



AGENCE FRANÇAISE
DE SÉCURITÉ SANITAIRE
DES ALIMENTS

Evaluation sanitaire des « matériaux en poly(éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson »

Novembre 2006

Coordination scientifique et éditoriale

A. FEIGENBAUM, INRA

E. BARTHÉLÉMY, Afssa

LISTE DES PARTICIPANTS AU GROUPE DE TRAVAIL

Président du groupe de travail	M Alexandre FEIGENBAUM Directeur de recherche à l'INRA, Reims Président du Comité d'Expert Spécialisés (CES) « Matériaux au contact des denrées alimentaires (MCDA) » de l'Afssa depuis septembre 2002
Experts spécialisés membres du groupe de travail	Mme le professeur Françoise BOURELLE Professeur honoraire des Universités Membre du CES MCDA M le professeur Paul CHAMBON Laboratoire Santé, Environnement, Hygiène de Lyon Membre du CES « Eaux » M Michel LARROQUE Université de Montpellier – Faculté de pharmacie Laboratoire « interactions emballages/aliments » Membre du CES MCDA M le professeur Jean-françois GERARD Laboratoire CNRS « Ingénieries des matériaux polymères » Membre du CES MCDA
Coordinateur Afssa du groupe de travail	M Eric BARTHELEMY Secrétaire scientifique du CES MCDA
Membres Afssa ayant contribué à l'élaboration du rapport	M Jean-Marc FREMY Unité d'évaluation des risques physico-chimiques M Georges POPPOF Unité d'évaluation des risques liés à l'eau

SOMMAIRE

RÉSUMÉ.....	VI
VALIDATION DU RAPPORT.....	VI
I INTRODUCTION	1
II CADRE INSTITUTIONNEL EUROPÉEN	2
II.1 Cadre réglementaire	2
II.1.1 Cadre réglementaire des matériaux au contact des denrées alimentaires	2
II.1.2 Cadre réglementaire des eaux destinées à la consommation humaine et des eaux conditionnées.....	3
II.2 Instances de sécurité alimentaire	4
III LE MATÉRIAU POLY(ÉTHYLÈNE TÉRÉPHTALATE) PET.....	4
III.1 Fabrication des bouteilles en PET	4
III.1.1 Synthèse du PET	4
a - Réaction de condensation.....	5
b - Réaction de post-condensation sous vide	5
III.1.2 Transformation du PET / Mise en forme des bouteilles.....	6
III.2 Voies de valorisation du PET usagé.....	7
III.2.1 Réutilisation directe des bouteilles (sans broyage)	7
III.2.2 Recyclage chimique	7
III.2.3 Recyclage mécanique avec décontamination du PET	8
a - Phase 1 : Collecte sélective des déchets d'emballages ménagers recyclables	9
b - Phase 2 : Tri supplémentaire affiné	9
c - Phase 3 : Régénération du PET.....	9
d - Phase 4 : Procédé de traitement avec décontamination du PET	10
IV DANGERS ET POINTS CRITIQUES ASSOCIÉS À L'UTILISATION DE PET RECYCLÉ.....	10
IV.1 Identification des dangers	10
IV.1.1 Constituants usuels des matières plastiques pour contact alimentaire.....	11
a - Constituants entrant dans la formulation.....	11
b - Produits de dégradation	11
IV.1.2 Contaminants occasionnels spécifiques aux matériaux recyclés	11
IV.2 Points critiques dans l'évaluation de la chaîne du recyclage.....	12
IV.2.1 Collecte.....	12
IV.2.2 Tri.....	12
IV.2.3 Régénération	12
IV.2.4 Procédé de décontamination du PET.....	12
IV.3 Données disponibles sur la contamination du PET collecté	13

