



**Convention de
Stockholm sur les
polluants organiques
persistants**

Distr. : générale
8 novembre 2011

Français
Original : anglais

Comité d'étude des polluants organiques persistants
Sixième réunion
Genève, 11-15 octobre 2010

**Rapport du Comité d'étude des polluants organiques
persistants sur les travaux de sa sixième réunion**

Additif

**Document d'orientation sur les solutions de remplacement de l'acide
perfluorooctane sulfonique et de ses dérivés**

1. À sa sixième réunion, le Comité d'étude des polluants organiques persistants a approuvé le document d'orientation sur les solutions de remplacement de l'acide perfluorooctane sulfonique et de ses dérivés, sur la base du projet figurant dans le document UNEP/POPS/POPRC.6/INF/8, tel que modifié au cours de la réunion.
2. À sa septième réunion, le Comité a examiné les observations faites par les Parties et les observateurs conformément à la décision POPRC-6/5¹ et révisé le document en conséquence. Le texte du document d'orientation, tel que révisé au cours de la réunion est reproduit ci-après. Il n'a pas été officiellement édité.

¹ UNEP/POPS/POPRC.7/INF/13/Rev.1.

Annexe

Document d'orientation sur les solutions de remplacement de l'acide perfluorooctane sulfonique et de ses dérivés

14 octobre 2011

Avertissement

Le présent document est un rapport d'étape fondé sur les informations disponibles au sujet des solutions de remplacement de l'acide perfluorooctane sulfonique (SPFO) et de ses dérivés. Il importe de noter que des lacunes subsistent dans les données toxicologiques et écotoxicologiques en ce qui concerne les solutions de remplacement possibles du SPFO et de ses dérivés. Les données présentées ici n'ont qu'un caractère indicatif, et il est important de poursuivre les recherches en vue de recueillir des données sanitaires et environnementales supplémentaires qui permettront de mieux comprendre les effets toxicologiques et écotoxicologiques des solutions de remplacement exposées. Le présent document porte sur des questions relevant expressément de la Convention de Stockholm et ne traite pas de questions sans rapport avec les polluants organiques persistants.

Table des matières

Liste des abréviations et acronymes employés.....	5
Résumé.....	10
I. Introduction, historique et objectifs	12
A. Historique de la proposition d'inscription du SPFO à la Convention de Stockholm	12
B. Décision prise à la quatrième réunion de la Conférence des Parties	12
C. Objectif de l'étude.....	12
D. Autres informations.....	12
II. Caractéristiques du SPFO et de ses dérivés	13
A. Substances apparentées au SPFO	13
B. Propriétés des substances apparentées au SPFO	14
C. Production et consommation de substances apparentées au SPFO	15
III. Solutions de remplacement à l'utilisation de SPFO.....	15
A. Imprégnation et apprêt superficiel des textiles	16
B. Imprégnation des emballages (papier/carton).....	17
C. Nettoyants, cires et produits de polissage pour automobiles et sols	17
D. Revêtements de surface, peintures et vernis.....	18
E. Production pétrolière et minière.....	19
F. Industrie photographique.....	19
G. Composants électriques et électroniques.....	20
H. Industrie des semiconducteurs.....	20
I. Fluides hydrauliques pour l'aviation	21
J. Pesticides	22
K. Appareils médicaux.....	23
L. Métallisation	23
M. Mousses anti-incendie.....	25
N. Autres utilisations.....	29
O. Récapitulation des informations sur les solutions de remplacement du SPFO.....	29
IV. Propriétés des substances de remplacement et évaluation des risques.....	30
A. Aperçu général	30
B. Alkylsulfonates perfluorés à chaîne plus courte	32
C. Cétones et éthers perfluoroalkylés à chaîne plus courte	33
D. Sulfonates de polyfluorodialkyléthers	33
E. Fluorotélomères et fluorophosphates	34
F. Copolymères fluorés	36
G. Polyéthers fluorés.....	36
H. Siloxanes et polymères à base de silicones	37
I. Aromatiques propylées.....	40
J. Sulfosuccinates.....	41
K. Chlorure de stéaramidométhylpyridine	42
L. Éther, amines et sulfates de polypropylènglycol.....	42
V. Évaluation comparative du SPFO et des solutions de remplacement possibles.....	43
VI. Conclusions, recommandations et évolution future.....	44
A. La clé réside dans une faible tension de surface.....	44
B. Des substances de remplacement du SPFO sont disponibles	44
C. Nécessité de trouver de meilleures substances de remplacement.....	45
D. Nécessité de mesures d'incitation	45
E. Évaluation complexe	45
F. Nécessité de disposer de plus de données et informations publiques sur les solutions de remplacement	45
G. Nécessité d'une meilleure communication le long de la chaîne de valeur	46
H. Nécessité d'une coopération internationale accrue.....	46
I. Autres sources consultées.....	46

Liste des abréviations et acronymes employés

ACPF	acide alkylcarboxylique perfluoré
AFFF	mousse filmogène aqueuse
APDF	acide perfluorodécanoïque
APFHp	acide perfluoroheptanoïque
APFHx	acide perfluorohexanoïque
APFN	acide perfluorononanoïque
APFO	acide perfluorooctanoïque
AR-AFFF	mousse filmogène aqueuse résistant à l'alcool
AR-FFFP	mousse fluoroprotéinique filmogène résistant à l'alcool
ASPF	alkylsulfonate perfluoré
CAS	Chemical Abstract Service
CCD	dispositif à transfert de charge (technique de capture d'images numériques)
CEN	Comité européen de normalisation
CSENO	Concentration sans effet nocif observable
D4	octaméthylcyclotérasiloxane
D5	décaméthylcyclopentasiloxane
D6	dodécaméthylcyclohexasiloxane
diPAP	diesters d'acides polyfluoroalkylphosphoniques et d'acides phosphoriques
DL ₅₀	dose létale 50 %
DSENO	dose sans effet nocif observable
ECETOC	Centre européen d'écotoxicologie et de toxicologie des produits chimiques
ETFE	copolymère d'éthylène et de tétrafluoroéthylène
EtFOSA	<i>N</i> -éthyl perfluorooctane sulfonamide (sulfluramide)
EtFOSE	<i>N</i> -éthyl perfluorooctane sulfonamidoéthanol
EtFOSEA	acrylate de <i>N</i> -éthyl perfluorooctane sulfonamidoéthyle
EtFOSEP	phosphate de di[<i>N</i> -éthyl perfluorooctane sulfonamidoéthyle]
FBC	facteur de bioconcentration
FC-53	1,1,2,2-tétrafluoro-2-(perfluorohexyloxy)éthane sulfonate/perfluoro[hexyl éthyl éther sulfonate] de potassium
FC-53B	2-(6-chloro-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodécafluorohexyloxy)-1,1,2,2-tétrafluoroéthane sulfonate de potassium
FC-80	sel de potassium du SPFO
FC-98	perfluoroéthylcyclohexylsulfonate de potassium
FC-248	sel de tétraéthylammonium du SPFO
FFFP	mousse fluoroprotéinique filmogène
FSPFO	fluorure de perfluorooctane sulfonyle
INCI	Nomenclature internationale des ingrédients cosmétiques
MeFOSA	<i>N</i> -méthyl perfluorooctane sulfonamide
MeFOSE	<i>N</i> -méthyl perfluorooctane sulfonamidoéthanol
MeFOSEA	acrylate de <i>N</i> -méthyl perfluorooctanesulfonamidoéthyle (OCDE)
MDM	octaméthyltrisiloxane
MD2M	décaméthyltétrasiloxane
MD3M	dodécaméthylpentasiloxane
MM (ou HMDS)	hexaméthyldisiloxane
NGLF	Norsk Galvanoteknisk Landsforening
OCDE	Organisation de coopération et de développement économiques
PAP	acides polyfluoroalkylphosphoniques et acides polyalkylphosphoriques
PFAA	acide perfluoroalcanoïque
PFBS	acide perfluorobutane sulfonique perfluorobutane sulfonate de potassium

PFBSF	fluorure de perfluorobutane sulfonyle
PFBSK	sel potassique de PFBS
PFC	Hydrocarbure perfluoré
PFDS	acide perfluorodécane sulfonique
SPFO	acide perfluorooctane sulfonique
PFOSA	perfluorooctane sulfonamide
PTFE	polytétrafluoroéthylène
RQSA	relations quantitatives structure-activité
UE	Union européenne
ZVO	Association nationale allemande de la métallisation

La décision prise par la Conférence des Parties à la Convention de Stockholm lors de sa quatrième réunion au sujet de l'inscription de l'acide perfluorooctane sulfonique, de ses sels et du fluorure de perfluorooctane sulfonyle est reproduite ci-après. Les buts acceptables et les dérogations spécifiques sont indiqués dans le tableau.

Conformément au paragraphe 4 de l'article 4 de la Convention, à moins qu'une date antérieure ne soit indiquée dans le registre par une Partie, ou qu'une prorogation ne soit accordée conformément au paragraphe 7, toutes les dérogations spécifiques enregistrées par cette Partie pour l'acide perfluorooctane sulfonique, ses sels et le fluorure de perfluorooctane sulfonyle expirent cinq ans après la date d'entrée en vigueur de l'amendement correspondant.

Conformément au paragraphe 1 de la partie III de l'Annexe B, un registre des buts acceptables est créé, dont la tenue est assurée par le Secrétariat. Toute Partie non inscrite à ce registre qui constate qu'elle a besoin de recourir à l'acide perfluorooctane sulfonique, à ses sels ou au fluorure de perfluorooctane sulfonyle dans un but acceptable figurant dans la partie I de l'Annexe B le signale au Secrétariat dès que possible afin de pouvoir être immédiatement portée au registre.

Conformément au paragraphe 6 de la partie III de l'Annexe B, la Conférence des Parties évaluera si les substances considérées restent nécessaires pour les divers buts acceptables et dérogations spécifiques indiqués. L'évaluation de la nécessité de continuer l'utilisation et la production de l'acide perfluorooctane sulfonique, de ses sels et du fluorure de perfluorooctane sulfonyle aura lieu au plus tard en 2015 pour la première et, par la suite, tous les quatre ans, à l'occasion d'une réunion ordinaire de la Conférence des Parties.

SC-4/17 : Inscription de l'acide perfluorooctane sulfonique, de ses sels et du fluorure de perfluorooctane sulfonyle

La Conférence des Parties,

Ayant examiné le descriptif des risques, l'évaluation de la gestion des risques et l'additif à l'évaluation de la gestion des risques se rapportant au sulfonate de perfluorooctane transmis par le Comité d'étude des polluants organiques persistants²,

Prenant note de la recommandation du Comité d'étude des polluants organiques persistants d'inscrire l'acide perfluorooctane sulfonique, ses sels et le fluorure de perfluorooctane sulfonyle à l'Annexe A ou B de la Convention,³

1. *Décide* d'amender la première partie de l'Annexe B de la Convention afin d'y inscrire l'acide perfluorooctane sulfonique, ses sels et le fluorure de perfluorooctane sulfonyle, en ajoutant la ligne suivante, avec les buts acceptables et dérogations spécifiques indiqués :

Substance chimique	Activité	But acceptable ou dérogation spécifique
Acide perfluorooctane sulfonique (No. de CAS : 1763-23-1), ses sels ^a et fluorure de perfluorooctane sulfonyle* (No. de CAS : 307-35-7) ^a Par exemple: perfluorooctane sulfonate de potassium (No. de CAS : 2795-39-3); perfluorooctane sulfonate de lithium (No. de CAS : 29457-72-5); perfluorooctane sulfonate d'ammonium (No. de CAS : 29081-56-9); perfluorooctane sulfonate de diéthanolammonium (No. de CAS : 70225-14-8); perfluorooctane sulfonate de tétraéthylammonium (No. de CAS : 56773-42-3); perfluorooctane sulfonate de	Production	But acceptable : Conformément à la troisième partie de la présente Annexe, production d'autres substances chimiques destinées exclusivement aux utilisations énumérées ci-après. Production pour les utilisations énumérées ci-après. Dérogation spécifique : Telle qu'autorisée pour les Parties inscrites au registre
	Utilisation	But acceptable : Utilisation conforme à la troisième partie de la présente Annexe ou en tant que produit intermédiaire pour la production de substances chimiques destinées aux applications constituant des buts acceptables suivantes : <ul style="list-style-type: none"> • Photo-imagerie • Photorésines et revêtements antireflet pour semi-conducteurs • Agent d'attaque pour la gravure de semi-conducteurs composés et de filtres céramiques • Fluides hydrauliques pour l'aviation • Métallisation (revêtement métallique dur) en circuit fermé • Certains appareils médicaux (tels que les feuilles de copolymère d'éthylène et de tétrafluoroéthylène (ETFE) et l'ETFE radio-opaque utilisés dans certains dispositifs de diagnostic médical et filtres couleur pour capteurs à couplage de charge) • Mousse anti-incendie • Appâts pour la lutte contre les fourmis coupeuses de feuilles <i>Atta spp.</i> et <i>Acromyrmex spp.</i>

2. UNEP/POPRC.2/17/Add.5, UNEP/POPRC.3/20/Add.5 et UNEP/POPRC.4/15/Add.6.

3. UNEP/POPS/COP.4/17.

didécyl diméthyl ammonium (No. de CAS : 251099-16-8)	<p>Dérogation spécifique : Pour les utilisations spécifiques ou l'utilisation en tant que produit intermédiaire pour la production de substances chimiques destinées aux utilisations spécifiques suivantes :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Photomasques dans les industries des semi-conducteurs et des écrans à cristaux liquides • Métallisation (revêtement métallique dur) • Métallisation (revêtement métallique décoratif) • Composants électriques et électroniques • Insecticides pour la lutte contre les fourmis de feu rouges importées et les termites • Production pétrolière chimiquement assistée • Tapis • Cuir et habillement • Textiles et capitonnage • Papier et emballages • Revêtements et additifs pour revêtements • Caoutchouc et matières plastiques
---	--

2. *Décide également* d'ajouter à l'Annexe B une troisième partie intitulée « Acide perfluorooctane sulfonique, ses sels et fluorure de perfluorooctane sulfonyle », libellée comme suit :

Troisième partie

Acide perfluorooctane sulfonique, ses sels et fluorure de perfluorooctane sulfonyle

1. La production et l'utilisation d'acide perfluorooctane sulfonique, de ses sels et de fluorure de perfluorooctane sulfonyle sont abandonnées par toutes les Parties, sauf dans les cas prévus dans la première partie de la présente annexe pour les Parties qui ont signifié au Secrétariat leur intention de les produire ou les utiliser dans des buts acceptables. Il est créé par les présentes un Registre des buts acceptables accessible au public. La tenue de ce Registre est assurée par le Secrétariat. Toute Partie non inscrite au Registre qui constate qu'elle a besoin de recourir à l'acide perfluorooctane sulfonique, à ses sels ou au fluorure de perfluorooctane sulfonyle dans un but acceptable figurant dans la première partie le signale au Secrétariat dès que possible afin de pouvoir être immédiatement portée au Registre.
2. Les Parties qui produisent ou utilisent ces substances tiennent compte, s'il y a lieu, des orientations fournies dans les passages pertinents des directives générales sur les meilleures techniques disponibles et les meilleures pratiques environnementales figurant dans la partie V de l'Annexe C à la Convention.
3. Tous les quatre ans, chaque Partie qui utilise ou produit ces substances établit un rapport sur ses progrès dans l'élimination de l'acide perfluorooctane sulfonique, de ses sels et du fluorure de perfluorooctane sulfonyle et soumet des informations sur ces progrès à la Conférence des Parties dans le cadre de la communication d'informations en vertu de l'article 15 de la Convention.
4. Dans l'objectif de réduire et, à terme, d'éliminer l'utilisation et la production de ces substances, la Conférence des Parties encourage :
 - a) Toute Partie utilisant ces substances à prendre des mesures en vue d'éliminer les utilisations pour lesquelles des produits ou autres solutions de remplacement sont disponibles;
 - b) Toute Partie utilisant ou produisant ces substances à élaborer et exécuter un plan d'action dans le cadre du plan de mise en œuvre visé à l'article 7;
 - c) Les Parties à promouvoir, dans la mesure de leurs moyens, la recherche-développement de produits, procédés, méthodes et stratégies de remplacement chimiques et non chimiques sans danger pour les Parties utilisant ces substances, en rapport avec la situation de ces pays. Les facteurs à privilégier pour l'étude des solutions de remplacement ou des combinaisons de solutions de remplacement comprennent les risques pour la santé humaine et les incidences sur l'environnement de ces solutions de remplacement.
5. La Conférence des Parties évalue si ces substances restent nécessaires pour les divers buts acceptables et dérogations spécifiques précédents, en se basant sur les informations scientifiques,

techniques, environnementales et économiques disponibles, notamment :

- a) Les informations fournies dans les rapports visés au paragraphe 3;
- b) Les informations sur la production et l'utilisation de ces substances;
- c) Les informations sur la disponibilité, la pertinence et l'application des solutions de remplacement de ces substances;
- d) Les informations sur les progrès faits dans le renforcement de la capacité des pays à recourir à ces solutions de remplacement en toute sécurité.

6. Cet examen a lieu au plus tard en 2015 pour le premier et, par la suite, tous les quatre ans, à l'occasion d'une réunion ordinaire de la Conférence des Parties.

7. En raison de la complexité de leur utilisation et des nombreux secteurs de la société qu'elles touchent, il pourrait exister d'autres applications de ces substances dont les pays ne sont pas au courant. Les Parties qui ont connaissance de telles utilisations sont encouragées à en informer le Secrétariat dès que possible.

8. Toute Partie peut à tout moment se retirer du Registre des buts acceptables sur notification écrite adressée au Secrétariat. Le retrait prend effet à la date indiquée dans la notification.

9. Les dispositions de la note iii) de la première partie de l'Annexe B ne s'appliquent pas à ces substances.

Résumé

1. À sa quatrième réunion, la Conférence des Parties à la Convention de Stockholm a décidé que la production et l'utilisation d'acide perfluorooctane sulfonique (SPFO), de ses sels et du fluorure de perfluorooctane sulfonyle (FSPFO) devaient être abandonnées par toutes les Parties sauf si elles étaient autorisées dans des buts acceptables ou en vertu de dérogations spécifiques conformément à la troisième partie de l'Annexe B de la Convention. Les substances chimiques apparentées au SPFO qui sont utilisées dans la pratique sont souvent des précurseurs du SPFO et bien qu'elles ne soient pas inscrites elles-mêmes expressément à la Convention, l'inscription du SPFO, de ses sels et du FSPFO en restreint la production et l'utilisation.
2. La présente étude a pour objet de résumer les connaissances actuelles concernant les solutions de remplacement du SPFO, de ses sels et du FSPFO de même que d'autres substances produites lorsque celles-ci sont utilisées comme intermédiaires, et de rendre les pays en développement et les pays à économie en transition mieux à même d'éliminer progressivement le SPFO, ses sels et le FSPFO tout en tenant compte du fait que des délais plus longs seront nécessaires pour l'introduction des solutions de remplacement dans le cas de quelques utilisations et qu'il n'existe pas de solutions de remplacement pour certaines utilisations.
3. Le présent document passe en revue les diverses utilisations du SPFO, de ses sels et du FSPFO comme surfactant pour l'imprégnation, le revêtement, la métallisation et les mousses anti-incendie, entre autres, et indique les solutions de remplacement suggérées, disponibles ou déjà introduites sur le marché dans certains pays. Il existe des substances de remplacement fluorées ou non fluorées pour presque toutes les utilisations actuelles. Les solutions de remplacement peuvent ne pas être idéales et n'équivalent pas nécessairement au SPFO sur les plans économique et technique; elles peuvent en outre présenter un certain degré de risque pour l'environnement et la santé.
4. Les fluorosurfactants doivent essentiellement leur efficacité à leur stabilité extrême et à leur faible tension de surface, que d'autres surfactants actuels ne peuvent égaler. La substance optimale pour ce qui est de ces propriétés est le SPFO. En raison toutefois des préoccupations environnementales et sanitaires suscitées par le SPFO, d'autres surfactants contenant ou non du fluor pourraient être utilisés pour le remplacer lorsque ces propriétés ne sont pas nécessaires à un degré aussi poussé. Eu égard aux prix relativement élevés de certains fluorosurfactants, le passage à des solutions de remplacement pourra également présenter des avantages économiques dans certains cas.
5. Les substances de remplacement du SPFO utilisées le plus couramment sont les fluorotélomères, qui sont des précurseurs des acides alkylcarboxyliques perfluorés (ACPF). Autrefois, le choix se portait souvent sur les fluorotélomères en C₈; il est apparu cependant que ces substances se dégradent en acide perfluorooctanoïque (APFO), dont les propriétés dangereuses et la capacité de propagation à longue distance suscitent également des préoccupations. C'est la raison pour laquelle les principaux fabricants mondiaux de produits fluorochimiques ont décidé avec l'Agence des États-Unis pour la protection de l'environnement d'éliminer les fluorotélomères en C₈ avant 2015. Ceux-ci ont donc été abandonnés au profit de substances chimiques en C₆-, C₄-, et C₃-perfluoroalkylées, qui sont peut-être moins dangereuses.
6. Selon les informations fournies en 2011 par l'Allemagne, comme la capacité d'adsorption des substances <C₆ est très limitée, il est difficile de les extraire de l'eau. À ce jour, on ne connaît aucune méthode permettant de le faire. Malheureusement, les échantillons d'eau obtenus des cours d'eau et de certaines nappes phréatiques présentent déjà des concentrations détectables de PFC à chaîne courte. Aucune étude à long terme de la toxicité n'est disponible.
7. Pour certaines utilisations, des substances chimiques non fluorées comme les silicones, les alcools aliphatiques et les sulfosuccinates ont été introduites comme solutions de remplacement. Dans d'autres cas, des utilisations ou des produits particuliers sont dépassés ou pourraient sans doute être modifiés de manière à ne pas exiger de SPFO; comme exemples, on peut citer les techniques numériques dans l'industrie photographique et les barrières physiques dans le chromage.
8. Une évaluation comparative du SPFO et des solutions de rechange possibles compte tenu des considérations techniques, sociales, économiques, environnementales, sanitaires et de sécurité est une tâche très complexe exigeant des données et autres informations beaucoup plus nombreuses que celles qui sont disponibles normalement. Les informations disponibles sur le SPFO sont plus abondantes que pour les solutions de remplacement possibles, qui peuvent être constituées par des substances ou des formulations nouvellement mises au point couvertes par le secret commercial.

