

# HPC Group & INOGEN Joint Venture Company



## Global thinking



## Local delivery

**Frank KARG / CEO (PDG) HPC INTERNATIONAL SAS / France**

Scientific Director of HPC-Group International

Tél : +33 (0) 607 346 916, Email : [frank.karg@hpc-international.com](mailto:frank.karg@hpc-international.com)

**Needs for Technical & Regulatory Management for contaminations by PFT:**

**Poly- & Perfluorinated Tensides:**

**Study cases for Environmental Chemistry, site Investigations, Risk Assessment and Site Decontamination & Remediation**

**Besoins de Gestion technico-réglementaire des Contaminations par des TPF :**

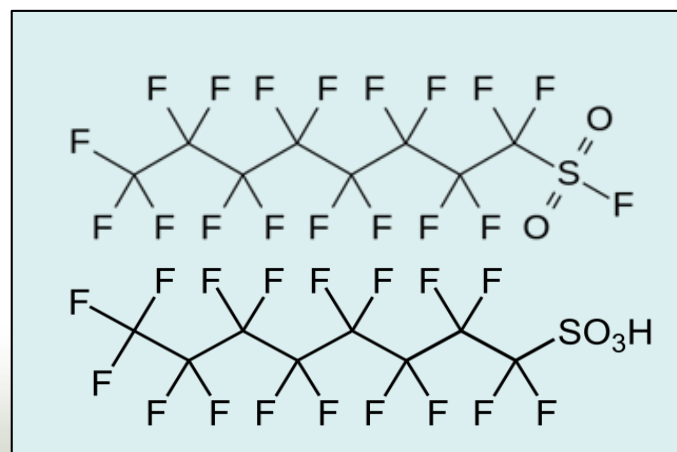
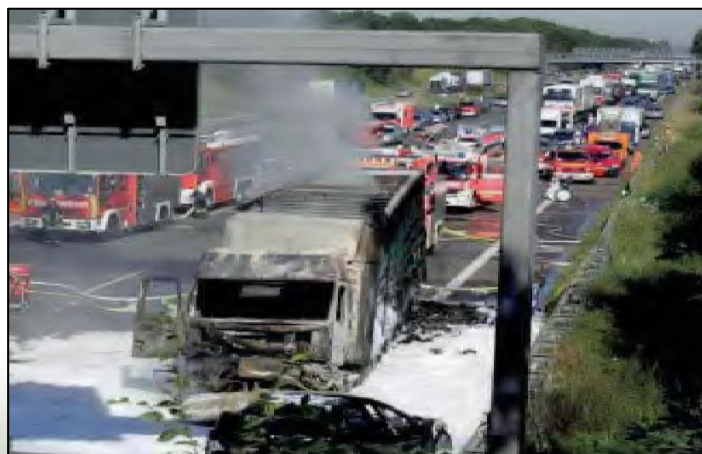
**Tensioactifs Poly- & Perfluorés :**

**Etudes de cas concernant la chimie environnementale, les évaluations des risques et la décontamination & réhabilitation des sites pollués**

**Dr. Frank Karg: Scientific Director of HPC-Group (INOGEN JV) and**

**CEO President of HPC INTERNATIONAL SAS / France & Germany**

**Email: [frank.karg@hpc-international.com](mailto:frank.karg@hpc-international.com) / Phone: +33 607 346 916**



- **PFT / PFC: utilisés depuis les années 1960** pour une très large gamme d'applications industrielles & commerciales.
- Applications pour des **revêtements de surface pour la résistance au feu**, la production de **textiles imperméables**, le papier, tapis, cuir, verre (antibuée), peintures, électronique, Teflon, Soft-ameublement, traitement de surface des métaux, agents nettoyants de classe B, **Mousses anti-incendie (sites de brulages et d'exercices anti-incendie)**.
- **Utilisation dans les matériaux de construction : « Béton léger »** (par ex. les C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-gamma-oméga-perfluoro Thiols).
- **Nombreuses Sources des Pollutions ponctuelles et diffuses.** Dans les liquides (mousses) de lutte contre l'incendie des extincteurs, qui contiennent presque tous les PFTs (ou PFASs) / PFCs.
- Certains PFT / PFC sont classées en **POP: Polluants Organique (toxiques) Persistants** (et bio-accumulables + effets de perturbation endocrinienne).
- **Ils sont très solubles** et polluent en grande échelle **les nappes phréatiques (+ présence dans l'Air ambiant et le sang humaine....)**

## Usages en Production depuis 1960 :

- Galvanisation
- Production des Textiles imprégnés
- Emballages alimentaires (Polymères)
- Production des Papiers & Cartons
- Industrie Photographique
- Peintures et laques
- Composés électroniques et semi-conducteurs
- Huiles hydrauliques
- Production du Teflon
- Mousses d'extinction anti-incendie







Application anti-incendie des TFP



Application anti-incendie des TFP  
sur la BA 103

**Fortes pollutions des Eaux souterraines sur des **Aéroports**  
civiles et Bases Aériennes militaires !**

**ainsi-que**

**sur des sites des industries pyrotechniques, les zones de  
formation à la lutte contre l'incendie, les sites avec la  
pollution CrVI (de Chromatation), dans les Boues de STEP, etc.**

