

DES AFFF AUX F3



Dr Thierry BLUTEAU
www.leialabs.com

FIREFIGHTER CLOTHING

JOURNÉES
THÉMATIQUES

SOLDATS DU FEU
magazine

Des AFFF aux F3

- Historique
- La chimie du “fluor”: procédé ECF
- La chimie du fluor : procédé Telomer
- L’impact des PFCs
- Les directives
- Les solutions: F3

Vocabulaire



- PFCs : PerFluoroCompounds
- PFOS : PerFluoroOxylSulfonate = C8 sulfonate
- PFOA : PerFluoroOctylAcid = C8 telomer acide
- PFHxA : PerFluoroHexylAcid = C6 telomer acide
- ECF : ElectroChemical Fluoration (3M)
- AFFF: Aqueous Film Forming Foam
- AR : Alcohol Resistant
- F3 : Fluoro Free Foam
- REACH : European Regulation for Chemicals
- EPA : Environment Protection Agency
- POP : Persistent Organic Product



L'histoire des PFC 1/2



- 1930s - Simons découvre le procédé ECF. A cause de la 2ème guerre mondiale, le procédé demeure secret car lié au projet Manhattan
- 1949 – 3M acquiert le procédé ECF et commence à fabriquer les PFOS et par la suite les produits AFFF
- 1970-2000 – Développement et déclinaison des gammes d'émulseurs
- Mai 2000 – 3M se retire de la chimie du fluor



L'histoire des PFC 2/3



- 2002 – Le premier émulseur sans fluor (F3) est lancé sur le marché
- **2009** – L'Europe interdit le PFOS
- 2015 – les AFFF sont fabriqués sur base C6
- 2015 - Madrid Statement : 130 scientifiques signent un Acte contre l'emploi des PFC
- 2018 – Une directive européenne interdit le PFOA
- A partir de 2018: les fabricants d'émulseurs proposent des F3 en prévision de la fin des AFFF
- 2023 – L'Europe édite une proposition d'interdiction totale des PFC



La chimie des PFC: Procédé ECF



- ❑ 3M brevète Light Water AFFF en 1966
- ❑ Il est démontré que les AFFF sont 1200% plus efficaces que les émulseurs protéiniques



La chimie des PFC: Procédé Telomer



- Le procédé telomer date des années 70
- Il est réalisé en fonctionnalisant le monomère de perfluoroéthylène avec de l'iode



L'impact des PFC



- En 1966, fut publiée une étude confirmant la présence de dérivés perfluorés dans le sang humain
- Jusqu'aux années 2000, furent publiées peu d'études scientifiques indépendantes sur les PFC (5-10 / an)
- A partir de 2000, les publications scientifiques ont cru de façon exponentielle avec plus de 1000 articles par an sur le sujet
- Dès 2001, les études ont confirmé la présence de PFC dans le plasma, dans l'environnement et le milieu aquatique
- L'ONU a identifié environ 4700 PFC et considère l'existence de plus de 6000 dérivés



L'impact des PFC



- ❖ Nous allons examiner deux types d'impact
 - L'impact sur l'environnement
 - L'impact sur la santé humaine

- ❖ Pour l'environnement, les caractéristiques intéressantes sont le profil PBT
 - P**: Persistence;
 - B**: Bioaccumulation y
 - T**: Toxicité

De plus, on s'intéresse à deux facteurs annexes:

M: Mobilité et

LRTP : Potentiel de Transport à Longue Distance



Persistance des PFC

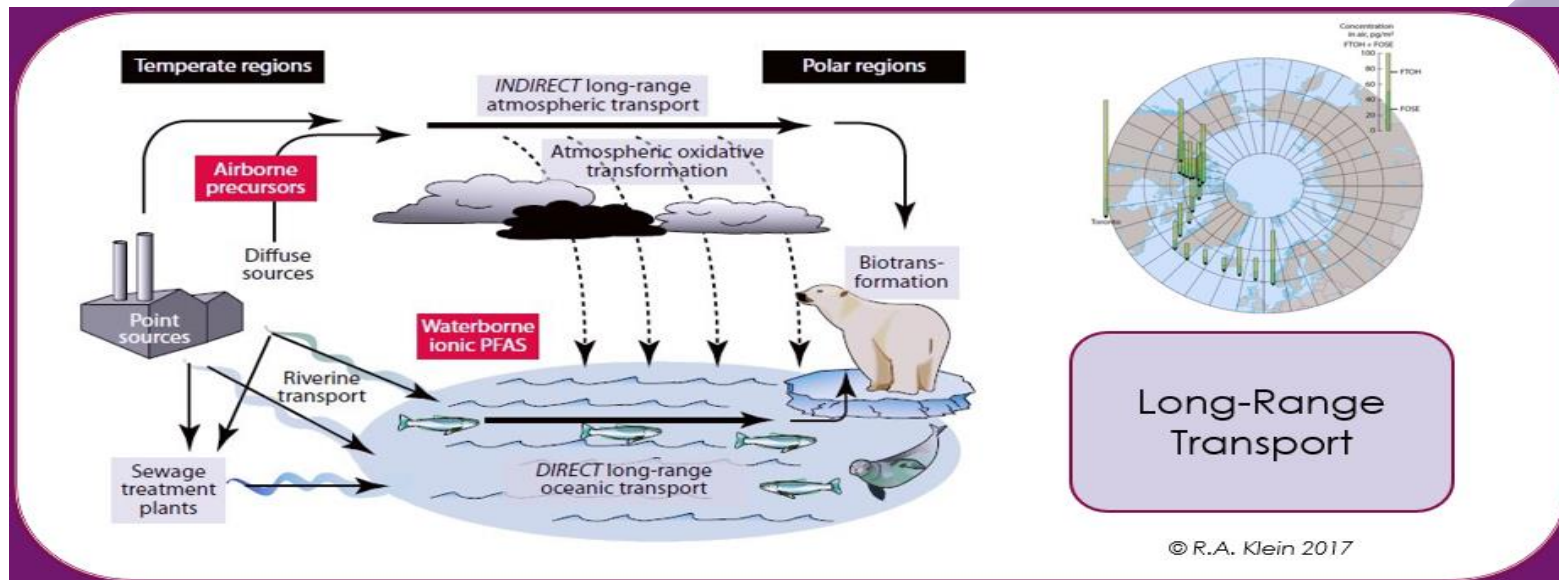


- 1129 PFC sont classés comme M(Mobile) et vP (Très Persistant) dans l'Environnement
- La chaine perfluorée est indestructible et résiste à la biodégradation. Elle reste dans l'environnement pour "toujours"
- Plusieurs études ont conclu à la présence de PFC accumulé dans les nappes souterraines depuis plus de 50 ans



Transport des PFC

LRTP: les PFC type telomer-alcohol sont volatils et sont transportés dans l'atmosphère à des milliers de kilomètres du point d'émission jusqu'à l'Arctique. Les Inuits sont les plus contaminés du monde de par le niveau de PFC dans le sang, certainement lié à leur nourriture (poissons et phoques)



Bioaccumulation des PFC



- Selon REACH, il est prouvé que les PFC C11-C14 sont vB et les C8-C10 sont B.
- Les études ont montré que les PFC à chaîne longue ont des temps de demi-vie très longs chez les organismes supérieurs, en particulier chez l'homme (plusieurs années)
- Les PFC se lient à l'albumine et aux protéines du sang et sont distribués aux différents organes, jusqu'à leur présence dans le lait maternel



