

Le HFO-1234yf dans l'environnement

par Félix Dalang, Dr chim EPF-Z, 16 novembre 2011

• Introduction

Les fluides utilisés dans les machines à froid ont connu une grande évolution dans le temps. Initialement on a utilisé l'ammoniaque et le dioxyde de carbone. Ces substances étaient remplacés rapidement par les Chloro-fluoro-carbones (CFC), d'une utilisation plus facile et apparemment sans danger. Du fait de leur capacité de détruire l'ozone en stratosphère, ils étaient remplacés par les hydro-chloro-fluoro-carbones (HCFC), dont l'index de destruction d'ozone (ODI) était moindre. Aujourd'hui on utilise largement les HFC, substances inoffensives pour l'ozone, mais à potentiel d'effet de serre (GWP) considérable. La recherche va aujourd'hui dans deux sens:

- retour vers les gaz inoffensifs Ammoniaque, Dioxyde de carbone et hydrocarbures
- vers des produits similaires aux HFC, mais sans ODI ni GWP.

Un produit prometteur de cette deuxième volée est l'HFO-1234yf. Son nom chimique (IUPAC) est 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene, sa formule est $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$. Cette molécule contient une double liaison entre deux atomes de carbone. Ces substances sont appelées des oléfines. Le terme HFO est l'abréviation pour hydrofluorooléfine.

Selon ses fabricants, cette substance serait le remplaçant idéal au HFC134a qui a un GWP estimé à 1300 fois celui du dioxyde de carbone (calculé sur un laps de temps de 100 ans)¹. Les propriétés chimiques et physicochimiques des deux substances sont très similaires. Le produit est peu toxique. Il n'a pas d'effet sur l'ozone en stratosphère. Il a une courte durée de vie dans l'atmosphère, alors un petit GWP.

Pour quelles raisons est-il alors critiqué? L'HFO-1234yf (ci-après HFO) se décompose dans la nature pour former de l'acide trifluoroacétique (TFA). Le TFA est une substance extrêmement persistante qui s'accumule dans la nature, sans se décomposer. Elle est soluble à l'eau et migre rapidement depuis l'atmosphère dans les eaux naturelles. Dans ce milieu, elle est soupçonnée de s'accumuler localement et d'atteindre de concentrations nuisibles. Les concentrations moyennes estimées à attendre ne semblent dans un premier temps pas catastrophiques, mais les connaissances actuelles sont insuffisantes pour l'appréciation. Les effets d'écotoxicité, de mutagénéité, et les effets sur la fertilité etc sont encore inconnus. Mise à part de quelques questions techniques concernant le HFO, c'est cette formation de TFA qui présente le problème environnemental majeur de l'utilisation de HFO.

• Propriétés environnementales du HFO

Du fait de sa courte durée de présence dans l'atmosphère le HFO a un faible GWP. Selon une analyse Life Cycle Climate Performance (LCCP) effectuée par la Society of Automotive Engineers (SAE) le produit serait significativement mieux que le R134a ⁱⁱ.

Le HFO est peu toxique, mais il est inflammable (aux USA faiblement inflammable). Les fumées d'incendies contiennent cependant de l'acide fluorhydrique, un gaz extrêmement toxique ^{iii,iv}.

Comme l'HFC-134a est meilleur marché que le HFO et que ces deux produits ont des propriétés physico-chimiques très semblables, il y a risque de remplacement frauduleux de ce fluide par l'HFC-134a lors des travaux de révision. L'utilisation d'HFC-134a est ainsi prolongée à l'infini ^v.

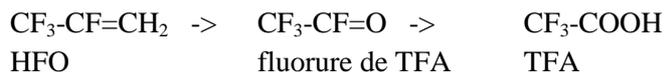
Le HFO participe fortement à la formation de l'ozone en troposphère (ozone nuisible qui forme le smog estival, à ne pas confondre avec l'ozone utile en stratosphère). Selon Luecken et al cet effet peut être compensé par une légère amélioration de l'efficacité des machines à froid ^{vi}.

