. (...) Au moment de l'implosion, on observe en leur centre la formation d'un plasma d'une durée de vie très courte et d'une température pouvant atteindre 6 000 °C. La dégradation des PFAS se fait alors à l'interface liquide-gaz. (...) Au bout de trois heures de traitements successifs, on a réussi à éliminer entre 98 % et 99 % de PFAS, avec tout de même la formation de produits intermédiaires dont on doit encore déterminer la nature. » Le chercheur, qui travaille sur la dégradation sonochimique des PFAS en collaboration avec Valgo, reconnaissait aussi lors de ce colloque que l'efficacité de cette méthode sur les PFAS dits « à chaînes courtes » était beaucoup moins étudiée.

#### Irradiation prolongée

Si certains ont recours au son, d'autres font appel à la lumière. Plus particulièrement aux ultraviolets (UV), un type de photons connus pour endommager notre ADN en brisant les liaisons entre atomes. Madjid Mohseni, professeur d'ingénierie chimique, biologique et environnementale à l'université de Colombie-Britannique, à Vancouver (Canada), expose comment il tire profit de ces propriétés : « Nous projetons des UV de courte longueur d'onde – inférieurs à 200 nanomètres – dans des cuves d'eau préconcentrée. A ces longueurs d'onde, les UV ont l'énergie nécessaire pour briser les liaisons des molécules d'eau et former des espèces chimiques extrêmement puissantes, appelées "radicaux libres", capables de briser la liaison carbone-fluor. » Avec une irradiation prolongée, les produits intermédiaires toxiques finissent par être dégradés, et la défluoruration est complète.

Chaque technologie a ses avantages et ses limites. « Les procédés basés sur les photons fonctionnent dans des conditions ambiantes de température et de pression, et la technologie est déjà bien établie, mais elle ne fonctionne pas sur les eaux usées colorées », concède Madjid Mohseni, les

Dans les laboratoires de l'Institut de biologie moléculaire et cellulaire et de l'Institut de physiologie et de chimie biologique à Strasbourg, le 19 septembre.

A gauche : le doctorant Radi Khodr encapsule des bactéries grâce à un procédé microfluidique.

Au centre en haut : des gouttelettes contenant des bactéries sont passées au laser. Au centre en bas : la maquette d'une molécule qui se lie au fluor.

Ci-contre : un prélèvement de PFAS.

PASCAL BASTIEN POUR « LE MONDE »

## UNE BACTÉRIE POURRAIT-ELLE GRIGNOTER LES PFAS ?

STRASBOURG - envoyés spéciaux

Au milieu du campus universitaire de l'Esplanade, à Strasbourg, se dresse l'Institut de biologie moléculaire et cellulaire, autrefois reconnaissable à sa façade recouverte de vigne vierge, désormais remplacée par une isolation thermique dernier cri. C'est ici, et dans le bâtiment voisin de l'Institut de physiologie et de chimie biologique, que Michael Ryckelynck et Stéphane Vuilleumier, enseignants-chercheurs respectivement en biochimie et microbiologie (CNRS-université de Strasbourg), s'échinent à trouver des bactéries capables de dégrader les PFAS (substances per- et polyfluoroalkylées), ces polluants éternels.

Au troisième étage, au fond d'un dédale de couloirs exigus, dont les murs jaunis détonnent avec le renouveau affiché à l'extérieur, résonnent cliquetis, bips, sonneries. Les scientifiques s'affairent, règlent leurs machines et démarrent les expériences. Au milieu d'un couloir, les deux chercheurs s'arrêtent devant un poster synthétisant leur projet de recherche, « Microfluor », financé par l'Agence nationale de la recherche depuis 2021. « L'avantage principal de la bioremédiation [processus de dépollution qui a recours au vivant] réside dans son faible coût énergétique et son impact environnemental modeste », avance Stéphane Vuilleumier. Mais choisir la solution de sobriété peut rimer avec complexité...

À la croisée des chemins entre chimie, biologie, physique et ingénierie, les deux scientifiques ont façonné une approche robuste, dite « sans a priori ». Il s'agit d'identifier directement la fonction biologique de dégradation des PFAS dans l'environnement, plutôt que de chercher d'abord les gènes qui la coderaient hypothétiquement.

« Nous misons sur le fait que cette fonction existe », explique Stéphane Vuilleumier. « On a évidemment pensé aux sols des sites industriels et plus précisément aux bactéries qu'ils contiennent, poursuit Michael Ryckelynck. Dans l'idée que, l'évolution faisant son office, certaines de ces bactéries pourraient avoir développé une résistance aux PFAS, et pourquoi pas des enzymes capables de les dégrader. » Le compartiment des microbes est en effet susceptible d'évoluer rapidement, comme le montre leur résistance aux antibiotiques. « Mais c'est un pari, car les PFAS n'existent pas à l'état naturel, contrairement à d'autres polluants, et ils ont été introduits dans l'environnement relativement récemment, à l'échelle biologique et géologique », ajoute le biochimiste. La pollution par les PFAS étant aussi généralement très diffuse, la probabilité qu'une bactérie ait été en contact prolongé avec est faible. « On essaye de prendre un coup d'avance sur le vivant en cherchant une bactérie portant une fonction rare, qui serait au tout début de son évolution », résume le chercheur.