Toxicité des PFC

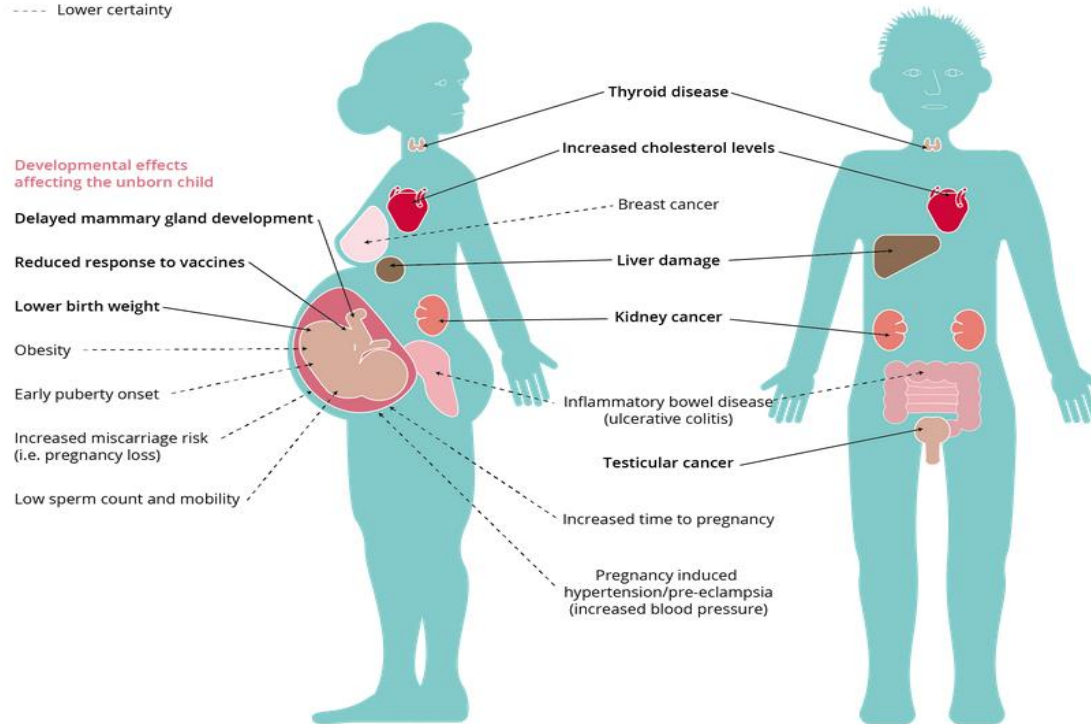


- Les études sur l'animal et divers PFC ont montré que le foie, les reins, la thyroïde, les systèmes immunitaires et reproductifs sont les cibles principales pour la toxicité
- En particulier, il a été observé des effets sur le foie et les PFOS, PFOA, PFNA et PFDA, sont classés cancérigènes (Carc. 2), toxiques pour la reproduction (Repr. 1B) et affectant la lactation (Lact.)
- La présence permanente de PFC dans le sang humain indique un niveau de contamination continu de la population
- Les PFC sont présents dans l'eau potable et les aliments.
- Il est urgent d'agir pour éliminer les PFC de la planète