Ces inconvénients du HFO sont d'ordre technique et ne pèsent à notre avis pas trop lourd. Ils sont comparables aux inconvénients d'autres solutions techniques.

Le risque écologique majeur du HFO se trouve dans sa propriété de se transformer dans la nature en acide trifluoroacétique (TFA), un produit extrêmement préoccupant dans l'environnement. Comme ce produit est rapidement enlevé de l'atmosphère pour se trouver dans l'hydrosphère, ses risques échappent aux recherches superficielles.

• L'acide trifluoroacétique (TFA)

La durée de vie du HFO dans l'atmosphère est très courte, seulement environ 11 jours. Le produit disparaît donc très vite de l'atmosphère et pour cette raison, le GWP calculé sur 100 ans est seulement de 4 ^{vii}. Le HFO ne disparaît cependant pas, mais se transforme en deux étapes pour former presque à 100% de l'acide trifluoroacétique TFA ^{viii}.



Comme toutes les acides fortes, l'acide trifluoroacétique est présente dans la nature sous sa forme neutralisée ionique, le trifluoroacétate: $\text{CF}_3\text{-COO}^-$. Cet ion se forme par déprotonation de l'acide trifluoroacétique.



Le TFA est peu toxique. L'organisme le plus sensible connu à ce jour, l'algue *Selenastrum capricornutum*, montre des altérations à une concentration de 120'000 ng/l. Les concentrations actuelles dans l'eau naturelle de surface sont presque 1000 fois inférieures. L'augmentation de cette concentration avec le temps n'est cependant pas connue. Des auteurs soupçonnent l'existence d'une source préindustrielle de TFA ^{ix}.

Il est vrai que les autres HFC se transforment également en TFA. Selon Luecken et al cette transformation se passe cependant seulement pour 20 à 30 %, tandis que le HFO-1234yf se transforme à 100% ^x.

Le TFA n'est pas biodégradable, sauf éventuellement dans des situations anaérobiques bien particulières^{xi}. De ce fait, tout TFA introduit dans la nature y reste inchangé pendant des siècles et des siècles.

Même l'industrie (AFEAS) partage cet avis^{xii}. Selon l'AFEAS, tout indique cependant que TFA n'est pas nuisible dans l'environnement.

Le TFA est soluble à l'eau. Il ne s'accumule pas dans les tissus gras comme les PCB ou le DDT. On ignore cependant s'il y a d'autres mécanismes d'accumulation ailleurs dans la nature.

• La concentration de TFA dans les eaux naturelles

Luecken et al^{xiii} donnent une estimation de la déposition de DFA pendant un été sous l'hypothèse que tous les climatisation de voitures fonctionnent avec du HFO1234yf. La concentration dans l'eau de pluie estival serait alors en moyenne de 500 ng/l sur les USA orientale et supérieur à 1000 ng/l au sud de Los Angeles. Ces concentrations amènent à un dépôt de 160 à 240 g/km² pour les USA, avec des pointes allant jusqu'à 800 g/km². Le fait que la substance s'accumule pendant des années dans l'hydrosphère ne fait malheureusement pas partie de l'étude. Il est à craindre que les effets nuisibles ne se manifesteront seulement dans quelques décennies mais de manière irréversible!

Un travail similaire fait l'estimation pour le Japon: estimation des concentrations de HFO, CF₃-CF=O et TFA dans l'air et dans l'eau de surface, sous l'hypothèse que tous les voitures soient équipées avec des climatisations à R1234-yf. Les résultats sont similaires: les concentrations maximales varient de 450 à 1'300 ng/l, la moyenne sur la région examinée serait située entre 40 et 80 ng/l. Les auteurs jugent ces résultats comme acceptables. La concentration maximale dans l'eau serait 80 fois inférieure au "no observed adverse effect level" (NOAEL) sur des algues^{xiv}. Comme il s'agit d'estimations grossières, ce facteur peut se révéler insuffisant. Souvent on choisit des facteurs entre 100 et 1000.

