

Document d'information sur les fluoropolymères Kynar® FSF® PVDF d'Arkema produits sans surfactants fluorés

La proposition de restriction européenne des PFAS vise à interdire ou à restreindre à terme la production, la mise sur le marché (y compris l'importation) et l'utilisation d'un ensemble très vaste d'environ 10 000 substances, **regroupant dans la même approche des produits et des substances aux profils très différents les uns des autres.**

A ce jour, les fluoropolymères sont inclus dans le champ de la proposition de restriction. Cependant, pour Arkema, ces derniers relèvent d'une catégorie particulière de PFAS, dans la mesure où, même si leur structure répond à la définition extrêmement large de cette famille de substances, ils ne possèdent pas les propriétés de toxicité ou de danger pour l'environnement de certaines de ces substances et devraient donc être évalués en termes de risque en utilisant une approche réglementaire spécifique.

Arkema utilise, de manière limitée, un additif surfactant dans le processus de fabrication des fluoropolymères. Les surfactants fluorés historiquement utilisés dans le procédé font partie de la famille des PFAS. Grâce à une activité soutenue de R&D, Arkema a développé une technologie innovante et brevetée de production de fluoropolymères (dénommés Kynar® FSF® PVDF), où les surfactants fluorés ont été substitués par des surfactants non ioniques et non fluorés (non PFAS), avec des profils (éco)toxicologiques favorables.

Aujourd'hui, deux des trois usines de production de fluoropolymères Kynar® PVDF d'Arkema dans le monde n'utilisent plus que ces nouveaux surfactants, et la troisième, Pierre-Bénite, aura achevé sa migration vers ces mêmes surfactants non fluorés d'ici fin 2024.

Particulièrement attentif aux préoccupations réglementaires portant sur l'utilisation et la fin de vie des fluoropolymères, Arkema s'est attaché à rassembler le plus possible de preuves scientifiques établissant que les fluoropolymères Kynar® FSF® PVDF peuvent être qualifiés de « Polymer of Low Concern » (PLC) au sens de la définition OCDE, car ne présentant pas, sur la base de nos connaissances actuelles, de dangers et de risques pour la santé et l'environnement tout au long de leur cycle de vie, tel que décrit dans le présent document d'information.

A cet effet, Arkema a investi d'importantes ressources financières et humaines pour générer des données sur le devenir des fluoropolymères Kynar® FSF® PVDF tout au long de leur cycle de vie.

1. Le Kynar® PVDF: un polymère « of low concern »

Les critères qualitatifs de PLC de l'OCDE ont été créés pour faciliter l'évaluation des risques liés aux polymères. Il s'agit d'un outil d'évaluation des dangers potentiels résultant des propriétés intrinsèques des polymères. Ce n'est donc pas un outil complet d'évaluation du cycle de vie, de contrôle des émissions liées à la production ou de gestion de la fin de vie intégrant la gestion des déchets. Il semble donc important de rester dans le cadre du critère PLC tel qu'il est défini.

Toutefois, en complément des éléments démontrant que les fluoropolymères Kynar® FSF® PVDF remplissent les critères PLC de l'OCDE, Arkema s'est attaché à adresser les questions relatives à la fin de vie de ces produits (voir points 3 et 4).

Le surfactant alternatif utilisé par Arkema est non-fluoré et ni PBT, ni PMT. De plus, les fluoropolymères Kynar® FSF® PVDF répondent aux critères PLC et ne présentent pas, sur la base de nos connaissances actuelles, de dangers ou de risques pour l'environnement et la santé humaine.

Toutes les données prouvant la conformité de ceux-ci aux critères PLC de l'OCDE ont été produites et sont disponibles dans un article scientifique publié dans une revue à comité de lecture¹². Celles-ci incluent notamment une teneur en monomère résiduel inférieure à 50 ppb.

2. Le Kynar® PVDF : un polymère non biodisponible et non mobile

En ce qui concerne la mobilité, la biodisponibilité et l'(éco)toxicité, le PVDF est un polymère de haut poids moléculaire et insoluble dans l'eau. Avec une telle masse moléculaire, le PVDF ne peut pénétrer une membrane de cellule et de fait n'est pas biodisponible. Etant insoluble dans l'eau, certaines méthodes d'évaluation écotoxicologique existantes ne peuvent pas être appliquées. Par ailleurs cette insolubilité limite la capacité de mobilité de ces polymères.

Arkema a effectué une évaluation des propriétés de bioaccumulation et mobilité du PVDF en utilisant le logiciel US EPA EPISUITE, recommandé dans le document ECHA Guidance R11. La conclusion démontre qu'aucune bioaccumulation n'est attendue au-delà de 5 unités monomères contenues dans la chaîne polymère car les molécules sont alors trop grosses pour passer les membranes des cellules. Nous avons également établi qu'au-delà de 2 unités monomères dans la chaîne polymères le PVDF n'est pas mobile avec un LogKoC >2.

