

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

Dernière mise à jour : 17/12/2015

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.M. BRIGNON : jean-marc.brignon@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA REDACTION

J.M. BRIGNON : jean-marc.brignon@ineris.fr

Veillez citer ce document de la manière suivante :

DRC-15-136881-09932A, 2015. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs) (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>).

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

SOMMAIRE

Résumé	3
1 Généralités	5
1.1 Définition et caractéristiques principales	5
1.2 Réglementations	7
1.3 Valeurs et normes appliquées en France	9
1.4 Autres textes	9
1.5 Classification et étiquetage	9
1.6 Sources naturelles	10
1.7 Sources indirectes/non-intentionnelles.....	10
2 Production et utilisations.....	12
2.1 Production et vente.....	12
2.2 Utilisations	13
3 Rejets dans l'environnement de PFOA	21
3.1 Emissions atmosphériques	22
3.2 Emissions vers les eaux.....	22
3.3 Emissions vers les boues d'épuration	23
4 Rejets dans l'environnement de précurseurs de PFOA.....	24
5 Devenir et présence dans l'environnement.....	25
5.1 Devenir dans l'environnement du PFOA et de ses sels.....	25
5.2 Devenir dans l'environnement des précurseurs du PFOA.....	26
5.3 Présence dans l'environnement.....	26
6 Perspectives de réduction des rejets.....	29
6.1 Substances et polymères alternatifs	29
6.2 Réduction des émissions	36
6.3 Coût de la substitution	36
7 Conclusions	38
Références	39

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

RESUME

Le PFOA (l'acide perfluorooctanoïque) est un des représentants de la famille des substances polyfluorées, parmi lesquelles on trouve l'acide perfluorooctanoïque sulfonique (PFOS). Un très grand nombre de substances polyfluorées sont susceptibles de se dégrader dans l'environnement en PFOA, elles sont dénommées les « substances apparentées au PFOA ».

Les PFOA et leurs sels, les substances apparentées, et surtout les polymères fluorés pouvant être produits à l'aide du PFOA (PTFE -Polytetrafluoroéthylène - principalement), sont utilisés pour conférer à des matériaux des caractéristiques de résistance à la friction, à la chaleur et aux agents chimiques, et les rendre hydrophobes et lipophobes. Leurs applications sont très vastes (textiles de loisir et professionnels, mousses anti-incendie, dispositifs médicaux, produits de construction,...) et leur fonction est souvent critique pour des aspects de durabilité de biens et de sécurité des personnes.

En raison de l'extrême persistance de ces composés, on constate qu'ils contaminent l'ensemble de l'environnement aquatique, à des niveaux généralement de l'ordre du ng/l.

Des alternatives (polymères fluorés produits de façon à minimiser la présence de PFOA ou de ses précurseurs, ou autres polymères et substances non fluorés) sont très largement disponibles. La plupart des producteurs de ces polymères ont modifié leur procédé de production pour ne proposer que des polymères fluorés à basse teneur en PFOA. Toutefois, une offre de polymères fluorés contenant d'importants quantités de PFOA continue d'exister notamment en Asie du Sud-Est, et d'entrer sur le marché européen, sous forme de polymères, ou dans des articles traités.

Dans le cadre du règlement REACH, il est probable que l'UE va interdire la production de l'importation des substances et polymères à l'origine des émissions de PFOA, progressivement dans les prochaines années. Cette mesure entraînera une substitution d'une partie des polymères contenant du PFOA également pour les articles consommés en Asie du Sud-Est. Une baisse des émissions de PFOA et de ses précurseurs et des concentrations dans l'environnement est donc possible. Une telle baisse a déjà été observée dans les cours d'eau au Japon, suite à un processus de substitution déjà entamé dans ce pays, comme aux USA.

Les tendances de la contamination des milieux aquatiques pour l'UE sont malgré cela très incertaines, la baisse des émissions pourrait être contrebalancée par plusieurs autres facteurs : l'importance du stock d'articles et matériaux déjà en cours d'utilisation, les divers déchets, des apports atmosphériques provenant de l'extérieur de l'UE, et plus encore des stocks très importants de précurseurs de PFOA accumulés dans l'environnement et non encore dégradés en PFOA.

Les modalités concrètes de l'application de l'interdiction dans l'UE, encore à fixer à la date de rédaction de cette fiche, seront également déterminantes (seuils et méthodes analytiques finalement retenus, contrôles pratiqués,...).

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

ABSTRACT

PFOA (perfluorooctanoic acid) is one of the representatives of the family of polyfluorinated substances, which includes sulfonic perfluorooctanoic acid (PFOS). A large number of polyfluorinated substances are susceptible to degradation to PFOA in the environment, and are called “PFOA-related substances”.

PFOA and their salts, the PFOA-related substances, and especially fluorinated polymers produced using PFOA (mainly polytetrafluoroethylene - PTFE), are used to impart to materials friction resistance, heat and chemicals resistance, and make them hydrophobic and lipophobic. Their applications are very broad (leisure textiles and professionals textiles, fire-fighting foams, medical devices, construction products, ...) and their function is often critical for durability of goods and safety.

Because of their extreme persistence, these compounds are found to contaminate the whole aquatic environment at levels typically of the order of ng/l.

Alternative (fluorinated polymers produced to minimize the presence of PFOA or their precursors, or other polymers and non-fluorinated substances) are widely available. Most manufacturers of these polymers have changed their production process to offer only fluoropolymers with low PFOA content. However, an offer of fluoropolymers containing significant quantities of PFOA continues to exist particularly in Southeast Asia, and to enter the European market in the form of polymers, or in processed products and consumer articles.

Under the REACH Regulation, it is likely that the EU will ban the production and import of substances and polymers giving rise to PFOA emissions, gradually in the coming years. This will lead to a substitution of part of the polymers containing PFOA also for articles consumed in Southeast Asia. Future lower emissions of PFOA and its precursors, and declining concentrations in the environment are therefore possible. Such a decline has been observed in waterways in Japan, following a substitution process that already begun in this country, as in the USA.

The trends of the contamination of aquatic environments in the EU are however highly uncertain because the decline factor in emissions could be offset by several other factors: the importance of the stock of articles and materials already in use, various waste, atmospheric inputs from outside the EU, and even more the very large stocks of precursors of PFOA accumulated in the environment and not yet degraded to PFOA.

The specific arrangements for the application of the PFOA ban under REACH in the EU, yet to be determined at the time of writing this document will also be critical (analytical methods and finally selected thresholds, monitoring and control of the ban, ...).

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

1 GENERALITES

1.1 Définition et caractéristiques principales

Le PFOA est un des représentants de la famille des substances polyfluorées, parmi lesquelles on retrouve l'acide perfluorooctanoïque sulfonique (PFOS), qui font avec leurs précurseurs l'objet d'une autre fiche technico-économique de l'INERIS¹.

1.1.1 Présentation de la substance

L'acide perfluorooctanoïque² (PFOA) est un composé organique fluoré de numéro CAS 335-67-1 et dont la formule développée est donnée sur le Figure 1 :

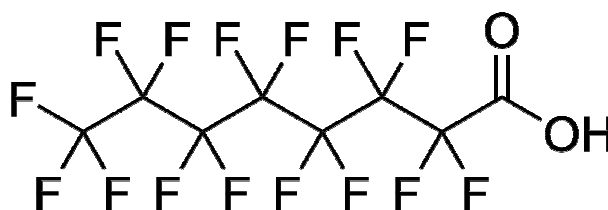


Figure 1 : Formule développée du PFOA

L'acide PFOA est formé en solution à partir de ses différents sels, notamment des sels d'ammonium, de sodium, de potassium, d'argent et de Chrome trivalent.

Un très grand nombre de substances possèdent la même structure de base C₇F₁₅C, éventuellement répétée, et sont susceptibles de se dégrader en PFOA dans l'environnement. Elles seront traitées globalement et dénommées « substances apparentées au PFOA » dans cette fiche. Leur extrême diversité empêche de les énumérer, mais un aperçu de certaines d'entre elles est donné dans le Tableau 1 ci-dessous :

¹ INERIS, 2012. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : PRECURSEURS DU PFOS, DRC-12-126866-13681A, 58 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

² Nom CAS développé : Acide 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-octanoïque, pentadecafluoro-

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)



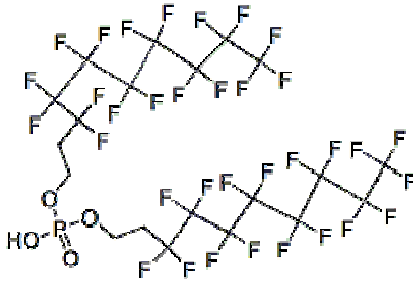

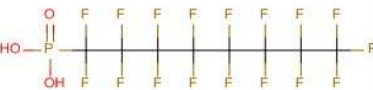


Nom	Abbréviation	Structure	No CAS.
Alcools Fluorotélomériques 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- Heptadecafluorodécane-1-ol	8:2 FTOH		678-39-7
Acrylates Fluorotélomériques 8:2 Fluorotelomère acrylate	8:2 FTAC		27905-45-9
Diesters d'Acide Polyfluoroalkyl phosphorique 8:2 Fluorotelomère phosphate diester	8:2 diPAP		678-41-1
Silanes Polyfluorés Perfluorodécylchlorométhyl silane	C8-PFSi		3102-79-2
Acides phosphonique Per- and polyfluoré Perfluorooctyl phosphonic acid	C8-PFPA		40143-78-0
Iodures Polyfluorées 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8- Heptadecafluoro-10-iododécane	8:2 FTI		2043-53-0
Iodures Perfluorées Perfluorooctyl iodide	PFOI		507-63-1

Tableau 1 : Présentation d'exemples de substances apparentées au PFOA (d'après ECHA, 2015a)

L'ECHA propose la définition fonctionnelle complète suivante des substances précurseur des PFOA :

« Toute substance (incluant ses sels et ses polymères), possédant comme élément structural (présent linéairement ou comme branchement) un groupe perfluoroheptyl de formule (C₇F₁₅)C , ainsi que :

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

Toute substance (incluant ses sels et ses polymères), possédant comme élément structural (présent linéairement ou comme branchement) un groupe perfluoroheptyl de formule (C₈F₁₇).
Avec les exceptions suivantes : les groupements de types C₈F₁₇-X, avec X= F, Cl, Br.) et de types C₈F₁₇-C(=O)O-X' ou C₈F₁₇-CF₂-X' (avec X'=groupement quelconque, incluant des sels) » (ECHA 2015b)

On notera que cette définition recouvre un nombre très élevé de substances, dont on ne sait combien sont effectivement utilisées.