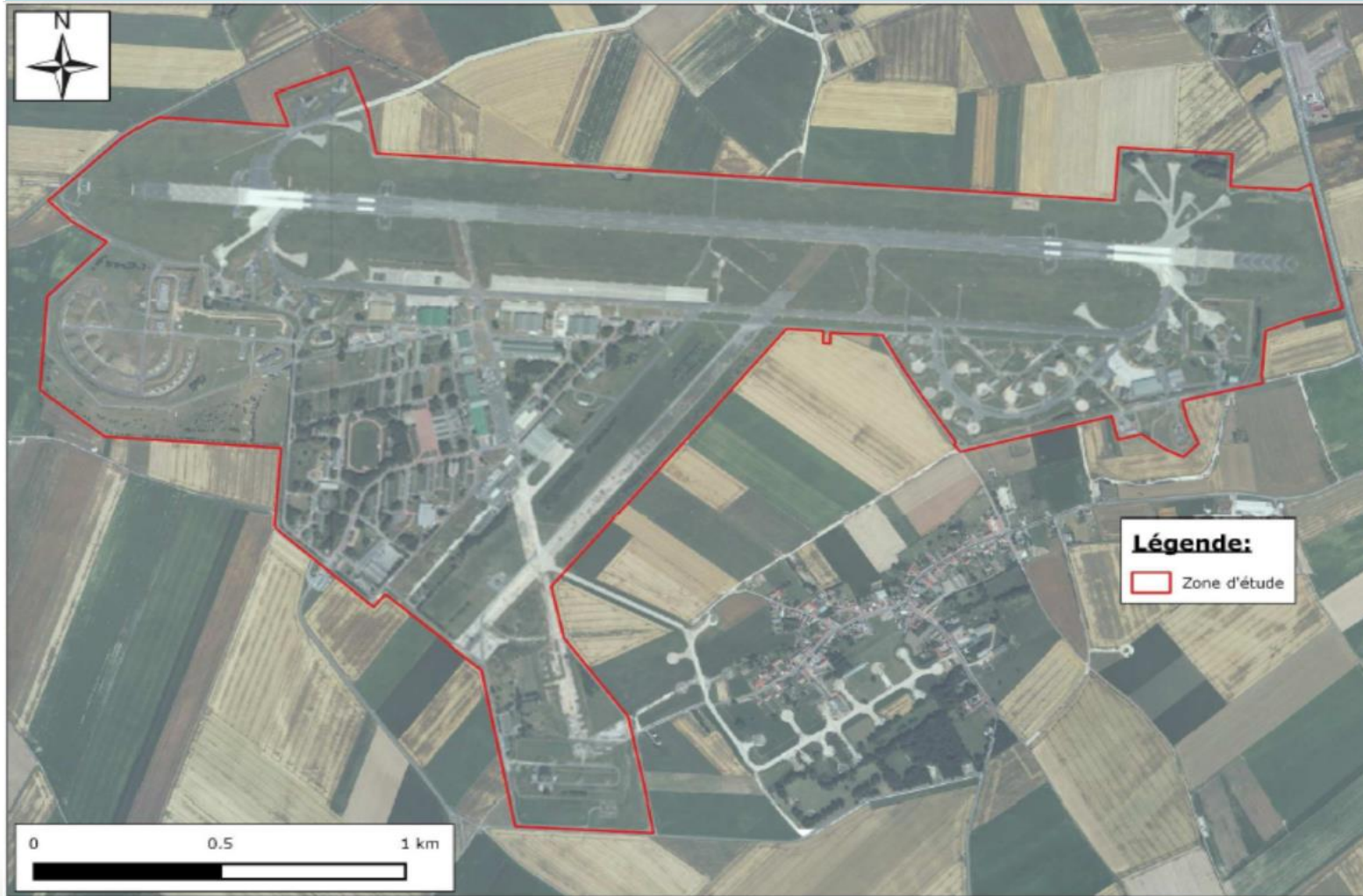
## Tapis des Mousses anti-incendie aux PFT / PFC



Quelle: Spiegel Online 19.11.2016 / KTVU-TV / AP



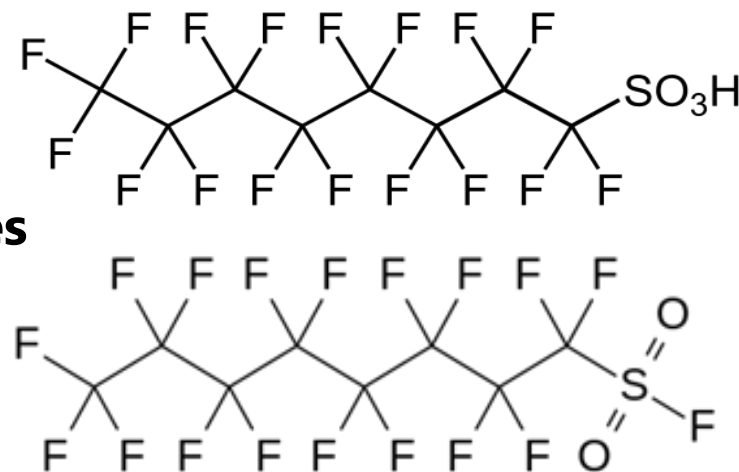
## Ancienne Base Aérienne d'env. 700 ha au N de la France



## PFTs / PFCs différents utilisés: « Perfluorés » & « Polyfluorés »

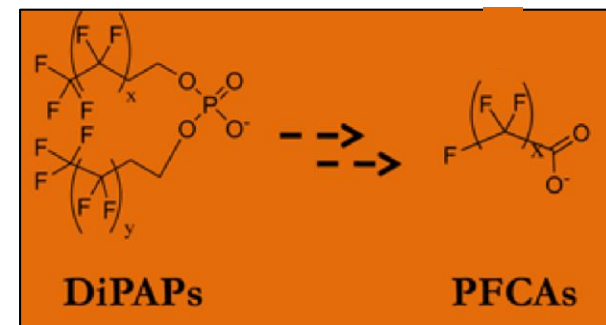
### → Tensioactifs Perfluorés:

- **PFOS** : *Perfluoro-octane-sulfonate* → →  
→ ajouté en 2009 à la Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POP) interdits.
- **PFCA** : Acides perfluoro-sulfonique,
- **PFOA** : *Acide perfluoro-octanoïque* → →
- **PFBSF** : Perfluoro-butanesulfonyl-fluorure
- **PFHxSF** : *Perfluoro-haxanesulfonyl-fluorure*,
- **PFOSF** : Perfluoro-octanesulfonyl-fluorure
- **PFDSF** : *Perfluoro-docecanesulfonyl-fluorure*,



### → Tensioactifs Polyfluorés:

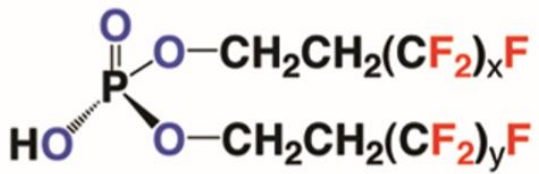
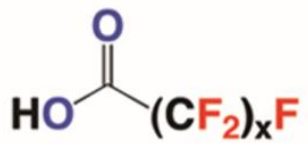
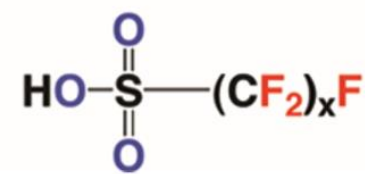
- **PAP** : Acides phosphoniques polyfluoro-alkyles  
→ interdites. Mélanges avec les **Alcools fluoro-télomériques (FTOHs)**.
- **monoPAP** : mono-esters des acides phosphoniques polyfluoro-alkyles
- **diPAP** : *di-esters des acides phosphoniques polyfluoro-alkyles* !!!
- **triPAP** : tri-esters des acides phosphoniques polyfluoro-alkyles.