Un travail très complet établi un bilan des flux de TFA en Suisse et met en évidence un phénomène d'accumulation du TFA dans le sol^{xv}. Les concentrations dans l'eau de pluie varient entre 20 et 400 ng/l. Ce travail est antérieur à la controverse sur le TFA et cite comme source principale le HFC134a. L'existence de ces concentrations est donc oubliée par les deux travaux cités ci-dessus, qui devraient être corrigés pour ce montant.

Un rapport du programme environnemental des Nations Unies craint une assimilation par des racines des plantes et une accumulation dans les feuilles à cause de la solubilité dans l'eau de cette substance^{xvi}, tout en jugeant acceptable le risque environnemental de l'introduction de cette substance.

Il est confirmé que le TFA se trouve actuellement partout dans l'hydrosphère. En l'océan en l'an 2002, on la trouve en une concentration uniforme d'environ 200ng/l.^{xvii} Dans un travail de 2005, ce constat est falsifié. Il existe alors de grandes différences de concentrations dans les océans, allant de 0 à 230 ng/l. Ceci indique la présence de sources récentes et inégalement répartis sur le globe^{xviii}.

Les concentrations estimées pour l'eau douce sont donc du même ordre de grandeur que la concentration actuelle dans les océans.

En conclusion: Le TFA se trouve actuellement partout dans l'hydrosphère sauf dans la glace profonde du Groenland. Sa concentration dans l'eau douce est en moyenne d'environ 150 ng/l avec des variations locales importantes. Dans les océans, on observe également de grandes

différences de concentrations, avec une moyenne de la même ordre de grandeur. Les promoteurs argumentent que l'augmentation de TFA dans l'eau de pluie sous l'hypothèse de l'utilisation généralisée de HFO serait négligeable. Elle est tout de même du même ordre de grandeur que la concentration actuelle en océan profond. L'effet de l'accumulation de cette substance dans l'eau douce et sur terre ferme n'est pas étudié à présent.

• Origine du TFA

Luecken estime qu'il soit impossible que la totalité du TFA présent actuellement dans l'hydrosphère provienne de la décomposition des gaz F produit par l'industrie jusqu'à nos jours^{xx}. Les auteurs soupçonnent alors une présence naturelle de TFA. Leur travail essaye de démontrer que la pollution atmosphérique en TFA ainsi que la pollution de l'eau de pluie par cette substance soit inoffensive.

Selon la European Fluorocarbon Technical Comitee (EFCTC)^{xx}, le TFA est une substance naturelle qui s'est accumulée dans les océans pendant de millions d'années. La formation s'est faite probablement autour des éruptions volcaniques sous-marines^{xxi}. Ce constat est en contradiction avec le fait que la concentration dans les océans n'est pas uniforme.

La thermodécomposition de fluoropolymères (p.ex l'incinération de téflon dans une usine d'incinération d'ordures) est identifiée comme une autre source de genèse de TFA. Ceci pourrait aussi expliquer la grande quantité de TFA présent dans l'hydrosphère^{xxii}.

Dans la glace profonde du Groenland on n'a cependant pas trouvé de traces de TFA. Ceci indique qu'il n'existe pas de source naturelle de TFA dans l'eau douce ou dans l'atmosphère^{xxiii}.

En conclusion: Aucune source naturelle de TFA dans l'atmosphère et dans l'eau douce a pu être mise en évidence. Dans l'atmosphère et l'eau douce à leur état naturel le TFA est absente. Dans ces milieux, cette substance est anthropogénique. Dans l'océan, l'origine du TFA est inconnue. On soupçonne que son apparition est au moins partiellement liée à des éruptions volcaniques sous-marines.

Les sources anthropogéniques sont essentiellement dues à la décomposition de produits fluorés, soit le HFO, mais aussi les HFC et probablement également par la thermodécomposition de produits fluorés polymères (ex. Teflon dans les incinérateurs d'ordures).