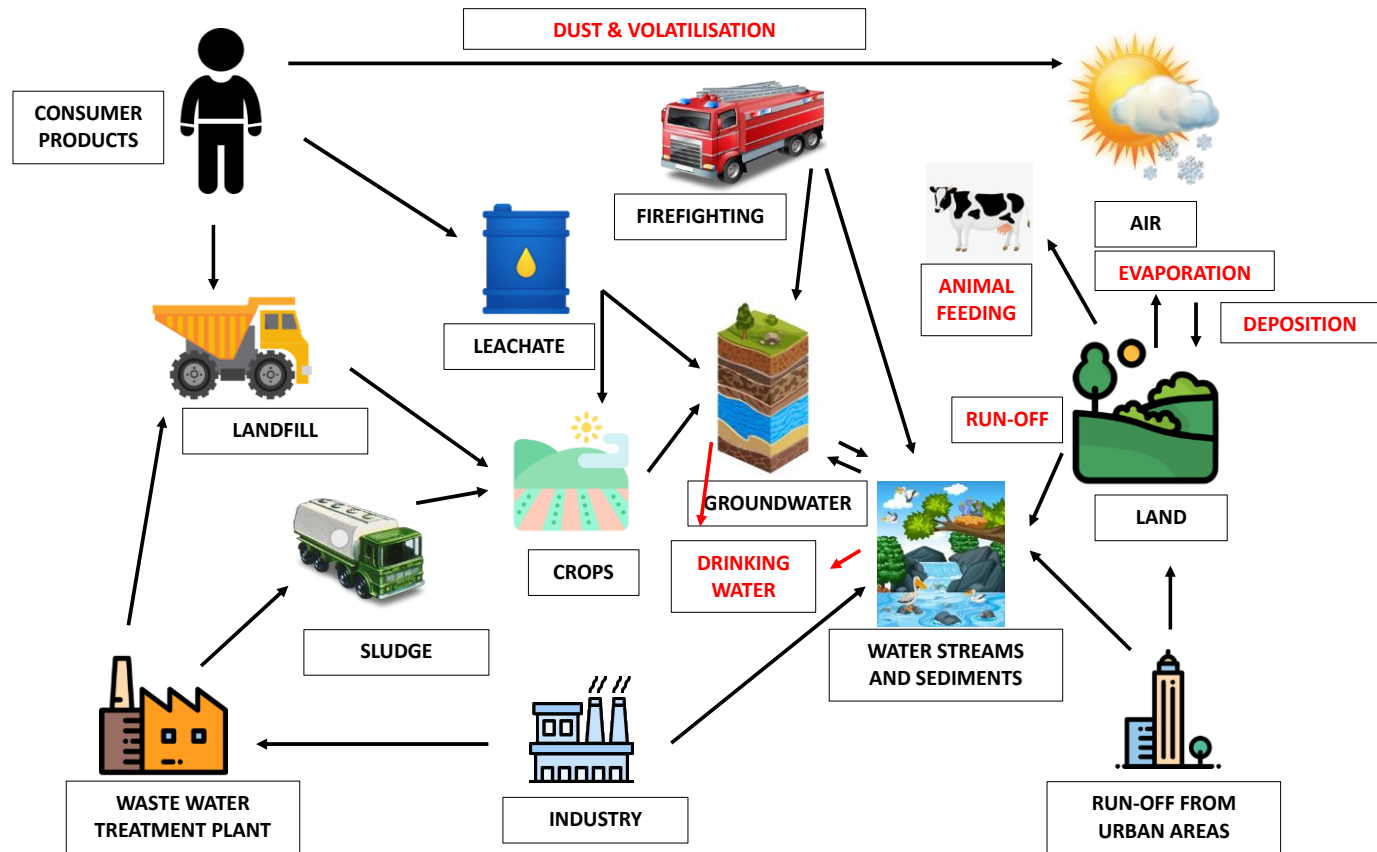
Toxicité des PFC

- High certainty
- - - Lower certainty



Sources: US National Toxicology Program, (2016); C8 Health Project Reports, (2012); WHO IARC, (2017); Barry et al., (2013); Fenton et al., (2009); and White et al., (2011).

Cycle des PFC



Des AFFF aux F3

- Réglementation et sens commun
- REEBOK
- UBA
- Eau et nourriture
- ONU: Convention de Stockholm
- Europe: Les Réglementations
- Etats-Unis
- F3: un chemin de croix de 20 ans

Réglementation et bon sens



- ❖ La méconnaissance de la loi n'est pas une excuse valable quand l'environnement est contaminé. Ce message est écrit dans la Bible à Leviticus 5:17 "*Si une personne commet un péché et fait ce qui est interdit dans les commandements de Dieu, bien qu'elle l'ignore, elle est coupable et considérée comme responsable.*" ce fut résumé par les Romains "*ignorantia legis neminem excusat*", c'est à dire "l'ignorance de la loi n'excuse personne".
- ❖ Une interprétation moderne de ce concept a été établi en 1992 à la convention de Rio, selon le principe de précaution suivant : l'absence de preuve n'est pas une preuve de l'absence de dommages, surtout quand il y a suspicion de dommages à long terme et inter générationnels.



Les Séminaires REEBOK

- ❖ Peu après l'annonce de 3M, le Dr Klein a organisé des conférences sur le sujet "fluor" au REEBOK stadium de Manchester.; au total ce seront 5 conférences entre 2002 et 2013 qui auront lieu.