Selon: H. Lee et al. 2013

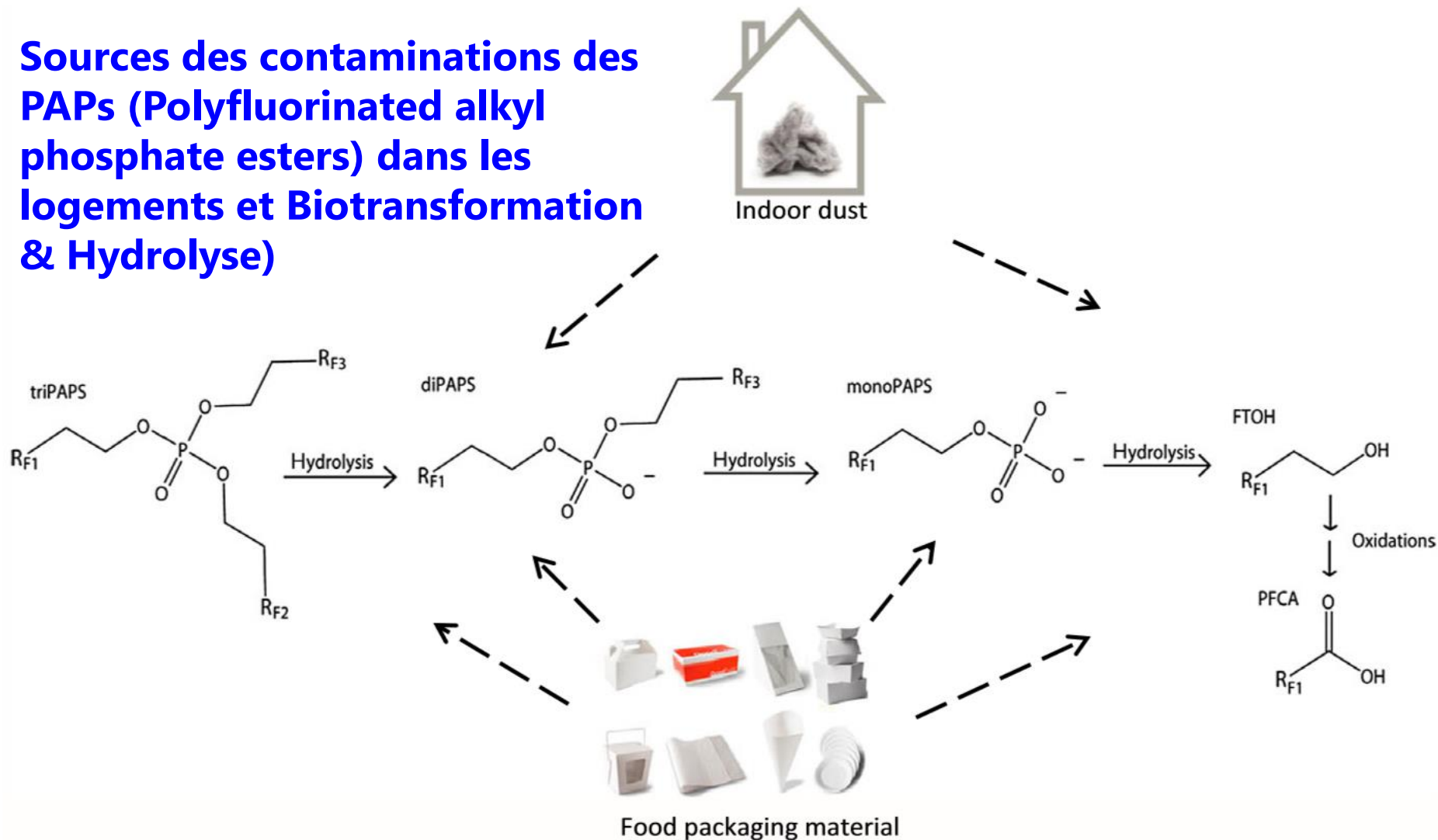


## PFTs / PFCs Structures:

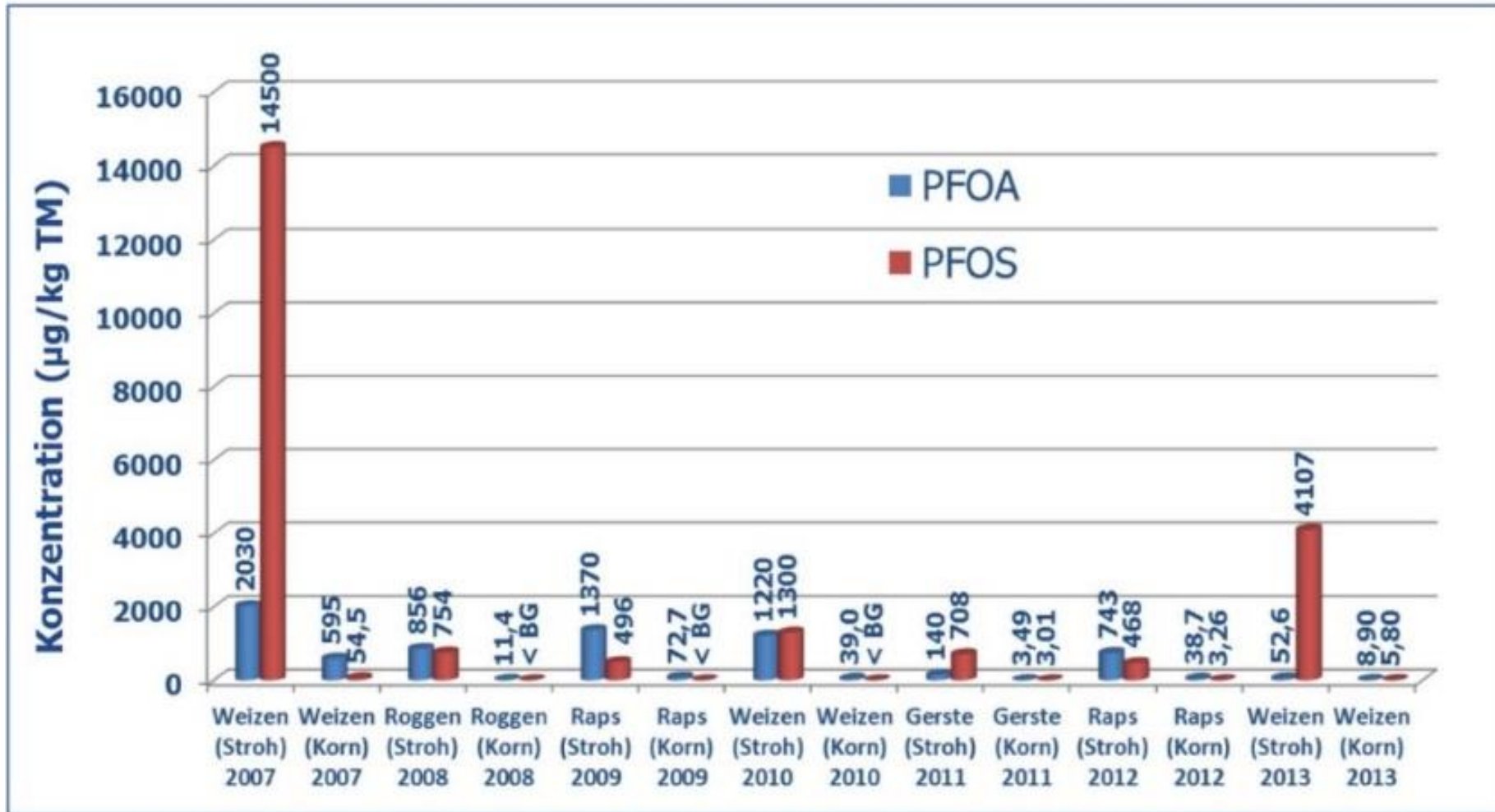
Structure	Congeners Monitored	Acronym
	<p>8 congeners</p> <p><math>x = 4, 6, 8 \text{ or } 10</math></p> <p><math>y = x \text{ or } x+2</math></p>	<p>If <math>y=x</math> x:2 diPAP</p> <p>If <math>y=x+2</math> x:2/y:2 diPAP</p>
	<p>4 congeners</p> <p><math>x = 8-11</math></p>	<p>PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA</p>
	<p>1 congener</p> <p><math>x = 8</math></p>	<p>PFOS</p>

Selon: D'Eon et al. 2009

## Sources des contaminations des PAPs (Polyfluorinated alkyl phosphate esters) dans les logements et Biotransformation & Hydrolyse)



## PFOA & PFOS dans les céréales en Allemagne



Selon: U. Achstetter et al. 2015



*Les tensioactifs fluorés comprennent une gamme diversifiée de **groupes hydrophiles**,  
→ ce qui explique leur forte solubilité:*

- **Non ioniques** (p. ex. polyéthylène glycols, oligomères d'acrylamide).
- **Anioniques** (p. ex., les sulfonates, les sulfates, les carboxylates et les phosphates).
- **Cationiques** (p. ex., ammonium quaternaire).
- **Amphotères** (p. ex., taines et sulfo-taines): base + acide



- Les produits commerciaux contiennent principalement des mélanges.
- Les fluoro-télomères à longue chaîne ( $> C_8$ ) utilisés comme substituts du PFOS (interdit) et de l'PFOA sont transformés en PFOA dans le sous-sol. Les TFP de chaîne courte ( $< C_6$ ) ne peuvent pas être transformés en PFOA ou en PFOS.