9. En outre, il est fréquent qu'une grande partie des informations sur une solution de remplacement donnée n'aient pas fait l'objet d'un examen collégial et soient de faible qualité du point de vue scientifique. Un mécanisme permettant d'actualiser continuellement les informations sur les propriétés de substitution et la dangerosité des solutions de remplacement est peut-être nécessaire. Un tel mécanisme serait dans l'esprit de l'alinéa b) du paragraphe 1 de l'article 9 de la Convention concernant l'échange d'informations sur les solutions de remplacement des polluants organiques persistants.
10. Les données économiques peuvent elles aussi être rares et manquer d'objectivité. Les informations reçues jusqu'ici donnent toutefois à penser que les prix des substances de remplacement sont comparables à ceux des composés apparentés au SPFO. Dans le cas des revêtements et des peintures, en particulier les produits de remplacement non fluorés sont meilleur marché.
11. Le SPFO et ses dérivés sont dangereux et, une fois rejetés dans l'environnement, ils y persisteront indéfiniment vu que l'on ne prévoit pas qu'ils se dégradent; il est probable qu'ils aboutiront finalement dans les masses d'eau. Comme il n'existe aucune possibilité de récupérer les substances rejetées dans l'environnement, il faudrait, à titre de précaution, mettre fin à toutes les utilisations de SPFO dans le monde, en accordant la priorité à celles qui donnent lieu à de fortes émissions.
12. En collectant et en détruisant les stocks existants – par exemple de mousses anti-incendie contenant du SPFO – au lieu de les utiliser comme on le fait couramment à l'heure actuelle, on éviterait de continuer à contaminer certaines zones (autour des aéroports par exemple). L'actuelle pratique de gestion du SPFO, qui consiste à l'enfermer dans un conteneur, prévient probablement les rejets. La troisième partie de l'Annexe B de la Convention indique que l'objectif est de réduire et, à terme, d'éliminer la production et l'utilisation des substances contenant du SPFO qui y sont inscrites.
13. Il est nécessaire d'inciter à mettre au point et à utiliser des substances et procédés sûrs, abordables et techniquement applicables et de déterminer les moteurs d'une telle évolution. Les dispositions de la Convention de Stockholm, que toutes les Parties à la Convention doivent mettre en œuvre dans leur législation nationale, peuvent offrir un outil important pour promouvoir de telles incitations.
14. En raison des restrictions applicables actuellement au SPFO, il est probable que des substances chimiques étroitement apparentées mais non réglementées seront fabriquées commercialement pour le remplacer. Les risques présentés par ces substances devraient être pris en considération en même temps que leurs incidences socio-économiques pour décider si et comment en réglementer l'utilisation.
15. Il faut s'employer davantage à étudier les propriétés toxicologiques et environnementales des solutions de remplacement et à rendre publiques les données et informations qui en résultent en les soumettant à un examen collégial et en les publiant dans des revues scientifiques.
16. Le SPFO et ses solutions de remplacement font l'objet d'études et d'évaluations effectuées en parallèle par les autorités de nombreux pays. Le renforcement de la coopération internationale permettra de réaliser des économies de ressources et d'accélérer ces travaux.

I. Introduction, historique et objectifs

A. Historique de la proposition d'inscription du SPFO à la Convention de Stockholm

17. Il a été proposé d'inscrire le SPFO à l'Annexe A de la Convention dans une lettre du Ministère suédois de l'environnement en date du 14 juillet 2005. Une proposition en ce sens⁴ a été examinée à la première réunion du Comité d'étude des polluants organiques persistants en novembre 2005. Le Comité a conclu (décision POPRC-1/7) que les informations présentées au sujet du SPFO répondaient aux critères de sélection spécifiés à l'Annexe D de la Convention. Un descriptif des risques liés au SPFO a été adopté à la deuxième Réunion du Comité, en novembre 2006, et publié le 21 novembre de la même année⁵. Une évaluation de la gestion des risques liés au SPFO⁶ a été adoptée à la troisième Réunion du Comité en novembre 2007 et publiée le 4 décembre de la même année. Enfin, un additif à l'évaluation de la gestion des risques a été adopté à la quatrième Réunion du Comité en octobre 2008 et publié le 30 octobre de la même année.⁷

B. Décision prise à la quatrième réunion de la Conférence des Parties

18. À sa quatrième réunion, la Conférence des Parties a décidé d'amender l'Annexe B en vue d'y inscrire le SPFO, ses sels et le FSPFO⁸. Un certain nombre de buts acceptables et de dérogations spécifiques ont été convenus en raison de l'absence de solutions de remplacement pour diverses utilisations, en particulier dans les pays en développement et les pays à économie en transition.

C. Objectif de l'étude

19. La présente étude a pour objet de résumer les connaissances actuelles concernant les solutions de remplacement du SPFO, de ses sels et du FSPFO et de rendre les pays en développement et les pays à économie en transition mieux à même d'éliminer le SPFO, en tenant en compte de la nécessité de prévoir des délais d'introduction plus longs pour les solutions de remplacement de diverses utilisations et du fait qu'il n'existe pas de solutions de remplacement pour certaines utilisations.

D. Autres informations

20. Les informations disponibles sur les produits de remplacement du SPFO mentionnés dans le document sont lacunaires pour certains et abondantes pour d'autres comme l'acide perfluorobutanoïque, l'acide perfluorobutane sulfonique et l'acide perfluorohexanoïque, qui ont fait l'objet d'études évaluées par des pairs et publiées dans des revues spécialisées. Par ailleurs, l'agence américaine pour la protection de l'environnement (USEPA) mène depuis 2000 des études de tels produits. À ce jour, elle en a reçu et examiné plus de 150 de différents types. De même, d'autres agences gouvernementales ont reçu et examiné des informations sur des solutions de remplacement. Un portail d'échange d'informations sur ces dernières a été récemment mis en place à l'adresse http://www.oecd.org/document/34/0,3746,en_21571361_44787844_44799586_1_1_1_1,00.html.⁹

21. Un nouveau rapport intitulé « Substitution of PFOS for use in non-decorative hard chrome plating » a été publié dans Environmental Project No. 1371, 2011. Il est disponible à l'adresse <http://www.mst.dk/publikationer/publications/2011/06/978-87-92779-10-6.htm>.¹⁰

22. Des études selon des protocoles définis dans des directives de l'OCDE, de l'Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances (OPPTS) ou d'autres organismes et conformes aux bonnes pratiques de laboratoire, dont un des éléments centraux est l'évaluation indépendante de l'étude, ont été menées et leurs résultats communiqués aux responsables de la réglementation dans le cadre des processus d'homologation. Le Conseil mondial des industries fluorochimiques

4 UNEP/POPS/POPRC.1/9 et UNEP/POPS/POPRC.1/INF/9.

5 UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5.

6 UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.5.

7 UNEP/POPS/POPRC.4/15/Add.6.

8 UNEP/POPS/COP.4/38.

9 Informations fournies en 2011 par l'USEPA.

10 Informations fournies en 2011 par le Nordic Institute of Product Sustainability.

encourage tous les utilisateurs à demander aux fournisseurs de produits de remplacement des informations sur les questions d'environnement, de santé et de sécurité.¹¹

II. Caractéristiques du SPFO et de ses dérivés

A. Substances apparentées au SPFO

23. Les noms chimiques et les numéros CAS figurant dans l'Annexe B pour le SPFO, ses sels et le FSPFO sont reproduits dans le tableau 1.

Tableau 1 : noms chimiques et numéros CAS figurant dans l'Annexe B pour le SPFO, ses sels et le FSPFO

Substance contenant du SPFO	Numéro CAS
Acide perfluorooctane sulfonique	1763-23-1
Perfluorooctane sulfonate de potassium	2795-39-3
Perfluorooctane sulfonate de lithium	29457-72-5
Perfluorooctane sulfonate d'ammonium	29081-56-9
Perfluorooctane sulfonate de diéthanolammonium	70225-14-8
Fluorure de perfluorooctane sulfonyle	307-35-7
Fluorooctane sulfonate de tétraéthylammonium	56773-42-3
Perfluorooctane sulfonate de didécylidiméthylammonium	2551099-16-8

24. Il existe de nombreuses autres substances chimiques apparentées au SPFO et précurseurs de celui-ci. La proposition de la Suède tendant à inscrire le SPFO aux Annexes de la Convention mentionnait le SPFO et 96 substances apparentées. Le rapport du Royaume-Uni de 2004 contient un projet de liste de 98 composés susceptibles de se dégrader en SPFO dans l'environnement.¹² Un rapport de la Chine indique que 66 substances chimiques apparentées au SPFO ont été recensées lors d'un inventaire national effectué dans le pays (2009). En 2007, au Danemark, 92 substances polyfluorées, dont 13 apparentées au SPFO, ont été enregistrées comme étant utilisées dans des produits.¹³ La liste préliminaire concernant le SPFO, les alkylsulfonates perfluorés (ASPF), les APFO et les composés et produits chimiques apparentés susceptibles de se dégrader en ACPF qui a été publiée par l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) contient de nombreuses autres substances chimiques apparentées au SPFO.¹⁴ Au Canada, plus de 60 produits chimiques apparentés au SPFO ont été recensés.¹⁵
25. Des dérivés plus complexes du SPFO qui ne figurent pas à l'Annexe B sont aussi utilisés largement. Ces dérivés sont couverts par l'inscription du FSPFO, la matière de base servant à les fabriquer. Le FSPFO est une matière intermédiaire utilisée pour produire tous les sulfocomposés alkylperfluorés en C₈. La production et l'utilisation de FSPFO et, en conséquence, de tous les autres sulfocomposés alkylperfluorés en C₈ sont restreintes aux buts acceptables et aux dérogations spécifiques. Le présent document comporte donc des descriptions des solutions de remplacement de substances qui ne sont pas inscrites expressément à la Convention mais néanmoins couvertes par celle-ci.
26. Certains des principaux dérivés du SPFO sont énumérés dans le tableau 2.

11 Informations fournies en 2011 par le Conseil mondial des industries fluorochimiques.

12 Risk and Policy Analysts and Building Research Environment. 2004. Perfluorooctane sulphonate: risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks. Département de l'environnement, de l'alimentation et des affaires rurales du Royaume-Uni et Agence pour l'Angleterre et le pays de Galles.

13 Jensen, A.A., Poulsen, P.B., Bossi, R. 2008. Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents. Survey of Chemical Substances in Consumer Products, 99. Agence danoise pour la protection de l'environnement.

14 Document ENV/JM/MONO (2006) 15 (non disponible en ligne).

15 Gouvernement canadien. Évaluations achevées sur des substances existantes : www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca/about-apropos/assess-eval/caes-ecse/caes-pp-eng.php.

Tableau 2 : exemples de dérivés du SPFO qui ne sont pas spécifiés à l'Annexe B

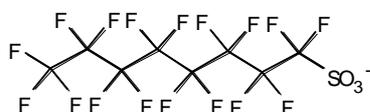
Nom chimique	Abréviation	n° CAS
Perfluorooctane sulfonamide	PFOSA	754-91-6
<i>N</i> -méthyl perfluorooctane sulfonamide	MeFOSA	31506-32-8
<i>N</i> -méthyl perfluorooctane sulfonamidoéthanol	MeFOSE	2448-09-7
Acrylate de <i>N</i> -méthyl perfluorooctanesulfonamidoéthyle	MeFOSEA	25268-77-3
Phosphate d'ammonium et de 2 bis [2- <i>N</i> [-éthyl-(heptadécafluorooctane) sulfonamino] éthyle] ¹⁶		30381-98-7
Éthyl perfluorooctane sulfonamide (sulfluramide)	EtFOSA	4151-50-2
<i>N</i> -éthyl perfluorooctane sulfonamidoéthanol	EtFOSE	1691-99-2
Acrylate de <i>n</i> -éthyl perfluorooctane sulfonamidoéthyle	EtFOSEA	432-82-5
Phosphate de di[<i>N</i> -éthylperfluorooctanesulfonamidoéthyle]	EtFOSEP	67969-69-1
Iodure de 3-[[heptadécafluorooctyl)- sulfonyl]amino]- <i>N,N,N</i> -triméthylammonium/perfluorooctylsulfonyliodure d'ammonium quaternaire	Fluorotenside-134	1652-63-7
<i>N</i> -éthyl- <i>N</i> -[[heptadécafluorooctyl) sulfonyl]glycinate de potassium		2991-51-7
<i>N</i> -éthyl- <i>N</i> -[3-(triméthoxysilyl)propyl] perfluorooctane sulfonamide		61660-12-6

27. Il existe de nombreux autres ASPF et dérivés à chaîne alkyle plus courte ou plus longue qui sont utilisés dans des applications analogues ou apparentées pour lesquelles on emploie le SPFO – en d'autres termes, comme substances de remplacement de ce dernier. On en trouvera quelques exemples dans le tableau 3.

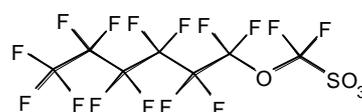
Tableau 3 : exemples d'ASPF

Nom chimique	Abréviation	n° CAS
Perfluoroéthylcyclohexylsulfonate de potassium	FC-98	67584-42-3
Acide perfluorobutane sulfonique	PFBS	59933-66-3
Perfluorobutanesulfonate de potassium		29420-49-3
Acide perfluorohexanoïque	APFHx	432-50-7
Acide perfluorodécane sulfonique	PFDS	335-77-3
Perfluorodécanesulfonate		67906-42-7

28. En raison des restrictions imposées à l'utilisation du SPFO, des structures chimiques étroitement apparentées mais non réglementées, comme le perfluoro[hexylméthyl éther sulfonate], pourraient être commercialisées. La similarité de ces substances avec le SPFO est illustrée par les formules de structure suivantes :



Sulfonate de perfluorooctane



Perfluoro[hexylméthyl éther sulfonate]

29. Le perfluoro[hexyl éthyl éther sulfonate] (FC-53) est utilisé comme antibuée dans les entreprises chinoises de chromage.

B. Propriétés des substances apparentées au SPFO

30. La forte liaison carbone-fluor rend la chaîne perfluoroalkyle présente dans le SPFO extrêmement stable et non réactive. Le SPFO résiste même aux acides forts et aux températures élevées et n'est pas dégradé dans l'environnement. La structure fondamentale du SPFO est persistente, et les produits chimiques apparentés au SPFO de plus grande complexité qui sont énumérés au tableau 3

¹⁶ Autres noms CAS : *N,N'*-[phosphinobis(oxyéthane-2,1-diyl)]bis[*N*-éthyl]-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadécafluorooctane-1-sulfonamide, sel d'ammonium.

se dégraderont au cours de leur utilisation ou de leur séjour dans l'environnement pour revenir à la structure de base du SPFO, raison pour laquelle ils sont appelés « dérivés du SPFO ».

31. Les propriétés surfactantes du SPFO permettent d'obtenir une tension de surface extrêmement faible. La chaîne perfluorocarbonée est à la fois oléophobe et hydrophobe; elle repousse donc l'eau, les huiles et les salissures et isole de l'électricité. Ces propriétés se sont révélées utiles dans de nombreuses applications. Cependant, d'autres acides perfluoroalcanoïques, en particulier l'APFO, ne sont ni oléophobes ni hydrophobes et ne repoussent ni l'eau, ni les huiles, ni les salissures, contrairement aux polymères fluorés à fonction perfluoroalkyle. Ce sont ces propriétés qui distinguent fondamentalement les agents tensioactifs perfluorés et les polymères fluorés¹⁷.
32. Le SPFO sous forme de sel est plus hydrophile et soluble dans l'eau. L'acide non dissocié et les sulfonamides sont moins hydrophiles mais plus volatiles que les sels et peuvent donc être transportés à grande distance dans l'atmosphère. On trouvera de plus amples détails dans le descriptif des risques liés au SPFO¹⁸.

C. Production et consommation de substances apparentées au SPFO

33. La société 3M a cessé volontairement de produire du SPFO en 2002 pour passer à la fabrication de substances chimiques polyfluorées à chaîne plus courte. On trouve des données sporadiques sur la production de SPFO dans les informations nationales figurant dans les documents du Comité. Ainsi, la Chine a commencé à produire du SPFO et du FSPFO en 2003 après la suspension volontaire de leur production aux États-Unis. En 2006, la production annuelle de FSPFO en Chine a dépassé 200 tonnes, dont environ 100 tonnes ont été exportées vers d'autres pays, dont le Brésil et des États membres de l'Union européenne. En 2003, l'Allemagne et l'Italie ont produit moins de 60 tonnes et moins de 22 tonnes de SPFO, respectivement. En 2006, les États-Unis ont estimé que la quantité totale utilisée dans ce pays était inférieure à 8 tonnes par an, et l'Irlande a signalé l'importation et l'utilisation de 10 kilogrammes de SPFO en 2006. La Suisse a communiqué plusieurs estimations relativement récentes (mars 2007) concernant l'utilisation de SPFO, qui allaient de 230 kilogrammes à 5 tonnes par an.
34. Selon une estimation récente, la production mondiale de FSPFO, substance de base pour la production de dérivés du SPFO, a été de 96 000 tonnes entre 1970 et 2002.¹⁹

III. Solutions de remplacement à l'utilisation de SPFO

35. À la quatrième réunion de la Conférence des Parties, plusieurs pays ont présenté des demandes pour des buts acceptables et des dérogations spécifiques aux fins de diverses applications qui, considérés ensemble, couvraient toute la gamme des utilisations du SPFO.
36. La présence de SPFO dans des articles pose et pourra continuer à poser un problème pour tous les pays qui importent des produits contenant du SPFO, même si ce dernier n'est pas produit ou importé dans le pays.
37. Le présent chapitre passe en revue les différentes solutions de remplacement disponibles actuellement et décrit diverses utilisations du SPFO pour lesquelles des substances chimiques de remplacement ont été suggérées, présentées ou introduites sur le marché dans certains pays.
38. Ces solutions de remplacement ne sont pas nécessairement toutes aussi bien adaptées à leur emploi sur le plan technique que le SPFO ou exemptes de risques potentiels. Parfois, mais pas toujours, on ne dispose pas d'assez d'informations pour déterminer si elles sont suffisamment sûres. Pour être commercialisés, les substances de remplacement devraient être plus sûres que le SPFO.
39. Une substance de remplacement plus sûre est une substance qui, comparée au SPFO, réduit le danger potentiel pour la santé humaine et l'environnement ou ne s'est pas révélée être elle-même un polluant organique persistant potentiel.
40. Il peut se faire aussi qu'une utilisation ou un produit particulier soit dépassé et non essentiel ou qu'un procédé pourrait être modifié de manière à ne pas obliger à recourir au SPFO.

17 Informations fournies en 2011 par le Conseil mondial des industries fluorochimiques.

18 UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5.

19 Paul, A.G., Jones, K.C., Sweetman, A.J. 2009. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environmental Science and Technology* 43: 386–392.