Autre défi : cultiver chaque souche bactérienne séparément. Isoler les bactéries contenues dans un échantillon de sol nécessiterait d'utiliser des milliers de fioles de culture, « et pour ça, on n'a tout bonnement pas assez de place, de temps, ni de chercheurs », précise Stéphane Vuilleumier, l'air malicieux. Les deux confrères alsaciens ont trouvé une parade pour cribler et trier des millions de bactéries une à une, et ce, tous les jours de l'année. « Pour y parvenir, on a miniaturisé toute la phase de mise en culture : on est passé d'une fiole de quelques millilitres à des gouttelettes de

quelques picolitres, soit 1 milliard de fois plus petites, se réjouit Michael Ryckelynck. On utilise pour cela la microfluidique en gouttelettes. » Une technologie qui recourt à des puces réalisées sur mesure.

Analogues à des puces à circuits imprimés, les puces microfluidiques sont dotées de canaux de quelques micromètres dans lesquels sont injectés des liquides, afin de produire plusieurs milliers de gouttelettes par seconde. En jouant sur la concentration de bactéries et le volume des gouttelettes, les chercheurs sont capables d'encapsuler une bactérie et une seule dans chaque gouttelette. Tout se passe dans une pièce d'à peine 10 mètres carrés, propre, bardée d'instruments, d'étagères et de tubulures – l'antre de Radi Khodr, dont Michael Ryckelynck est le directeur de thèse. « L'astuce, c'est d'utiliser de l'huile, qui va former une sorte de barrière autour de chaque goutte et ainsi empêcher qu'elles fusionnent », révèle le jeune chercheur.

### Le bingo de la fluorescence

Mais comment repérer la gouttelette dans laquelle des PFAS ont été dégradés ? Les expériences passées des chercheurs leur ont été bien utiles. « Ma spécialité, ce n'est pas tellement la microbiologie, mais plutôt l'ARN, déclare Michael Ryckelynck. Il en existe plusieurs types, comme l'ARN messager ou l'ARN de transfert, mais aussi ce qu'on appelle les « aptamères » ou « anticorps chimiques ». » A la façon de nos anticorps, les aptamères sont des molécules développées en laboratoire, des ADN ou des ARN, qui peuvent adopter des structures tridimensionnelles leur permettant de reconnaître spécifiquement une cible : des protéines, de petites molécules ou encore des ions. « Nous sommes en possession d'un aptamère fluorogène, se targue le chercheur. Ce sont simplement des ARN qui, spécifiquement en présence de leur cible, génèrent de la fluorescence. » Dans le cas des PFAS, l'ion attrapé par cet anticorps chimique n'est autre que le fluorure, le produit de la rupture de la liaison carbone-fluor. Si les bactéries isolées et mises en culture dans une solution contenant un ou plusieurs PFAS sont fluorescentes, bingo ! Les chercheurs peuvent ensuite remonter le fil de l'ADN des bactéries briseuses de liaisons carbone-fluor et mettre la main sur le code des enzymes qui leur confèrent cette propriété. Pour cela, ils découpent les ADN morceau par morceau pour les incorporer dans d'autres bactéries, puis testent ces dernières afin d'identifier les gènes actifs.

« On aimerait démontrer la capacité de la vie microbienne à casser la liaison carbone-fluor. C'est peu exploré et très mal connu, souligne Stéphane Vuilleumier. Mais l'approche microbiologique ne suffira pas, il faudrait utiliser une combinaison d'approches physico-chimiques et biologiques. » S'agissant du volet biologique, les recherches de Stéphane Vuilleumier et de Michael Ryckelynck apporteront peut-être un bout de la solution à ces polluants éternels. « On peut imaginer utiliser uniquement les enzymes de dégradation sous forme de poudre ou de pastilles, un peu comme celles des lave-vaisselle, directement dans des cuves contenant des polluants que l'on aura concentrés. Ou alors, si on met la main sur des bactéries naturelles qui accumulent les PFAS, on pourrait les mettre en culture et les utiliser directement », avance Michael Ryckelynck. L'enthousiasme de ces chercheurs ne semble pas refroidi par l'ampleur de la tâche. ■

M. H. ET K. T.

### MICRO-ORGANISMES, ULTRASONS, ULTRAVIOLETS, PLASMA... IL FAUDRA SÛREMENT CONJUGUER PLUSIEURS ARMES POUR ÉRADICHER LES PFAS

pigments pouvant absorber les photons. Un photoréacteur à l'échelle pilote est en construction à Vancouver et devrait être opérationnel au printemps 2025. D'autres technologies de photodégradation sont à l'étude, à l'instar de la photocatalyse, qui repose sur l'utilisation de nanomatériaux comme catalyseurs. Cette approche a fait l'objet, le 20 novembre, d'une publication dans *Nature*, faisant état de résultats encore modestes.