## Au minimum 33 catégories de PFTs / PFCs existent:

1. Perfluoroalkane-sulfonique-acides (PFASs),
2. Perfluoroalkane-sulfonates (sels),
3. Perfluoroalkane-sulfinique-acide/sulfonates,
4. Perfluoro-cycloalkane-sulfonique-acide et dérivés,
5. Perfluoroalkane-sulfonamides (FASAs),
6. Perfluoroalkane-sulfonamide, sels d'ammonium quaternaire,
7. Acrylate de perfluoroalkane-sulfonamide (MeFASACs),
8. Méthacrylates de perfluoroalkane-sulfonamide,
9. Perfluoroalkane-sulfonamide phosphates,
10. Halogénures de perfluoroalkane-sulfonyl,
11. Autres composés polyfluoroalkyl-sulfureux,
12. Acides perfluoroalkyliques-carboxyliques (PFCA),
13. Sels perfluoroalkyliques-carboxyliques,
14. Perfluoroalkyliques-alcools/cétones,
15. Halogénures d'acide perfluoroalkyliques-carboxylique,
16. Perfluoroalkyliques-halogénures,
17. Perfluoroalkyliques-alkyl-éthers,
18. Perfluoroalkyliques-amines,
19. Perfluoroalkyliques-amino-acides/sels/esters,
20. Perfluoroalkyliques-phosphates,
21. Perfluoroalkyliques-acrylate,
22. Perfluoroalkyliques-méthacrylates,
23. Autres esters perfluoroalkyliques-carboxyliques,
24. Composés perfluoroalkyliques-hétérocycliques,
25. Perfluoroalkyliques-silane,
26. Fluorotélomériques-alcools,
27. Fluorotélomériques halogénures,
28. Fluorotélomériques sulfonates, chlorures de sulfonyl et sulfonamides,
29. Acrylate de fluorotélomériques,
30. Méthacrylates de fluorotélomériques,
31. Autres acrylates,
32. Fluorotélomériques phosphates,
33. Autres fluorotélomères.

**Au total, il y a des milliers de PFTs / PFCs individuels et chacun a des caractéristiques chimiques et physiques différentes.**

## Toxicologie :

Par ex. PFOA et PFOS:

- **Perturbations endocriniennes** (sur la production d'hormones stéroïdes, comme la diminution des taux de testostérone, etc.): PFOS + FTOH (Alcools fluoro-télomériques),
- **Cancérogénicité**: Développements du Cancer des Seins,
- **Tératogénicité** (par ex.: les taux d'androgènes ou d'hormones thyroïdiennes anormaux, ...),
- **Immunotoxicité** (via des effets thyroïdiens et sur le système immunitaire),
- **Neurotoxicité** (troubles d'hyperactivité, etc.). De même que d'autres troubles neurologiques peuvent en résulter.



## Réglementation :

- **L'US-EPA & le Canada** ont restreint l'utilisation des PFT / PFC et de certains précurseurs de production.
- **Au sein de l'UE**, les réglementations sont différentes entre les pays, mais l'utilisation du **PFOS** a été réglementée, **seule une teneur maximale de 0,001% ou 10 mg/kg est autorisée** [Commission Regulation (EU) No. 757/2010 amending Regulation (EC) No. 850/2004].
- **Plusieurs pays en UE**: Lignes directrices sur **l'eau potable** et des **sols** ou les réglementations pour **les eaux souterraines** pour un ou plusieurs composés PFTs / PFCs.
- **Dans l'UE**: Seuils pour l'eau de surface pour le **PFOS = 0,65 ng/l**.
- L'UE envisage également des réglementations strictes concernant le **PFOA**, qui peuvent également inclure une **interdiction de la plupart des produits** contenant des PFTs / PFCs.
- **En Allemagne** de plus en plus, les réglementations régionales exigent des investigations et des dépollutions systématiques de sites contaminés et la dépollution des eaux souterraines.

## Réglementation / Valeurs limites :

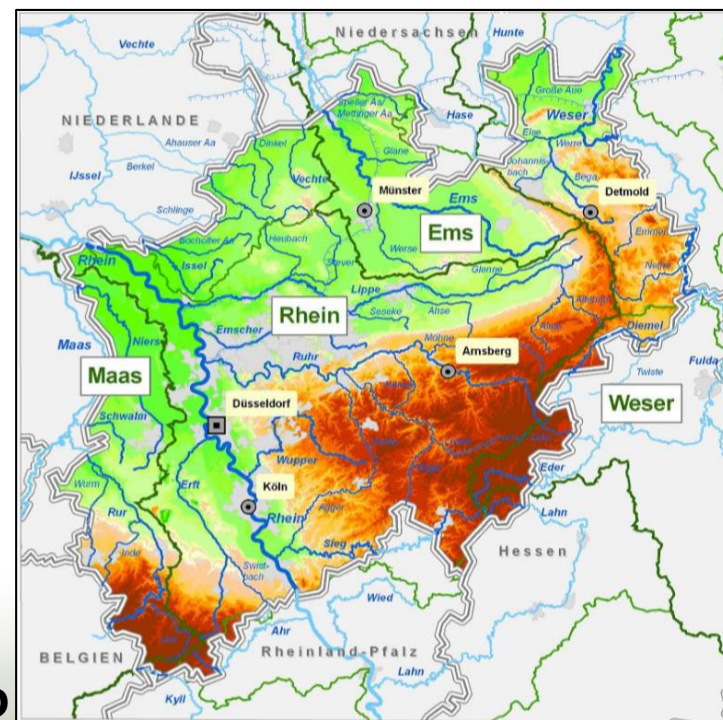
Des Valeurs Limitées dans les Eaux souterraines et dans l'eau potable existent en Allemagne (2016):