V STRATÉGIE D'ÉVALUATION DU RISQUE SANITAIRE	13
V.1 Concentration maximale tolérable de contaminants dans les aliments au contact du PET recyclé.....	14
V.1.1 Seuil de préoccupation dans le cas de demande d'évaluation de nouvelles substances.....	14
a - Molécules non génotoxiques.....	14
b - Molécules cancérigènes.....	14
c - Le seuil de non préoccupation toxicologique : outil de gestion ou d'évaluation du risque ?.....	15
d - Principe pour l'évaluation sanitaire de molécules connues dont l'exposition est inférieure à 1,5 µg/personne/jour.....	16
V.1.2 Seuil de préoccupation dans le cas du PET recyclé et concentration maximale tolérable dans les aliments.....	17
a- Démarche d'évaluation du risque sanitaire.....	17
b- Concentration maximale tolérable dans les aliments au contact du PET recyclé	24
V.1.3 Commentaires du Comité d'Experts Spécialisé « Eaux », relatif à l'utilisation de la notion de seuil de préoccupation toxicologique.....	25
V.2 Concentration Maximale tolérable de contaminants dans les matériaux.....	26
V.2.1 Prévion de la migration surestimée à l'aide de coefficients de diffusion surestimés	26
V.2.2 Calcul de la migration surestimée dans le cas du PET	27
a - Utilisation de substances modèles.....	27
b - Base de données de coefficients de diffusion D à 40 °C dans le PET	28
c - Coefficients de diffusion surestimés : D*à 40 °C.....	29
d - Coefficients de diffusion surestimés : D* à 25°C	30
e - Calcul de la concentration C* _{p,0} tolérable dans les matériaux.....	30
V.3 Conclusion.....	32
VI PRINCIPES DE L'ÉVALUATION GLOBALE DU PROCÉDÉ DE RECYCLAGE	32
VI.1 Analyse du procédé de recyclage du PET usagé.....	33
VI.1.1 Collecte et tri.....	33
VI.1.2 Rendement de décontamination dans des expériences modèles à partir de PET vierge délibérément pollué	33
VI.1.3 Migration des substances modèles	34
VI.1.4 Marge de sécurité.....	35
VI.2 Recherche des contaminants dans les granulés issus de PET recyclé dans le cadre du contrôle de la fabrication.....	36
VII CONCLUSION GÉNÉRALE : ÉTABLISSEMENT DES LIGNES DIRECTRICES ET RECOMMANDATIONS POUR L'EMPLOI DE PET RECYCLÉ DESTINÉ AU CONTACT ALIMENTAIRE.....	37
VII.1 Lignes directrices pour la constitution de demandes d'autorisation d'emploi de PET recyclé destiné au contact alimentaire.....	38
VII.1.1 Objet de la demande	38
VII.1.2 Collecte, tri et régénération	38
VII.1.3 Evaluation de l'aptitude du procédé de traitement à décontaminer le PET	39
a - Rendement de décontamination	39
b - Migration des substances modèles.....	40
VII.2 Recommandations sur le suivi de la production du PET recyclé.....	42
VII.2.1 Contrôles physico-chimiques.....	42

VII.2.2 Contrôle de concentration en contaminant dans le PET	42
a - Contact avec des milieux aqueux	42
b - Contact avec des milieux alcoolisés ou gras	43
VII.2.3 Autres recommandations concernant les industriels utilisateurs de PET recyclé	44
BIBLIOGRAPHIE.....	45
ANNEXES.....	49