1.1.2 Dangers de la substance

Le PFOA est considéré comme une substance toxique, persistante (et même très persistante « vP ») et bioaccumulable (PBT) par l'ECHA, dans le cadre du règlement REACH (ECHA, 2013). Elle est considérée comme particulièrement résistante à la biodégradation : virtuellement aucune dégradation n'est observée dans des conditions correspondant aux environnements naturels (ECHA, 2015a).

Elle est bioaccumulative, en particulier pour l'être humain, pour lequel elle est également considérée comme reprotoxique (classée 1B pour la reproduction) (ECHA, 2015a).

1.2 Réglementations

1.2.1 Règlement REACH

Le PFOA est considéré comme substance SVHC dans le cadre du règlement REACH et à ce titre, ses usages couverts par REACH pourraient devenir soumis à autorisation dans le futur. De plus, le PFOA et les substances apparentées sont visées par une demande de restriction déposée par l'Allemagne et la Norvège dans le cadre de REACH, qui pourrait déboucher sur une interdiction par le Commission Européenne, en 2016, selon les modalités suivantes :

Interdiction de mettre sur le marché dans l'UE ces substances, ainsi que des mélanges de substances ou des articles (ou parties d'articles) contenant plus de 25 ppb de PFOA ou plus de 1000 ppb pour chaque ou une combinaison des substances apparentées.

Ce projet prévoit toutefois certaines dérogations pour la fabrication des alternatives aux PFOA (dans lesquels les PFOA sont des impuretés), et pour des usages mineurs : utilisation dans des dispositifs médicaux, pour les applications en photographie et en électronique. Des durées de transition étendues ou des limites de concentration plus élevées sont proposées

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

pour les applications suivantes : mousses anti-incendie, vêtements de protection à usage professionnel et militaire.

En dehors de ces dérogations, le projet de restriction REACH devrait entraîner des réductions des émissions dans l'environnement conséquentes. Il y a toutefois une incertitude liée à la pertinence des valeurs-limite choisies : il est possible que ces valeurs soient insuffisamment basses pour rendre impossible l'importation de tous les articles fabriqués avec des PFOA intentionnellement dans l'UE. Un retour d'expérience au bout de 5 ans de mise en œuvre est intégré au projet de réglementation.

La Norvège a déjà pris, indépendamment de la démarche REACH en cours, une mesure d'interdiction du PFOA et des substances apparentées dans les articles destinés aux consommateurs.

1.2.2 Autres initiatives

Le « **US EPA 2010/2015 PFOA Stewardship Program** » (USEPA, 2006) est un accord volontaire des principaux producteurs de produits chimiques fluorés ayant des usines au Japon, aux USA, ou en Europe pour réduire les émissions de PFOA et de substances apparentées venant de leurs usines et des produits contenant ces substances. Ce programme a permis des réductions très importantes des émissions, aux USA, et a contribué à réduire l'utilisation de ces substances à l'échelle mondiale, donc dans l'UE en particulier.

Certains fabricants d'articles textiles se sont engagés dans un schéma de certification volontaire portant sur plusieurs produits chimiques (« Bluesign® »), dont les PFOA avec une limite de 0,05 mg/kg dans les textiles. Toutefois, la portée de cet accord semble limitée, puisqu'il ne concerne qu'un des nombreux secteurs d'utilisation des PFOA, et dans le secteur des textiles, ne concerne qu'une fraction des industriels.

L'initiative « ZDHC » (Zero Discharge of Hazardous Chemicals) qui regroupe 13 entreprises du secteur textile/habillement témoigne aussi de l'engagement du processus de substitution des PFOAs par les acteurs les plus en pointe du secteur.

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

1.3 Valeurs et normes appliquées en France

En France, il n'y a pas de valeurs limites d'exposition professionnelle pour ces composés.

1.4 Autres textes

1.4.1 Actions de recherche RSDE³

Le PFOA n'est pas étudié dans la cadre de l'action RSDE.

1.4.2 Autres textes

Le PFOA ou ses précurseurs ne font pas partie des substances explicitement visées par la Directive Cadre sur l'Eau.

Le PFOA fait partie de la « liste B » des substances visées par l'Arrêté national sur la surveillance des micropolluants dans les milieux aquatiques⁴. Ces substances faisant partie de la liste B sont surveillées à partir du milieu du cycle de la DCE, soit à partir de 2019.

La Directive Européenne 2002/72/EC comporte des valeurs maximales relatives à la migration du PFOA dans les aliments depuis les emballages alimentaires, mais ne porte pas sur les précurseurs du PFOA.

1.5 Classification et étiquetage

Le PFOA est cité dans l'annexe VI du règlement 1272/2008 dit règlement CLP, qui lui associe la classification (pictogrammes et codes de danger) ci-après :

³ Action visant à réduire les rejets dans les eaux en provenance des installations classées pour la protection de l'environnement, voir <http://www.ineris.fr/rsde/>

⁴ Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)



Figure 1. Pictogrammes du PFOA.

Catégories de danger	Codes de danger	Signification
Carc. 2	H351	Susceptible de provoquer le cancer
Repr. 1B	H360D	Peut nuire à la fertilité
Lact	H362	Peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel
STOT RE 1	H372 (liver)	Risque d'effets avérés graves pour les organes (foie) [...]
Eye dam. 1	H318	Provoque des lésions oculaires graves
Acute Tox. 4	H302	Nocif en cas d'ingestion
Acute Tox. 4	H332	Nocif par inhalation

Tableau 2 : Codes de danger du PFOA, d'après ECHA⁵.

1.6 Sources naturelles

Il n'y a pas de sources naturelles de PFOA ou de substances apparentées (ECHA, 2015a).

1.7 Sources indirectes/non-intentionnelles

Les émissions dans l'environnement de PFOA et substances apparentées peuvent résulter de phénomènes indirects et non-intentionnels :

⁵ European Chemicals Agency : <http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database> (consulté en Octobre 2015).

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

- La dégradation dans l'environnement de substances apparentées aux PFOA peut créer des émissions d'autres substances apparentées, ou de PFOA.
- Les substances apparentées au PFOA, certains polymères fluorés comme le PTFE produit en émulsion⁶, peuvent contenir de faibles teneurs de PFOA, présent en tant qu'impuretés.
- La production d'autres produits fluorés, et notamment des alternatives fluorées aux PFOA ou aux polymères fluorés comme le PTFE produit en émulsion, implique la production non-intentionnelle et inévitable de PFOA et substances apparentées, en quantités très faibles. L'usage de ces alternatives conduira donc également à des émissions très faibles mais également inévitables de PFOA (et substances apparentées).
- Les utilisations des PFOA et substances apparentées en dehors de l'UE pourront conduire à des émissions dans l'UE, du fait du potentiel de transport à longue distance de ces substances, et en raison de l'importation possible d'articles en contenant (bien que le projet de restriction REACH doive à terme couvrir ces importations).

Les mesures d'interdiction du PFOA discutées dans le cadre de REACH ont le potentiel de réduire les émissions dans l'UE, mais restent sans effet sur le transport à longue distance depuis le reste du monde.

⁶ Les teneurs résiduelles de PFOA dans le PTFE fabriqué par émulsion peuvent être comprises entre 10 et 50 000 ppm, notamment en fonction du type de PTFE. (ECHA 2015a)

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

Sauf indications complémentaires, les données sont extraites de (ECHA, 2015a)

2.1 Production et vente

2.1.1 Données économiques

PFOA et ses sels

Il n'y a plus de production dans l'UE, et la consommation dans l'UE est donc couverte par des importations (qui se font depuis des pays autres que les USA ou le Japon principalement, puisque les entreprises américaines se sont pour la plupart engagées à y cesser la production de ces composés, voir 1.2.2).

La consommation dans l'UE est estimée à 100t/an pour la période 2004-2008, mais a décliné depuis pour atteindre moins de 50t/an en 2010. Le document (ECHA, 2015a) considère que cette quantité a encore décliné et est estimée aujourd'hui à 20t/an. Si l'interdiction dans le cadre de REACH est effective, cette quantité devrait décroître très fortement, pour à terme (un horizon d'environ de 6 ans) atteindre des quantités faibles (<1 t/an).