N°	Polluant PFC / PFT	Syn.	Eau potable [µg/l]	Eaux souterraines [µg/l]
1	Acide perfluoro-butanique	PFBA	10	-
2	Acide perfluoro-pentanique	PFPeA	-	3
3	Acide perfluoro-hexanique	PFHxA	6	-
4	Acide perfluoro-heptanique	PFHpA	-	0,3
5	<b>Acide perfluoro-octanique</b>	<b>PFOA</b>	0,1	-
6	Acide perfluoro-nonanique	PFNA	0,06	-
7	Acide perfluoro-decanique	PFDA	-	0,1
8	Acide perfluoro-butane-sulfonique	PFDA	6	-
9	Acide perfluoro-hexane-sulfonique	PFBS	0,1	-
10	Acide perfluoro-heptane-sulfonique	PFHxS	-	0,3
11	Perfluoro-octane-sulfonate	PFHpS	0,1	-
12	<b>Acide H4-polyfluoro-octane-sulfonique</b>	<b>PFOS</b>	-	0,1
13	Perfluoro-octane-sulfonamide	PFOSA	-	0,1

## Investigations et évaluations des risques :

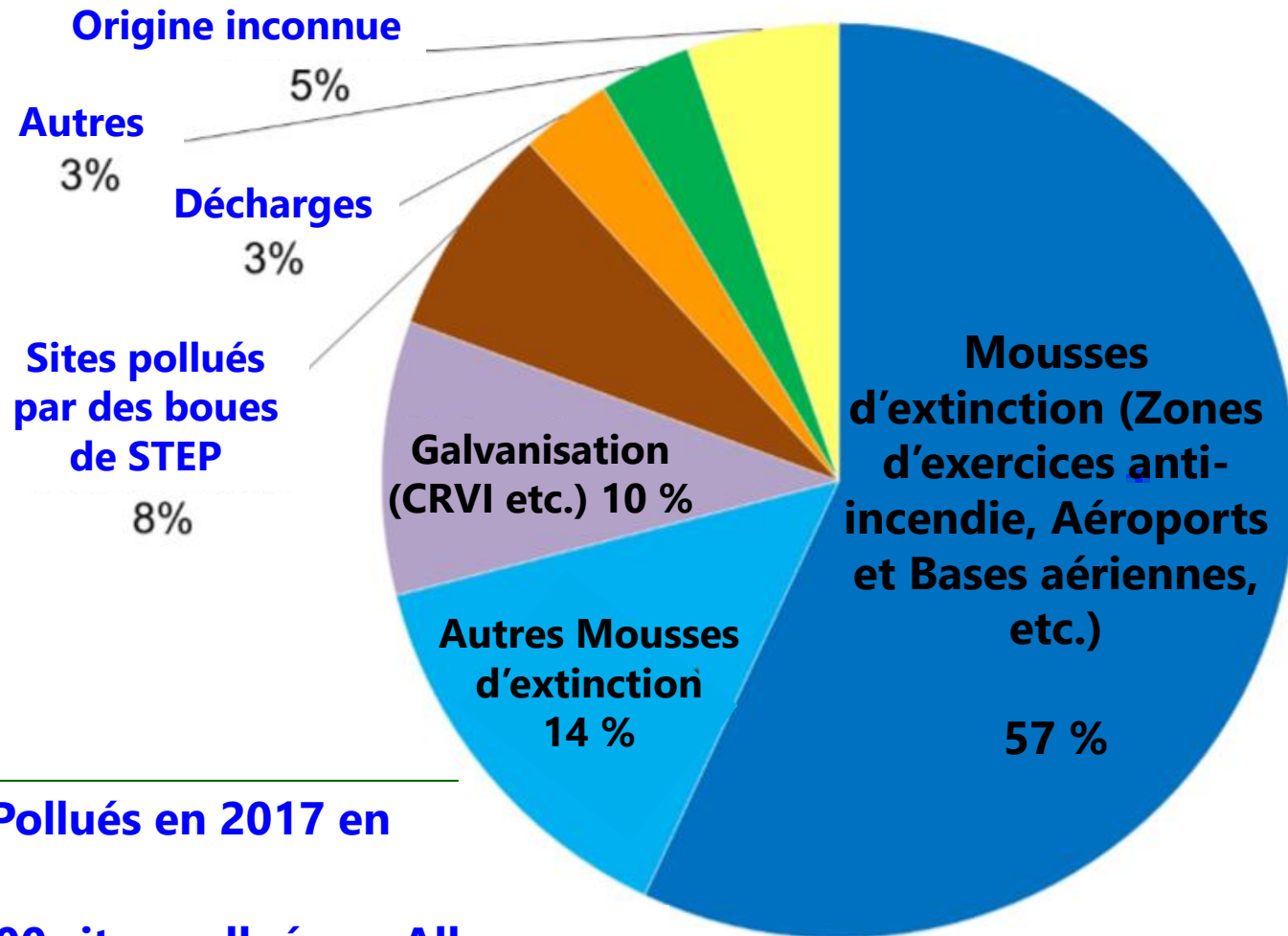
- A éviter que certains **outils d'échantillonnage** et équipements de laboratoire puissent ajouter des PFTs / PFCs) à des échantillons, notamment des écopos de poly-tétrafluoro-éthylène (PTFE),
- Il faut tenir compte de la **biotransformation** potentielle des PFTs / PFCs dans l'environnement **pour en créer** davantage des PFTs / PFCs persistants comme **l'PFOA en particulier**.
- Les analyses doivent être réalisées par **Chromatographie Liquide-Spectrométrie de Masse (LC-SM)**.
- **Pour l'évaluation des risques, des données de transfert et toxicologiques (VTR) sont disponibles pour le PFOS et l'acide perfluoro-octanoïque (PFOA), mais rares pour beaucoup d'autres PFTs / PFCs.**