41. Les principaux producteurs de produits fluorochimiques sont convenus d'éliminer les perfluorotélomères en C₈ – un groupe de substances de remplacement possibles qui se dégradent en APFO – avant 2015. Toutefois, cela ne pourra peut-être pas empêcher d'autres sociétés de commencer ou de continuer à commercialiser ces substances chimiques en tant que substances de remplacement du SPFO.²⁰

A. Imprégnation et apprêt superficiel des textiles

42. Les PFC sont largement utilisés par l'industrie textile et par les consommateurs pour le traitement des vêtements tous temps, des parapluies, des sacs, des voiles, des tentes, des parasols, des écrans solaires, des capitonnages, du cuir, des chaussures, des carpettes, des paillasons, des tapis et des articles similaires comme hydrofuges, oléofuges et agents antisalissure (antitaches).
43. Les principaux dérivés du SPFO (normalement 2 à 3 % du poids des fibres pour les textiles, mais 15 % dans le cas des tapis) qui étaient utilisés précédemment pour le traitement superficiel des textiles et des tapis étaient l'acrylate, le méthacrylate, l'adipate et des polyuréthanes de *N*-éthyl perfluorooctane sulfonamidoéthanol (EtFOSE).
44. Comme agents antisalissure de marque très connus, on peut citer :
- Le ScotchgardTM (3M)²¹
 - Le Zonyl[®] et le Foraperle[®] (DuPont).²²
45. Avant 2000, ils constituaient les principales utilisations de dérivés du SPFO. Après son interdiction dans de nombreux pays, le SPFO a été remplacé principalement par des analogues à chaîne plus courte et des fluorotélomères, mais aussi par des substances chimiques non fluorées. Les marques commerciales ont été conservées.
46. Les analyses des substances perfluorées dans les textiles effectuées par l'Institut norvégien de recherche sur l'atmosphère pour le compte de l'Autorité norvégienne de lutte contre la pollution ont mis en évidence de très faibles concentrations de SPFO ou n'en ont pas décelé la présence. Ces analyses indiquent que des acides perfluorés et des alcools télomères sont désormais utilisés à la place de SPFO dans les agents d'imprégnation.²³
47. Les surfactants de remplacement pour l'imprégnation des tissus, du cuir, des tapis, des paillasons, des capitonnages et des articles similaires sont les suivants :
- Autres composés polyfluorés à chaîne alkyle plus courte comme :
 - i) Les substances à base de perfluorobutane sulfonate (PFBS);
 - ii) Les substances à base de fluorotélomères, y compris les polymères;
 - Les produits à base de silicones;
 - Des mélanges de silicones et de chlorure pyridine de stéaramidométhyle, parfois conjointement avec des résines carbamides (urée) et mélamines;
 - Des silicones à base de fluorotélomères comme le polyfluorooctyle triéthoxy silane (1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctyle triéthoxy silane, un produit de NanoCoverTM) utilisé dans un produit de pulvérisation pour sols de salles de bains. Cette substance et d'autres substances similaires ont été bannies au Danemark en avril 2010 en raison de leurs effets toxiques sur les poumons de souris.²⁴
48. D'après les informations fournies par l'Argentine en 2011, le SPFO était utilisé dans l'industrie du cuir comme hydrofuge et oléofuge. On l'a maintenant remplacé par le PFBS.
49. Le produit ScotchgardTM Protector fabriqué par 3M (produit de pulvérisation universel), qui contient de 1 à 5 % d'un uréthane de perfluorobutane sulfonyle (l'identité de la substance chimique est un secret commercial) a également été suggéré comme produit de remplacement pour l'imprégnation antitaches des textiles, du cuir et des tapis.

20 www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html et www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionsplans/pfcs.html.

21 http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Scotchgard/Home/.

22 www2.dupont.com/Zonyl_Foraperle/en_US/products/zonyl_pgs/zonyl.html.

23 Informations communiquées par l'Autorité norvégienne de lutte contre la pollution (anciennement Statens Forurensningstilsyn), 2009.

24 www.mst.dk/Nyheder/Pressemeddelelser/Nanospray.htm.

50. DuPont a lancé une nouvelle marque, Capstone™, pour une série de produits de remplacement dans diverses applications qui sont basés sur des fluorotélomères à chaîne courte, principalement en C₆.
51. Bluestar Silicones commercialise certains produits de remplacement du SPFO à base de silicones pour les applications textiles sous la marque Advantex™. Cette technologie assure une hydrofugation durable, un séchage rapide, une étanchéité à l'eau et une perméabilité à l'air.²⁵
52. Le Rudolph Group a, en partenariat avec Sympatex, introduit le BIONIC-FINISH®ECO comme produit sans fluorocarbone pour le traitement hydrofuge des textiles. BIONIC-FINISH®ECO se compose d'une matrice hydrocarbonée formant des polymères hyper-ramifiés en étoile ou dendrimères.²⁶ L'identité exacte de la substance chimique est un secret commercial.

B. Imprégnation des emballages (papier/carton)

53. Les substances chimiques fluorées sont utilisées dans l'industrie papetière pour produire du papier imperméable à l'eau et à la graisse. Une concentration de 1 à 1,5 % de substance fluorochimique, sur la base du poids sec des fibres, est nécessaire pour protéger le papier. Les principaux fournisseurs de substances fluorochimiques de l'industrie papetière et leurs marques sont les suivants :
- 3M Scotchban®
 - Bayer Baysize S®
 - Ciba (BASF) Lodyne®²⁷
 - Clariant Cartafluor®²⁸
 - DuPont Zonyl®
54. Des dérivés du SPFO ont été utilisés aussi bien pour des articles en contact avec des denrées alimentaires comme les plats, les récipients alimentaires, les sachets de popcorn, les boîtes à pizza et les emballages que pour d'autres applications telles que les boîtes pliantes, les conteneurs, les formulaires autocopiants et les papiers-caches. La protection du papier par des dérivés du SPFO a été réalisée à l'aide d'une des substances suivantes :
- Mono-, di- ou triphosphate esters de *N*-éthyl perfluorooctane sulfonamidoéthanol (EtFOSE)
 - Polymères d'acrylate de *N*-méthyl perfluorooctane sulfonamidoéthanol
55. Avant 2000, environ 32 % de la quantité totale de SPFO utilisée dans l'Union européenne servait pour le revêtement du papier; son utilisation à cette fin n'est plus autorisée et le SPFO a été remplacé principalement par d'autres substances chimiques fluorées.
56. Les surfactants de remplacement connus pour l'imprégnation du papier et du carton d'emballage sont des substances à base de télomères à chaîne courte, le phosphate de polyfluoroalkyle, des composés du type phosphonate et le siloxane poly(diméthyle).
57. Le papier sulfurisé n'existait pas avant l'introduction de la technologie du SPFO sur le marché et d'autres technologies peuvent faire l'affaire. Une enquête effectuée par l'Autorité norvégienne de sécurité des aliments en 2006 a conclu qu'aucune substance fluorée n'était utilisée dans des emballages destinés à la restauration rapide en Norvège. Le papetier norvégien Nordic Paper utilise des procédés mécaniques pour produire, sans recours à la moindre substance chimique persistante, un papier extradense qui empêche la graisse de s'écouler à travers le papier.²⁹

C. Nettoyants, cires et produits de polissage pour automobiles et sols

58. Des dérivés du SPFO ont été utilisés dans le passé comme surfactants pour abaisser la tension de surface et améliorer les propriétés de mouillage et de rinçage dans divers produits de nettoyage industriels et ménagers comme les cires pour automobiles, les détergents alcalins, les nettoyants pour prothèses dentaires et les shampoings, les produits de polissage pour sols, les liquides lave-

25 www.advantex-textiles.com/.

26 www.rudolf.de/innovations/hydrophobic-future/bionic-finish/self-organisation.htm.

27 www.ciba.com/pf/default.asp?search=1&DApname=lodyne.

28 www.paper.clariant.com/businesses/paper/internet.nsf/vwWebPagesByID/65137D7B8419F6EDC12571E0003D5C16.

29 Informations communiquées par l'Autorité norvégienne de lutte contre la pollution (anciennement Statens Forurensningstilsyn), 2009.

vaisselle et les produits de lavage pour automobiles. Des dérivés du SPFO ont également été utilisés dans des détachants pour les tapis.

59. Un dérivé du SPFO souvent utilisé dans les nettoyeurs et les produits de polissage pour sols et automobiles est le N-éthyl-N-[(heptadécafluorooctyl)sulfonyl] glycinat de potassium (n° CAS : 2991-51-7). La concentration de ce SPFO dans le produit final était généralement comprise entre 0,005 % et 0,01 %, mais elle aurait pu être dix fois plus élevée.
60. Les substances de remplacement possibles dans les cires et les produits de polissage pour sols qui ont été recensées sont les suivants :
 - Surfactants à base de télomères et polymères
 - Divers composés perfluorés en C₄ : Novec™ (3M), pour le nettoyage commercial et industriel, qui contient du nonafluorobutyléther de méthyle (n° CAS : 163702-07-6) et du nonafluoroisobutyléther de méthyle (n° CAS : 163702-08-7)
 - Polyéthers fluorés : PolyFox™ (OMNOVA Solutions Inc.), ligne de fluorosurfactants constitués par des polymères à poids moléculaire supérieur à 1 000 basés sur des liaisons éthers avec C₂F₅ ou CF₃ comme matière de départ
61. Le passage à des cires plus douces qui soient davantage ou entièrement biodégradables pourra permettre de ne pas avoir à utiliser des composés polyfluorés persistants. Dans ces produits, les surfactants fluorés sont remplacés par des surfactants non ioniques ou anioniques, qui présentent de bonnes propriétés mouillantes.

D. Revêtements de surface, peintures et vernis

62. Les dérivés du SPFO ont trouvé plusieurs utilisations dans les revêtements, les peintures et les vernis comme réducteurs de la tension de surface – par exemple pour le mouillage des substrats, pour le nivelage, comme dispersants et pour améliorer le lustre et les propriétés antistatiques. Ils peuvent être utilisés comme additifs dans les teintures et l'encre, comme auxiliaires pour le broyage des pigments, et comme agents pour remédier aux problèmes de flottation des pigments. Les concentrations utilisées étaient inférieures à 0,01 % (poids humide).
63. Les substances de remplacement possibles qui ont été identifiées pour les peintures et les vernis sont des surfactants basés sur les substances suivantes :
 - Fluorotélomères (par exemple produits Capstone™)
 - Composés en C₄ basés sur le sulfonate de perfluorobutane, en particulier dans le domaine des revêtements pour l'électronique
 - Polyéthers fluorés (PolyFox™)
 - Sulfosuccinates, par exemple le sel de sodium de di-(2-éthylhexyl)sulfosuccinate dissout dans de l'éthanol et de l'eau, qui est utilisé comme substance de remplacement dans les produits de préparation pour bois et les encres d'imprimerie
 - Polymères de silicones, tels que le polydiméthylsiloxane modifié par le polyéther, mélangé à du di-(2-éthylhexyl) sulfosuccinate dans de l'éthanol et de l'eau (WorléeAdd®)
 - Naphthalènes et biphényles propylés, qui peuvent être utilisés comme hydrofuges pour des applications telles que les systèmes de protection contre la rouille, les peintures marines, les résines, les encres d'imprimerie et les revêtements en électricité
 - Éthersulfate de polyglycol d'alcool gras, conjointement parfois à un sulfosuccinate
64. Les informations communiquées par des fournisseurs de l'industrie des peintures et vernis donnent à penser que les fluorosurfactants sont généralement beaucoup plus coûteux que d'autres surfactants de remplacement.³⁰ Ils ne sont donc utilisés dans les peintures et les vernis que dans les cas où l'on a besoin d'une tension de surface très faible et où aucune autre substance de remplacement (non fluorée) permet de l'obtenir (par exemple dans des produits devant assurer une surface extrêmement lisse).

30 Poulsen, P.B., Jensen, A.A., Wallström, E. 2005. More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA. Environmental Project no. 1013. Agence danoise pour la protection de l'environnement. www2.mst.dk/Udgiv/publications/2005/87-7614-668-5/pdf/87-7614-669-3.pdf.

E. Production pétrolière et minière

65. Des dérivés du SPFO peuvent être utilisés comme surfactants dans l'industrie pétrolière et minière pour accroître la récupération de pétrole ou de gaz dans les puits, comme inhibiteurs d'évaporation pour l'essence, comme solvants à base de kérosène et d'hydrocarbures et pour accroître la récupération des métaux extraits des minerais dans les mines de cuivre et d'or. Selon les informations communiquées par la Chine à la quatrième réunion de la Conférence des Parties, le SPFO était encore utilisé à l'époque comme surfactant dans les vieux champs pétrolifères du pays pour récupérer le pétrole retenu dans les petits pores entre les particules rocheuses. Lors de cette réunion, plusieurs représentants d'autres pays ont contesté le bien-fondé de cette utilisation du SPFO en disant que chez eux, il n'était pas fait appel à ce dernier dans la production pétrolière et minière, ce qui donnait à penser qu'il existait des procédés de remplacement n'exigeant pas de SPFO.
66. Conformément à des informations tirées de l'enquête effectuée par l'OCDE en 2006³¹, le perfluorooctane sulfonate de tétraéthylammonium et le perfluorooctane sulfonate de potassium étaient utilisés dans l'industrie minière de pays membres comme agents supprimeurs en quantités représentant au total jusqu'à 50 tonnes par an.
67. On ne dispose guère d'informations actuelles sur les solutions de remplacement dans les industries pétrolière et minière. Selon l'OCDE, 3M a introduit le FSPFO comme substance de remplacement et DuPont commercialise les fluorosurfactants Zonyl® et Capstone™ à base de télomères pour les applications dans l'industrie pétrolière.³² D'autres composés perfluorés qui sont brevetés (brevet 20030153780 des États-Unis) pour la récupération du pétrole sont des amines, des acides, des aminoacides et des thioéthers acides perfluoroalkyl substitués.³³

F. Industrie photographique

68. Dans l'industrie photographique, des substances apparentées au SPFO (perfluorooctane sulfonate de tétraéthylammonium et le perfluorooctyle sulfonyle iodure d'ammonium quaternaire) ont été utilisées dans la fabrication de pellicules, de papier et de plaques. Ces composés apparentés au SPFO fonctionnent comme des agents antialissure et antifricition et servent à réduire la tension de surface et la charge statique. Les matières d'imagerie très sensibles à la lumière (comme les pellicules rapides) tirent particulièrement avantage des propriétés des substances à base de SPFO. La concentration de substances apparentées au SPFO dans les revêtements des pellicules, du papier et des plaques est comprise entre 0,1 et 0,8 µg/cm².
69. La diffusion des appareils numériques ayant réduit l'utilisation de pellicules, l'emploi de SPFO dans ce domaine ne devrait pas augmenter. La consommation mondiale de SPFO pour la production de pellicules couleur est tombée de 23 tonnes en 2000 à 8 tonnes en 2004. La consommation annuelle actuelle de l'industrie photographique dans l'Union européenne est de 1 tonne. Selon l'industrie, le coût estimatif annuel de cette réduction de 83 % a été de 20 millions à 40 millions d'euros.
70. D'après l'enquête effectuée par l'OCDE en 2006³⁴, jusqu'à 20 tonnes de perfluorooctane sulfonate de lithium et d'acide perfluorooctane sulfonique étaient, au moment de l'enquête, utilisées tous les ans dans l'industrie photographique comme agent antireflet.
71. Le SPFO est encore utilisé (probablement en petites quantités) dans les pellicules pour rayons X en imagerie médicale et industrielle (inspection par analyse non destructive). Il est également utilisé dans les pellicules pour d'autres industries, comme l'industrie du cinéma, où l'on affirme que les substances de remplacement ne sont pas d'aussi bonne qualité. L'utilisation de SPFO dans les revêtements photographiques industriels n'est pas soumise à l'interdiction touchant cette substance dans l'Union européenne et au Canada.
72. Des composés apparentés au SPFO ont également été utilisés dans des révélateurs pour pellicules photographiques. Selon la Directive 2006/122/CE de l'UE, cette application est maintenant interdite. L'industrie photographique japonaise a signalé que le SPFO n'est plus utilisé en Europe,

31 Organisation de coopération et de développement économiques. 2006. Results of the 2006 OECD Survey on Production and Use of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, Their Related Substances and Products/Mixtures Containing These Substances. ENV/JM/MONO(2006)36. Disponible à l'adresse [www.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MONO\(2006\)36&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MONO(2006)36&doclanguage=en).

32 www2.dupont.com/Capstone/en_US/uses_apps/Fluorosurfactants/oil_field_services.html.

33 Informations émanant de l'Agence pour la protection de l'environnement des États-Unis, 2009.

34 [www.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MONO\(2006\)36&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MONO(2006)36&doclanguage=en).

au Japon, en Amérique du Nord ou ailleurs pour les traitements photographiques. Les solutions de traitement photographique contenant du SPFO étant très complexes, elles ont été produites et fournies par un nombre limité de fabricants, qui ont cessé d'utiliser le SPFO pour leurs produits destinés à cette fin.

73. Les solutions de remplacement possibles qui ont été recensées pour l'industrie photographique sont les suivantes :
- Techniques numériques
 - Produits à base de télomères ayant une chaîne perfluoroalkyle de diverses longueurs
 - Composés perfluorés en C₃- et C₄-
 - Surfactants hydrocarbonés
 - Produits à base de silicones
74. Parmi les propriétés que doivent posséder les substances de remplacement pour présenter une qualité comparable à celle des composés du SPFO figurent la capacité tensioactive dynamique, l'inhibition statique, la solubilité, la photo-inactivité et la stabilité lorsqu'elles sont exposées à la chaleur et à des substances chimiques.

G. Composants électriques et électroniques

75. Des centaines de composants et des milliers de procédés sont souvent nécessaires pour fabriquer les équipements électriques et électroniques. Des substances chimiques à base de SPFO sont utilisées dans la fabrication des caméras numériques, des téléphones portables, des imprimantes, des scanners, des systèmes de communication satellitaires, des systèmes radar et des équipements analogues. Les composés apparentés au SPFO sont utilisés comme produits chimiques industriels, et les produits finals sont le plus souvent exempts de SPFO. On ne dispose d'aucune information concernant les effets sur l'environnement ou la santé humaine ou le niveau de SPFO dans les déchets électroniques.
76. Les courroies de transfert intermédiaires des photocopieuses et des imprimantes couleur contiennent jusqu'à 100 ppm de SPFO, tandis qu'un additif utilisé pour produire les galets en PFA (tétrafluoroéthylène/éther de vinyle perfluoré) en contient 8.10⁻⁴ ppm. Des groupes de l'industrie ont indiqué qu'il n'existe pas de solutions de remplacement pour ces applications.

H. Industrie des semiconducteurs

77. Le SPFO réduit la tension de surface et la réflectivité dans les solutions de décapage, propriétés qui sont importantes pour une photolithographie précise dans l'industrie des semiconducteurs (photorésines et photomasques).³⁵ De petites quantités de composés à base de SPFO sont nécessaires au cours des applications critiques suivantes de la photolithographie dans la fabrication des puces semiconductrices :³⁶
- Motifs/photorésines ultrafins, comme générateurs photoacides et surfactants
 - Revêtements antireflet, comme surfactants aux performances sans égal.
78. Le dérivé exact du SPFO qui est utilisé n'a pas été rendu public.
79. Ces applications sont cruciales pour obtenir l'exactitude et la précision qu'exige la fabrication des puces semiconductrices miniaturisées à haute performance. La quantité de SPFO utilisée annuellement dans l'industrie des semiconducteurs de l'Union européenne avant 2000 était de 470 kilogrammes, avec des émissions de 54 kilogrammes.
80. D'après l'industrie, il n'existe aucune solution de rechange qui permettrait de remplacer globalement le SPFO dans ces applications critiques, qui ont été exemptées des restrictions relatives à l'utilisation de SPFO. Le Conseil mondial des semiconducteurs, un organe de l'industrie, s'était engagé à mettre fin aux autres utilisations du SPFO dans les pays membres de la Commission économique des Nations Unies pour l'Europe en mai 2007 au plus tard et au niveau mondial en mai 2009; l'industrie des semiconducteurs a cependant persuadé le Conseil de modifier sa position.

35 Les photomasques sont des substrats de quartz fondu transparent sur lesquels un motif est imprimé à l'aide de chrome métallique et qui servent de matrices pour la gravure du motif du circuit sur la photorésine.