Le PFOA et ses sels sont aussi présents dans des mélanges mis sur le marché de l'UE, notamment des dispersions de fluoropolymères pouvant ensuite être employés par exemple dans des mousses anti-incendie. Ce marché est évalué à 10 t/an.

Les quantités totales mises sur le marché mondial jusqu'à aujourd'hui, et donc a priori encore présentes dans l'environnement seraient de l'ordre de 6000 t.

Le prix du PFOA est mal connu, il est estimé se situer entre 5 000 et 20 000 €/t.

Substances apparentées aux PFOA

Ces substances, dont le nombre est très élevé, sont utilisées en quantités nettement plus importantes que les PFOA, mais, en raison de la très grande diversité de ces substances et de leurs usages, elles sont très mal connues.

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

On estime qu'entre 100 et 1000 t/an sont produits en tant que substances dans l'UE, qu'également entre 100 et 1 000 t/an sont importées en tant que substances ou dans des mélanges dans l'UE, et qu'au moins entre 1000 et 10 000 t/an sont importées à travers des articles (notamment des textiles).

Les quantités totales mises sur le marché mondial jusqu'à aujourd'hui, et donc déjà transformées ou pouvant se transformer dans le futur en PFOA ne sont pas connues, mais sont probablement plusieurs ordres de grandeur au-dessus de celles relatives au PFOA et ses sels.

Le prix des précurseurs du PFOA est lui aussi mal connu, surtout du fait de la très grande variété des substances concernées. Il est estimé entre 20 000 et 80 000 €/t, donc largement supérieur au PFOA.

2.1.2 Procédés de production

Deux procédés existent pour produire le PFOA et ses précurseurs : la fluoration électrochimique et la télomérisation.

Dans l'UE, au moins trois sites de production utilisent le procédé électrochimique (3M en Belgique, Bayer en Allemagne, et Mineti en Italie), qui produit un mélange de différents isomères linéaires et non-linéaires de PFOA.

Le procédé de télomérisation produit le PFOA et un grand nombre potentiel de composés fluorés de chaînes linéaire ou ramifiée, et de longueur variable, et ainsi plusieurs précurseurs du PFOA simultanément. Pour cette raison les précurseurs du PFOA sont parfois appelés des « fluorotélomères ».

Les molécules obtenues par ces procédés peuvent ensuite être à nouveau le point de départ pour produire d'autres composés organofluorés, souvent employés comme tensio-actifs.

2.2 Utilisations

Les PFOA et leurs sels, les substances apparentées, et les polymères pouvant être produits à partir du PFOA, sont utilisés pour conférer à des matériaux des caractéristiques de résistance à la friction, à la chaleur et aux agents chimiques, et les rendre hydrophobes et lipophobes.

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

Leurs applications sont très vastes et leur fonction est souvent critique pour des aspects de durabilité de biens et de sécurité des personnes.

La Figure 2 présente de façon très simplifiée les chaînes d'utilisation des PFOA et de leurs précurseurs (usages mineurs en grisé) :

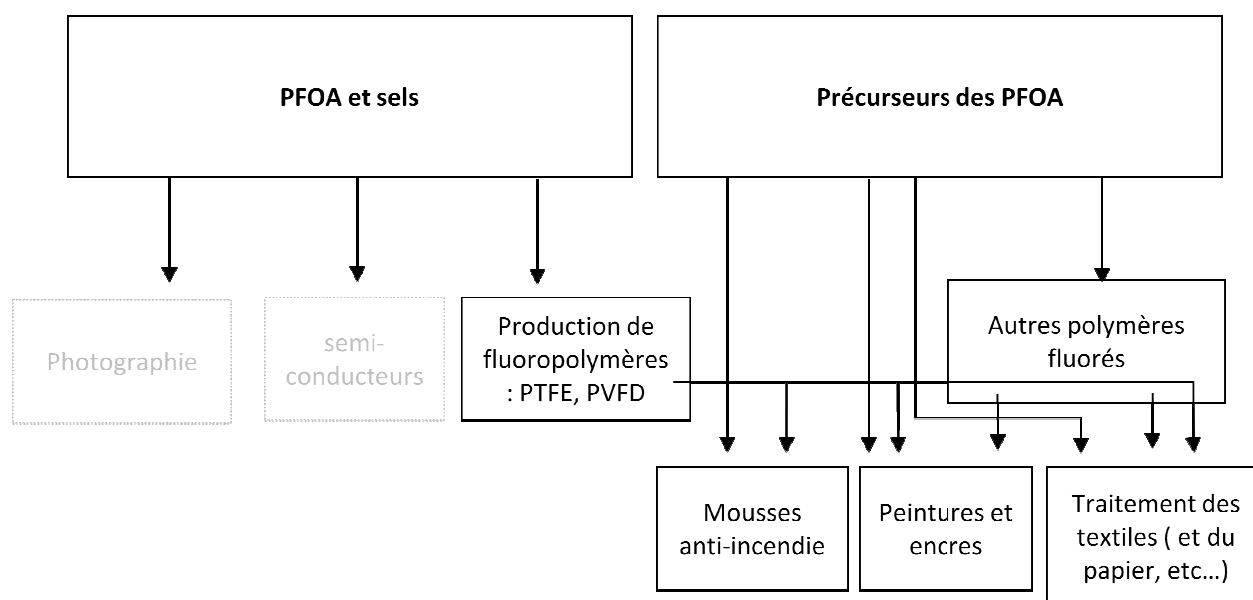


Figure 2 : Chaînes d'utilisation simplifiée de PFOA et ses précurseurs, d'après (ECHA, 2015a)

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

2.2.1 Utilisations de PFOA et de ses sels

Polymères et élastomères fluorés

Les applications directes du PFOA et de ses sels sont moins nombreuses que pour les substances apparentées, et sont essentiellement la **production de polymères et d'élastomères fluorés**. Deux autres applications très mineures sont l'emploi dans l'industrie photographique et celle des semi-conducteurs.

Pour la production de polymères, le PFOA et ses sels jouent le rôle d'aides chimiques (émulsifiants) au procédé, dans le cas du procédé par émulsification (le procédé par suspension n'est pas concerné). Les polymères fluorés pouvant être produits via ce procédé sont principalement les suivants: PTFE (Polytétrafluoroéthylène), EPF (éthylène propylène fluoré, aussi dénommé Poly(tétrafluoroéthylène/hexafluoropropène)), PFA (Perfluoroalkoxy alcane) ou PVDF (Polyvinylidène fluoré), et des copolymères de tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène et fluorure de vinylidène. Parmi ces polymères, le PTFE est le plus significatif et sa production représente environ 60% du marché des polymères fluorés au niveau global (ECHA, 2014), soit un tonnage estimé à environ 40 000 t/an pour l'UE.

Le **PTFE** est utilisé dans une grande variété d'applications industrielles ou de produits de grande consommation, comme en témoigne le Tableau 3 ci-après.

Selon les données rassemblées par la Société Chimique de France⁷, le PTFE n'est pas produit en France (il semble y avoir une activité limitée d'importation et réexportation portant sur environ 100t/an). Les principaux producteurs mondiaux sont Dyneon (3M), Chemours (Dupont), Daikin (Japon), Solvay (Belgique) et Dongyue (Chine). Environ 10% du marché européen du PTFE est alimenté par du PTFE recyclé. Il semble que la seule unité de recyclage en Europe soit récente (démarrage en 2015) et située en Allemagne⁸.

Fonction	Secteur d'activité	Exemples
Revêtements anti-adhérents	○ Agro-alimentaire	○ Rouleaux
	○ Industrie automobile	○ Réservoirs
	○ Industrie de l'emballage	○ Plaques chauffantes
	○ Textile et impression	○ Moules industriels
	○ Peintures et revêtements, enduits	○ Vis, couteaux,...

⁷ <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/ptfe/texptfe.htm>

⁸ pieweb.plasteurope.com

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

	<ul style="list-style-type: none"> ○ Msie en œuvre de plastiques et caoutchouc 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Convoyeurs, guides
Revêtements anticorrosion	<ul style="list-style-type: none"> ○ Industrie chimique ○ Galvanoplastie ○ Industrie des semi-conducteurs ○ Technologies pour la mesure ○ Industrie pétrolière 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Réservoirs ○ Agitateurs ○ Valves ○ Centrifugeuses ○ Roues d'hélices ○ Détecteurs de niveau
Revêtements résistants aux efforts et aux tractions	<ul style="list-style-type: none"> ○ Stratification ○ Mise en œuvre d'adhésifs ○ Traitement du papier 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Roulements ○ Buses, embouts,
Lubrification à sec	<ul style="list-style-type: none"> ○ Divers 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Vis et écrous ○ Outils coupants ○ Paliers à friction, Bielles ○ Sièges de soupape, Chemise de cylindre ○ Roues dentées ○ Maillons de chaines ○ Ressorts ○ Fils à souder ○ ...
Traitement pour caoutchoucs	<ul style="list-style-type: none"> ○ Industrie automobile ○ Industrie électrique 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Joints et couvertures d'étanchéité pour commutateurs ○ Joints toriques

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

Traitement des fils de résistance	<ul style="list-style-type: none"> ○ Industrie électrique ○ Industrie de la défense ○ Industrie aéronautique 	-
 Tubes, tuyauterie en PTFE	<ul style="list-style-type: none"> ○ Agro-alimentaire ○ Analyses en laboratoire ○ Automobile ○ Electronique (isolation) ○ Diagnostics et dispositifs médicaux ○ Industrie des semi-conducteurs ○ Industrie chimique (transport) 	-
Courroies	<ul style="list-style-type: none"> ○ En textiles recouverts PTFE/silicone ○ Rubans ○ Bandes de convoyeurs ○ ... 	-
Produits de consommation	<ul style="list-style-type: none"> ○ Chaussures, textiles, accessoires, ameublement 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Protection des articles contre les tâches et les intempéries
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Automobile, Marine 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Peintures et produits de protection des peintures ○ Traitement de roues de véhicules tout-terrain
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Ustensiles de cuisines, moules, petits appareils de cuisson (moules à gaufres etc...) 	
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Peintures pour l'extérieur 	
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Soin personnel 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Lentilles de contact ○ Rasoirs électriques

Tableau 3 : utilisations du PTFE

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

Les usages du PVFD sont notamment les suivants : traitement de surfaces (notamment formulation de peintures utilisées dans les domaines de la construction et des produits électroménagers), membranes de filtration (industries de procédé, traitements de l'eau et de l'air, dans des batteries portables Lithium-ion), membranes pour enceintes et casques, industrie automobile (roues dentées), industrie médicale (objets, tubes), industrie nucléaire (tubes), le gainage de fils et câbles électriques.