PFCs dans les rivières  
de Zone de la Ruhr / D





## PFC / PFT Pollutions Investiguées en NRW / Allemagne

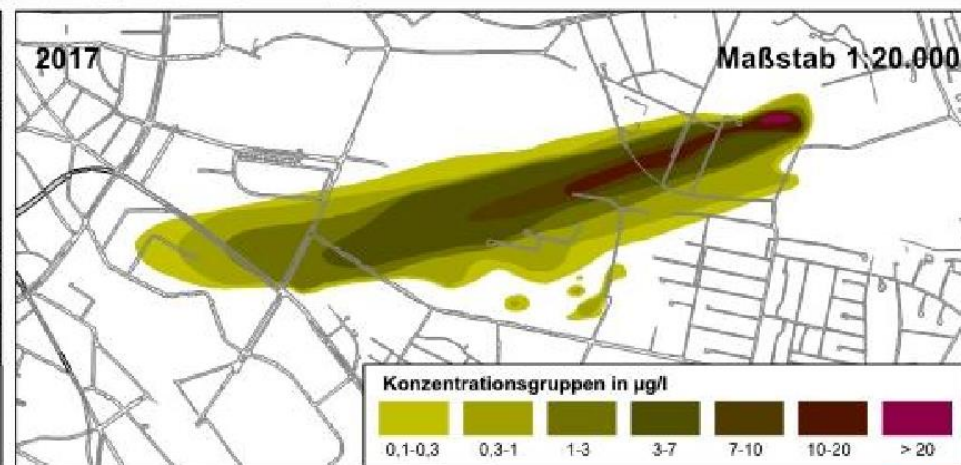
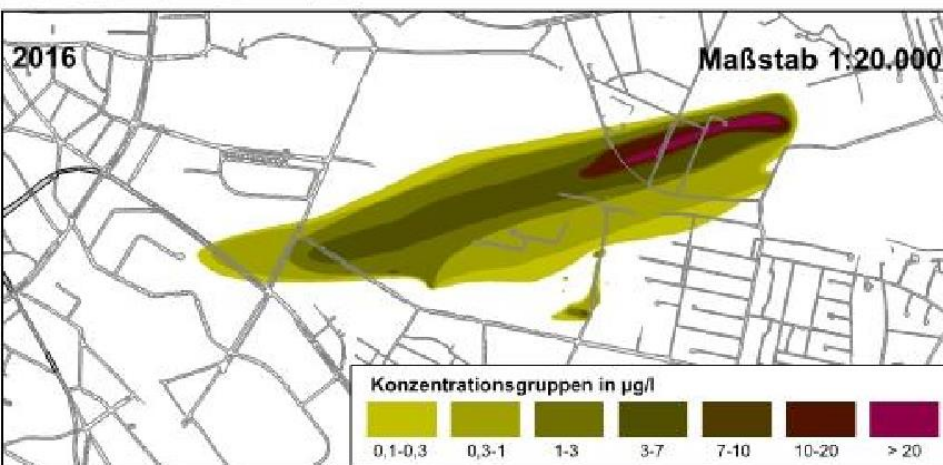
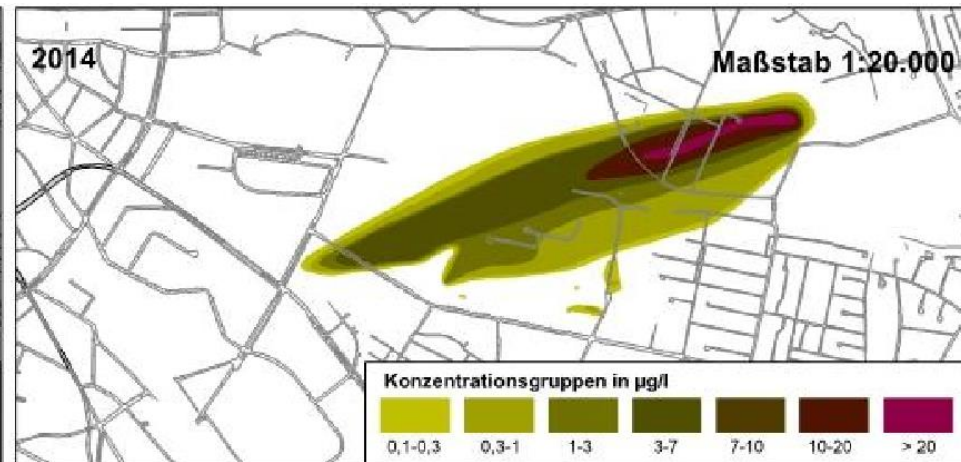
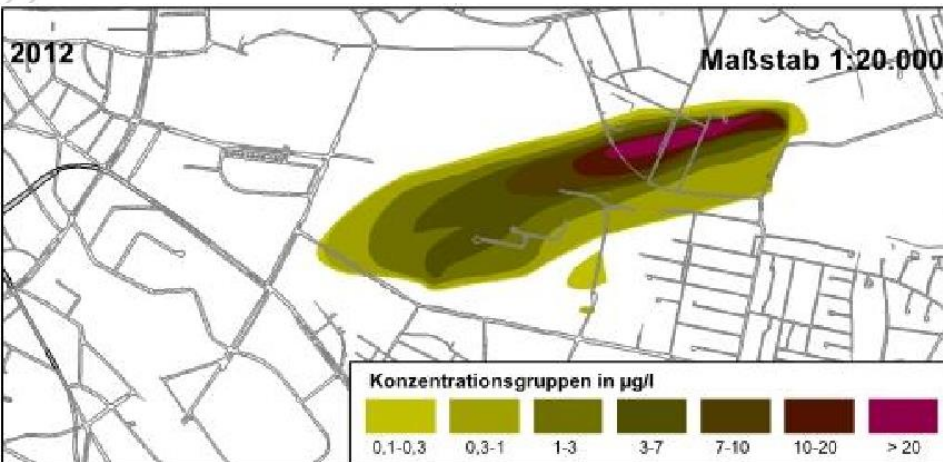