36 Informations communiquées par l'Association européenne de l'industrie des semiconducteurs.

81. L'industrie japonaise des semiconducteurs utilise annuellement moins de 5 kilogrammes de SPFO pour la gravure de semiconducteurs composés à haute fréquence et de filtres céramiques piezoélectriques. On ne dispose pas actuellement d'autres méthodes permettant d'obtenir une qualité comparable, et des travaux de recherche-développement supplémentaires sont nécessaires pour parvenir à une telle qualité. Selon une communication du Japon, des méthodes de remplacement devraient être disponibles en 2014.³⁷
82. Selon les informations communiquées par la délégation chinoise à la quatrième Réunion de la Conférence des Parties, l'industrie chinoise des semiconducteurs utilise de 30 à 40 kilogrammes de SPFO tous les ans pour les photorésines, comme revêtements antireflet, comme agent de décollage et comme agent révélateur et, en 2007, les ventes de l'industrie ont atteint 100 milliards de yuan.
83. Les nouvelles technologies de photolithographie utilisent moins de photorésines par tranche que les anciennes, et les nouvelles formulations de photorésines contiennent des concentrations de SPFO beaucoup plus faibles. En conséquence, l'utilisation totale de SPFO diminue, ce qui réduit la quantité totale de rejets. En 2002, les rejets d'effluents dus à ces utilisations critiques pour l'ensemble de l'Europe ont atteint, selon les estimations, 43 kilogrammes de SPFO au total.
84. On estime qu'il en coûterait 700 millions de dollars (0,3 % des ventes annuelles) à une industrie dont les ventes mondiales ont atteint 248 milliards de dollars en 2006 pour mettre au point un nouveau système de photorésine.
85. Le SPFO est aussi utilisé pour produire des révélateurs et des solvants pour le nettoyage des bords. Il n'existe pas de substances de remplacement pour ces utilisations non critiques, et l'industrie des semiconducteurs est déterminée à cesser d'utiliser le SPFO. Toute substitution exige des délais plus ou moins longs. D'après l'industrie, il faut souvent plus de dix ans pour assurer une substitution en douceur et si la substitution s'effectue sans l'approbation des consommateurs, il faut généralement arrêter les chaînes de production. Les consommateurs s'attendent à ce que les produits de remplacement aient des performances comparables à celles des produits contenant du SPFO.
86. Il existe peut-être une application spécialisée supplémentaire pour laquelle, selon des sources de l'industrie, il n'existe actuellement aucun produit de remplacement du SPFO, à savoir son utilisation dans les agents de gravure liquide dans le procédé par photomasque. Pour la gravure à l'aide de photomasque avec des acides forts, les non-fluorosurfactants ne sont pas aussi stables et les fluorosurfactants à chaîne plus courte ne présentent pas des tensions de surface suffisamment basses. Un procédé de gravure sèche peut être utilisé dans certains cas sans surfactants, mais un tel procédé ne convient pas pour les écrans à cristaux liquides mesurant plus de 1 m × 1 m.

I. Fluides hydrauliques pour l'aviation

87. Des huiles hydrauliques ayant une teneur en perfluorooctane sulfonate de potassium d'environ 0,1 % sont utilisées dans les aéronefs civils et militaires depuis les années 1970 (le brevet américain 3679587 date de 1972) pour prévenir l'évaporation, les incendies et la corrosion. Le marché mondial des composés fluorés pour les fluides hydrauliques destinés à l'aviation représente environ 2 tonnes par an au total. La consommation annuelle de SPFO dans l'Union européenne à cette fin était d'environ 730 kilogrammes/an.
88. Des incertitudes existent quant aux substances de remplacement dans ce domaine. Il existe des fluides hydrauliques pour l'aviation sans produits chimiques fluorés mais basés par exemple sur des esters de phosphates,³⁸ et des substances chimiques fluorées autres que le SPFO peuvent être utilisées. On rechercherait des solutions de remplacement depuis 30 ans (les recherches auraient donc commencé avant que le SPFO ne soit considéré comme une substance problématique). Environ 2 500 composés différents auraient été testés, mais ni les fluorotélomères ni les substances chimiques non fluorées qui l'ont été auraient satisfait aux exigences de performance ou aux normes de sûreté élevées de cette industrie.³⁹

37 UNEP/POPS/POPRC.4/INF/17.

38 www.freepatentsonline.com/6319423.html and www.freepatentsonline.com/WO2006138081.html.

39 Risk and Policy Analysts and Building Research Environment. 2004. Perfluorooctane sulphonate: risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks. Département de l'environnement, de l'alimentation et des affaires rurales du Royaume-Uni et Agence de l'environnement pour l'Angleterre et le pays de Galles.

89. Les déclarations de l'industrie citées au paragraphe précédent sont probablement dépassées. Le sel de potassium du sulfonate de perfluoroéthylcyclohexyle (n° CAS : 67584-42-3) n'est pas une substance apparentée au SPFO et a été utilisé dans des fluides hydrauliques à la place de ce dernier. Toutefois, 3M, qui produisait cette substance chimique, a cessé de le faire.

J. Pesticides

90. Le *N*-éthyl perfluorooctane sulfonamide (EtFOSA; sulfluramide; n° CAS : 4151-50-2) est à la fois un surfactant et un pesticide utilisé dans les zones tropicales, par exemple au Brésil, contre les termites, les blattes et d'autres insectes.
91. Selon des informations tirées de l'enquête effectuée par l'OCDE en 2006, le sulfluramide était utilisé dans des insecticides à une concentration de 0,01 à 0,1 % en quantité allant jusqu'à 17 tonnes par an.
92. Les fluorosurfactants sont également utilisés comme surfactants « inertes » (potentialisateurs) dans des produits pesticides. Deux substances apparentées au SPFO, le *N*-éthyl-*N*-[(heptadécafluorooctyle) sulfonyle] glycinate de potassium (n° CAS : 2991-51-7) et le diiodure de [3-[[[heptadécafluorooctyle)sulfonyle]amino]propyle] triméthyl ammonium (n° CAS : 1652-63-7) ont été agréés dans des formulations pesticides aux États-Unis.⁴⁰ Ces deux substances chimiques sont aussi utilisées par exemple comme nettoyeurs. Des dérivés du SPFO ont été utilisés dans des pesticides parce qu'ils étaient considérés comme plutôt inertes et non toxiques.
93. Le SPFO n'est plus utilisé dans la fabrication d'appâts pour fourmis ou d'insecticides contre les coléoptères et les fourmis dans l'Union européenne, et l'Agence pour la protection de l'environnement des États-Unis a annulé l'enregistrement du sulfluramide en mai 2008.⁴¹ Selon des informations communiquées au secrétariat de la Convention de Stockholm, le sulfluramide a été utilisé pour lutter contre les ravageurs (blattes, fourmis blanches et fourmis de feu) en Chine, et il est employé au Brésil dans plus de 95 % des appâts pour les fourmis coupe-feuilles, mais la quantité de SPFO utilisée n'a pas été indiquée.
94. Selon la délégation brésilienne, l'utilisation de sulfluramide au Brésil évite des dommages entraînant des pertes allant jusqu'à 14,5 % des arbres par hectare. Le coût d'une attaque par des fourmis coupe-feuilles est estimé à 6,7 milliards de dollars. Les autres produits agricoles susceptibles de subir des pertes coûteuses sont le soja et le maïs. En outre, la capacité à l'hectare de subvenir aux besoins du bétail est susceptible de diminuer si les fourmis réduisent les disponibilités fourragères.
95. À l'heure actuelle, les matières actives enregistrées au Brésil pour la production d'appâts contre les fourmis coupe-feuilles sont le sulfluramide, le fipronil et le chlorpyrifos. Ces deux derniers sont cependant considérés comme présentant une toxicité aiguë plus élevée que le sulfluramide pour les humains et l'environnement. En outre, leur efficacité a été mise en doute, en sorte que l'on étudie de nouvelles solutions de remplacement au Brésil. D'après les renseignements communiqués par le Brésil au titre de l'Annexe F, il n'est pas possible à l'heure actuelle de remplacer efficacement le sulfluramide dans ce pays par d'autres produits homologués qui sont commercialisés aux mêmes fins.⁴² Le sulfluramide est la seule matière active possédant toutes les propriétés voulues pour être efficace comme appât pour les fourmis, ce qui en fait la seule option efficace pour lutter contre les fourmis coupe-feuilles.⁴³
96. Les fourmis coupe-feuilles et les fourmis exotiques (fourmis urbaines) présentent de nombreuses différences, notamment pour ce qui est du comportement alimentaire. Ces différences expliquent pourquoi certaines matières actives sont efficaces contre les fourmis urbaines mais pas contre les fourmis coupe-feuilles. Le fénoxycarbe, le pyriproxifène, le diflubenzuron, le téflubenzuron, le silaneafone, le thidiazuron, le tefluron, le prodone et le méthoprène ont été testés contre les fourmis coupe-feuilles mais n'ont pas été efficaces.⁴⁴ Pour être utilisable dans la formulation d'un appât contre les fourmis coupe-feuilles, un insecticide devrait être mortel à faible concentration, agir par ingestion et présenter une toxicité retardée. Il devrait en outre être inodore et non répulsif de manière à se propager par trophallaxie à la plupart des ouvrières de la colonie.⁴⁵ Depuis 1958,

40 www.fluoridealert.org/pesticides/pfos.pfoas-page.htm.

41 www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2008/May/Day-16/p10919.htm.

42 UNEP/POPS/POPRC/3/20/Add.5.

43 Cameron 1990; Forti et al. 2007; Nagamoto et al. 2007.

44 Forti et al. 1998; Nagamoto et al. 2004.

45 Forti et al. 1998.

plus de 7 500 composés chimiques ont été étudiés dans de nombreux pays pour lutter contre les fourmis. Moins de 1 % de ces composés se sont révélés prometteurs.⁴⁶

K. Appareils médicaux

97. Les vidéoendoscopes sont utilisés pour examiner et traiter les patients dans les hôpitaux. Environ 70 % des vidéoendoscopes utilisés dans le monde, soit quelque 200 000 endoscopes, sont dotés d'un capteur CCD⁴⁷ contenant une petite quantité (150 ng) de SPFO. D'après une communication de la délégation japonaise, on a besoin d'un capteur CCD contenant du SPFO pour réparer ces vidéoendoscopes.
98. Il est techniquement possible de produire des capteurs CCD exempts de SPFO pour les nouveaux équipements. Il existe cependant 200 000 endoscopes qui utilisent des capteurs contenant du SPFO. L'élimination progressive des endoscopes existants permettra d'utiliser des dispositifs exempts de SPFO.
99. Le SPFO sert également de dispersant efficace lorsque des agents de contraste sont incorporés dans une feuille de copolymère d'éthylène et de tétrafluoroéthylène (ETFE). Le SPFO joue un rôle essentiel dans la production d'ETFE radio-opaque en permettant d'obtenir les niveaux d'exactitude et de précision requis dans les appareils médicaux (par exemple les cathéters radio-opaques comme les cathéters pour angiographie et les cathéters à aiguille interne).
100. De depuis que, en 2000 environ, les effets nocifs pour l'environnement du SPFO ont été découverts, les fabricants d'ETFE radio-opaque s'emploient avec les fournisseurs de substances chimiques à trouver des solutions de remplacement. L'étude effectuée par l'OCDE en 2006 signale l'emploi de PFBS comme surfactant dans des produits de revêtement. Dans certains cas, cette substance peut être utilisée comme dispersant pour l'agent de contraste inorganique lors du mélange dans l'ETFE.

L. Métallisation

101. Le SPFO est un surfactant, un agent mouillant et un supprimeur de buée utile dans le chromage pour réduire l'émission d'aérosols et améliorer l'environnement de travail. Il était précédemment utilisé à la fois pour les procédés de chromage décoratif et les procédés de chromage dur, mais une nouvelle technique faisant appel au chrome III à la place du chrome VI a permis de se passer du SPFO dans le chromage décoratif. Toutefois, le chrome III n'est pas utilisable pour le chromage dur. L'utilisation de SPFO comme agent mouillant pour le chromage dur est donc considérée comme essentielle et est inscrite comme but acceptable et susceptible de dérogation spécifique.
102. Dans le chromage dur, le SPFO agit en abaissant la tension de surface et en formant une pellicule mousseuse unique d'une épaisseur d'environ 6 nanomètres à la surface d'un bain d'acide chromique, ce qui empêche la formation d'aérosols (brouillard) en réduisant ainsi la perte de chrome VI du bain dans l'atmosphère et l'exposition des travailleurs à cet agent cancérigène.
103. Le dérivé du SPFO utilisé le plus souvent dans le chromage dur est le sel d'ammonium quaternaire du tétraéthylammonium perfluorooctane sulfonate (vendu sous des noms tels que Fluorotenside-248 et SurTec 960), généralement en solution de 5 à 10 %. Les sels de potassium, de lithium, de diéthanolamine et d'ammonium d'acide perfluorooctane sulfonique peuvent également être utilisés.
104. Au Danemark, ATOTECH commercialise le Fumetro[®] 140 contenant du SPFO et le Fumetro[®] 21 qui ne contient pas de SPFO, mais des dérivés fluorotélomères de l'acide 1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonique (n° CAS : 27619-97-2). La consommation annuelle de SPFO dans l'industrie danoise du chromage dur est d'environ 28 kg. Le prix des produits contenant de 2 à 7 % de SPFO va de 100 à 200 couronnes danoises, soit environ 30 dollars par litre. Certaines substances de remplacement sont meilleur marché et d'autres plus chères.⁴⁸
105. Une entreprise danoise de chromage dur a utilisé un produit fluoré mais non apparenté au SPFO (probablement un fluorotélomère) pendant deux ans sans rencontrer le moindre problème technique. Des substances de remplacement non fluorées sont disponibles pour le chromage dur non décoratif sur le marché européen, mais elles sont très récentes et certaines sont encore à l'essai. Ces substances de remplacement (dont la description chimique et le numéro CAS sont

46 Forti et al. 1998.

47 Dispositif à transfert de charge (technique de capture d'images numériques).

48 Communication personnelle de Pia B. Poulsen, FORCE Technology, août 2010.

confidentiels) semblent être efficaces, mais elles doivent être ajoutées et mélangées continuellement dans le bain de chrome et exigent certaines modifications techniques avant de pouvoir être utilisées.

106. Lors de l'électrodéposition, le SPFO est dissocié et au bout de sept mois environ, sa concentration originelle est tombée à 1 %. Il faut donc recharger le bain en SPFO lorsque la couche de mousse est insuffisante pour retenir les aérosols de chrome VI.⁴⁹ Les substances de remplacement du dérivé du SPFO sont considérées comme moins stables et moins durables dans le bain.
107. Des échanges de vue avec les parties prenantes de l'industrie du chromage au Danemark ont révélé qu'elles n'avaient pas reçu d'informations au sujet de la teneur en SPFO et des dangers des tensides fluorés, qui ont été commercialisés en tant que produits sûrs.⁵⁰ L'incitation à introduire des substances et procédés de remplacement était donc faible. Les tensides fluorés n'étant pas classés comme dangereux, cette utilisation n'a pas été signalée au Registre national des produits du Danemark et les autorités n'en connaissent pas l'étendue.⁵¹
108. Une fois le bain de chrome épuisé, il faut l'éliminer. Au Danemark, il est envoyé à une usine de traitement de déchets chimiques, où le chrome est précipité et mis en décharge. Les résidus de PFC restent dans les eaux usées et aboutissent dans les boues résiduaires, qui sont parfois utilisées comme engrais sur des terres agricoles. Une grande partie du PFC utilisé dans cette industrie finit donc probablement dans l'environnement. Cela semblerait être confirmé par la découverte récente de niveaux élevés de SPFO dans des terres agricoles aux États-Unis et en Allemagne.⁵² Toutefois, l'Association nationale allemande de la métallisation (ZVO) indique qu'en Allemagne, 20 % seulement du PFC sont perdus.⁵³
109. Dans l'Union européenne, la quantité de SPFO utilisée annuellement pour le chromage a été de l'ordre de 10 tonnes en 2003, mais a diminué récemment. Selon des données de la Commission européenne (2010)⁵⁴, la quantité totale utilisée aujourd'hui dans l'Union européenne est estimée à 4 tonnes environ.
110. La Chine a indiqué que son industrie du chromage utilise 25 tonnes de SPFO par an. Les supprimeurs de buée contenant du SPFO qui sont utilisés en Chine sont le FC-80 (n° CAS : 2795-39-3 – sel de potassium du SPFO) et le FC-248 (n° CAS : 56773-42-3 – sel de tétraéthylammonium du SPFO). Le chiffre d'affaires de l'industrie est de 30 milliards de yuan. Une élimination sans solution de remplacement efficace pourrait affecter la santé de 100 000 travailleurs chinois en les exposant au chrome VI, selon les autorités chinoises. En Chine, les substances utilisées à la place du SPFO pour le chromage sont le FC-53 (1,1,2,2-tétrafluoro-2-(perfluorohexyloxy)éthane sulfonate de potassium), le FC-53B (2-(6-chloro-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodécafluorohexyloxy)-1,1,2,2-tétrafluoroéthane sulfonate de potassium) et le Fumetrol® 21 (1H,1H, 2H,2H-acide perfluorooctane sulfonique).⁵⁵
111. Le Canada signale que, d'après ses estimations, il a importé des États-Unis 3 tonnes de SPFO destiné à la métallisation en 2004. Depuis l'entrée en vigueur de la réglementation sur le SPFO en 2008, les quantités importées au Canada par ce secteur d'activité ont sensiblement baissé. L'utilisation de substances contenant du SPFO pour cette application sera interdite après mai 2013. La France indique en avoir utilisé 200 kilogrammes pour la métallisation en 2006. Tous ces chiffres concernent l'ensemble du chromage, y compris à des fins décoratives. L'Agence pour la protection de l'environnement des États-Unis a publié un rapport d'ensemble sur l'industrie de l'électrodéposition.⁵⁶

49 Communication personnelle de Carsten Ree Jørgensen, PDG, Nichro, 2009.

50 Communication personnelle de Per Møller, Université technique du Danemark, 16 mars 2009.

51 Communication personnelle de Frank Jensen, Agence danoise pour la protection de l'environnement, 17 mars 2009.

52 Renner R. 2009. EPA finds record PFOS, PFOA levels in Alabama grazing fields. *Environmental Science and Technology* 43: 1246–1247.

53 Communication personnelle de Christoph Matheis, Zentralverbandes Oberflächentechnik e. V. (ZVO), 6 mars 2009.

54 Commission européenne. 29 janvier 2010. Implementation of the restriction on PFOS under the Directive 2006/122/EC – electroplating applications and fire fighting foams containing PFOS stocks.

55 Exposé de Jun Huang, de l'Université de Tsinghua, lors de l'atelier national sur neuf polluants organiques persistants et la mise en œuvre de la Convention de Stockholm en Chine (Beijing), 1er et 2 juillet 2010.

56 www.epa.gov/r5water/npdestek/pdf/pfoschromeplaterstudypdf_final.pdf.

112. L'Association nationale allemande de la métallisation (ZVO) décrit les produits de remplacement sans SPFO qui sont disponibles auprès de dix fournisseurs allemands.⁵⁷ On ne dispose pas d'informations sur l'identité exacte de ces composés chimiques, mais trois d'entre eux étaient des substances chimiques fluorées et sept des substances exemptes de fluor. Les substances de remplacement non fluorées n'étaient pas suffisamment stables dans le bain de chromage dur. Il est indiqué que ces dix produits peuvent tous être utilisés dans le chromage décoratif, pour lequel des procédés de remplacement faisant appel au chrome III semblent déjà exister. Des surfactants de remplacement pour ce procédé ont été étudiés à l'Université de Wuppertal (Allemagne).⁵⁸ Un surfactant de remplacement non fluoré qui pourrait être utilisé pour la métallisation décorative est l'Enthone[®] (amine d'oléyle éthoxylé, n° CAS : 26635-93-8).
113. L'Association norvégienne des entreprises d'électrodéposition (Norsk Galvanoteknisk Landsforening, ou NGLF) a signalé que ses fournisseurs ne livraient plus d'agents mouillants/antibuée contenant du SPFO pour le chromage, mais des tensides exempts de SPFO. La NGLF estime toutefois que la performance de ces substances de remplacement est insuffisante et met au point de meilleures substances de remplacement du SPFO et des techniques de rechange pour résoudre le problème de la perte dans l'atmosphère de chrome hexavalent provenant des bains. Elle a estimé le coût du remplacement du chrome VI dans les bains de chromage par du chrome III à environ 100 000 couronnes norvégiennes (15 000 à 16 000 dollars) par bain. Elle signale cependant que l'industrie a déjà commencé à renoncer à utiliser un agent mouillant/antibuée contenant du SPFO en recourant au procédé au chrome III plutôt qu'au procédé au chrome VI lorsque c'était possible.⁵⁹
114. Au Japon, il a été mis fin à l'emploi de SPFO dans le chromage dur.⁶⁰
115. Il a été suggéré d'utiliser des cuves fermées de plus grandes dimensions et de renforcer la ventilation tout en extrayant le chrome VI des filtres comme solution de remplacement dans le cas des applications pour lesquelles l'utilisation de chrome III n'est pas encore possible. Le renforcement de la ventilation se traduit toutefois par une augmentation de la consommation d'énergie et, en conséquence, par un accroissement des émissions de CO₂ et des pertes de chrome dans les bains. Le renforcement de la ventilation n'est donc pas considéré comme une solution viable et il faudrait étudier d'autres solutions, par exemple l'utilisation de couvertures physiques (filets, sphères) pour les bains afin de réduire le dégagement d'hydrogène et de capter les aérosols. Au Danemark, un projet bénéficiant d'un financement de l'Agence danoise de protection de l'environnement a été lancé en 2009 à FORCE Technology et à l'Institut de mise au point de produits en vue d'explorer ces possibilités.
116. Hormis le chromage, les surfactants fluorés (y compris le SPFO) sont utilisés dans d'autres applications de la métallisation en tant que, par exemple :
- Agents destinés à éviter que le cuivre plaqué n'ait un aspect trouble en régulant la mousse et en améliorant sa stabilité
 - Surfactants non moussants dans les bains de nickelage pour réduire la tension de surface
 - Agents ajoutés aux bains d'étamage pour assurer un placage d'épaisseur uniforme
 - Agents destinés à charger positivement les particules de fluoropolymères et à faciliter l'électrodéposition de polymères (par exemple, de PTFE) sur de l'acier pour en protéger la surface
117. Il n'a pas été établi d'évaluations ou de rapports sur les solutions de remplacement pour les utilisations susmentionnées.