Le PVFD est produit en France par Arkema sur son site de Pierre-Bénite (vallée du Rhône), dont la capacité a été doublée en 2014⁹, en raison de la forte croissance de la demande globale de PVFD et de la position de leader mondial d'Arkema sur ce marché.

Pour la même raison, Solvay a augmenté en 2013¹⁰ la capacité de PVDF de son site de Tavaux (Jura) de 50%. Nous n'avons pas eu connaissance d'informations sur les procédés de production de PVFD employés par ces sites.

Selon les données rassemblées par la Société Chimique de France¹¹, la production française de PVFD se situe vraisemblablement dans un ordre de grandeur de 10 000t/an.

Le PFA est utilisé notamment dans le revêtement de vannes et tuyauteries industrielles, ou la câblerie en aéronautique, pour des pièces de forme complexe non réalisables en PTFE, ou encore dans les chaînes de production de semi-conducteurs (Bonnet, 2011).

L'EPF trouve des applications dans le gainage des câbles électriques, et dans des pièces utilisées dans l'industrie chimique.

Les copolymères de tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène et fluorure de vinylidène sont notamment utilisés sous forme de plaques, tubes et joints dans des industries de procédés.

Quelques exemples de noms commerciaux pour les polymères fluorés cités ci-dessus : Dyneon® est le nom de l'ensemble de la gamme des polymères fluorés de 3M, TEFLON™ celui de la gamme de DUPONT/CHEMOURS, et VITON® est un copolymère de tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène et fluorure de vinylidène,...

Autres usages mineurs du PFOA

En dehors de son application pour la production de polymères, le PFOA est concerné par quelques autres usages mineurs :

⁹ <http://www.industrie.com/chimie/pvdf-arkema-injectera-70-m-en-france,43987>

¹⁰ <http://www.solvay.fr/fr/le-groupe/businesses/specialty-polymers/index.html>

¹¹ <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/ptfe/texptfe.htm>

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

- Applications photographiques, principalement pour des usages professionnels : films noir et blanc, imagerie médicale, applications militaires.
- Surfactants pour la production de certains semi-conducteurs (usage en décroissance),
- Usage dans des formulations pesticides, ou substance active pour des produits contre les fourmis. Une consultation de la base e-phy montre que le PFOA ne semble pas utilisé en tant que substance active, donc probablement uniquement en tant que co-formulant.

2.2.2 Utilisations des substances apparentées au PFOA

Les substances apparentées au PFOA sont utilisées dans les domaines suivants :

- Produits de traitement et d'imprégnation de textiles (ou encore moquettes et cuir), qui est leur débouché principal (environ la moitié des quantités utilisées). Ces quantités sont mal connues ; (ECHA, 2015a) estime qu'environ 1000 t/an de ces substances sont mises en œuvre dans des textiles dans l'UE, et qu'entre 1000 et 10 000 t/an sont importées dans l'UE dans des articles textiles.

Leur fonction est d'assurer une protection des textiles contre l'eau, les graisses et huiles, et les agents chimiques. Une grande variété d'articles est concernée :

- o D'une part des articles de grande consommation ; vêtements sportifs et d'extérieur,
 - o Des vêtements de protection à usage professionnel variés, dont des gilets pare-balle, des équipements militaires, des textiles utilisés dans la construction de bâtiments,
 - o Des textiles à usage domestique ou de loisir : moquettes, pare-soleil, auvents, tentes, capotes pour voitures, Les teneurs dans les moquettes synthétiques pourraient être particulièrement élevées, selon une enquête réalisée en Norvège, mais un peu ancienne (Norwegian Pollution Control Authority, 2007).
- Mousses anti-incendie (entre 50 et 100 t/an) : il s'agit de mousses destinées à l'extinction des feux d'huiles et d'hydrocarbures, notamment utilisées dans l'industrie, les aéroports, etc....
 - Papier : certains papiers sont traités afin de mieux résister à l'eau, et aux graisses, surtout pour des applications agroalimentaires (cartons, papiers d'emballage divers,...). La quantité de substances employée est estimée par (ECHA, 2015a) à 150 - 200 t/an.
 - Peintures et encres : il s'agit de peintures à base aqueuses à haut pouvoir couvrant et adhésif, et d'encres utilisées notamment pour les imprimantes à jet d'encre en milieu professionnel. Les quantités annuelles de substances mises en jeu dans l'UE seraient de l'ordre de 50 à 100 t.

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

- Lubrifiants, produits de nettoyage de moquettes (mais pour ces derniers, l'information disponible ne concerne que les USA, et ne semble pas confirmée pour l'Europe).
- Production d'autres polymères fluorés que ceux cités au paragraphe 2.2.1.

2.2.3 Utilisations sous forme nanométrique

Les substances apparentées au PFOA sont utilisées dans des revêtements nanométriques dans différents domaines d'application, comprenant certains qui ont été identifiés dans les paragraphes ci-dessus. Il s'agit notamment de l'application de couches nanométriques de polymères fluorés (PTFE principalement), qui contiendront du PFAO ou des substances apparentées si le procédé de production du polymère n'est pas conçu pour l'éviter :

- Des produits électroniques, par exemple des couches d'imperméabilisation de smartphones. Pour les smartphones, certains produits sont proposés à la vente pour imperméabiliser des smartphones déjà sur le marché, et certains modèles sont mis sur le marché déjà traités ; (Exemple : Polyrise)
- des chaussures imperméabilisées (sport, usage extérieur), par exemple par la technologie « ion-maskTM »
- des articles textiles sont traités avec des dendrimères polyfluorés (polymères arborescents / sphériques) de dimensions nanométriques. Des nanoparticules de dioxyde de titane sont également employées (Breton Y. et al, 2011) (Exemples : produits Bionic Finish, C6 ; Polyrise, Mincor® TX TT).
- des produits grand public pour la rénovation ou la protection de peintures automobiles,
- des appareils médicaux,
- des membranes de filtration utilisées dans le traitement des fluides ou des effluents industriels,
- des matériaux consommables pour les analyses biologiques,
- des lubrifiants/huiles/grasses, des encres, des additifs pour des produits agrochimiques, des additifs pour plastiques, des produits de revêtement pour câbles et surfaces optiques pourraient contenir des particules nanométriques ou submicroniques de PTFE¹².

¹² http://www.shamrocktechnologies.com/info_center.html

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT DE PFOA

Il n'y pas de production de PFOA dans l'UE, les seuls rejets sont donc liés à l'importation et l'usage de PFOA ou ses précurseurs, de produits (éventuellement des mélanges de produits chimiques) et articles en contenant.

Le total des émissions de PFOA, tous milieux confondus, au niveau du globe est estimé à 75t par an (Prevedouros, 2006), cité dans (Pistocchi et al., 2009) et à 20 t/an pour l'UE par (McLachlan et al., 2007) cité dans (Pistocchi et al., 2009), et à > 16 t/an par (Pistocchi et al., 2009)

Une vision d'ensemble des rejets de PFOA dans l'environnement est fournie par le Tableau 4, adapté de (ECHA, 2015b):

Source d'émission	Emissions potentielles de PFOA (tonnes/an)
Production de polymères fluorés	7
Production de précurseurs de PFOA	0.5-5
Mise en œuvre de dispersions de polymères fluorés	3.8
Emissions liées à la présence de polymères fluorés dans des articles importés (hors articles textiles importés))	2-20
Utilisation et fin de vie de textiles importés	2-20
Production de textiles traités au sein de l'UE	>1
Production de mousses anti-incendie (formulation)	<0.45
Utilisation de mousses anti-incendie	<9.5
Production de peintures et d'encres	<0.45
Utilisation de peintures et d'encres	<5.1
Production et utilisation de papiers spéciaux	0.3-0.4
Production et utilisation de matériel photographique	<0.01
Production et utilisation de semi-conducteurs	≤0.01

Tableau 4. Emissions potentielles de PFOA dans l'environnement : les lignes grisées indiquent les émissions de PFOA liées à un emploi de PFOA, les autres celles liées à l'emploi de précurseurs du PFOA.