Actuellement on découvre de plus en plus de mécanismes de formation de TFA à partir de substances anthropogéniques. Exemple: les fluoroacétates^{xxiv}.

• Le principe de précaution

Il n'existe pas de désaccord scientifique sur la dégradation des gaz F en TFA et sur la persistance de cette substance dans la nature. Le désaccord est de l'ordre politique: comment évaluer le risque environnemental de la production de produits précurseurs du TFA?

La mise en évidence du TFA dans l'environnement est relativement récente. Son comportement chimique dans la nature est très mal connu. Nous ignorons par exemple s'il existe un mécanisme d'accumulation dans la nature qui pourrait apporter des effets nuisibles. Nous ignorons l'origine de cette substance dans les océans. Nous ignorons l'évolution de la concentration dans le temps.

À l'époque, l'humanité était dans une situation similaire avec les PCB ou le DDT. Ces deux substances, réputées inoffensives, sont également quasi indestructibles dans la nature. Elles ont été

produites en masse et relâchés dans la nature, pour causer à la suite des effets écologiques graves, par le biais de mécanismes insoupçonnés. Aujourd'hui on est en train de commettre la même irresponsabilité avec les nanoparticules. Est-ce que le TFA sera le candidat suivant dans cette triste série d'erreurs humaines ?

Le principe de précaution était formulé pour la première fois dans la déclaration de Rio en 1992:

« En cas de risque de dommages graves ou irréversibles, l'absence de certitude scientifique absolue ne doit pas servir de prétexte pour remettre à plus tard l'adoption de mesures effectives visant à prévenir la dégradation de l'environnement. »

Dans la législation française, on la trouve dans une forme un peu relativisée dans la loi Barnier de 1995 :

« L'absence de certitudes, compte tenu des connaissances scientifiques et techniques du moment, ne doit pas retarder l'adoption de mesures effectives et proportionnées visant à prévenir un risque de dommages graves et irréversibles à l'environnement à un coût économiquement acceptable »

Quelle valeur donne-t-on au principe de précaution? Est-ce que le fait qu'une substance non naturelle, hautement persistante, mais apparemment non toxique s'accumule infiniment dans l'hydrosphère est suffisant pour l'interdire, sachant que d'autres technologies, non nuisibles, existent ? À ce sujet on constate un désaccord entre les USA et l'Europe.

La littérature est vaste, mais peu précise à ce sujet. Le principe de précaution est bien ancré dans la tête des gens, mais n'a pas trouvé une grande reconnaissance légale, ni aux USA ni en Europe ^{xxv}: "Very little of this is enshrined in law, though the European Union has enclosed the principle in a legally untested (as yet) manner in its Fifth Environmental Action Plan for the period 1992 – 1999. In United States legislation, the principle is particularly applied to potentially bioaccumulative, persistent and toxic chemicals. However, a strict legal interpretation could be too prohibitive of technological advance so the courts are loathe to pronounce upon it; nor are the regulatory authorities willing to push it to its commercial limits (Bodansky);"

Un livre^{xxvi} donne un historique de la notion du principe de précaution et leur implémentation dans différents pays et différents milieux.

Voici encore un texte de l'EPA sur le principe de précaution, incluant la définition de la conférence de Rio 1992: "[w]here there are threats of serious or irreversible damage, lack of scientific certainty shall not be used as a reason for postponing cost effective measures to prevent environmental degradation."
^{xxvii}

• **Appréciation politique**

L'office fédéral (suisse) de l'environnement (OFEV) constate concernant le R134a:

"... il est particulièrement inquiétant de constater que la dégradation du R134a produit de l'acide trifluoroacétique, qui n'est guère dégradable dans la nature. L'utilisation croissante de R134a, avec les concentrations élevées d'acide trifluoroacétique qu'elle induit, pourrait engendrer de graves atteintes à l'environnement, dont l'ampleur est mal connue faute de connaissances suffisantes sur le potentiel écotoxicologique de cette substance." ^{xxviii}

Ce constat convient encore mieux au HFO.