M. Mousses anti-incendie

118. Les mousses anti-incendie contenant des fluorosurfactants sont très efficaces pour éteindre les feux de carburants liquides dans les aéroports et dans les raffineries et les dépôts de pétrole. Elles comprennent :

57 Communication personnelle de Christoph Matheis, Zentralverbandes Oberflächentechnik e. V. (ZVO), 6 mars 2009.

58 Communication personnelle de Jutta Hildenbrand, Université de Wuppertal, 15 octobre 2009.

59 Informations émanant de l'Autorité norvégienne de lutte contre la pollution (anciennement Statens Forurensningstilsyn), 2009.

60 Communication personnelle de Roland Weber, mars 2010.

- Les mousses fluoroprotéiniques utilisées pour la protection des cuves de stockage d'hydrocarbures et dans les applications marines
- Des mousses filmogènes aqueuses (AFFF) mises au point dans les années 1960 et utilisées pour l'aviation, la marine et les feux superficiels résultant d'une fuite
- Les mousses fluoroprotéiniques filmogènes (FFFP) utilisées pour l'aviation et les feux superficiels résultant d'une fuite
- Les mousses filmogènes aqueuses résistant à l'alcool (AR-AFFF), qui sont polyvalentes
- Les mousses fluoroprotéiniques filmogènes résistant à l'alcool (AR-FFFP), qui sont aussi polyvalentes et ont été mises au point dans les années 1970

119. On utilise normalement un mélange de surfactant fluoré et de surfactant hydrocarboné dans les AFFF, car cette association présente un meilleur rapport coût-efficacité et de meilleures performances que l'un ou l'autre surfactant séparément. La concentration des composés perfluorés dans les mousses anti-incendie est de l'ordre de 0,9 à 1,5 %.⁶¹
120. Le surfactant fluoré utilisé dans les AFFF forme une pellicule aqueuse recouvrant la surface de l'hydrocarbure et est utilisé pour éteindre les incendies dans les usines chimiques, les dépôts de carburant, les aéroports, les parcs de stationnement souterrains et les tunnels. Un composé apparenté au SPFO, l'iodure de [3-[[Heptadécafluorooctyle)-sulfonyl]amino]propyle]-N,N,N-triméthyle-ammonium, a été utilisé dans le passé.
121. Aujourd'hui, la plupart des mousses anti-incendie ne sont pas fabriquées avec du SPFO mais avec des substances fluorochimiques/télomères basées sur une chaîne perfluorohexane (C₆). Toutefois, plus de 50 entreprises chinoises produisant des AFFF consomment toujours plus de 100 tonnes de SPFO par an. Les AFFF ont été introduites en Chine dans les années 1990 comme solution de remplacement des halons, qui sont des substances appauvrissant la couche d'ozone, avec le soutien de la communauté internationale.
122. Les mousses anti-incendie ayant une longue durée de conservation (10 à 20 ans ou plus), celles qui contiennent du SPFO (FC-600) pourront encore être utilisées dans le monde pour des feux d'hydrocarbure accidentels. En 2004, les stocks de mousses anti-incendie contenant du SPFO atteignaient au total 122 tonnes dans l'Union européenne. En Norvège, ils étaient estimés à 21 tonnes en 2005, les mousses étant utilisées principalement dans l'exploitation pétrolière en mer.⁶² En Suisse, les stocks de SPFO étaient estimés à 13 tonnes en 2007, pour une consommation annuelle de 15 à 20 %.⁶³ En 2006, le Canada a fait état de stocks estimatifs de 300 tonnes de mousses anti-incendie contenant du SPFO, ce qui correspond à environ 3 tonnes de SPFO. Ces stocks ont été en grande partie détruits après l'entrée en vigueur de la réglementation sur les SPFO, en 2008. Au Japon, les stocks d'AFFF s'élèvent à 19 000 tonnes (dont 50 % sont entreposés dans 23 000 parcs de stationnements souterrains) et la capacité de production annuelle maximale de mousses anti-incendie de remplacement sans SPFO est de 2 100 tonnes.
123. En collectant et en détruisant ces stocks de SPFO au lieu de les utiliser, on évitera une pollution considérable due à ce polluant organique persistant (par exemple autour des aéroports). Le coût du remplacement et de la destruction du SPFO se trouvant actuellement dans les dépôts de mousses anti-incendie dans l'Union européenne a été estimé à 6 000 euros par tonne, soit environ 700 000 euros au total. Le remplacement du SPFO dans l'ensemble du Japon d'une manière écologiquement appropriée (y compris la collecte, le rechargement, le transport, l'entreposage et l'incinération) coûterait 1,7 million de yen (13 000 euros) par tonne, soit 22 milliards de yen (170 millions d'euros) au total. Au Canada, les coûts d'élimination et de remplacement des mousses anti-incendie à base de SPFO ont été estimés en 2006 à 700 000 dollars canadiens (500 000 euros).
124. Les fabricants, les distributeurs et les utilisateurs d'agents anti-incendie AFFF et de leurs composants chimiques ont formé une association à but non lucratif, la Fire Fighting Foam Coalition (FFFC), dont le but déclaré est de veiller à ce que des informations industrielles exactes sur les solutions de remplacement du SPFO, y compris les produits à base de télomères, soient

61 Pabon M, Corpart JM. 2002. Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment. *Journal of Fluorine Chemistry* 114: 149–156.

62 Agence pour le climat et la pollution (anciennement SFT), Ministère norvégien de l'environnement. 2005. Kartlegging av PFOS in brannskum [Étude sur l'utilisation du SPFO dans les mousses anti-incendie]. TA-2139.

63 Buser, A., Morf, L. 2009. Substance flow analysis of PFOS and PFOA in Switzerland. *Environmental Studies* 0922. Federal Office for the Environment, Bern.

diffusées auprès des audiences appropriées.⁶⁴ La position de l'industrie a été rendue publique dans le numéro de juin 2008 de *Asia Pacific Fire Magazine*.⁶⁵

64 www.ffc.org/.

65 *Asia Pacific Fire Magazine* 26: 2008.

125. Les substances de remplacement des fluorosulfactants à base de SPFO dans les mousses anti-incendie sont les suivantes :
- Fluorosulfactants sans SPFO à chaîne plus courte tels que :
 - Les fluorotélomères en C₆ comme le perfluorohexaneéthylesulfonyle de bétaine, souvent utilisé en association avec des hydrocarbures dans des produits comme le FORAFAC™ (DuPont)
 - Dodécafluoro-2-méthylpentan-3-one (3M)
 - Retour aux techniques employées antérieurement, qui faisaient appel à des mousses anti-incendie exemptes de chlore, par exemple aux substances suivantes :
 - Surfactants à base de silicones, souvent utilisés en association avec des fluorosurfactants
 - Surfactants hydrocarbonés, souvent utilisés en association avec des fluorosurfactants
 - Mousses à base de détergents synthétiques, souvent utilisées en foresterie et pour des applications à haut foisonnement, ainsi que pour la formation (« Trainol »); de nouveaux produits contiennent des glycols (Hi Combat A™ d'AngusFire)⁶⁶
 - Mousses à base de protéines (par exemple, Sthamex F-15), qui sont moins efficaces pour les feux de carburants liquides inflammables et qui sont utilisées principalement pour la formation, mais qui trouvent aussi certaines utilisations dans la marine
126. La FFFC a affirmé que les mousses anti-incendie fabriquées à partir de surfactants fluorés se sont révélés être les seuls à pouvoir éteindre rapidement et efficacement les feux de matières hautement combustibles et inflammables. Les mousses anti-incendie sans fluor peuvent offrir une solution de remplacement dans certaines applications, mais ne peuvent pas assurer le même degré d'extinction du feu (capacité, durabilité, etc.).
127. En Norvège, l'industrie pétrolière en mer a volontairement et systématiquement cessé d'utiliser le SPFO avant l'interdiction de 2007. D'autres utilisateurs ont aussi cessé d'employer des mousses anti-incendie contenant du SPFO en Norvège. La plupart des substances de remplacement utilisées en Norvège sont désormais des fluorosurfactants à base de télomères sans SPFO, mais des produits de remplacement sans fluor, comme Arctic Re-Healing Foam™ RF, mis au point par 3M Australie, sont également disponibles sur le marché. Le producteur norvégien Solberg Scandinavian AS dit que cette substance sans fluor n'est pas aussi efficace que les AFFF et n'offrira pas une solution de remplacement pour les installations en mer ou l'industrie pétrolière, mais que ses performances au feu sont proches de celles des AFFF et qu'elle constitue une bonne solution de remplacement pour d'autres utilisations. Elle a été agréée pour combattre et éteindre les feux d'hydrocarbures liquides inflammables et les feux de liquides polaires de classe B. Arctic Re-healing Foam RF satisfait aux exigences des parties 3 et 4 des spécifications EN 1568 du Comité européen de normalisation (CEN).⁶⁷
128. Une enquête britannique signale que les substances sans fluor pour le remplacement des mousses anti-incendie au Royaume-Uni coûtent de 5 à 10 % de plus environ que les mousses à base de fluorosurfactants.⁶⁸ Selon un fabricant de substances de remplacement sans fluor, le prix baisserait si le marché s'élargissait. Une volonté plus délibérée de passer à des substances de remplacement sans fluor dans les mousses anti-incendie gommerait probablement cette différence de coût.

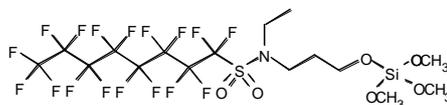
66 www.kiddecanada.com/utfcs/Templates/Pages/Template-50/0,8061,pageId%3D2587&siteId%3D463,00.html.

67 Informations émanant de l'Autorité norvégienne de lutte contre la pollution (anciennement Statens Forurensningstilsyn), 2009.

68 Risk and Policy Analysts and Building Research Environment. 2004. Perfluorooctane sulphonate: risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks. Département de l'environnement, de l'alimentation et des affaires rurales du Royaume-Uni et Agence de l'environnement pour l'Angleterre et le pays de Galles.

N. Autres utilisations

129. Selon des informations tirées de l'étude effectuée par l'OCDE en 2006, moins de 1 tonne de *N*-éthyl-heptadécafluoro *N*-[3-(triméthoxysilyle) propyle] octane sulfonamide (n° CAS : 61660-12-6) avait été utilisée dans des encres pour cartouches d'imprimantes et pour l'imprimerie. De faibles quantités de substances apparentées au SPFO étaient également utilisées dans des produits d'étanchéité et des produits adhésifs.



N-éthyl-heptadécafluoro *N*-[3-(triméthoxysilyle) propyle] octane sulfonamide

O. Récapitulation des informations sur les solutions de remplacement du SPFO

130. Les informations sur les solutions de remplacement du SPFO sont récapitulées dans le tableau 4.

Tableau 4 : récapitulation des informations sur les solutions de remplacement du SPFO

Utilisation	Situation en matière d'utilisation	Substances de remplacement
Imprégnation des textiles, du cuir et des tapis	Les substances apparentées au SPFO ont été éliminées dans la plupart des pays de l'OCDE.	Autres composés fluorés, comme les fluorotélomères en C ₆ et le PFBS, les produits à base de silicones, et le chlorure de stéaramidométhylpyridine, PFBS pour le cuir. ⁶⁹
Imprégnation du papier et du carton	Les substances apparentées au SPFO ont été éliminées dans la plupart des pays de l'OCDE.	Substances à base de fluorotélomères et de phosphates, procédés mécaniques
Nettoyants, cires et produits de polissage pour automobiles et sols	Les substances apparentées au SPFO ont été éliminées dans la plupart des pays de l'OCDE.	Substances à base de fluorotélomères, polyéthers fluorés, composés perfluorés en C ₄
Revêtements de surface, peintures et vernis	Les substances apparentées au SPFO ont été éliminées dans la plupart des pays de l'OCDE.	Composés à base de télomères, polyéthers fluorés, PFBS, aromatiques propylés, surfactants à base de silicones, sulfosuccinates, éthers de polypropylenglycol
Production pétrolière et minière	Les dérivés du SPFO peuvent être utilisés occasionnellement comme surfactants dans les industries pétrolière et minière	PFBS, fluorosurfactants à base de télomères, perfluoroalkylamines substituées, acides, aminoacides et thioéthers d'acides
Industrie photographique	Le passage aux techniques numériques a réduit radicalement l'utilisation.	Produits surfactants à base de télomères, surfactants hydrocarbonés, produits à base de silicones, substances chimiques fluorées en C ₃ ou C ₄
Composants électriques et électroniques	Des substances chimiques à base de SPFO ont été ou sont utilisés dans la fabrication des caméras numériques, des téléphones portables, des imprimantes, des scanners, des systèmes de communications satellitaires, des systèmes radar, etc.	Pour la plupart de ces utilisations, des solutions de remplacement sont disponibles ou en cours de mise au point.
Industrie des semi-conducteurs	Le SPFO est encore utilisé mais à des concentrations plus faibles.	On n'a pas trouvé de substances de remplacement présentant une efficacité comparable et il pourra falloir jusqu'à cinq ans pour ce faire, selon l'industrie. Il devrait être possible d'utiliser le PFBS, des polyéthers fluorés et des télomères.
Fluides hydrauliques pour l'aviation	Des composés apparentés au SPFO sont peut-être encore utilisés	D'autres substances fluorées et des composés phosphatés pourraient être utilisés.
Pesticides	Le sulfluramide est utilisé dans certains pays comme matière active et comme surfactant dans des produits pesticides pour les termites, les blattes et d'autres insectes.	Composés de pipéronyle de synthèse tels que le S-méthoprène, le pyriproxifène, le fipronil et le chlorpyrifos comme matières actives de remplacement, utilisées parfois en association. Il existe peut-être des surfactants de

69 Informations fournies en 2011 par l'Argentine.

Utilisation	Situation en matière d'utilisation	Substances de remplacement
	D'autres fluorosurfactants peuvent être utilisés comme surfactants inertes dans d'autres produits pesticides.	remplacement.
Appareils médicaux	Les vidéoendoscopes anciens dans les hôpitaux sont dotés d'un capteur CCD contenant une petite quantité de SPFO. Ce dernier est aussi utilisé comme dispersant efficace pour les agents de contraste dans les cathéters radio-opaques.	Un capteur CCD contenant du SPFO est nécessaire pour réparer ces vidéoendoscopes. Les nouveaux capteurs CCD sont exempts de SPFO. Pour le copolymère d'éthylène et de tétrafluoroéthylène, le PFBS peut remplacer le PFOS.
Métallisation	Des composés du SPFO sont encore utilisés pour le chromage dur. Le chrome III a remplacé le chrome VI dans le chromage décoratif.	Certaines substances de remplacement non fluorées sont commercialisées, mais elles ne sont pas considérées comme aussi efficaces pour le chromage dur. Un fluorotélomère en C ₆ est utilisé comme substance de remplacement et est peut-être efficace. Des dérivés du PFBS peuvent également être utilisés. On peut aussi recourir à des barrières physiques.
Mousses anti-incendie	On a cessé de recourir à des substances apparentées au SPFO pour les nouveaux produits dans la plupart des pays de l'OCDE. On utilise encore les stocks.	Des fluorotélomères en C ₆ sont utilisés comme substances de remplacement dans les nouveaux produits; des substances de remplacement exemptes de fluor sont utilisées pour les exercices d'entraînement et, éventuellement, dans d'autres cadres que l'exploitation en mer.

IV. Propriétés des substances de remplacement et évaluation des risques

A. Aperçu général

131. Le présent chapitre décrit brièvement les propriétés des substances de remplacement du SPFO en ce qui concerne l'environnement, la sûreté et la santé. Pour certaines de ces substances, il ne sera sans doute possible que d'examiner les propriétés sur un plan général faute d'informations précises. Pour chacun des groupes chimiques examinés, une compilation plus exhaustive des informations aurait été possible mais elle serait sortie du cadre de la présente étude.
132. Le principal critère de performance des fluorosurfactants réside dans une tension de surface extrêmement faible. À l'heure actuelle, aucun autre surfactant ne permet d'obtenir une tension de surface aussi faible que le SPFO. Toutefois, en raison de préoccupations environnementales et sanitaires et des prix souvent élevés des fluorosurfactants, il conviendrait d'utiliser d'autres surfactants comme substances de remplacement lorsqu'une tension de surface très faible n'est pas nécessaire.
133. Lorsque la production de SPFO a cessé aux États-Unis en 2002, d'autres substances chimiques ont pris sa place. Il s'agissait principalement de dérivés des perfluoroalkylsulfonates à chaîne alkyle plus courte et de fluorotélomères en C₈. Depuis 2006, les principaux fabricants de télomères en C₈ se sont efforcés d'assurer l'élimination des PFC en C₈ et à chaîne plus longue d'ici 2015, conformément au programme de gestion des APFO pour 2010-2015 de l'Agence pour la protection de l'environnement des États-Unis.⁷⁰ Le marché est donc dominé maintenant par les fluorotélomères en C₆. Jusqu'ici, les substances de remplacement non fluorées ont eu du mal à s'implanter solidement sur le marché, en raison pour une part des relations établies avec les fournisseurs.
134. Le tableau 5 donne un bref aperçu des groupes de substances de remplacement du SPFO.

⁷⁰ www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html.

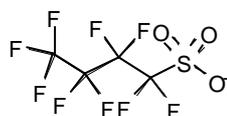
Tableau 5 : aperçu des principaux composés de remplacement du SPFO

Composé de remplacement	Nom commercial du produit	Société	Utilisations
Dérivés du perfluorobutane sulfonate (PFBS) ou autres substances de remplacement basées sur divers composés perfluorés en C ₄	Novec TM Scotchgard TM	3M	Industrie des peintures et revêtements, revêtements électroniques, nettoyage industriel et commercial, agents de protection contre les taches pour les tapis et le cuir, les meubles, les applications dans l'automobile, les surfaces dures et des articles d'habillement, catalyseurs, retardateurs de flamme, additifs dans les matières plastiques, revêtements industriels, supprimeurs de buée, antimousse pour moules de chaotouchou en électrodéposition, etc.
Perfluorobutyl méthyl éthers	Novec TM	3M	Nettoyage industriel
Dodécafluoro-2-méthylpentan-3-one	Novec TM 1230	3M	Mousses anti-incendie
Polyfluorodialkyl éther sulfonates	FC-53	Shanghai SYNICA ⁷¹	Antibuée dans le chromage dur
Perfluoroéthyl cyclohexylsulfonate de potassium	FC-98	3M	Fluides hydrauliques
Alcools et esters de fluorotélomères	Zonyl [®] Capstone [®]	DuPont	Surfactants, revêtements, imprimerie, industries textile et chimique, chromage
Composés sulfomanides à base de fluorotélomères en C ₆	Forafac TM 1157, 1183	DuPont	Mousses anti-incendie
Copolymères fluorés	Foraperle [®] 225, etc.	DuPont	Imprégnation du cuir et du capitonnage intérieur des automobiles
Polyéthers fluoroalkylés à structures CF ₃ ou C ₂ F ₅	PolyFox TM	OMNOVA Solutions Inc.	Surfactant et additifs mouillants pour les formulations de revêtement et les produits de polissage des sols
Naphtalènes ou biphényles propylés	Ruetasolv TM	Rütgers Kureha Solvents	Agents hydrofuges pour les systèmes de protection contre la rouille, peintures marines, revêtements, etc.
Sulfosuccinate	Lutensit TM	BASF	Agents de nivelage et agents mouillants
	Edaplan TM LA 451	Münzing Chemie	Industrie des peintures et revêtements : agents mouillants et agents dispersants pour des applications à base d'eau telles que les apprêts pour bois
	Hydropalat TM 875	Cognis	
Siloxanes et polymères de silicones	WorléeAdd TM	Worlée-Chemie	Agents mouillants dans l'industrie des peintures et des encres
	Advantex TM	Bluestar Silicones	Imprégnation des textiles tous temps. Également, produits apparentés de polissage pour automobiles, nettoyeurs, agents antimousse, cires pour automobiles
Éthers de polypropylenglycol	Emulphor TM Enthone	BASF Cookson Electronics	Agents nivelants et mouillants Chromage décoratif, etc.