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

Ces estimations sont très incertaines, mais permettent d'identifier les secteurs les plus susceptibles de donner lieu à des émissions : production et mise en œuvre industrielle de polymères fluorés, articles importés et notamment les textiles, et utilisation de mousses anti-incendie (pour les feux « gras » - ou de « classe B »). Ces émissions concernent l'ensemble des compartiments de l'environnement, mais le milieu aquatique est le plus concerné. On constate que le total maximum pour l'UE selon le Tableau 4 est plus élevé mais d'un ordre de grandeur non incohérent avec les valeurs de la littérature rapportées au début de la section 3.

3.1 Emissions atmosphériques

Le PFOA est peu volatil (voir section 4), ses émissions atmosphériques semblent peu étudiées, et nous n'avons pas trouvé de données quantitatives les concernant. D'après le projet COHIBA (Andersson et al., 2012), ces émissions atmosphériques représentent moins de 10% de l'ensemble des émissions¹³.

3.2 Emissions vers les eaux

Les teneurs en PFOA dans les eaux de stations d'épuration urbaine sont généralement de l'ordre de 10 à 400 ng/l (ANSES, 2011). Sur la base des rejets mesurés par des stations d'épuration, (Pistocchi et al., 2009) ont estimé les émissions de PFOA dans des bassins versants en Europe (Figure 3). Les bassins versants du Pô, du Danube, et du Rhône sont les plus concernés par les émissions de PFOA. La situation de ces fleuves est liée à la présence de sites fabricant des produits à base de composés fluorés (ECHA, 2015a), dans les effluents desquels, notamment en France (un site de production de PVFD) des concentrations de l'ordre du µg/l en PFOA sont détectées (Dauchy, 2012).

Le facteur d'émission de PFOA vers les eaux de surface déduit de ses travaux par (Pistocchi et al., 2009) est d'environ 20 µg/ j/ personne. Ce facteur d'émission a été utilisé par (Lindim et al., 2015) pour cartographier les émissions de PFOA dans le bassin versant du Danube. Une vérification par confrontation avec les concentrations observées (avec l'utilisation d'un modèle de dispersion des émissions estimées) montre la validité de ce facteur, mais certaines valeurs ponctuellement élevées, probablement liées à des rejets pouvant être d'origine industrielle, ne sont pas expliquées.

¹³ Cette estimation porte en fait sur l'ensemble (PFOA et PFOS), le chiffre pour les seuls PFOA n'est pas communiqué dans le rapport consulté.

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

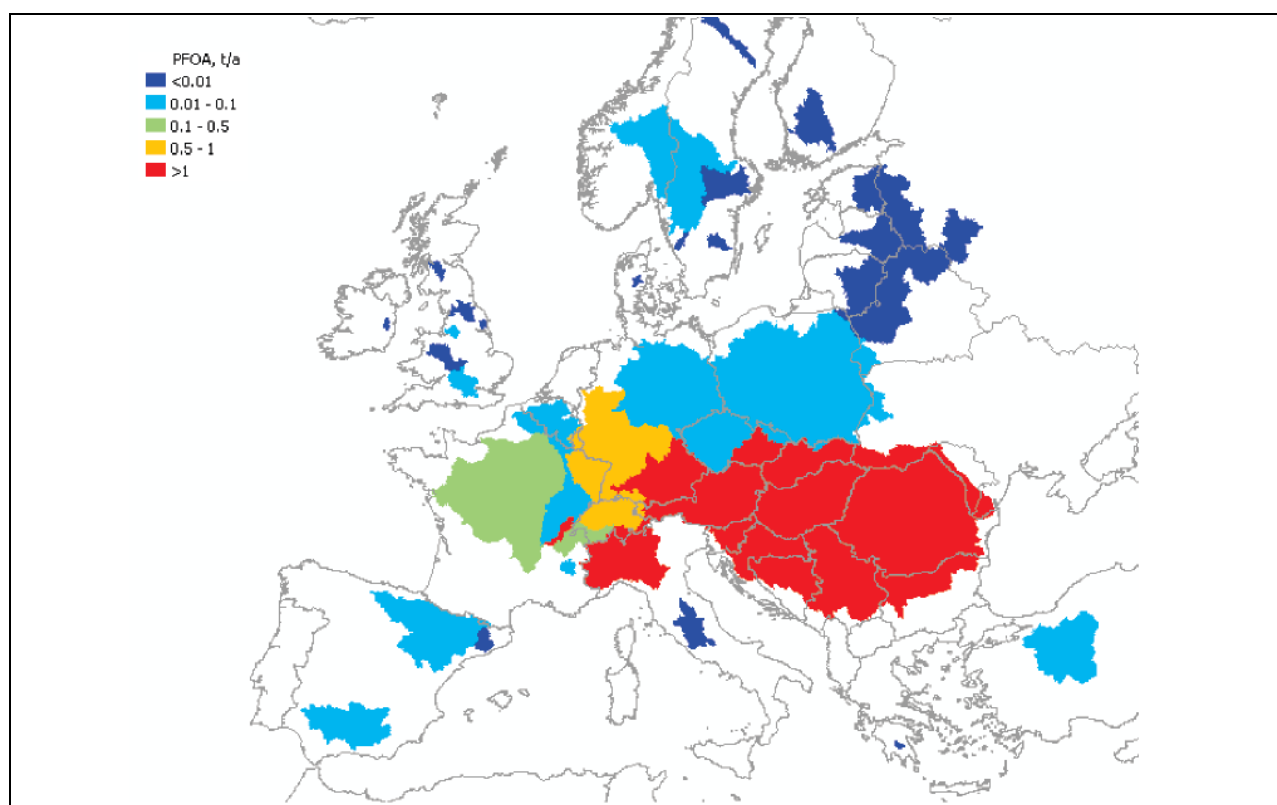


Figure 3 : Emissions de PFOA dans des bassins versants européens (en t/an), d'après (Pistocchi et al., 2009)

Selon (Verstegen R. et al., 2015), les émissions de PFOA dans l'environnement liées aux produits qui sont mis actuellement sur la marché ne pourraient représenter qu'une très faible voire infime fraction des émissions constatées, et provenir essentiellement des stocks de produits (et de déchets).

3.3 Emissions vers les boues d'épuration

Selon (Arvaniti, 2014) le flux de PFOA rejeté par une STEP est de l'ordre de 10% des flux totaux (90% étant rejetés via les eaux traitées).

Même si les principaux flux concernent donc les milieux aquatiques, une contamination des boues d'épuration, puis de leurs milieux récepteurs (sols, végétation,...) est donc possible.

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

Selon les études citées dans (ANSES, 2011), les teneurs rencontrées dans ces boues varient entre 0 et 100 ng/g (poids sec) avec de très fortes disparités géographiques.

4 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT DE PRECURSEURS DE PFOA

Les rejets des précurseurs de PFOA dans l'environnement sont beaucoup moins étudiés que ceux du PFOA.

Dans le cadre de la rédaction de ce document, nous n'avons pas trouver de données sur les émissions au niveau français ou européen de ces composés, autre qu'une valeur de facteur d'émission vers l'atmosphère pour le précurseur 8:2FTOH, basée sur une étude locale (zone urbaine de Zurich, (Wang et al., 2012)) : de l'ordre de 0,1 g/ hab/an.

Selon (Verstegen R. et al., 2015), les émissions des précurseurs dans l'environnement liées aux produits qui sont mis actuellement sur la marché, sont largement supérieures aux émissions de PFOA par ces articles. Toujours selon la même étude, les émissions de ces précurseurs dans l'environnement liées aux produits qui sont mis actuellement sur la marché ne pourraient représenter elles-mêmes qu'une très faible voire infime fraction de l'ensemble des émissions constatées.

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

5 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

5.1 Devenir dans l'environnement du PFOA et de ses sels

Le PFOA et ses sels sont des substances qui sont considérées (d'après leur évaluation dans le cadre de REACH), comme très persistantes dans l'environnement. De fait, les études réalisées ne montrent aucune dégradation dans des conditions environnementales. Malgré les fortes incertitudes sur le comportement et la répartition effective de la substance, on estime que la phase aqueuse est prédominante dans l'environnement (ECHA, 2014).

5.1.1 Dans l'atmosphère

La forme ionique acide en solution du PFOA est modérément volatile, mais sa forme conjuguée basique en solution (PFO) ne l'est pas. Par conséquent, la volatilisation du PFOA est possible, mais elle dépendra fortement du pH des milieux aquatiques (ECHA, 2014).

5.1.2 Dans le milieu aquatique et terrestre

Le PFOA a une capacité faible à modérée à s'adsorber sur les sols et les boues, et est donc considéré comme mobile dans les sols. Pour cette raison, les sols contaminés peuvent être une source à long terme de PFOA dans les eaux souterraines (voir section 5.3.3 pour les cas de contamination des sols et des eaux souterraines) (ECHA, 2015a).

5.1.3 Eaux souterraines contaminées

Une contamination d'eaux souterraines proches d'un site industriel en France a été constatée avec des valeurs comprises entre 92 et 19 500 ng/l (Dauchy, 2012). Des valeurs similaires ont été trouvées sur des sites analogues en Allemagne (ECHA, 2015a).