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Microstructure du poly(éthylène téréphtalate) ^[53]	4
Figure 2 : Exemples de réaction de polymérisation du PET et de dégradation du PET en acétaldéhyde et en diéthylène glycol.....	6
Figure 3 : Procédé d'injection d'une préforme et de soufflage (bi-étirage) de la bouteille PET ^[76]	7
Figure 4 : Exemple des phases du recyclage mécanique du PET dans le cas d'une post-condensation pour fabriquer de nouvelles bouteilles alimentaires.....	8
Figure 5 : Distribution des substances cancérigènes de la base de Gold, selon Cheeseman 2005 (reconstruite à partir de données communiquées par M. Cheeseman - $TD10^{-6}$ = dose induisant un cancer chez 1 animal sur 1 million (calculée par extrapolation linéaire à partir de la dose induisant un cancer chez 1 animal sur 2).....	15
Figure 6 : Réaction d'alcools R-OH et d'amines R'R''NH avec le PET lors du traitement thermique de recyclage.....	20
Figure 7 : Elimination de substances modèles pendant l'étape de séchage.....	21
Figure 8 : Evolution du coefficient de diffusion D_0 en fonction du volume de Van Der Waals des molécules diffusant dans un caoutchouc et dans le PVC ^{[84], [54]} . 1 : hélium, 2 : hydrogène, 3 : eau, 9 : méthane, 11 : éthane, 12 : méthanol, 14 : éthanol, 15 : propane, 17 : n-propanol, 19 : n-butane, 20 : n-butanol, 21 : n-pentane, 22 : n-hexane.....	26
Figure 9 : Coefficients de diffusion $D_{40^\circ C}$ des substances du Tableau 5 ^[60] dans le PET, à 40 °C, sans contact avec un liquide (◇), en contact avec l'eau (×) et en contact avec l'éthanol (■).....	28
Figure 10 : Concentration tolérable de contaminants dans le PET compatible avec une limite de migration de 1,5 µg/l après 10 jours à 40 °C (calculé pour une bouteille de 1,5 litre).....	31
Figure 11 : Influence du coefficient de partage sur la migration, calculée dans le cas d'un emballage conventionnel avec 6 dm ² / kg aliment. KFP est le coefficient de partage entre l'aliment et le polymère ; $M_{F, \infty} / M_{P,0}$ est le pourcentage de migration au bout d'un temps très long. $M_{F, \infty}$ et $M_{P,0}$ sont des masses de contaminant.....	35
Figure 12 : Rendement de décontamination nécessaire pour réduire la concentration des contaminants du PET à des niveaux compatibles avec une migration de 1,5 µg/kg d'aliment (10 jours à 40 °C) : hypothèse d'une pollution initiale 20 mg/kg de PET (traits en pointillé) et 100 mg/kg de PET (traits pleins).....	36
Figure 13 : Organigramme de l'évaluation globale du procédé de recyclage du PET.....	41
Figure 14 : Concentration en contaminant tolérable dans le PET et compatible avec une limite de migration de 1,5 µg/l après 10 jours à 40 °C (calculée pour 6 dm ² /l de simulateur). Cette figure est calculée pour des aliments aqueux ; elle est applicable à des matériaux mono-couches et à des multi-couches où le recyclé constitue la couche en contact avec l'aliment. A titre indicatif, les rapports surface / volume sont de 6, 7 9 et 10 dm ⁻¹ pour des bouteilles de 1,5 l, 1 l, 0,5 l et 0,33 l respectivement.....	43
Figure 15 : Protocole de recherche des contaminants et de vérification de l'inertie du PET décontaminé dans le cadre du contrôle par l'industriel.....	44
Figure 16 : Viscosité d'un PET grade bouteille en fonction, du nombre d'extrusions successives (a), et de la durée de mélange (b) à 170 °C pour différentes conditions d'extrusion.....	57
Figure 17 : Effet du nombre de recyclages successifs d'un PET grade bouteille en fonction, de l'index MFI (inversement lié à la viscosité) (a), du taux de fonctions carboxyliques (dosage par méthode de Pohl) (b) ^[74]	58

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Vieillissement d'un PET vierge et retransformé en fonction du nombre de cycles d'extrusion successifs, sans post condensation entre les cycles d'extrusion ^[74]	10
Tableau 2 : Motifs structuraux d'alerte (* classe selon Ashby et Tenant), des substances possédant ces motifs structuraux ont été reconnues cancérigènes génotoxiques. Toute substance possédant l'un de ces motifs structuraux n'est pas forcément cancérigène ^[2] . Ar désigne un cycle aromatique, substitué ou non.	17
Tableau 3 : Substances faisant l'objet d'une limitation de teneur inférieure à 1,5 µg/l d'eau : (a) selon l'OMS [2004], (b) la directive 98/83/CE et le Code de la Santé Publique ; (c) commentaires du groupe de travail de l'Afssa (une molécule volatile est éliminée lors du séchage ou du traitement thermique ; une molécule de masse molaire élevée migre lentement). (d) : Valeurs données dans les bases de Science Finder (souvent calculées avec Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris. Les marges d'incertitudes, qui sont parfois importantes, ne sont pas reportées ici. logP = coefficient de partage de la substance entre l'octanol et l'eau ; les substances sont considérées ici comme hydrophobes lorsque logP > 2.	23
Tableau 4 : Migration dans l'eau (mg/kg d'eau) des substances du Tableau 3 calculée pour une concentration initiale dans le PET de 20 mg/kg de PET et pour deux valeurs possibles du coefficient de partage K entre l'aliment et le PET. Les molécules 1 à 4 du Tableau 3 ne sont pas reportées parce qu'elles sont volatiles.	24
Tableau 5 : Coefficients de diffusion mesurés dans des films PET et obtenus par migration dans de l'eau – acide acétique (3 %), et valeurs calculées à partir des équations de Pennarun et al ^[60]	29
Tableau 6 : Liste des substances modèles à utiliser dans le test expérimental de décontamination du PET* : l'emploi des substances solubles dans l'eau est indispensable si des tests de migration dans les simulants aqueux sont conduits.	34
Tableau 7 : Liste des substances modèles utilisées dans le test expérimental de décontamination du PET.	39
Tableau 8 : Critères de conformité (tolérances maximum sur une balle de 200 Kg). Pour des balles de poids inférieur à 200 Kg, les valeurs des critères de conformité seront établies proportionnellement au poids réel des balles.	54
Tableau 9 : Substances modèles utilisées dans la littérature pour étudier la diffusion dans le PET ^{[60],[22],[45],[77], [2]}	59