- UBA: L'agence de l'Environnement Allemande a établi des valeurs limites d'exposition dans le sang humain (en ppb)
- Le niveau HBM-I suppose l'absence de risque pour la santé
- Une valeur entre les niveaux HBM-I et HBM-II indique un risque possible pour la santé
- Une valeur supérieure à HBM-II indique un impact certain sur la santé et requiert une action immédiate pour éliminer l'exposition

HBM-I and HBM-II PFOS and PFOA

- HBM-I PFOS 5 ng/ml plasma (2016)
- PFOA 2 ng/ml plasma (2016)
- HBM-II PFOS 20 ng/ml plasma (2019)
- PFOA 10 ng/ml plasma (2019)
- Women of childbearing age:
 - PFOS 10 ng/ml plasma (2019)
 - PFOA 5 ng/ml plasma (2019)

L'EAU / LA NOURRITURE



- La consommation d'eau est une forme de contamination inévitable pour tous; on estime à 2 litres par jour la consommation moyenne d'un individu pendant sa vie.
- La UE 2020/2184 a établi une règle applicable au 1er janvier 2023, avec une valeur limite de la Somme des PFAS de 0.1 μg / litre d'eau (100 ppb).
- Par ailleurs, la UE 2022/2388 a posé des valeurs limites sur différents PFC dans la nourriture avec obligation de destruction si la valeur limite est dépassée. Cette liste inclut les œufs, les poissons et la viande.



ONU: LA CONVENTION DE STOCKHOLM



- En 2001, l'ONU a proposé la Convention de Stockholm pour évaluer, limiter et interdire l'emploi de substances polluantes, dites POP – Persistent Organic Pollutants-.
- Cette convention a été signée par 128 pays et applicable dès 2004; à l'origine, ce furent 9 substances pesticides.
- En 2009, les PFOS ont été ajoutés à la liste POP, et interdits en 2019, avec des exemptions de temps dans certains cas particuliers.
- En 2020, le PFOA a été interdit
- En 2023, le PFHxS a été interdit
- A ce jour, ce sont 185 pays qui ont signé le traité



EUROPE: LES REGLEMENTATIONS



- En 2007, la Norvège a interdit le PFOS. L'UE a suivi en 2010 et l'UK en 2011.
- En 2014, la Norvège a interdit le PFOA avec application effective en 2016
- En 2020, l'UE limite le PFOA à 25 ppb. En théorie cette substance peut être utilisée jusqu'en 2025 si les eaux résiduelles contaminées peuvent être récupérées, ce qui est impossible en pratique. En réalité, l'Europe a éliminé le PFOA.
- Les PFC à longue chaîne—C9-C14- sont interdits à partir de 2023
- L'Allemagne – et 5 autres pays – proposent en 2021 l'interdiction du PFHxA – C6; ce qui signifie en clair la fin des AFFF.
- L'ECHA (Agence européenne des produits chimiques) a étudié la proposition, mais en 2023 cette proposition a été transformée pour une interdiction totale des PFC dans les émulseurs. La réglementation est attendue pour ce début d'année 2024.



EUROPE: LES REGLEMENTATIONS



L'ECHA a proposé l'interdiction des PFC, avec un calendrier d'application:

ECHA has proposed the following transition periods from Fluorinated Foams to Fluorine Free Foams (F3).