Il faut enfin noter que les dépôts atmosphériques sont une source importante d'apport de PFOA dans les milieux aquatiques. Une étude de bilan massique des apports à la mer Baltique a conclu que l'apport atmosphérique à la mer représentait environ 1/3 des apports totaux. La proportion est inférieure mais similaire (1/4) pour les fleuves se jetant dans cette mer (COHIBA, 2012), cité par (ECHA, 2015a). Ce point a été confirmé par une étude récente sur des bassins versants en Scandinavie suggérant que de plus ces apports atmosphériques sont en grande partie stockés et rejetés à long terme dans l'environnement aquatique (Filipovic M. et al., 2015).

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

5.2 Devenir dans l'environnement des précurseurs du PFOA

Le nombre de substances apparentées aux PFOA est extrêmement élevé, et seul le comportement de dégradation d'un nombre limité de ces substances a été étudié. Pour ces quelques substances (8 :2 FTOH, fluorotélomères 8 :2, Perfluoroalkylphosphates, fluoropolymères) les taux de transformation en PFOA sont compris entre 1 et 10% par an. A partir de ces études et d'autres informations, l'ECHA considère que l'ensemble des substances dont la définition figure en 1.1.1. ont le potentiel de se dégrader en PFOA et doivent en être considérés comme des précurseurs.

La dégradation de l'environnement de ces précurseurs entraîne par ailleurs une cascade de sous-produits fluorés (dont la répartition entre les différents compartiments de l'environnement est très mal connue), mais le PFOA apparaît comme devant être probablement le produit final persistant dans l'environnement de ces processus, à long terme, et atteindre l'ensemble des compartiments de l'environnement. (ECHA, 2015a et 2015b)

5.3 Présence dans l'environnement

PFOA

En raison de sa très longue (voire illimitée) durée de vie, de ses très nombreux précurseurs, et de ses caractéristiques physico-chimiques, le PFOA est détecté jusque dans des milieux et des biotes très éloignés de toute activité humaine, à des teneurs de l'ordre du ng/l dans l'eau et du ng/g en poids humide dans les organismes vivants supérieurs (ours polaires) (ECHA, 2015a).

On ne dispose pas d'assez de données pour identifier des tendances dans la contamination de l'environnement, mais les quelques données historiques disponibles suggèrent que, si elles baissent dans les biotes, les concentrations ne baissent pas dans l'eau, les sédiments ni les océans (du fait probablement de la persistance de la molécule et du rôle de puits des milieux aquatiques) (ECHA 2015b).

Précurseurs du PFOA

Les données les concernant sont rares. Ils ont été parfois étudiés dans l'optique de comprendre les mécanismes de transport/production à longue distance du PFOA lui-même. Ainsi, le principal précurseur 8:2FTOH a été quantifié à des teneurs de l'ordre de la dizaine du pg/m³ dans l'atmosphère de l'hémisphère Nord, ce qui contribuerait à expliquer la présence de PFOA dans l'Arctique (ECHA, 2015a). Le 8:2FTOH (et d'autres alcools

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

fluorotélomères) ont également été observés dans les précipitations et des eaux de surface au Japon (Mahmoud MA et al., 2009), ainsi qu'à de fortes teneurs (comparativement aux autres fluorocarbones) dans d'autres régions du monde (ANSES, 2011).

5.3.1 Dans le milieu aquatique

Des études ont été menées récemment en France (Munoz, 2015) et ont permis de fournir une première image de la contamination (3 campagnes sur environ une centaine de points en 2012). Les concentrations en PFOA mesurées s'établissent entre 0,08 et 36 ng/l. Les auteurs rapportent que ces valeurs sont cohérentes avec les niveaux trouvés dans d'autres bassins versants en Europe. Parmi les 22 substances PFAS recherchées, le PFOA était l'une des plus fréquemment quantifiées dans la phase dissoute.

Selon les études rapportées dans (ANSES, 2011), les concentrations de PFOA dans les eaux de surface peuvent dépasser cet intervalle et atteindre plusieurs centaines voire milliers de ng/l à l'aval de rejets industriels en diverses régions du monde. En dehors de ces cas extrêmes, elles sont comprises, dans le monde, entre 0 et 100 ng/l. La campagne réalisée sur les eaux brutes destinées à production d'eau potable en France par l'ANSES (ANSES, 2011) ont montré une moyenne et un médiane des concentrations en PFOA égales toutes deux à 1 ng/l pour les eaux de surface, une moyenne de 1 ng/l et une médiane <1ng/l pour les eaux souterraines. Il s'agit de valeurs plus faibles que dans (Munoz, 2015), ce qui peut s'expliquer par le fait que l'étude de l'ANSES ciblait des eaux de surface destinées à la production d'eau potable, donc a priori mieux protégées des pollutions.

Au Japon (Niisoe T., 2015), une étude a mis en évidence une forte baisse des teneurs en PFOA dans le bassin versant de la rivière Yodo (baie d'Osaka) depuis 10 ans, cohérente avec la substitution des PFOAs au Japon (via l'accord USEPA Stewardship Program, les producteurs japonais présents aux USA se sont engagés à réduire leur production au niveau global, et donc en particulier au Japon).

5.3.2 Dans les sédiments

Peu d'études ont été réalisées, mais selon les quelques valeurs collectées dans (ANSES, 2011), les teneurs dans les sédiments de cours d'eau sont de l'ordre du ng/g (poids sec).

5.3.3 Dans le milieu terrestre

Le PFOA est trouvé dans les sols, de façon généralisée, à de faibles teneurs.

Des contaminations ponctuelles plus conséquentes de sols et de ressources en eau ont été constatées en Europe, notamment en Allemagne près d'aéroports suite à l'emploi opérationnel ou pour des simulations de mousses anti-incendie, et dans le Nord de l'Italie dans une région de production de polymères fluorés. Nous n'avons pas identifié d'informations en France sur ce point

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

5.3.4 Dans l'atmosphère

Les composés perfluorés sont tous présents dans l'environnement atmosphérique (voir (ANSES, 2011) par exemple). Toutefois, entre le PFOA et ses précurseurs, ce sont ces derniers qui sont les plus présents.

5.3.5 Dans le biote

Le PFOA est systématiquement retrouvé dans le biote aquatique, et également dans l'espèce humaine, pour cette dernière à des niveaux pouvant laisser craindre des risques pour la santé, voir (ANSES, 2011), (ECHA, 2015a et b).

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

6 PERSPECTIVES DE REDUCTION DES REJETS

6.1 Substances et polymères alternatifs

6.1.1 Vision d'ensemble

De façon générale, il existe des alternatives pour la plupart des usages du PFOA et de ses précurseurs, et des polymères fluorés concernés par le PFOA.

Le Tableau 5, extrait, et adapté de (ECHA, 2015a) est enrichi avec d'autres sources d'informations. Il synthétise les alternatives disponibles par secteur.

Trois niveaux peuvent être schématiquement distingués dans la substitution ;

- Une première alternative générale pour le PTFE (ou les autres fluoropolymères) est d'employer un PTFE (ou un fluoropolymère) contenant peu de PFOA, c'est à dire produit selon les nouveaux procédés mis au point par les producteurs ayant adhéré au USEPA Stewardship Program. Toutefois, ces alternatives, si elles réduisent fortement les émissions de PFOA, ne les suppriment pas. Cette solution générale n'est pas reprise dans le Tableau 5.
- Les alternatives fluorées à chaîne courte, comme indiqué dans (ECHA 2015b), sont préférables aux PFOA mais il s'agit de molécules, qui bien que généralement moins bioaccumulables, bien que présentant une moindre (eco)toxicité, sont toutefois persistantes dans l'environnement. Une évaluation au cas par cas sera toujours nécessaire avant d'effectuer une substitution, mais en règle générale les alternatives non fluorées, lorsqu'elles sont disponibles, semblent devoir être privilégiées (ECHA, 2015b). Il faut de plus noter que ces alternatives fluorées à chaîne courte restent susceptibles de contenir de très faibles quantités de PFOA en tant qu'impuretés inévitables, et que donc seules les alternatives non-fluorées permettent réellement de supprimer de façon sûre les émissions de PFOA dans l'environnement.
- Les alternatives non fluorées, sont à évaluer au cas par cas, mais sont d'un point de vue général, préférables

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

Secteur Industriel	Alternatives fluorées	Alternatives non fluorées
Automobile (transport plus généralement) : Textiles, matériaux à faible friction, lubrifiants	PFOA ou précurseurs : Il existe des alternatives fluorées à chaîne courte	Alternatives au PTFE disponibles dans le cas des textiles pour sièges et des bâches de protection (Exemple : Sympatex® ou Tedlar® (PVF ¹⁴))
PTFE pour l'isolation et la protection de fils et de câbles	Autres polymères fluorés parfois utilisables	Une large gamme de plastiques est utilisée, mais les fluoropolymères en général et le PTFE en particulier ont des propriétés spécifiques, notamment une très large gamme de températures admissibles. Des solutions au cas par cas semblent possibles (silicones,...)
Construction: Coating pour matériaux (tissus, métaux, pierre,...), additifs de peintures	PFOA OU PRÉCURSEURS : Il existe des alternatives fluorées à chaîne courte PTFE : le PVF est par exemple proposé par DUPONT sous la marque Tedlar® pour la protection des constructions	Pour les agents de mouillage dans les peintures et les encres, des alternatives sont envisageables : Sulfosuccinates, silicone polymères siliconés,... Pour les agents hydrophobes dans les produits de lutte anticorrosion : Alcools Aliphatiques, sulfosuccinates, et alcools gras ethoxylés
Electronique: Isolateurs, manches de soudure; filtres pour soudure en phase vapeur	PFOA OU PRÉCURSEURS : Il existe des alternatives fluorées à chaîne courte	Le PEEK (polyétheréthercétone) pourrait être une alternative au PTFE pour l'isolation, compatible avec des hautes températures ¹⁵
Energie: Films pour cellules photovoltaïques de protection contre les	PFOA OU PRÉCURSEURS : Il existe des alternatives fluorées à chaîne courte	Manque d'information