**95 Sites Pollués en 2017 en NRW**

**Env. 20 000 sites pollués en Allemagne**

Selon: LANUV 2017

## PFC / PFT Pollutions des Eaux Souterraines à Düsseldorf



## PFC / PFT Pollutions des Eaux Souterraines à Düsseldorf



Foto: Landeshauptstadt Düsseldorf

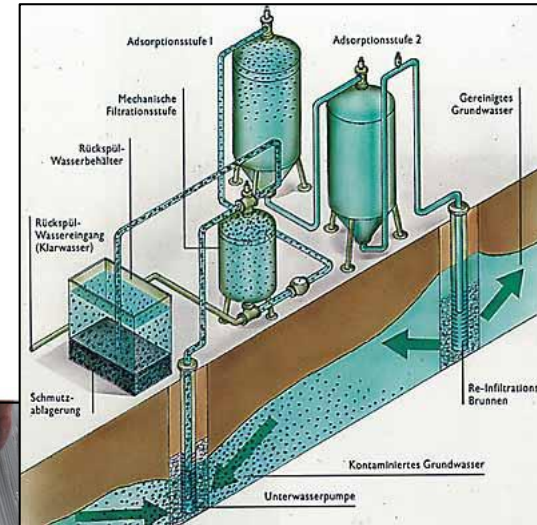
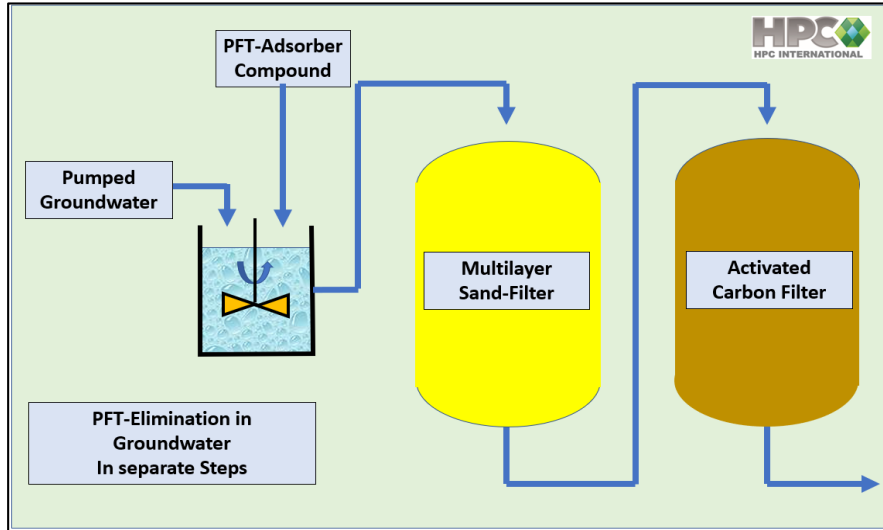


## Réhabilitation & Dépollution:

- **La réhabilitation microbiologique** n'est pas possible actuellement.
- **La réhabilitation du sol** comprend l'excavation et l'élimination ou l'incinération hors site, le lavage des sols, la stabilisation et les confinements.
- **Eaux souterraines (ESO) : la technologie de réhabilitation est P&T** avec traitement par le Charbon Actif ou d'autres adsorbants commerciaux adaptés spécifiquement (échange d'ions, l'osmose inverse et les Résines absorbantes spécifiques).
- **Les applications in situ pour les ESO** sont possibles mais ont besoin d'une étude de faisabilité technico-économique.
- **Des technologies R&D innovantes** comme la SonoLysis et l'oxydation chimique spéciales (types ISCO) pourraient s'appliquer.
- **HSE:** Attention: Réactions dans le système respiratoire !



## Réhabilitation & Dépollution:



**Elimination TPF (PFT) dans les eaux  
souterraines via P&T  
→ Flottants (mousses....)**



## Réhabilitation & Dépollution :

### Dépollution PFC de la Décharge de Wirmstal / Allemagne



## Conclusion :

- Des milliers des sites pollués par des PFT / PFC
- Des Investigations et études des Risques sont nécessaires !
- Les ESO: Eaux souterraines sont immédiatement touchées (y compris l'eau potable)
- La dépollution est difficile mais possible, suite aux études de faisabilité technico-économique.



Contact: [frank.karg@hpc-international.com](mailto:frank.karg@hpc-international.com)