Dans une prise de position, l'office fédérale de l'environnement (OFEV) met en garde contre toute utilisation de substance non dégradables dans l'environnement. Nous citons les conclusions

Les éléments présentés ci-dessus montrent qu'il y a de solides raisons écologiques pour renoncer à utiliser les substances organiques persistantes. L'OFEV compte donc sur les milieux économiques concernés pour qu'ils renoncent délibérément à introduire de telles substances sur le marché. Dans le cas contraire - l'engagement des milieux concernés s'avèrera insuffisant, du certains secteurs exprimant le souhait de voir ces substances réglementées ou interdites - l'OFEV proposera les mesures nécessaires.^{xxix}.

Selon ce même office, un bon exemple est pour les supermarchés la production du froid par une machine à l'ammoniaque et la distribution dans le magasin par un réseau au CO2 liquide à température ambiante. Cet office déplore également que les fabricants des produits fluorés dénigrent les fluides "naturels" ou tentent de compliquer leur application par la promotion d'une réglementation de sécurité tendancieuse^{xxx}.

Lors de l'élaboration du Protocole de Kyoto sur le climat, la Suisse s'est engagée avec succès pour faire inscrire les HFC et l'hexafluorure de soufre sur la liste des substances réglementées. Cela permet de ne pas tomber de Charybde (appauvrissement de la couche d'ozone) en Scylla (changement du climat). À ce sujet, il est particulièrement inquiétant de constater que la dégradation du R134a produit de l'acide trifluoroacétique, qui n'est guère dégradable dans la nature. L'utilisation croissante de R134a, avec les concentrations élevées d'acide trifluoroacétique qu'elle induit, pourrait engendrer de graves atteintes à l'environnement, dont l'ampleur est mal connue faute de connaissances suffisantes sur le potentiel écotoxicologique de cette substance.

L'emploi de fluides frigorigènes inflammables ou toxiques conduit à fixer des exigences particulières pour le choix des appareils et des installations, pour leur implantation et, également, pour les personnes qui les utilisent. Il est difficile d'obtenir une analyse de risques objective, car les préjugés et les appréciations fausses sont courants dans ce domaine. Les risques représentés par les fluides frigorigènes « naturels » sont ainsi volontiers soulignés par les grands trusts qui fabriquent les fluides frigorigènes de synthèse. La concurrence est aussi faussée pour les appareils et installations fonctionnant aux hydrocarbures, par l'adoption de normes de sécurité extrêmement sévères (réduction des quantités maximales utilisées) et, souvent, par le refus mal fondé d'offrir des garanties (compresseurs). Sous la pression du secteur économique, l'UE a continué d'autoriser l'emploi de fluides frigorigènes stables dans l'air dans les installations fermées de réfrigération et de climatisation. Comme de nombreuses recherches le démontrent, au niveau national et international, les fluides frigorigènes naturels pourraient être utilisés de manière beaucoup plus fréquente que ce n'est le cas aujourd'hui.

Le tract suivant prétend par exemple que HFO-1234yf soit mieux que CO2 sans faire aucune allusion sur un éventuel impact de ses produits de décomposition sur l'hydrosphère^{xxxi}.

Kriber et al constatent que le principe de précaution est d'origine européen. Le principe est mieux accepté en Europe. Ils donnent une définition et un certain nombre d'exemples. L'exemple le plus parlant sont les plastifiants dans les jouets en PVC. On les interdit pour le simple soupçon d'une nuisibilité sur la santé et parce qu'il existe des alternatives techniques pas trop cher. Ils fournissent une réflexion comment rationaliser et appliquer le principe de précaution. Ils critiquent les méthodes

scientifiques habituelles et affirment que ces méthodes sont inadéquates face à des problématiques qui contiennent trop d'éléments inconnus. Ils plaident pour l'adoption d'une politique qui tient mieux compte des incertitudes des résultats scientifiques^{xxxii}.