¹⁴ Polyfluorure de vinyle

¹⁵ <http://www.professionalplastics.com/professionalplastics/InsulatingMaterialsList.pdf>

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

intempéries	PTFE : le PVF est une alternative utilisée pour les panneaux photovoltaïques.	
Energie: Films arrière (« backsheet »)	PFOA OU PRÉCURSEURS : Il existe des alternatives fluorées à chaîne courte PTFE : le PVF est une alternative utilisée pour les panneaux photovoltaïques.	Des alternatives qui ne sont pas de purs fluoropolymères (copolymères fluoré / non-fluoré comme par exemple le Zeffle™), ou ne sont pas des fluoropolymères (PET) sont disponibles. Les alternatives non fluorées seraient moins performantes, mais moins chères (Daikin, 2012) et (Flexcon, non daté) .
Mousses anti-incendie	Pour le PFOA ou ses précurseurs il existe des alternatives fluorées à chaîne courte	Il existe des alternatives non-fluorées (exemple : produits de la société BIOEX), mais il n'est pas sûr qu'elles soient adaptées à toutes les situations de lutte anti-incendie
Procédés agro-alimentaire	Pour le PFOA ou ses précurseurs, il existe des alternatives fluorées à chaîne courte	PEEK pour certaines pièces Des polyéthylènes à haut poids moléculaire peuvent être utilisés mais dans des gammes de température restreintes.
Produits ménagers : agents d'entretien et agents imperméabilisants (pour chaussures, textiles de loisirs et sportifs), produits anti-adhérents, agent mouillant pour des produits d'entretien du sol.	Pour le PFOA ou ses précurseurs Il existe des alternatives fluorées à chaîne courte	Il existe une offre de produits sans composés fluorés pour le traitement et le nettoyage spécifique des textiles sportifs et de loisirs, et chaussures par les particuliers (exemple : Gamme Eco de la société TOKO®, ou produits Nikwax)
Articles médicaux : vêtements médicaux non tissés, pansements chirurgicaux, implants, robes et rideaux chirurgicaux, ...	Il existe des alternatives fluorées à chaîne courte, mais ne pouvant remplir toutes les fonctions pour tous les articles (voir ci-après paragraphe dédié)	Peu d'information sur d'éventuels substituts non fluorés commercialisés. Une activité de R&D (brevets) sur des copolymères fluorés/non-fluorés est décelable.

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

Production d'hydrocarbures, industrie minière	Manque d'informations	Manques d'informations
Industrie photographique et de l'imagerie	Absence probable d'alternatives	Absence d'alternatives
Paper and packaging Baking and sandwich papers, food contact paper	Il existe des alternatives fluorées à chaîne courte Exemple de polymère fluoré « sans PFOA » selon son fabricant : le Solvera® (PFPE, perfluoropolyéther de Solvay.	Pas d'information sur d'éventuels substituts non fluorés commercialisés.
Cosmétique, produits d'hygiène personnelle	Pas d'information (la présence de produits fluorés dont le PFOA dans les cosmétiques a été mise en évidence au Japon mais n'est pas documentée pour ce qui concerne l'UE)	Pas d'information
Semi-conducteurs	Probablement pas d'alternatives	
Cires pour le fartage des skis	Il existe des alternatives fluorées à chaîne courte	Il existe des cires de fartage à base d'hydrocarbures, mais leurs performances seraient moindres que les cires fluorées (ainsi que leur prix). Il existe également des cires mixtes hydrocarbures/fluoropolymères (voir par ex. Toko, non daté).
Textiles, articles d'habillement en cuir, chaussures	Vêtements d'extérieur : Il existe des alternatives fluorées à chaîne courte Produits nettoyants pour	Vêtements d'extérieur: Il existe des alternatives non fluorées (ex.: Purtext, Sympatex, Fibertec Green Line) Moquettes :

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

	moquettes : Il existe des alternatives fluorées à chaîne courte	Les moquettes en laine pourraient se passer de traitement (la lanoline étant un agent protecteur naturel de la laine)
Membranes pour casques, enceintes, microphones		Le PEEK peut être utilisé en alternative au PVFD.
Production de polymères fluorés par le procédé en émulsion.	Des alternatives aux PFOA ou ses précurseurs existent	Sans objet

Tableau 5 : Synthèse de la disponibilité des alternatives au PFOA ou ses précurseurs, et au PTFE (ou autres polymères fluorés), par secteurs d'activité et catégories de produits

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

Certaines difficultés de substitution subsistent en particulier pour quelques secteurs, et elles sont évoquées ci-après pour chacun d'entre eux.

6.1.2 Textiles pour vêtements d'extérieur

Plusieurs fabricants, notamment à travers l'initiative Bluesign® se sont fixés une limite aux teneurs en PFOA dans leurs produits textiles, et utilisent des alternatives, principalement fluorées à chaîne courte. Toutefois, certains fabricants indiquent ne pas pouvoir obtenir les mêmes performances avec les alternatives (Exemple : Tasmania). Les alternatives ne devraient pas être totalement adoptées par ce secteur avant un délai de plusieurs années. Enfin, témoins de cette difficulté, des analyses ont montré que certains textiles pourtant certifiés par le label Bluesign® contenaient des PFOA au-delà des limites fixées par le label (ECHA, 2015a).

6.1.3 Textiles utilisés dans des dispositifs ou vêtements de protection professionnels

Il s'agit des vêtements et dispositifs de protection portés par les pompiers, policiers, militaires, ou les travailleurs manipulant des produits chimiques et des matières dangereux. Les alternatives perfluorées à chaîne courte sont progressivement employées, mais plusieurs fabricants indiquent qu'elles n'ont pas toujours les performances exigées. Elles sont par ailleurs moins résistantes aux lavages intenses et elles nécessiteraient d'être réappliquées régulièrement, ce qui pose des problèmes techniques et de coût (ECHA, 2015b).

6.1.4 Autres textiles pour l'extérieur

Les domaines d'application sont très variés, et la situation de l'industrie ne semble pas uniforme : certains acteurs proposent pour certains articles des solutions alternatives, mais plusieurs entreprises indiquent ne pas pouvoir encore obtenir la même durabilité des matériaux soumis aux intempéries avec ces alternatives, qui ne devraient donc pas être totalement adoptées par ce secteur avant un délai de plusieurs années.

6.1.5 Mousses anti-incendie

Selon (ECHA, 2015b), les informations sur la disponibilité de mousses-anti-incendies basée sur des technologies sans PFOA sont contradictoires. Il semble que pour certaines applications exigeantes (aéroports, industries à risque élevé), certaines mousses « sans PFOA » pourraient ne pas satisfaire à toutes les exigences de performance ou opérationnelles.

De la même façon, (ECHA, 2015b) considère que les solutions sans fluor sont effectivement disponibles sur le marché, mais qu'il y a un manque de retour d'expérience et de

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

confirmation qu'elles sont bien adaptées aux situations exigeantes. Elles sont par contre une solution de long terme à privilégier dès lors que leur adaptation a été spécifiquement confirmée.

6.1.6 Procédés photolithographiques dans la fabrication de semi-conducteurs

Pour ce secteur, des solutions sont en cours de développement, mais elles ne devraient pas être effectivement mises en œuvre avant une dizaine d'années, pour des questions de mise au point puis de délais de certification.

6.1.7 Traitement de papiers, films et plaques photographiques

Dans ce domaine la substitution semble impossible dans certains usages spéciaux (notamment médicaux et militaires), mais il s'agit d'un secteur dont les émissions sont quasiment négligeables, et sont de plus en baisse du fait de l'abandon progressif de ces techniques pour des techniques digitales.

6.1.8 Cires pour le fartage des skis

Les cires employées pour le fartage des skis sont encore largement à base de PFOA et de substances apparentées, bien que des solutions alternatives apparaissent. Bien que saisonnière et réservée aux zones de montagne, cette activité semble pouvoir entraîner une contamination directe de l'environnement aquatique.

6.1.9 Dispositifs médicaux

Des composés ou polymères fluorés contenant des PFOA sont susceptibles d'être utilisés dans un grand nombre de dispositifs médicaux : pansements, outils, cathéters, et des implants. L'information disponible indique que des substituts ne sont pas disponibles pour toutes ces applications, en particulier pour le cas des implants cardio-vasculaires, et que la substitution ne pourrait se faire qu'à long terme (ECHA, 2015b). De toute façon il s'agit d'usage ne représentant que des tonnages et des émissions très faibles en regard des principaux secteurs, et donc de très peu d'enjeu pour la contamination des eaux.

6.1.10 Encres latex pour impression professionnelle

D'une façon générale, des substituts sont disponibles pour les encres d'impression. Le cas des encres latex pour imprimantes à jet d'encre à usage professionnel (pour réaliser des affiches

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

par exemple) est particulier, car il n'existe pas d'encres de substitution. Leur usage disparaîtra avec le renouvellement du parc de ce type d'imprimantes, dont on estime qu'il sera achevé d'ici environ 5 ans (ECHA, 2015b).