71 www.synica.com.cn/zk/cn/products.asp?id=5&id2=72

B. Alkylsulfonates perfluorés à chaîne plus courte

135. Après l'élimination du SPFO, 3M a introduit une nouvelle génération de surfactants fluorés anioniques polymériques (produits Scotchgard™ et Novec™), qui sont basés sur des perfluorobutane sulfonates (PFBS en C₄) :



136. Ces composés assureraient une tension de surface dynamique faible ou plutôt une migration de surface rapide, ce qui est important dans les procédés de revêtement à grande vitesse et les systèmes à faible viscosité. D'une manière générale, ces surfactants ont une tension de surface inférieure à celle des surfactants hydrocarbonés et à base de silicones. Ils peuvent en outre être utilisés en plus petites quantités que les surfactants hydrocarbonés. Ils influeraient moins sur l'adhésion de la deuxième couche de revêtement que les surfactants à base de silicones ou les surfactants fluorés classiques.
137. Ces substances de remplacement à chaîne courte devraient être utiles comme surfactants dans l'industrie des peintures et des revêtements; pour l'imprégnation antitaches des textiles, du cuir et des tapis; dans les revêtements électroniques; dans le nettoyage industriel et commercial; et dans les nettoyants pour les résidus de flux de soudage.
138. D'après des informations tirées de l'enquête effectuée par l'OCDE en 2006, de 50 à 160 tonnes de perfluorobutane sulfonate de potassium et de 40 à 60 tonnes de fluorure de perfluorobutane sulfonyle ont été produites en 2005 comme intermédiaires pour la production de catalyseurs, de retardateurs de flamme, d'additifs pour matières plastiques, de revêtements industriels, de systèmes antibuée, d'agents antimousse pour le moulage du caoutchouc en électrodéposition et de produits analogues.

1. Effets sur la santé des alkylsulfonates perfluorés à chaîne plus courte

139. On ne dispose pas d'informations sur les substances chimiques précises qui sont utilisées, mais de données concernant le PFBS et son sel de potassium (PFBSK), qui proviennent de rapports d'essai en laboratoire non publiés. Ces rapports sont passés en revue dans l'évaluation australienne. Ce qui suit est fondé sur cette évaluation.
140. La demi-vie biologique du PFBSK chez des singes exposés par voie intraveineuse est de 4 jours. Aucune dégradation n'a été décelée et l'excrétion urinaire de la substance chimique par les singes a constitué la principale voie d'élimination. Des degrés de liaison élevés du perfluorobutane sulfonate à l'albumine ont été constatés dans le sang. La toxicité aiguë était faible; chez les rats, les DL₅₀ (doses tuant 50 % des sujets) orales et cutanées étaient supérieures à 2 000 milligrammes par kilogramme de poids corporel. La matière testée irritait les yeux et répondait aux critères de classification comme irritante pour les yeux (R36). Elle n'a cependant pas provoqué d'irritation ou de sensibilisation de la peau. Dans les études sur les rats exposés par voie orale, des valeurs de la DSENO (doses sans effet nocif observable) de 100 à 300 milligrammes par kilogramme de poids corporel et par jour ont été observées. La matière testée n'était pas mutagène dans les tests sur les bactéries.
141. Il a été affirmé que le PFBS n'a pas les effets particulièrement toxiques du SPFO et d'autres substances analogues à longue chaîne, mais on ne dispose pas de données publiées dans des ouvrages examinés par un comité de lecture. De plus, aucun essai de toxicité à long terme n'a été fait à ce jour.

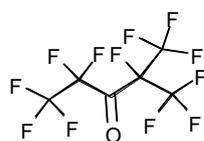
2. Effets sur l'environnement des alkylsulfonates perfluorés à chaîne plus courte

142. Le PFBS est une substance fortement acide et hautement soluble dans l'eau qui possède une faible pression de vapeur est mal adsorbée sur les sols et les sédiments, en sorte qu'elle devrait demeurer dans le compartiment hydrique lorsqu'elle est rejetée dans l'environnement. Elle est aussi persistante dans l'environnement que d'autres composés perfluorés et elle a été décelée à des concentrations croissantes dans certaines masses d'eau, dont la mer du Nord; sa bioaccumulation dans la faune sauvage et chez les humains semble toutefois beaucoup plus faible que pour le SPFO. Le PFBS demeure essentiellement dans la colonne d'eau car sa solubilité dans l'eau est beaucoup plus élevée que celle des homologues supérieurs. Lors d'un essai en laboratoire sur des poissons, elle a manifesté un faible potentiel de bioaccumulation.

143. Le rapport australien mentionné précédemment conclut qu'avec l'accroissement de l'utilisation du PFBS – par exemple comme substitut du SPFO – cette substance pourra s'accumuler et se diffuser largement dans l'environnement, étant donné que ses précurseurs sont probablement plus volatiles que le SPFO tout en ayant une structure très similaire.
144. Il ressort d'une série d'essais non publiés que le PFBS présente une toxicité faible pour les oiseaux, les algues, les invertébrés aquatiques, les poissons ou les microorganismes des égouts. Lors d'une étude sur la reproduction de la caille, la CSENO (concentration sans effet nocif observable) a été de 900 milligrammes de PFBS par kilogramme de poids humide d'aliments.⁷² Toutefois, le PFBS n'a pas été testé chez le chironome *Chironomus tentans*, dont il a été montré que sa sensibilité aux effets du SPFO est supérieure de deux à trois ordres de grandeur à celle d'autres organismes aquatiques. On ne sait pas si *Chironomus tentans* serait aussi sensible au PFBS.

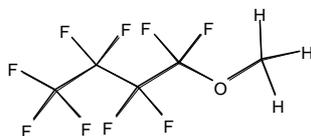
C. Cétones et éthers perfluoroalkylés à chaîne plus courte

145. D'après le site Web de 3M, un composé fluoré en C₆, le Novec™ 1230, est utilisé dans un fluide anti-incendie produit par cette compagnie. Ce composé est le dodécafluoro-2-méthylpentan-3-one (n° CAS : 756-13-8) :



Dodécafluoro-2-méthylpentan-3-one

146. 3M commercialise également certains composés perfluorés en C₄ pour le nettoyage commercial et industriel sous la marque Novec™, par exemple un éther méthylique de nonafluorobutyle (n° CAS : 163702-07-6) et un éther méthylique de nonafluoroisobutyle (n° CAS : 163702-08-7). Dans ce cas, le groupe méthyl n'est pas fluoré.



Éther méthylique de nonafluorobutyle

1. Effets sur la santé des cétones et éthers perfluoroalkylés à chaîne plus courte

147. Il n'a pas été publié de données ayant fait l'objet d'un examen collégial.

2. Effets environnementaux des cétones et éthers perfluoroalkylés à chaîne plus courte

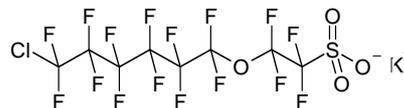
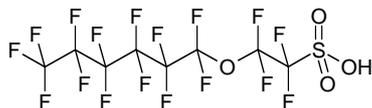
148. Il n'a pas été publié de données ayant fait l'objet d'un examen collégial.

D. Sulfonates de polyfluorodialkyléthers

149. En Chine, le FC-53 (1,1,2,2-tétrafluoro-2-(perfluorohexyloxy)éthane sulfonate/perfluoro[hexyl éthyl éther sulfonate] de potassium) et le FC-53B (2-(6-chloro-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodécafluorohexyloxy)-1,1,2,2-tétrafluoroéthane sulfonate de potassium) peuvent être utilisés à la place du SPFO pour le chromage.⁷³ Les formules structurales du FC-53 et du FC-53B sont respectivement les suivantes :

72 Newsted JL, Beach SA, Gallagher SP, Giesy JP. 2008. Acute and chronic effects of perfluorobutane sulfonate (PFBS) on the Mallard and Northern Bobwhite quail. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 54: 535–545.

73 Exposé présenté par Jun Huang, de l'Université de Tsinghua, lors de l'atelier national sur les polluants organiques persistants et la mise en œuvre de la Convention de Stockholm en Chine, qui a eu lieu à Beijing, les 1^{er} et 2 juillet 2010.



1. Effets sur la santé des sulfonates de polyfluorodialkyléthers

150. Aucune donnée n'est disponible.

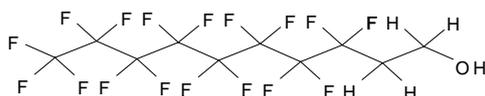
2. Effets sur l'environnement des sulfonates de polyfluorodialkyléthers

151. Aucune donnée n'est disponible mis à part les résultats du modèle chinois de RQSA pour la persistance (demi-vie) dans l'eau, les sédiments, le sol et l'air, les facteurs de bioconcentration (FBC) et la toxicité chez les poissons, qui montrent que leur potentiel de risque est inférieur à celui du SPFO.

E. Fluorotélomères et fluorophosphates

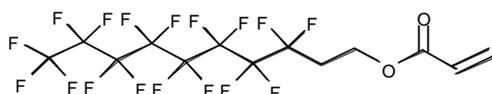
152. D'une manière générale, les fluorotélomères ont constitué les substances de remplacement des composés du SPFO utilisées le plus couramment. Ils ne sont pas complètement fluorés mais contiennent des parties hydrocarbonées et des groupes fonctionnels plus réactifs. La queue perfluorée est toutefois analogue à la queue du SPFO et est aussi persistante, et ces substances chimiques sont des précurseurs des acides carboxyliques perfluorés (ACPF). Selon des informations tirées de l'enquête effectuée par l'OCDE en 2006, plus de 5 000 tonnes de précurseurs d'ACPF ont été produites et utilisées en 2005.

153. L'une des structures de base est celle de l'alcool fluorotélomère 8:2, aussi appelé 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodécanol; il possède une queue perfluorée en C₈ :



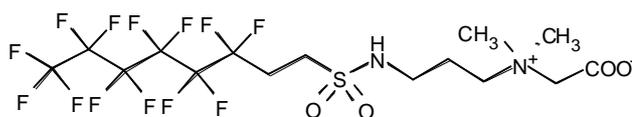
154. DuPont est spécialisé dans les fluorotélomères et commercialise une large gamme de produits Zonyl[®], généralement associés à des produits à base d'alcool 8-2, et de produits Capstone[™], généralement associés à des produits à base de fluorotélomères 6:2.

155. Un acrylate de fluorotélomères, l'acrylate de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadécafluorodécyle (n° CAS : 27905-45-9), a été commercialisé par DuPont comme télomère intermédiaire sous le nom commercial de Zonyl[®] TA-N :



156. Comme mentionné précédemment, l'USEPA prévoit d'éliminer ces deux substances dans le cadre de son programme de gestion des APFO pour 2010-2015. Les télomères à chaîne plus courte et plus longue ne figurent pas parmi les substances à éliminer mais sont couverts par le récent plan d'action de l'USEPA pour les PFC à chaîne longue.⁷⁴

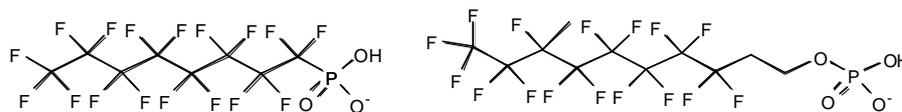
157. DuPont fabrique une gamme de fluorotélomères appelés DuPont[™] Forafac[®], contenant de 65 à 95 % de télomères amphotères fluorés en C₆ basés sur le sulfonamide de perfluorohexyléthyle, qui sont utilisés dans des formulations de mousses anti-incendie.⁷⁵ Une formule structurale possible pour un composé amphotère 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perfluorooctane sulfonamidopropyle carboxylbétaine, qui remplace désormais le composé analogue du perfluorooctane entièrement fluoré, est la suivante :



74 www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/pfcs_action_plan1230_09.pdf.

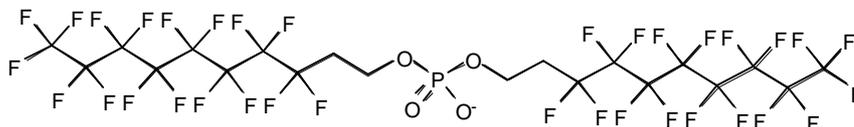
75 www2.dupont.com/Forafac/en_US/index.html.

158. Des acides polyfluoroalkylphosphoniques, des acides phosphoriques et leurs diesters (PAP et diPAP), utilisés principalement dans l'emballage alimentaire, ont été décelés récemment dans l'environnement et chez des personnes.⁷⁶ Voici des exemples de formules structurales :



Phosphonate de perfluorooctyle

PAP 8:2



diPAP 8:2

159. DuPont vend davantage de produits Zonyl dans ce groupe, comme le Zonyl® 9027, un agent antitache et antisalissure, qui est une diéthanolamine de phosphate B télomère (n° CAS : 65530-63-4). Dans cas également, ces substances chimiques sont basées sur la chimie du fluor en C₈ et doivent être éliminées en vertu d'un accord global avec les principales sociétés productrices d'ici le 31 décembre 2015. Des substances chimiques analogues possédant des chaînes plus courtes pourront encore être utilisées.

160. Les matières à base de télomères à chaîne C₈ cède la place à des matières basées sur des télomères en C₆. Celles-ci sont intrinsèquement plus coûteuses (et de loin) que les matières à chaîne C₈ ou à base de télomères.⁷⁷

1. Effets sur la santé des fluorotélomères et des fluorophosphates

161. On manque de données sanitaires pour les nombreux fluorotélomères et fluorophosphates spécialisés et complexes qui sont utilisés dans la pratique. Certaines données existent sur les effets nocifs constatés chez des animaux d'expérience et lors d'essais en laboratoire pour les précurseurs et les produits finals de dégradation : acides/sels carboxyliques perfluorés (ACPF) comme le perfluorooctanoate (APFO). Certains ACPF ont des effets nocifs bien connus sur la santé. Il a par exemple été montré que le perfluorooctanoate est tumorigène et immunotoxique chez des animaux de laboratoire. Toutefois, on ne dispose guère d'informations toxicologiques ou écotoxicologiques pour les autres ACPF, bien qu'ils aient été détectés régulièrement dans le sang humain, le sang du cordon ombilical et le lait maternel. La toxicité des produits de dégradation augmente avec la longueur de la chaîne fluorée.

2. Effets sur l'environnement des fluorotélomères et des fluorophosphates

162. On manque également de données environnementales sur les fluorotélomères et les fluorophosphates utilisés dans la pratique. Certains sont volatils et peuvent être transportés à longue distance dans l'atmosphère. Ils se dégradent en acides carboxyliques perfluorés, comme l'acide perfluoroheptanoïque (APFH), en acide perfluorooctanoïque (APFO), en acide perfluorononanoïque (APFN) et en acide perfluorodécanoïque (APFD), dans les organismes et la nature. Ces acides perfluorés ont été décelés largement dans l'environnement et la faune sauvage. On a ainsi trouvé de l'APFO dans l'environnement arctique, où il est parfois présent à des concentrations très élevées (dans le couvert neigeux de la banquise, c'est par exemple le plus abondant de tous les PFC faisant actuellement l'objet d'études. Ses concentrations y sont plus élevées que celles de POP déjà interdits, comme les biphényles polychlorés et les polybromodiphényléthers)⁷⁸. Le risque environnemental, y compris la tendance à la

76 D'eon JC, Crozier PW, Furdui VI, Reiner EJ, Libelo EL, Mabury SA. 2009. Observation of a commercial fluorinated material, the polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters, in human sera, wastewater treatment plant sludge, and paper fibers. *Environmental Science and Technology* 43: 4589–4594.

77 Communication personnelle de Richard Thomas, janvier 2010.

78 Informations fournies en 2011 par la Conférence circumpolaire inuit.

bioaccumulation, augmente avec la longueur de la chaîne, et toutes les chaînes alkyles perfluorées sont totalement persistantes dans la nature.

F. Copolymères fluorés

163. DuPont commercialise de nombreux copolymères Zonyl® à diverses fins, par exemple le Zonyl® G Fabric Protector pour les textiles, qui est constitué de docécyle polymérisé avec 10 à 15 % de α -fluoro- ω -[2-(méthacryloiloxy)] poly(difluorométhylène) (n° CAS : 65605-58-5).
164. Foraperle® 225 (DuPont) est un copolymère fluoré acrylique (25 %) en milieu solvant (75 % d'acétate de butyle) utilisé pour le finissage et la protection des cuirs et des capitonnages d'automobiles grâce à ces propriétés hydrofuges et oléofuges. Il contient le composé 2-méthyl-2-propénoate d'hexadécyle polymère avec le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de γ - ω -perfluoro-C10-C16-alkyle et le méthacrylate de stéaryle (n° CAS : 203743-03-7). Un autre copolymère fluoré acrylique est le méthacrylate de dodécyle polymère avec l' α -fluoro- ω -[2-(stéaroxiloxy) éthyl] poly(difluorométhylène) (n° CAS : 65530-65-6), qui est utilisé à une concentration allant de 0,085 à 0,45 %.
165. La substance 2-méthyle 2-propénoate d'hexadécyle polymère avec le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de γ - ω -perfluoro-C10-C16-alkyle et le méthacrylate de stéaryle (n° CAS : 203743-03-7) a été interdite à la fabrication, l'utilisation, l'importation, la vente ou l'offre à la vente au Canada, car c'est un précurseur d'ACPF à longue chaîne. Les substances ci-après sont également interdites :
- 1,6-diisocyanatohexane, homopolymérisé, produits de réaction avec l' α -fluoro- ω -2-hydroxyéthylpoly(difluorométhylène), des alcools ramifiés en C₁₆₋₂₀ et l'octadécanol-1
 - 2-méthyle, 2-méthylpropylester de 2-acide propénoïque, polymérisé avec le butyle 2-propénoate, des γ - ω -perfluoro alkylesters en C₈₋₁₄ et le 2,5-furandione, initié par le benzène carboperoxoate de tert-butyle
 - 2-propène-1-ol, produits de réaction avec le télomère de tétrafluoroéthylène pentafluoroiodoéthane, déhydroiodé, produits de réaction avec l'épichlorohydrine et le triéthylène de tétramine
166. Le plus souvent, la composition exacte des produits et leurs matières actives sont des secrets commerciaux et ne sont pas divulguées par les fournisseurs.

1. Effets sur la santé des copolymères fluorés

167. On manque de données sanitaires précises sur la substance active fluorée, mais la formulation commercialisée, qui comporte des solvants et des copolymères non fluorés, est souvent testée et les résultats peuvent être retrouvés sur l'Internet.⁷⁹ Les polymères sont généralement peu disponibles/absorbés et ont une faible toxicité.

2. Effets sur l'environnement des copolymères fluorés

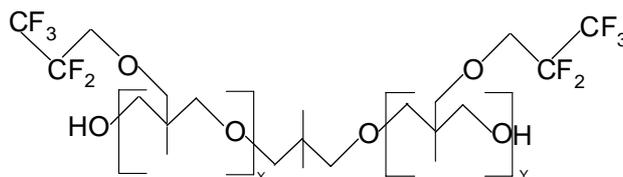
168. On manque de données. Selon toute probabilité, seuls le solvant et les produits de dégradation des polymères sont dangereux. Les produits de dégradation ultime peuvent être des acides perfluoroalcanoïques (PFAA), notamment l'APFO.

G. Polyéthers fluorés

169. OMNOVA Solutions Inc. produit, sous la marque PolyFox™, une famille de fluorosurfactants à chaîne courte basés sur des polyéthers fluorés ayant un poids moléculaire supérieur à 1 000 et des structures à chaînes latérales perfluoroalkyle C₂F₅ ou CF₃. La ligne de produit PolyFox™ comprend des surfactants anioniques et non ioniques, des dérivés de monomères acryliques durcissables par les rayonnements UV et des polyols.