- > Transition periods vary depending on sector and were based on availability of suitably effective alternatives, capacity for containment of releases during use (eg. bunding) and time required to practically implement transitions (including system design adaptation, equipment changes, availability, cleanout during shut-down/maintenance periods, etc):

Sector/type of use or placing on the market	Transitional period after entry into force [#]
> Seveso III establishments	10 years
> Offshore installations	10 years*
> Civilian aviation	5 years
> Defence	3 years
> Municipal fire services	18 months
> Ready-to-use applications	5 years
> Marine applications	5 years*
> Other industries	3 years
> Foam for training and testing	18 months*
> Formulation	10 years



AUSTRALIE / CANADA / NLE-ZELANDE



- A partir de 2003, chaque état en **Australie** a pris des mesures pour contrôler l'emploi des AFFF.
- Les aéroports utilisent des F3 depuis 2010.
- En 2020, Canberra a établi la règle **NEMP**, pour interdire l'emploi des PFC au niveau national.
- Au **Canada**, les PFOS, PFOA et LC-PFCAs sont interdits. La loi est en application depuis 2022.
- **La Nouvelle Zélande** a interdit les PFC en 2020 avec une application effective en 2025





**CONSUMER
ATTENTION**

**Toxic dangers from
Firefighting Foam has put
you and your family at risk.**

You may qualify for the compensation
and have the right to be heard.



Get Your Free Case Review

Exposure to PFAS in firefighting foam has been linked to:

- **Kidney Damage**
- **Kidney Cancer**
- **Pancreatic Cancer**
- **Testicular Cancer**
- **Prostate Cancer**
- **Leukemia**
- **Lymphoma**
- **Bladder Cancer**

Chaque état a suivi son chemin. Le scandale de la mauvaise information et désinformation sur le sujet des PFC a explosé avec les demandes en justice contre les fabricants de produits fluorés et d'émulseurs. Voir article ci joint.



ETATS-UNIS



- Certains états ont légiféré pour éliminer l'emploi des PFC, non seulement dans les émulseurs mais dans un grand nombre d'autres produits de consommation courante, tels que les textiles, cuirs, tapis et moquettes, emballages alimentaires, cosmétiques,...
- 11 états -**CA, CO, CT, HI, IL, ME, MD, NH, NY, VT, y WA** – ont interdit la vente d'émulseurs contenant des PFC.



F3: LES PREMIERS PAS 2000-2012



- Après l'annonce de 3M a débuté la guerre entre les fabricants "pro-fluor" et les fabricants "verts". En vérité, seuls deux chimistes ont travaillé sur les émulseurs F3 de première génération.
- Ces émulseurs F3 étaient très efficaces sur feux de solvants polaires, mais plutôt d'efficacité limitée sur grands feux d'hydrocarbures
- Durant ces années-là, parurent de nombreux articles scientifiques à propos de l'impact des composés fluorés sur la santé et l'environnement, renforçant la position des fabricants de F3.



F3: LES BONNES ANNEES 2013-2023



- On peut considérer ces années-là comme une période de transition, quand les preuves se sont accumulées pour justifier l'abandon de la chimie du fluor.
- Pendant ces années, de nombreux fabricants ont créé un produit F3. Ainsi, la qualité des F3 s'est sensiblement améliorée, qualifiée de deuxième génération. Les meilleurs produits présentent un niveau de performance sur feux équivalent aux meilleurs AFFF, c'est à dire une grande efficacité sur hydrocarbures.
- Aujourd'hui on peut considérer une dizaine de F3 ayant démontré une bonne efficacité



F3: LA TECHNOLOGIE



- Les AFFF contenaient des PFC pour obtenir un haut niveau de performance surtout sur les feux d'hydrocarbures
- Pour les F3, il faut combiner des tensioactifs, des solvants et des polymères hydrophiles; ce qui signifie que le formulateur a des milliers de produits à sa disposition.
- Ce sont les polymères qui donnent l'efficacité d'extinction. Hélas, ces polymères sont très viscosants et augmentent la viscosité à un niveau qui les rend souvent impossibles à utiliser avec les doseurs d'émulseurs.



F3: LA TROISIEME GENERATION LEIA

- Certains fabricants proposent désormais des F3 de dernière génération, qui ont résolu des inconvénients présentés par les produits de 2ème génération:
 - 1/ La viscosité: en formulant de façon habile les polymères, certains fabricants offrent des F3 de basse viscosité, utilisables avec TOUS les doseurs du marché
 - 2/ La toxicité : Ces F3 ne contiennent pas de solvants, ce qui améliore nettement l'impact sur la santé et l'environnement.