6.2 Réduction des émissions

6.2.1 Elimination dans les effluents

Traitements standard

L'effet des traitements d'épuration sur le PFOA est complexe à appréhender. En effet, les effluents entrant en station contiendront généralement, outre le PFOA, un mélange complexe de substances perfluorées, donc certaines seront des précurseurs du PFOA. L'effet de la station d'épuration sera d'une part positif (abattement du PFOA et/ou de certains de ses précurseurs) mais difficile à mesurer en raison de la complexité du mélange. Il sera aussi, comme cela a été constaté dans des études (analysées par Arvaniti, 2014), négatif en favorisant la biodégradation de précurseurs en PFOA au sein de la station.

Les phénomènes de sorption, complexes, dépendent également du type de boues de la station d'épuration.

Dans ce contexte, il n'est pas possible de caractériser simplement les performances de l'épuration sur le PFOA ou ses précurseurs. (Arvaniti et al., 2015) fournit une vision d'ensemble des études ayant été réalisées sur le sujet.

Traitements tertiaires

Les traitements tertiaires ont une action significative sur le PFOA, en particulier le charbon actif en poudre, la nanofiltration¹⁶, l'osmose inverse, avec des efficacités pouvant être supérieures à 90%. Les traitements d'oxydation poussée variés ont aussi démontré une efficacité élevée, du moins au laboratoire.

6.3 Coût de la substitution

Peu d'information est disponible sur le coût des produits chimiques de substitution. En tenant compte du fait que les alternatives doivent en général être utilisées en plus grande quantité, l'ECHA estime que le surcoût lié à la substitution du PFOA pour la production de PTFE est compris entre 0 et 20% (exprimé en variation de prix du PTFE).

¹⁶ Par contre la filtration sur sable est inefficace selon (Arvanati et al.2015)

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

Concernant les précurseurs du PFOA, le surcoût des substituts est compris dans une fourchette comprise entre 0 et 20%, à laquelle il faut rajouter les plus grandes quantités nécessaires des alternatives (entre 10 et 20%), avec donc au final un surcoût de substitution compris entre 10 et environ 50% pour les textiles. Pour les mousses anti-incendie, les surcoûts sont supérieurs (entre 20 et 70%) en raison d'un taux plus élevé de substitution (20 à 40%). Cette fourchette assez large reflète le manque d'information et la variété des situations. Elle ne reflète pas la situation des secteurs présentant des difficultés de substitution (voir section 5), pour lesquels les coûts sont très largement supérieurs.

Si on les ramène aux émissions évitées, les coûts totaux de substitution du PFOA (chez les utilisateurs des substances et des polymères fluorés, et non les producteurs de polymères) pour l'Europe (dans les secteurs où une substitution est possible actuellement) seraient compris entre 0 et 6 551 €/kg pour les PFOA et entre 4 et 3 533 €/kg pour les précurseurs des PFOA.

Ces coûts ne comprennent pas des coûts d'adaptation des procédés et de recertification des produits. On ne dispose pas d'information substantielle sur ces coûts, qui peuvent être élevés dans certains cas (dispositifs médicaux par exemple).

Exprimés en pourcentage relatif, les coûts de substitution semblent élevés, mais l'ECHA estime que, si on le compare aux coûts consentis dans le passé pour éliminer des émissions d'autres composés PBT comme notamment le DecaBromoDyphénilEther, ce coût est acceptable (ECHA, 2015b).

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

7 CONCLUSIONS

Les PFOA et leurs sels, les substances apparentées, et les polymères pouvant être produits à partir du PFOA, ont des applications très vastes et leur fonction est souvent critique pour des aspects de durabilité de biens et de sécurité des personnes.

En raison de l'extrême persistance de ces composés, on constate qu'ils contaminent l'ensemble de l'environnement aquatique, à des niveaux généralement de l'ordre du ng/l.

Des alternatives (polymères fluorés produits de façon à minimiser la présence de PFOA ou de ses précurseurs, ou autres polymères et substances non fluorés) sont très largement disponibles. La plupart des producteurs de ces polymères ont modifié leur procédé de production pour ne proposer que des polymères fluorés à basse teneur en PFOA. Toutefois, une offre de polymères fluorés contenant d'importantes quantités de PFOA continue d'exister notamment en Asie du Sud-Est, et d'entrer sur le marché européen, sous forme de polymères, ou dans des articles traités.

Dans le cadre du règlement REACH, il est probable que l'UE va interdire la production de l'importation des substances et polymères à l'origine des émissions de PFOA, progressivement dans les prochaines années. Cette mesure entraînera une substitution d'une partie des polymères contenant du PFOA également pour les articles consommés en Asie du Sud-Est. Une baisse des émissions de PFOA et de ses précurseurs et des concentrations dans l'environnement est donc possible. Une telle baisse a déjà été observée dans les cours d'eau au Japon, suite à un processus de substitution déjà entamé dans ce pays, comme aux USA.

Les tendances de la contamination des milieux aquatiques pour l'UE sont malgré tout très incertaines, car la baisse des émissions pourrait être contrebalancé par plusieurs autres facteurs : l'importance du stock d'articles et matériaux déjà en cours d'utilisation, des divers déchets, des apports atmosphériques provenant de l'extérieur de l'UE, et plus encore des stocks très importants de précurseurs de PFOA accumulés dans l'environnement et non encore dégradés en PFOA.

Les modalités concrètes de l'application de l'interdiction dans l'UE, encore à fixer à la date de rédaction de cette fiche, seront également déterminantes (seuils et méthodes analytiques finalement retenus, contrôles pratiqués,...).

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

REFERENCES

- Andersson H. et al. (2012). Major Sources and Flows of the Baltic Sea Action Plan Hazardous Substances WP4 FINAL REPORT, COHIBA Project
- Anses (2011). Rapport sur la campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine. Ressources en eau brute et eau traitée.
- Arvaniti, O.S., Andersen, H.R., Thomaidis, N.S., Stasinakis, A.S., 2014. Sorption of Perfluorinated Compounds onto different types of sewage sludge and assessment of its importance during wastewater treatment. Chemosphere 111, 405-411.
- Breton Y. et al., 2011, Nanotechnologies dans le textile, Techniques de l'Ingénieur.
- Daikin, 2012, "A comparison of the performance of fluorinated and nonfluorinated backsheets", <https://daikin-america.com/news/wp-content/uploads/2013/07/Plastics-in-PV-9-20-12-rev.-4.pdf>
- Dauchy, X., 2012, « Relationship Between Industrial Discharges and Contamination of Raw Water Resources by Perfluorinated Compounds. Part I: Case Study of a Fluoropolymer Manufacturing Plant”, Bull Environ Contam Toxicol (2012) 89:525-530
- ECHA (2013), "Member state committee support document for identification of pentadecafluorooctanoic acid (PFOA) as a substance of very high concern because of its CMR and PBT properties"
- ECHA (2015a) Annex XV Restriction Report, Proposal for a Restriction : Substance Name: Perfluorooctanoic Acid (PFOA), PFOA Salts and PFOA-Related Substances
- ECHA (2015b), Committee for Socio-economic Analysis (SEAC), Opinion on an Annex XV dossier proposing restrictions on Perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related substances, draft September 2014",
- Filipovic M., 2015, "Mass Balance of Perfluorinated Alkyl Acids in a Pristine Boreal Catchment", Environ. Sci. Technol. 2015, 49, 12127–12135
- Flexcon, non date, "Understanding Photovoltaic Backsheet Options", https://www.flexcon.com/Resource-Center/~/_media/Files/PDFs/flexflash/UnderstandingPhotovoltaicBacksheetOptions.ashx
- Lindim C. et al., 2015 "Estimating emissions of PFOS and PFOA to the Danube River catchment and evaluating them using a catchment-scale chemical transport and fate model", Environmental Pollution, Volume 207, December 2015, Pages 97-106
- Mahmoud MA (2009), "Polyfluorinated telomers in precipitation and surface water in an urban area of Japan" Chemosphere. 2009 Jan;74(3):467-72

PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs)

- McLachlan, M.; Holmstrom, K. E.; Reth, M.; Berger, U. (2007) "Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European Continent". Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 7260-7265.
- Munoz G. (2015), "Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: A French nationwide survey", Science of The Total Environment Volume 517, 1 June 2015, Pages 48-56
- Niisoe T. (2015), "Perfluorinated carboxylic acids discharged from the Yodo River Basin, Japan" Chemosphere Volume 138, November 2015, Pages 81-88
- Norwegian Pollution Control Authority, 2007, « PFOA in Norway », TA-2354/2007
- Pistocchi A. et al., 2009, A Map of European Emissions and Concentrations of PFOS and PFOA, Environ. Sci. Technol. 2009 43, 9237-9244
- Prevedouros, K.; Cousins, I. T.; Buck, R. C.; Korzeniowski, S. H. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. Environ., Sci. Technol. 2006, 40, 32-44.
- Toko Racing Service, non date, "Information on fluorinated waxes", <http://www.tokous.com/PDF/Information%20on%20Fluorinated%20Waxes.pdf>
- USEPA (2006), PFOA stewardship invitation letter and commitment, <http://www2.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/dupont.pdf>
- Wang, Z.Y., et al., 2012, "Atmospheric fate of poly- and perfluorinated alkylsubstances (PFASs): II. Emission source strength in summer in Zurich. Switz.", Environ. Pollut. 169, 204e209.