⁷⁹ www.nicnas.gov.au/publications/CAR/new/NA/NAFULLR/NA0600FR/NA651FR.pdf;
www.epa.gov/r5water/npdestek/pdf/pfoschromeplaterstudypdf_final.pdf.

170. La structure fondamentale des composés du PolyFox™ 656 est illustrée dans la figure suivante ($x + y$ égal environ 6) :



171. Ces surfactants semblent posséder une tension de surface modérée qui n'est pas tout à fait aussi faible que celle des surfactants fluorés classiques. Ces nouveaux surfactants offriraient de vastes possibilités de traitements en interférant moins avec d'autres composés. La qualité des revêtements est améliorée grâce à la réduction du moussage. Ce dernier facteur est important pour l'obtention et le traitement de revêtements en phase aqueuse.

172. Les fluorosurfactants PolyFox™ ont été utilisés dans des formulations en phase aqueuse et en phase solvante pour le revêtement de semiconducteurs. Dans un certain nombre de cas, d'excellentes propriétés de mouillage, d'écoulement et de nivelage ont été obtenues pour les revêtements de semiconducteurs.

173. En outre, la chaîne oxyde de polyalkylène de toutes les matières PolyFox™ possède intrinsèquement un indice de réfraction plus élevé que d'autres polymères commerciaux comme les acryliques. La présence de chaînes latérales (-CF₃, -C₂F₅) même très courtes réduit encore l'indice de réfraction, et les matières PolyFox™ ont été utilisées comme couches antireflet dans des applications pour les photorésines et les écrans LCD. Cette formulation de PolyFox™ est actuellement utilisée comme surfactant dans des produits de polissage des sols aux États-Unis, en Europe et en Asie.

174. Les produits PolyFox™ sont actuellement vendus à des prix compétitifs par rapport à ceux des nouvelles matières à chaîne en C₆ mais sont plus coûteux que les matières à chaîne en C₈ qui sont en cours d'élimination.⁸⁰

1. Effets sur la santé des polyéthers fluorés

175. Les polyéthers fluorés ont une faible toxicité aiguë ($DL_{50} > 2$ g/kg de pc), mais ils peuvent irriter la peau et l'appareil respiratoire. D'une manière générale, on manque de données.

2. Effets sur l'environnement des polyéthers fluorés

176. Les polyéthers fluorés possèdent un poids moléculaire élevé qui les rend moins disponibles pour être transportés à travers les biomembranes et sont donc moins disponibles biologiquement. En outre, la chaîne principale des molécules des PolyFox™ est une liaison éther, qui est plus stable dans l'environnement que, par exemple, les liaisons esters/amides du SPFO et des fluorosurfactants à base de télomères. Cela rend les molécules des PolyFox™ plus résistantes à la dégradation en acides carboxyliques à poids moléculaire plus faible. Le PolyFox™ a une faible toxicité aiguë pour les organismes aquatiques et n'est pas connu pour faire l'objet d'une bioaccumulation.

177. Les produits PolyFox™ ont, semble-t-il, des effets moindres sur l'environnement que tous les autres fluorosurfactants qui sont sur le marché. Cela tient au fait que les matières des PolyFox™ font appel à une plateforme basée sur une chaîne en C₁- or C₂- et non sur des télomères en C₈- ou C₆-.

H. Siloxanes et polymères à base de silicones

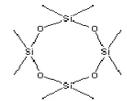
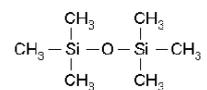
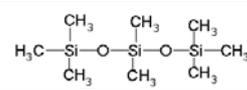
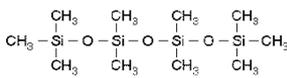
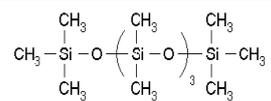
178. Les siloxanes sont des substances chimiques contenant des unités de formule générale R₂SiO, dans laquelle « R » représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné. Il peut s'agir de composés à chaîne droite ou cyclique dont le poids moléculaire varie de quelques centaines à plusieurs centaines de milliers de g/mol pour les polymères. Les siloxanes sont les unités fondamentales des produits à base de silicones.

179. Les principaux siloxanes présentant un intérêt du point de vue environnemental sont les siloxanes de méthyle volatiles à chaîne courte principale SiO, en particulier les siloxanes cycliques connus

80 Communication personnelle de Richard Thomas, OMNOVA, janvier 2010.

sous les appellations D4, D5 et D6 ainsi que les siloxanes linéaires MM (ou HMDS), MDM, MD2M et MD3M. Ils sont indiqués dans le tableau 6.

Tableau 6 : siloxanes d'intérêt récent⁸¹

Abréviation	Nom	No. CAS	Structure
D4	Octaméthylcyclotétrasiloxane	556-67-2	
D5	Décaméthylcyclopentasiloxane	541-02-6	
D6	Dodécaméthylcyclohexasiloxane	540-97-6	
MM (ou HMDS)	Hexaméthylidisiloxane	107-46-0	
MDM	Octaméthyltrisiloxane	107-51-7	
MD2M	Décaméthyltétrasiloxane	141-62-8	
MD3M	Dodécaméthylpentasiloxane	141-63-9	

180. Parmi ces siloxanes utilisés commercialement, le D4, le D5 et le MM sont produits en grandes quantités par l'Union européenne. Les deux premiers sont les siloxanes utilisés le plus couramment dans les pays nordiques.⁸²
181. Dans l'hémisphère nord, on a récemment mené des études sur l'occurrence dans l'environnement des siloxanes susmentionnés, qui sont utilisés dans un grand nombre de produits industriels et de consommation comme les agents d'étanchéité, les carburants, les produits de polissage pour automobiles, les nettoyants, les agents antimousse, les cires pour automobiles et les produits pour soins corporels et biomédicaux.⁸³ L'emploi généralisé des siloxanes et leur large domaine d'applications, leur grande volatilité et leur potentiel d'effets toxiques ont suscité des préoccupations à leur sujet dans le cadre de diverses disciplines des sciences de l'environnement. Des études récentes donnent à penser qu'ils sont répandus dans l'environnement.
182. Les polyéthers de silicones sont une autre classe de dérivés siliconés qui possèdent des propriétés surfactantes particulières. Les principaux fabricants sont Bluestar, Dow Corning, Evonik-Goldschmidt, Momentive et Wacker. D'autres sociétés vendent des mélanges formulés spécialement pour des applications particulières.
183. Bluestar Silicones commercialise certaines substances de remplacement du SPFO à base de silicones pour des applications textiles sous la marque Advantex™.
184. Worlée-Chemie produit des polymères de silicones qui, dans l'industrie des peintures et des encres, peuvent être utilisées dans plusieurs cas comme substances de remplacement de fluorosurfactants en tant qu'agents mouillants. WorléeAdd® 340 est un polyéther de silicone

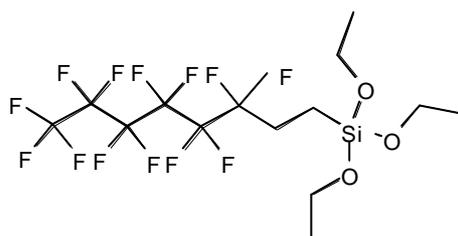
81 Cousins AP, Kaj L, Brorström-Lundén E. 2009. Siloxanes in the Nordic environment. *Norman Bulletin* no. 1. www.norman-network.net.

82 Kaj L, Schlabach M, Andersson J, Cousins AP, Schmidbauer N, Brorström-Lundén E. 2005. Siloxanes in the Nordic Environment. *TemaNord* 2005:593.

83 Lassen C, Hansen CL, Mikkelsen SH, Maag J. 2005. Siloxanes – consumption, toxicity and alternatives. Environmental Project no. 1031. Agence danoise pour la protection de l'environnement.

modifié spécial non ionique à faible viscosité (qui contient du 3-(polyoxyéthylène) propylheptaméthyltrisiloxane, n° CAS : 67674-67-3) qui peut améliorer le mouillage superficiel de systèmes aqueux sur des substrats difficiles comme le polyéthylène et le polypropylène ou des substrats contaminés. Il a une faible tension de surface et serait très efficace pour améliorer le mouillage, l'étalement et le nivelage des revêtements aqueux et éliminer les défauts de surface sans stabilisation de la mousse. En outre, ce composé n'aurait normalement aucun effet négatif sur la rénovation du revêtement.

185. Un autre produit, WorléeAdd® 345, est un mélange de polyéther de silicone (10 à 15 %) et de sulfosuccinate de dioctyle (50 à 55 %) dans de l'éthanol et de l'eau. Ce surfactant peut servir à améliorer les propriétés mouillantes des revêtements aqueux pour différents substrats tout en améliorant aussi la pénétration dans les surfaces absorbantes.
186. Il existe également des dérivés perfluoroalkylés de siloxanes, dont le 1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyltriéthoxysilane, qui est efficace pour le traitement du verre et des surfaces.⁸⁴ Un composé, le polyfluorooctyltriéthoxysilane (1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriéthoxysilane), a été banni au Danemark. Sa formule est la suivante :



1. Effets sur la santé des siloxanes et des polymères de silicones

187. L'Institut national pour la nutrition de l'Université technique du Danemark a effectué une étude sur les effets toxiques des siloxanes en général afin de fixer un critère de qualité sanitaire pour l'air ambiant. Les effets toxiques du D3, du D4, du D5, du D6 et du HMDS ont été étudiés à l'aide d'une méthode de « références croisées », qui se fonde sur la similarité structurale et ses rapports avec la toxicité. Le siloxane linéaire HMDS semble avoir un potentiel de toxicité hépatique moindre, mais un potentiel de toxicité pulmonaire plus élevé, que les substances cycliques. Une diminution de la toxicité avec l'allongement des chaînes a également été observée. Un critère de qualité de l'air ambiant de 0,01 mg/m³ a été calculé sur la base de la toxicité pulmonaire, avec un facteur de sécurité de 250.⁸⁵ L'industrie des silicones ne partage pas les conclusions de cette étude.⁸⁶
188. Il y a quelques années, les polysiloxanes ou polymères de silicones ont été évalués dans le cadre d'une monographie approfondie publiée par le Centre d'écologie et de toxicologie de l'industrie chimique européenne (ECETOC).⁸⁷
189. L'industrie a étudié en détail les polydiméthylsiloxanes à faible poids moléculaire en vue de définir leur profil de sécurité. Ces études ont démontré que les polydiméthylsiloxanes examinés possèdent tous un très faible potentiel de toxicité.
190. Le Conseil scientifique des produits de consommation de l'Union européenne a publié une opinion sur le D4 dans laquelle la sécurité d'utilisation de cette substance comme ingrédient cosmétique n'a pas été remise en question.⁸⁸ Aux États-Unis, le Groupe d'examen des ingrédients cosmétiques est sur le point de publier son évaluation finale de la sécurité des siloxanes cycliques D3, D4, D5, D6 et D7. Le Groupe a conclu que le D4, le D5, le D6 et le D7 peuvent être utilisés

84 Catalogue d'ABCR 2006–2007 : Fluorochemicals. Karlsruhe (Allemagne).

85 Greve K, Nielsen E, Ladefoged O. 2008. Toxic effects of siloxanes: group evaluation of D3, D4, D5, D6 and HMDS in order to set a health-based quality criterion in ambient air. *Toxicology Letters* 180: S67.

86 Communication personnelle de Pascal-Louis Caillaut, Bluestar Silicones, 11 février 2010.

87 Centre d'écologie et de toxicologie de l'industrie chimique européenne. 1994. Joint Assessment of Commodity Chemicals 026 - Linear Polydimethylsiloxanes (CAS no. 63148-62-9) available at www.ecetoc.org/index.php?mact=MCSOap,cntnt01,details,0&cntnt01by_category=3&cntnt01order_by=Referenc e%20Desc&cntnt01template=display_list_v2&cntnt01display_template=display_details_v2&cntnt01document_id=96&cntnt01returnid=91; une mise à jour de ce rapport est en cours.

88 http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_035.pdf.

en toute sécurité dans les produits cosmétiques. Le D3 sera retiré de la Nomenclature internationale des ingrédients cosmétiques car il ne s'agit pas d'un produit commercial.

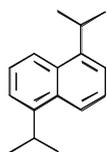
191. D'autres études sur les siloxanes donnent toutefois à penser qu'ils sont semble-t-il nocifs lorsqu'ils sont inhalés et qu'une exposition peut endommager gravement les yeux. Des contacts cutanés prolongés et fréquents avec WorléeAdd® 340 peuvent entraîner une irritation de la peau. Bref, les connaissances sur la toxicité des siloxanes sont encore incomplètes.
192. Le siloxane polyalkylé dont il a été question plus haut a été banni au Danemark en raison des dommages pulmonaires qu'il a provoqués chez des souris de laboratoire.⁸⁹

2. Effets sur l'environnement des siloxanes et des polymères de silicones

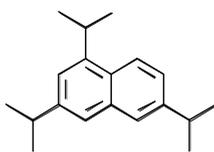
193. Les siloxanes sont largement répandus dans l'hémisphère nord. D'une manière générale, ce sont des composés très stables et persistants qui ne se dégradent pas dans l'environnement. Ils se rencontrent également dans l'Arctique, ce qui montre qu'ils peuvent se propager à longue distance⁹⁰. Les siloxanes cycliques et les siloxanes linéaires à chaîne courte se concentrent dans les organismes aquatiques. Ces siloxanes peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques et sont bioaccumulables; nos connaissances sont cependant encore lacunaires.
194. Selon la fiche technique santé-sécurité pour le WorléeAdd® 340, le polymère de silicone contenu dans ce produit est classé comme dangereux pour l'environnement avec les phrases R51 (« Toxique pour les organismes aquatiques ») et R53 (« Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique »). La phrase R53 indique que cette substance est bioaccumulable.
195. Le Canada a conclu que le décaméthylcyclopentasiloxane (D5) et l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) sont intrinsèquement toxiques pour la faune sauvage.⁹¹
196. L'Agence de l'environnement du Royaume a procédé à une évaluation des risques environnementaux des siloxanes cycliques D4, D5 et D6 en appliquant les directives techniques de l'Union européenne. Une analyse des propriétés environnementales des siloxanes cycliques peut être consultée sur l'Internet.⁹²

I. Aromatiques propylées

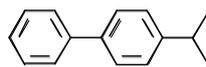
197. Rütgers Kureha Solvents produit divers surfactants aromatiques sous la marque Ruetasolv®; basés sur des naphthalènes et des biphényles propylés, ces produits peuvent être utilisés comme agents hydrofuges pour différentes applications comme les systèmes de protection contre la corrosion, les peintures marines, les résines, les encres d'imprimerie, les revêtements et les applications électriques, électroniques et mécaniques.
198. Ils peuvent aussi être utilisés comme plastifiants et comme auxiliaires de pelliculage dans les peintures à émulsion et les adhésifs. Les divers isopropyl-naphthalènes et isopropylbiphényles sont des substances très hydrophobes qui sont compatibles avec presque toutes les matières premières comme les résines époxy, les résines polyuréthanes, les esters de résines, les résines hydrocarbonées, le polystyrène, les élastomères, les dispersions, les émulsions, les copolymères styrène-acrylate, les copolymères d'acétate de vinyle et d'acétate de vinyléthylène, les huiles minérales et le bitume.
199. Les produits aromatiques propylés sont des liquides incolores ayant un point d'ébullition d'environ 300 °C et une très faible solubilité dans l'eau.



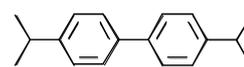
Ruetasolv DI
n° CAS : 38640-62-9



Ruetasolv TTPN
n° CAS : 35860-37-8



Ruetasolv BP 4201
n° CAS : 69009-90-1



Ruetasolv BP 4103
n° CAS : 25640-78-2

89 Nørgaard AW, Larsen ST, Hammer M, Poulsen SS, Jensen KA, Nielsen GD, Wolkoff P. 2010. Lung damage in mice after inhalation of nanofilm spray products: the role of perfluorination and free hydroxyl groups. *Toxicological Sciences* 116 (1): 216–224.

90 Informations fournies en 2011 par la Conférence circumpolaire inuit.

91 www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca.

92 www.cyclosiloxanes.eu.

1. Effets sur la santé des aromatiques propylées

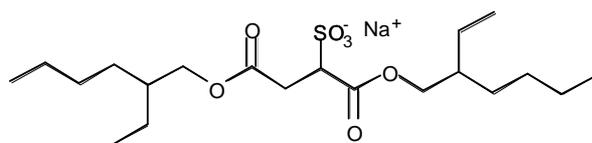
200. Les substances *p*-isopropyl-1,1'-biphényle (Ruetasolv BP 4103) et *p,p'*-diisopropyl-1,1'-biphényle (Ruetasolv BP 4201) peuvent provoquer une sensibilisation cutanée ou une dermatite par contacts répétés avec la peau, et une exposition à long terme entraîne une irritation des yeux, du nez, de la gorge, des muqueuses et des voies respiratoires. Le *p*-isopropyl-1,1'-biphényle a une toxicité aiguë très faible avec des valeurs de la DL₅₀ orale > 4 g/kg pour les rats. Un endommagement du système nerveux central, du foie et des reins a cependant été signalé à titre d'effets chroniques de cette substance chimique chez des animaux.
201. Les naphthalènes isopropylés sont également irritants. La toxicité aiguë du diisopropylnaphthalène (Ruetasolv DI) est très faible, avec une valeur de la DL₅₀ orale de 3 900 mg/kg pour les rats.

2. Effets sur l'environnement des aromatiques propylées

202. Les biphényles et les naphthalènes ont des coefficients de partage octanol/eau (log K_{oc}) très élevés et leur facteur de bioconcentration est supérieur à 100. Ces substances chimiques sont donc potentiellement bioaccumulables. La partie biphényle semble être aisément biodégradable, tandis que la partie naphthalène se biodégrade lentement. Les maigres informations disponibles donnent à penser que les biphényles sont très toxiques pour les organismes aquatiques, alors que le naphthalène n'a, semble-t-il, aucun effet toxique aigu sur les espèces de poissons étudiées.

J. Sulfosuccinates

203. Plusieurs sociétés produisent des surfactants contenant de 50 à 75 % de di(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium, lequel peut être utilisé comme agent mouillant pour les systèmes aqueux de détergents, de nettoyants, de peintures et de revêtements. Il est également utilisé dans des pesticides.
204. La structure chimique du di(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium (n° CAS : 577-11-7) est la suivante :



205. Dans un produit de BASF (Lutensit® A-BO), le sulfosuccinate est mélangé à de l'eau et de l'éthanol, et dans un produit de Cognis (Hydropalat® 875), il est mélangé à de l'eau et à du 2,2-diméthylpropane-1,3-diol.
206. Le produit de Cognis peut être utilisé comme agent mouillant dans les systèmes aqueux de revêtements et convient particulièrement pour les substrats difficilement mouillables comme les plastiques, le métal, les films cellulosiques, les papiers siliconés et le verre. Ce surfactant peut également servir d'émulsifiant pour la polymérisation en émulsion. Un autre domaine dans lequel il peut être utilisé comme substance de remplacement des surfactants fluorés est celui de l'optimisation de l'acceptation des couleurs des concentrés pigmentaires aqueux dans différents revêtements. Le produit a des propriétés moussantes moyennes.
207. Münzing Chemie produit également un surfactant (Edaplan® LA 451) basé sur un dérivé du sulfosuccinate dans de l'éthanol et de l'eau, qui peut aussi être utilisé comme agent mouillant pour les peintures et les revêtements aqueux. L'identité du sulfosuccinate n'a pas été divulguée. Il posséderait de bonnes propriétés mouillantes, n'accroîtrait pas le moussage et présenterait une bonne aptitude à la rénovation. La tension de surface est modérée. Ses domaines d'application sont les peintures décoratives, les revêtements pour bois et mobilier, les revêtements et la réparation des automobiles, les revêtements industriels, les encres d'imprimerie et les vernis de surimpression.

1. Effets sur la santé des sulfosuccinates

208. Les données toxicologiques sont rares. Les sulfosuccinates sont irritants pour les yeux, la peau et l'appareil respiratoire, notamment en cas de contacts prolongés ou répétés. Des dermatites ont été observées à long terme, tout comme une dépression du système nerveux central et des lésions du cœur, du foie et des organes hématopoïétiques. Le di(2-éthylhexyl) sulfosuccinate a une faible toxicité aiguë s'il est avalé (DL₅₀ (orale, rat) = 1,9 g/kg). Les informations trouvées dans la banque de données sur les substances dangereuses du Gouvernement des États-Unis donnent à penser que cette substance est légèrement toxique (en cas d'ingestion) pour les humains, la dose

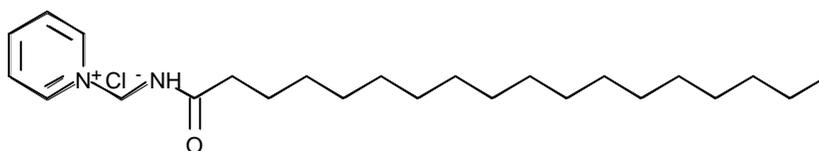
orale létale (pour les humains) étant probablement de 0,5 à 5 g/kg. Un métabolite possible est le 2-éthylhexanol ramifié, qui peut avoir des effets sur la reproduction.