• Conclusion

Il n'est pas facile de trouver un avis tranché contre l'utilisation généralisée de HFO-1234yf, car l'industrie inonde le net avec des infos qui banalisent cette substance et qui dénigrent les réfrigérants "naturels".

En l'état actuel des connaissances, de nombreux spécialistes jugent irresponsable la production en masse des prédécesseurs de l'acide trifluoroacétique!

Le principe de précaution interdit la production en masse de HFO-1234yf avant l'achèvement d'un programme complet de recherche sur l'impact environnemental de ce produit.

Accumuler un produit de synthèse dans la nature est considéré comme inadmissible! C'est le cas pour cette substance: elle s'accumule ad infinitum. Le potentiel écotoxicologique du TFA est encore largement inconnu et sa formation peut engendrer les graves problèmes environnementaux. Dans le passé des substances persistantes ont causé plusieurs catastrophes environnementales (DDT, PCB, CFC, SF6, amiante). Et actuellement on vit des problématiques similaires par exemple avec le PFOS (perfluorooctane sulfonate), les organismes génétiquement modifiés ou les nanoparticules. Faut-il en rajouter le TFA?

ⁱ UNFCCC: Climate Change 1995, The Science of Climate Change: Summary for Policymakers and Technical Summary of the Working Group I Report, page 22
http://unfccc.int/ghg_data/items/3825.php

ⁱⁱ <http://www.sae.org/technical/papers/2009-01-0179>

ⁱⁱⁱ <http://www.r744.com/articles/2010-02-15-tests-confirm-hfc-1234yf-explosive-at-low-concentration.php>

^{iv} http://www.alliance-co2-solutions.org/docs/press_release_2008_06_04_en.pdf

^v <http://www.r744.com/articles/2009-10-28-new-greenpeace-position-paper-four-reasons-against-hfos.php>

^{vi} D.J. Luecken et al, "Ozone and TFA Impacts in North America from Degradation of 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf): A Potential Greenhouse Gas Replacement" Environ. Sci. Technol. 2010, 44, 343–348 <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es902481f>

^{vii} Nielsen ; Javadi ; Sulbaek Andersen, "Atmospheric chemistry of CF₃CF=CH₂: Kinetics and mechanisms of gas-phase reactions with Cl atoms, OH radicals, and O₃", Chemical physics letters 2007, 439, 18 – 22. Article disponible sous:
www.cogci.dk/network/OJN_174_CF3CF=CH2.pdf

^{viii} Luecken et al., loc. cit.

^{ix} Jean Charles Boutonnet; Pauline Bingham; Davide Calamari; Christ de Rooij; James Franklin; Toshihiko Kawano; Jean-Marie Libre; Archie McCulloch; Giuseppe Malinverno; J. Martin Odom; George M. Rusch; Katie Smythe; Igor Sobolev; Roy Thompson; James M. Tiedje, "Environmental Risk Assessment of Trifluoroacetic Acid", *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 1549-7860, Volume 5, Issue 1, 1999, Pages 59 – 124

^x Luecken et al, loc.cit.

^{xi} B.R. Kim, M.T. Suidan, T.J. Wallington, X. Du, "Biodegradability of Trifluoroacetic Acid", *Environmental Engineering Science*. NOVEMBER/DECEMBER 2000, 17(6): 337-342

^{xii} <http://www.afeas.org/environ.html>

^{xiii} Luecken et al, op.cit.

^{xiv} Hideo Kajihara, Kazuya Inoue, Kikuo Yoshida, Ryuichi Nagaosa, "Estimation of environmental concentrations and deposition fluxes of R-1234-YF and its decomposition products emitted from air conditioning equipment to atmosphere", 2010 International Symposium on Next-generation Air Conditioning and Refrigeration Technology, 17 – 19 February 2010, Tokyo, Japan.

www.nedo.go.jp/english/publications/reports/reitou/ns/ns24.pdf

^{xv} Scott B.F., Trifluoroacétate profiles in the arctic, atlantic and pacific oceans; *Environ. Sci. Technol.* 2005,39,6555-6560.