3. Le Kynar® PVDF : un matériau durable

Les fluoropolymères Kynar® FSF® PVDF ne se dégradent pas dans l'environnement et sont fabriqués sans que le processus de production conduise à une lixiviation des monomères ou des oligomères concernés. Après vieillissement, les fluoropolymères Kynar® FSF® PVDF continuent de répondre aux critères PLC de l'OCDE. Ces propriétés ont été démontrées par des tests approfondis de vieillissement dans des conditions diverses : air, eau, haute température, sous UV, sous exposition à des produits agressifs.²

Par ailleurs, la durabilité qu'ils apportent - qui ne doit pas être confondue avec la persistance dans l'environnement - s'inscrit dans une logique de préservation de l'environnement naturel et de la biodiversité, car ils contribuent directement à la durée de vie des produits dans lesquels ils sont introduits.

4. Des standards exigeants

Le Kynar® FSF® PVDF est approuvé selon une liste de standards internationaux particulièrement exigeants. On pourra noter de manière non-exhaustive :

- US Food contact
- EU Food contact
- NFS standard 51 : Food equipment materials
- ISO 10993 et USP Biocompatibilité
- NFS standard 61 pour éléments de système d'eau potable

¹ S. Korzeniowski and all - A Critical Review of the Application of Polymer of Low Concern Regulatory Criteria to Fluoropolymers II: Fluoroplastics and Fluoroelastomers – Integrated Environmental assessment and Management - <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ieam.4646>

² S. Korzeniowski and all - A Critical Review of the Application of Polymer of Low Concern Regulatory Criteria to Fluoropolymers II: Fluoroplastics and Fluoroelastomers – Integrated Environmental assessment and Management – **Supplemental Data** - <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ieam.4646>

5. Données de référence en toxicologie

Des informations toxicologiques sur le PVDF homopolymère sont disponibles sur la base de données japonaise des substances chimiques existantes (Institut national de la santé (NIHS)/Japon) ainsi que dans une publication (Bull. Natl Inst. Health Sci., 138, 33-39 (2020)).

Le résumé d'une étude combinée de toxicité répétée et de dépistage de la toxicité pour la reproduction et le développement (ligne directrice OCDE 422) chez le rat ne rapporte pas d'effets indésirables après les investigations standards menées (analyses hémato-biochimique et urinaire incluant les hormones thyroïdiennes, clinique, batterie fonctionnelle et neurocomportementale, examen macro- et microscopique des organes...) jusqu'à la plus forte dose testée oralement (1000 mg/kg/j). L'augmentation significative du poids relatif et absolu de l'hypophyse chez les femelles ayant reçu 1000 mg/kg/j n'a pas été considérée comme néfaste en l'absence d'anomalie histologique ou d'effet sur les organes endocriniens.

La seconde partie de cette étude a évalué les capacités reproductrices des animaux (cycles œstraux, paramètres spermatiques, accouplement, conception...) ainsi que le développement de l'embryon, la parturition et a également examiné les portées. L'exposition à l'homopolymère PVDF n'a pas eu d'impact sur les paramètres reproductifs des mâles et des femelles, ni d'effet néfaste sur le développement.

Par conséquent la concentration sans effet nocif observé (CSENO ou NOAEL en anglais) pour les effets systémiques et de la reproduction/développement a été établie à 1000 mg/kg/j. Cette concentration correspond à la concentration limite maximale utilisable dans les études réglementaires de toxicité répétée et de reproduction.

Le potentiel génotoxique du PVDF homopolymère a été évalué in vitro au travers d'un essai de mutation reverse sur bactérie (test d'Ames) selon la ligne directrice OCDE 471 et d'un essai d'aberration chromosomique sur cellule de mammifère selon la ligne directrice OCDE 473. Les deux tests ont donné des résultats négatifs avec ou sans activation métabolique indiquant l'absence de potentiel génotoxique du PVDF.

6. La durabilité des fluoropolymères Kynar® FSF® PVDF est la meilleure alternative à la mise en décharge lorsque la fin de vie du produit est gérée de manière appropriée

En fin de vie, les fluoropolymères Kynar® FSF® PVDF sont entièrement recyclables mécaniquement³. Le programme Virtucycle® a été lancé par Arkema en 2020 pour stimuler le recyclage post-industriel et/ou post-consommation, que ce soit en boucle ouverte ou en boucle fermée. Dans ce cadre, Arkema met en relation des « fournisseurs sources » et des « consommateurs cibles » pour ces polymères de haute performance et commercialise depuis du PVDF recyclé sur le marché.

Il existe également des projets de réutilisation du PVDF issu du recyclage des batteries. Arkema, en partenariat avec la Chalmers University of Technology, participe à un projet européen visant à extraire le PVDF par voie chimique des batteries en fin de vie. Nous collaborons également avec le milieu universitaire pour évaluer une solution de récupération du Kynar® PVDF par un procédé de dissolution / précipitation.

Quand le recyclage mécanique n'est pas possible, Arkema a démontré la stabilité du PVDF après une simulation de sept ans de mise en décharge (ASTMD5511) et de dégradation en conditions aérobies (OECD Guideline 301F): aucune dégradation du polymère n'a été observée (distribution de masse moléculaire inchangée) et aucun lixiviat de petites molécules fluorées n'a été observé dans l'environnement d'essai.

Enfin, des études complémentaires, à base de simulation, ont été lancées concernant l'incinération pour définir les paramètres optimaux à utiliser.

Au-delà, Arkema répondra, le cas échéant, à toutes questions sur le cycle de vie du Kynar® PVDF.

³ A.G.Veigaa and all - Reprocessed poly(vinylidene fluoride): A comparative approach for mechanical recycling purposes - Materials Today Communications 25 (2020) 101269