D'autres méthodes prometteuses ont passé le stade du pilote aux Etats-Unis. Notamment celles qui reposent sur le quatrième état de la matière, le plasma, un gaz constitué de particules chargées (ions), ses atomes ayant été dissociés sous l'effet de la température. L'ingénieure en chimie Selma Mededovic Thagard, de l'université américaine Clarkson, à Potsdam (Etat de New York), a développé une technique reposant sur un plasma à faible température, généré en diffusant un courant électrique de dizaines de milliers de volts à travers une cuve d'eau polluée. « Un plasma se propage alors comme un feu à la surface de l'eau, sans la pénétrer, décrit la chercheuse. Il faut donc faire remonter les PFAS disséminés dans l'eau vers le plasma. » Pour cela, elle et son équipe font buller de l'argon, un gaz rare, depuis le fond de la cuve, et les PFAS accumulés à l'interface entre l'argon et l'eau sont transportés jusqu'à la surface où ils sont détruits par le plasma. « On ne sait pas exactement ce qui détruit les PFAS dans ce processus, reconnaît Selma Mededovic Thagard. Mais si vous traitez l'eau pendant assez longtemps, la dégradation est complète et il ne reste que des ions fluorures, à une concentration qui n'est pas toxique. » Selon la chercheuse, l'énergie requise équivaudrait à celle d'un gros appareil électroménager. Elle a d'ailleurs fondé une start-up, DMAX Plasma, pour livrer ce type de réacteur à plasma à des industriels et à des agences gouvernementales.

Enfin, certaines équipes de recherche se tournent vers le vivant, et notamment le monde microbien. « A la fin des années 1970, la recherche en microbiologie de l'environnement a commencé à identifier des micro-organismes, des bactéries en particulier, capables de dégrader différents types de polluants, relate Stéphane Vuilleumier, professeur

de microbiologie et de biologie de l'environnement à l'université de Strasbourg. Les organismes microbiens peuvent évoluer rapidement, les bactéries vivant dans des environnements pollués aux PFAS pourraient en effet s'être adaptées pour résister à leur toxicité en les dégradant, voire en les métabolisant. » Si à ce jour personne n'a encore réussi à démontrer la dégradation des PFAS de façon biologique, plusieurs équipes recherchent la bactérie sauveuse, par différentes méthodes. Stéphane Vuilleumier et son collègue Michaël Ryckelynck, professeur de biochimie à l'université de Strasbourg, se sont lancés dans une audacieuse approche exploratoire. Ils cherchent l'aiguille dans la botte de foin, à savoir la bactérie idoine dans une variété d'échantillons pollués.

### Banque de souches microbiennes

Microbiologiste au BRGM, Marc Crampon a recours à la banque de souches microbiennes de l'établissement public et bientôt à celle de l'université de Belgrade, dans le cadre du projet européen PFASwin. « Parmi ces souches et consortiums microbiens [l'association de deux ou plusieurs populations microbiennes] issus de sols ou d'eaux exposées à divers polluants, dont des PFAS, on essaie d'identifier lesquels seraient capables de casser la liaison carbone-fluor. On regarde autant les bactéries que les champignons, il faut mettre toutes les chances de notre côté !, déclare le chercheur. Pour cela on place les micro-organismes dans un milieu où il y a tout pour survivre, sauf du carbone, la seule source de carbone disponible étant les PFAS. » Là aussi, les recherches sont balbutiantes, mais certaines souches semblent se distinguer.

Les scientifiques sont unanimes : l'objectif à terme est de conjuguer plusieurs méthodes pour maximiser le rendement des processus de dégradation. Au BRGM, sur la plateforme d'Orléans, l'idée serait de commencer par une extraction et une concentration au moyen de mousses, puis d'appliquer des méthodes intensives – notamment aux ultrasons – pour casser les molécules, afin d'obtenir des PFAS plus petites, et d'ensuite enchaîner sur des méthodes biologiques « pour finir le travail ». « En effet, en chimie organique, au sein d'une même famille de composés, plus la molécule est grosse, plus elle sera difficile à dégrader pour les bactéries », rappelle Marc Crampon. Et de conclure : « Plus les composés sont complexes à dégrader, plus il faut combiner différentes technologies. » Et plus la collaboration entre les équipes de recherche sera de rigueur. ■

MEHDI HARMI ET KASSIOPÉE TOSCAS

Cette enquête a été réalisée dans le cadre d'une bourse de la Fédération européenne des journalistes scientifiques.