^{xvi} United Nations environmental programme, "Environmental effects of ozone depletion", 1998 <http://sedac.ciesin.columbia.edu/ozone/docs/UNEP98/UNEP98p57.html>

^{xvii} Frank, H et al: loc cit.

^{xviii} Scott B.F., R.W. Macdonald, K. Kannan, A. Fisk, A. Witter, N. Yamashita, L. Durham, C. Spencer and D.C.G. Muir, "Trifluoroacetate (TFA) Profiles in the Arctic, Atlantic and Pacific Oceans", *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6555-6560, 2005 abstract:

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es047975u>

^{xix} Luecken et al., loc. cit.

^{xx}

http://www.fluorocarbons.org/documents/Regulatory/Position%20Papers/15.03.2010_P.P.%20HFOs.pdf

^{xxi} cité d'après Frank H., E.H. Christoph, O. Holm-Hansen and J.L. Bullister, "Trifluoroacetate in Ocean Waters", *Environ. Sci. Technol.*, 36, 12-15, 2002 abstract:

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0101532>

^{xxii} David A. Ellis, Scott A. Mabury, Jonathan W. Martin & Derek C. G. Muir, "Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment", *Nature* 412, 321-324

^{xxiii} Ole John Nielsen, Brian F. Scott, Christine Spencer, Timothy J. Wallington and James C. Ball, "Trifluoroacetic acid in ancient freshwater", *Atmospheric Environment*, Volume 35, Issue 16, June 2001, Pages 2799-2801 abstract
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VH3-42YF8W4-1&_user=10&_coverDate=06%2F30%2F2001&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1351201926&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=b175f7effb536a54554bc914e9a773bf

^{xxiv} Blanco M.B. et al, "Atmospheric photooxidation of fluoroacetates as a source of fluorocarboxylic acids", *Environ. Sci. Technol* 2010, 2354-59 (2010)

^{xxv} Tim O'Riordan, "The politics of the precautionary principle" in Ronnie Harding and E. Fisher ed. "Perspectives on the precautionary principle", p. 285, Federation Press, Annadale (Australia) 1999

^{xxvi} Tim O'Riordan, James Cameron ed: "Interpreting the precautionary principle", London 1994.

^{xxvii} <http://www.epa.gov/environmentaljustice/resources/publications/nejac/p2-recommend-report-0703.pdf>

^{xxviii} Office Fédéral de l'Environnement: E. Furrer, Substances et produits problématiques – Solutions alternatives, décembre 2007.

<http://www.bafu.admin.ch/chemikalien/01389/01404/index.html?lang=fr> ,

^{xxix} OFEFP; Substances persistantes Composés perfluorés et autres composés à teneur élevée en fluor

<http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00317/index.html?lang=fr&download=NHzLpZig7t,lnp6I0NTU042l2Z6ln1ae2lZn4Z2qZpnO2Yuq2Z6gpJCGd398fWym162dpYbUzd,Gpd6emK2Oz9aGodetmqaN19XI2IdvoaCVZ,s-.pdf>

^{xxx} OFEFP, Substances et produits problématiques – Solutions alternatives Politique des produits. Exemple des substances appauvrissant la couche d'ozone et susceptibles d'influencer le climat: les fluides frigorigènes, décembre 2007

<http://www.bafu.admin.ch/chemikalien/01389/01404/index.html?lang=fr> chapitre 2.

^{xxxi} www.1234facts.com/pdf/Honeywell_1234yf_chart.pdf

^{xxxii} D Kriebel, J Tickner, P Epstein, J Lemons, R Levins, E L Loechler, M Quinn, R Rudel, T Schettler, and M Stoto, "The precautionary principle in environmental science"; *Environ Health Perspect.* 2001 September; 109(9): 871–876