2. Effets sur l'environnement des sulfosuccinates

209. Le di(2-éthylhexyl) sulfocinate est aisément biodégradable et n'est probablement pas bioaccumulable; toutefois, une valeur de la $^{96}hCL_{50}$ de 10 à 100 mg/l pour *Leuciscus idus* (un petit cyprinidé d'eau douce) montre que le sulfosuccinate est nocif pour les organismes aquatiques. On a besoin de plus d'informations pour l'évaluer précisément.

K. Chlorure de stéaramidométhylpyridine

210. Un surfactant cationique classique pour les textiles est le chlorure de 1-(stéaramidométhyl) pyridinium, qui était commercialisé autrefois par ICI sous la marque Velan PF :



211. Cette substance réagissait avec la cellulose aux températures élevées pour former un apprêt hydrofuge durable sur le coton. On s'est aperçu ultérieurement que cette réaction était limitée à la surface des fibres et que la température de durcissement élevée affaiblissait le tissu. Il a fallu ajouter de l'acétate de sodium pour empêcher la décomposition de la cellulose par de chlorure d'hydrogène formé. En outre, la pyridine libérée lors de la réaction avait une odeur déplaisante et le tissu devait être récuré après le durcissement. Les propriétés toxicologiques de la pyridine ont mis fin à son utilisation dans les années 1970, lorsque ces substances ont été de plus en plus réglementées par les gouvernements. Aujourd'hui, la pyridine pourrait être évaluée différemment. On manque d'informations nouvelles sur ses propriétés.

1. Effets sur la santé du chlorure de stéaramidométhylpyridine

212. Il n'existe pas de données publiées sur cette substance chimique.

2. Effets sur l'environnement du chlorure de stéaramidométhylpyridine

213. Il n'existe pas de données publiées sur cette substance chimique.

L. Éther, amines et sulfates de polypropylènglycol

214. Dans certaines applications, les fluorosurfactants pourraient être remplacés par des surfactants anioniques basés sur des alcools aliphatiques. L'Emulphor® FAS 30 de BASF est le sel de sodium de sulfates de l'éther de polyglycol d'alcool gras, qui est utilisé de préférence dans la polymérisation en émulsion d'esters d'acrylate et de méthacrylate, de styrène et de vinylesters. Cet émulsifiant anionique est aussi associé à des produits non ioniques Emulan® pour obtenir les propriétés souhaitées telles qu'une granulométrie particulière ou une émulsion stable. En raison de leurs propriétés « moussantes », les sulfates d'éthers de polyglycol d'alcool gras sont aussi utilisés dans les produits cosmétiques et les mousses anti-incendie.

215. La formule générale d'un sulfate d'éther de polyglycol d'alcool gras est la suivante :



dans laquelle R' représente un groupe alkyle et/ou alkényle linéaire ou ramifié possédant par exemple de 12 à 16 atomes de carbone, n un nombre compris le plus souvent entre 2 et 4 et X un cation choisi dans le groupe sodium, ammonium ou ammonium substitué.

216. L'Enthone® (oléylamine éthoxylé, n° CAS : 26635-93-8), un produit non fluorosurfactant apparenté, est utilisé dans le chromage décoratif et dans de nombreuses autres applications.⁹³ Sa formule générale est la suivante :



1. Effets sur la santé de l'éther, des amines et des sulfates de polypropylènglycol

217. L'Emulphor FAS 30 présente une faible toxicité aiguë par ingestion (DL_{50} orale > 2 g/kg p.c.) et n'est pas considéré comme irritant. On manque de données sur cette substance chimique.

93 www.enthone.com/pwb/index.aspx.

L'Enthone et d'autres amines de polyéthylènglycol sont des émulsifiants non ioniques qui ne sont pas toxiques ni irritants.

2. Effets sur l'environnement de l'éther, des amines et des sulfates de polypropylènglycol

218. L'Emulphor FAS 30 est facilement biodégradable (élimination à un niveau > 70 % d'après l'essai de « screening » modifié de l'OCDE (301E)) et ne paraît pas présenter de toxicité aiguë pour les organismes aquatiques, car la valeur indiquée pour la ⁹⁶hCL₅₀ dans le cas d'un poisson (*Leuciscus idus*) est > 100 mg/l. L'Enthone est facilement dégradable et présente une faible toxicité. On manque toutefois de données sur ces substances chimiques.

V. Évaluation comparative du SPFO et des solutions de remplacement possibles

219. Une évaluation comparative du SPFO et de ses solutions de remplacement possibles compte tenu des considérations techniques, socio-économiques, environnementales, sanitaires et de sécurité constituent une tâche très complexe exigeant des données et autres informations beaucoup plus nombreuses que celles qui sont disponibles normalement. On trouve souvent beaucoup plus d'informations sur le SPFO que sur les solutions de remplacement possibles, qui peuvent être constituées par des substances nouvellement mises au point, couvertes par des brevets et des secrets commerciaux. C'est la raison pour laquelle des critères de sélection rigides ne sont pas utiles; les informations sur les solutions de remplacement seront plus rares et présenteront une qualité scientifique moindre, car la plupart n'auront pas fait l'objet d'un examen collégial.
220. En outre, si l'on dispose d'informations suffisantes, on peut être amené à évaluer subjectivement les considérations économiques à court terme et la faisabilité pratique contre les considérations économiques à long terme et les questions de sécurité. Aucune des solutions de remplacement ne sera parfaite ni exempte de risque, mais ces solutions devraient au minimum être moins dangereuses que le SPFO. Il en va ainsi, par exemple, pour les substances de remplacement fluorées ayant des chaînes alkyle fluorées plus courtes que celles en C₈. Elles sont moins toxiques et moins bioaccumulables, mais elles persistent néanmoins indéfiniment dans l'environnement.
221. La chimie en C₆ n'est peut-être pas suffisamment sûre comme l'illustre le fait que le sulfonate de perfluorohexane a une demi-vie analogue à celle du SPFO dans le sang humain. En outre, les substances chimiques à chaînes fluorées comprenant plus de 8 atomes de carbone semblent être plus toxiques et plus bioaccumulables que le SPFO.
222. D'après les informations fournies en 2011 par le Conseil mondial des industries fluorochimiques, une étude publiée récemment qui a fait l'objet d'un examen collégial a montré que la biocinétique de l'acide perfluorohexanoïque, un produit de dégradation potentiel des fluorotélomères C₆, diffère énormément de celle du perfluorohexane sulfonate : l'acide perfluorohexanoïque est rapidement éliminé chez de nombreuses espèces et possède une très courte demi-vie dans le plasma, alors que celle du perfluorohexane sulfonate est extrêmement longue.
223. Par ailleurs, pour évaluer les propriétés techniques, l'aptitude à l'emploi et la durabilité des substances de remplacement pour chaque application distincte, il faut évaluer les considérations socio-économiques, y compris les coûts à long terme dus aux effets sur la santé et l'environnement; les différences entre les branches, les entreprises (y compris la taille), les pays et les régions; l'importance des produits; les contraintes économiques; et les coûts sociaux. Les substances de remplacement semblent être disponibles de la même façon dans le monde entier car les fournisseurs sont essentiellement de grandes sociétés internationales.
224. Il est probable également que les données économiques utiles seront rares. D'une manière générale, l'étude danoise⁹⁴ renseigne peu sur les prix des substances de remplacement bien qu'il ait été demandé expressément aux producteurs de ces substances de fournir des informations. Les informations reçues donnent toutefois à penser que les prix des substances en question sont généralement comparables à ceux des composés apparentés au SPFO. Une société a mentionné que le prix des substances de remplacement était maintenu intentionnellement au même niveau que celui des composés apparentés au SPFO. Bien qu'il n'ait pas été possible d'obtenir les prix exacts, on a constaté que dans le secteur des revêtements et des peintures, les substances de remplacement non fluorées étaient meilleur marché.

94 Poulsen PB, Jensen AA, Wallström E. 2005. More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA. Environmental Project 1013. Agence danoise pour la protection de l'environnement. www.mst.dk/Udgivelses/Publications/2005/06/87-7614-668-5.htm.

225. Il ressort d'informations plus récentes que certaines substances de remplacement peuvent avoir un prix comparable à l'un ou l'autre des dérivés du SPFO sauf les plus chers. Ainsi, le SPFO semble être moins coûteux que le FSPFO. Quelques exemples de prix pour les produits chimiques de laboratoires sont indiqués dans le tableau 7. Les matières en vrac peuvent avoir une pureté et des prix inférieurs.

Tableau 7 : prix de certains produits chimiques polyfluorés de base pour laboratoires⁹⁵

Produit chimique	n° CAS	Poids moléculaire	Prix en euros pour 100 g
Fluorure de perfluorobutane sulfonyle (PFBSF)	375-72-4	303,09	136
Acide perfluorobutane sulfonique (PFBS)	59933-66-3	300,10	1 800
Acide perfluorooctane sulfonique (SPFO)	1763-23-1	500,13	1 122
Fluorure de perfluorooctane sulfonyle (SFPO)	307-35-7	502,12	92
Alcool fluorotélomère 6:2	647-42-7	364,10	130
Alcool fluorotélomère 8:2	678-39-7	464,12	187
Alcool fluorotélomère 10:2	865-86-1	564,14	1 440
Éther de méthyle et de nonafluorobutyle	163702-07-6	250,06	745

226. Bien que le tableau indique le contraire, les substances fluorochimiques de remplacement en C₆ peuvent souvent être plus coûteuses que celles en C₈, qui sont en voie d'élimination et donc périmées.

227. Au début notamment, il est possible que les substances de remplacement soient plus coûteuses à l'achat ou à l'utilisation, mais cet éventuel surcoût passager devrait être acceptable en tant qu'effet secondaire de l'élimination d'une substance chimique très dangereuse et persistante. Les prix des substituts baisseront à la longue, à mesure que le marché se développe et que la concurrence s'accroît.

228. La nécessité ou l'« intérêt général » d'une utilisation pourrait également constituer un facteur à prendre en considération pour déterminer s'il faudrait la poursuivre ou y mettre fin même en l'absence de solutions de remplacement apparemment bonnes. Bien entendu, le SPFO a des applications utiles, mais aucune pour laquelle il ne semble pas exister de solutions de remplacement applicables.

VI. Conclusions, recommandations et évolution future

A. La clé réside dans une faible tension de surface

229. Outre la stabilité, un facteur déterminant de la performance des fluorosurfactants est constitué par leur tension de surface extrêmement faible, qui ne peut être égalée à l'heure actuelle par d'autres surfactants. Le SPFO est la substance optimale en ce qui concerne cette propriété. Toutefois, en raison des préoccupations suscitées pour l'environnement et la santé, les surfactants sans fluor pourraient être utilisés pour le remplacer si une tension de surface aussi faible n'est pas nécessaire. Eu égard aux prix relativement élevés des fluorosurfactants, leur remplacement pourra également présenter des avantages économiques dans certains cas.

B. Des substances de remplacement du SPFO sont disponibles

230. Il existe des substances de remplacement fluorées ou non fluorées pour presque toutes les utilisations actuelles du SPFO. Ces substances pourront initialement être légèrement plus chères et moins efficaces, mais seront généralement moins dangereuses. Au Japon, le SPFO n'est plus employé que pour trois applications essentielles : 1) agent d'attaque pour la gravure de semi-conducteurs, 2) masques pour semi-conducteurs et 3) pellicules photographiques à usage industriel.⁹⁶

231. Comme substances de remplacement du SPFO, on utilise le plus souvent des fluorotélomères, qui sont des précurseurs de l'ACPF. Auparavant, le choix se portait souvent sur des fluorotélomères en C₈, mais on a constaté qu'ils se dégradent en APFO, qui possède aussi des propriétés dangereuses. C'est la raison pour laquelle les principaux producteurs mondiaux de substances

⁹⁵ Catalogue d'ABCR 2006–2007 : Fluorochemicals. Karlsruhe (Allemagne).

⁹⁶ Exposé présenté par Takashi Fukushima, Ministère japonais de l'économie, du commerce et de l'industrie, lors de l'atelier national sur neuf polluants organiques persistants soumis à la Convention de Stockholm et l'application de la Convention, tenu à Beijing (Chine), les 1er et 2 juillet 2010.

fluorochimiques sont convenus avec l'Agence pour la protection de l'environnement des États-Unis d'éliminer les fluorotélomères en C₈ avant 2015. On est passé en conséquence à des substances perfluoroalkylées en C₆-, C₄- et C₃- qui sont moins dangereuses.

C. Nécessité de trouver de meilleures substances de remplacement

232. Pour certaines utilisations, des substances de remplacement non fluorées, par exemple des silicones, des alcools aliphatiques et des sulfosuccinates, ont été introduites. Il pourrait se faire également qu'une utilisation ou un produit particulier ne soit plus indispensable ou qu'un procédé puisse être modifié afin d'éviter d'avoir à utiliser du SPFO, comme cela s'est produit dans l'industrie photographique et le chromage.

D. Nécessité de mesures d'incitation

233. Des mesures sont nécessaires pour inciter à mettre au point des substances et des procédés de remplacement sûrs, abordables et techniquement applicables et pour déterminer les moteurs de leur développement. Les prescriptions internationales applicables à toutes les Parties à la Convention de Stockholm, qui doivent être mises en œuvre dans la législation nationale, constituent une incitation de ce genre. L'élaboration d'une législation nationale est un outil important pour promouvoir des incitations à déterminer et à utiliser des substances et procédés de remplacement. Il n'est pas judicieux d'attendre pour élaborer une législation nationale que des solutions de remplacement parfaites soient disponibles, car les fabricants pourraient ne pas en mettre au point s'ils n'y sont pas obligés.

E. Évaluation complexe

234. Une évaluation comparative du SPFO et de ses solutions de remplacement possibles compte tenu des considérations techniques, socio-économiques, environnementales, sanitaires et de sûreté constitue un processus très complexe pour lequel on a besoin de beaucoup plus de données et autres informations que celles qui sont disponibles normalement. Souvent, on dispose d'informations beaucoup plus abondantes sur le SPFO que sur les produits de remplacement possibles, qui peuvent être des substances ou des formulations nouvellement mises au point couvertes par des secrets commerciaux. En outre, il est fréquent que les informations sur les produits de remplacement n'aient pas fait l'objet d'un examen collégial et soient de moindre qualité scientifique. Un mécanisme permettant d'actualiser continuellement les informations sur les propriétés de substitution et les risques des solutions de remplacement est peut-être nécessaire. Un tel mécanisme devrait être conforme à l'alinéa b) du paragraphe 1 de l'article 9 de la Convention concernant l'échange d'informations sur les solutions de remplacement des polluants organiques persistants.

235. En outre, les données économiques utiles sont sans doute rares et entachées de partialité. Les maigres informations reçues à ce jour donnent toutefois à penser que les prix des produits de remplacement sont généralement comparables à ceux des composés apparentés au SPFO. Dans le secteur des revêtements et des peintures en particulier, les produits de remplacement non fluorés sont meilleur marché. Le coût supérieur de certaines solutions de remplacement ne constitue pas toujours un problème, mais le coût élevé qu'implique le fait de continuer à utiliser de petites quantités de SPFO peut parfois être problématique pour l'industrie.

F. Nécessité de disposer de plus de données et informations publiques sur les solutions de remplacement

236. On dispose actuellement de beaucoup moins de données publiques sur les solutions de remplacement que sur le SPFO. Ces informations proviennent en grande partie de la documentation en matière de brevets et, souvent, l'identité des substances chimiques effectivement utilisées n'est pas divulguée. Il est donc d'autant plus nécessaire d'appliquer le paragraphe 1 de l'article 9 sur l'échange d'informations concernant les solutions de remplacement des polluants organiques persistants.

237. Des substances chimiques ayant une structure analogue à celle des substances inscrites à base de SPFO pourraient susciter des préoccupations analogues à celles qui sont liées à ces dernières. Il faudrait en tenir compte lors de l'évaluation des solutions de remplacement.

238. Il faudra s'attacher davantage à étudier les propriétés toxicologiques et environnementales des solutions de remplacement et à rendre publiques et fiables les informations qui en résulteront en les publiant dans des revues scientifiques à comité de lecture.

239. Une approche stratégique intégrée des essais est nécessaire pour accélérer l'élaboration des données requises pour comprendre les problèmes et les préoccupations liés aux divers types de solutions de remplacement. Selon l'Agence pour la protection de l'environnement des États-Unis, il est possible de procéder à des essais scientifiques sans nécessairement tester chaque substance de remplacement pour chaque effet étudié.

G. Nécessité d'une meilleure communication le long de la chaîne de valeur

240. Il est important que les problèmes associés au SPFO en tant que polluant organique persistant reconnu au niveau mondial, y compris les risques pour la santé et l'environnement, sont pleinement portés à la connaissance des fournisseurs et des industries. Les producteurs doivent avoir une meilleure connaissance de l'utilisation du SPFO dans les procédés, les produits et les articles. Il est important également de communiquer des informations aux clients et aux consommateurs afin qu'ils puissent se faire une opinion en toute connaissance de cause quant à la nécessité éventuelle de modifier les produits ou les procédés. Les industries qui font preuve de volontarisme dans l'élimination d'une substance chimique très dangereuse comme le SPFO ont toutes les chances d'en retirer des avantages à l'avenir sur le marché.

H. Nécessité d'une coopération internationale accrue

241. Le SPFO et ses produits de remplacement ont été étudiés et évalués parallèlement par les autorités dans de nombreux pays. Une coopération internationale accrue permettra de réaliser des économies de ressources et d'accélérer les travaux. Le processus parallèle de notification des produits chimiques nouveaux de l'OCDE offre une approche utile (pour les produits chimiques nouveaux) à prendre en considération dans le cadre du développement de la collaboration internationale sur l'évaluation des solutions de remplacement possibles du SPFO et des autres produits chimiques polyfluorés qui suscitent des préoccupations.

I. Autres sources consultées

1. Bruinen de Bruin Y, Zweers P, Bakker J, Beekman M. 2009. Estimation of emissions and exposures to PFOS used in industry. A PFOS use inventory in metal plating and fire fighting. Bilthoven: RIVM Report 601780002.
2. Perfluorinated substances and their uses in Sweden. 2006. www.kemi.se/upload/Trycksaker/Pdf/Rapporter/Report7_06.pdf
3. PFOA in Norway. 2007. Survey of national sources, Report 2354, SFT. www.sft.no/publikasjoner/2354/ta2354.pdf
4. Résumé de l'étude d'impact de la réglementation concernant le SPFO. 2008. *Gazette du Canada*, partie II (volume 142, n° 12), 11 juin 2008. www.ec.gc.ca/ceparegistry/documents/regs/g2-14212_rias1.pdf
5. Rapport de l'atelier de l'OCDE sur les acides carboxyliques perfluorés (ACPF) et les précurseurs. 2007. [www.oilis.oecd.org/olis/2007doc.nsf/LinkTo/NT00002AB6/\\$FILE/JT03229256.PDF](http://www.oilis.oecd.org/olis/2007doc.nsf/LinkTo/NT00002AB6/$FILE/JT03229256.PDF)
6. Conférence sur les fluorosurfactants. Juin 2008. <http://pft.fh-fresenius.de/>
7. OCDE. Sulfonate de perfluorooctane (SPFO) et produits chimiques apparentés. www.oecd.org/document/58/0,,en_2649_34375_2384378_1_1_1_1,00
8. Exposé de Shuji Tamura. 2008. « Substitution and alternatives ». Quatrième réunion du Comité d'étude des polluants organiques persistants, octobre 2008.
9. Exposé de Ryo Usami : 2008. « Case study on PFOS ». Quatrième réunion du Comité d'étude des polluants organiques persistants, octobre 2008.
10. Exposés présentés à l'Atelier international sur la gestion des produits chimiques perfluorés et le passage à des substances de remplacement plus sûres, 12 et 13 février 2009, Genève (Suisse).
11. Overview of Existing Information on PFOS Production, Use, Emissions and Pathways to the Environment and Cost/Benefits with alternatives/substitutes. 25 janvier 2006.⁹⁷

97

www.unece.org/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2006/Overview%20of%20existing%20information%20on%20PFOS%20emissions%20and%20pat..pdf