RÉSUMÉ

Bouteilles, boîtes alimentaires, flacons, pots, films ou encore barquettes, le poly(éthylène téréphtalate) (PET) est omniprésent dans l'emballage alimentaire. Déjà recyclé en fibres textiles, le PET issu de l'emballage alimentaire présente l'avantage d'être techniquement recyclable pour une nouvelle utilisation alimentaire. Outre l'aspect technologique, il convient de s'assurer que les matériaux en PET recyclé répondent aux exigences de sécurité sanitaire des aliments.

Les objectifs de ce rapport sont d'identifier les points critiques pour la sécurité sanitaire des contenants en PET recyclé, de proposer une méthodologie pour l'évaluation des risques sanitaires, de définir dans quelles conditions ce risque peut être acceptable et d'établir des lignes directrices pour la constitution des dossiers présentés par les industriels. Le danger lié à l'emploi du PET recyclé au contact alimentaire provient de substances chimiques pouvant être introduites dans les contenants lors d'une réutilisation impropre par les consommateurs ou lors du contact avec des déchets ou des emballages divers.

L'évaluation globale du risque a été menée en étudiant 1/ la contamination de PET collecté et recyclé afin d'identifier la nature, la concentration et la fréquence des contaminants potentiels, 2/ l'aptitude des étapes du procédé de recyclage à éliminer des contaminants ayant la plus forte tendance à la migration, 3/ la possibilité d'utiliser un seuil de préoccupation toxicologique qui assure la sécurité des aliments en considérant les spécificités liées au recyclage du PET et 4/ le potentiel migratoire de substances du PET vers l'aliment.

Compte tenu du caractère statistiquement **exceptionnel** de la contamination, au vu des facteurs de sécurité considérés et s'appuyant sur le seuil de préoccupation toxicologique, une exposition de 1,5 µg de contaminant issu du PET recyclé/personne/jour représente un risque sanitaire tolérable, même lorsque la structure chimique du contaminant n'est pas identifiée. Une migration maximale de 1,5 µg de contaminant issu du PET recyclé/kg aliment ou d'eau reste protectrice pour la santé du consommateur. Sur la base d'un modèle de prévision de la migration, la limite de migration de 1,5 µg/kg d'aliment est reliée à une valeur maximale de la concentration tolérable de polluant dans les matériaux en PET recyclé. Cette concentration maximale dépend de la masse molaire du contaminant, de la durée et de la température de conservation des produits. L'évaluation du risque consiste alors à s'assurer que les matériaux issus du procédé de recyclage ne contiennent pas de contaminant à une concentration supérieure à cette concentration maximale tolérable dans le PET recyclé (4 mg/kg PET pour des masses molaires inférieures à 130 g/mol et un contact aqueux ou simulé par de l'acide acétique à 3 %).

En pratique il est impossible de contrôler chaque lot de PET recyclé. Cependant, un rendement de décontamination de 99 % contribue à garantir que la concentration maximale tolérable en contaminant dans le PET recyclé ne sera pas dépassée et donc que la migration de contaminants sera inférieure ou égale à 1,5 µg/kg d'aliment ou d'eau de boisson.

Pour l'évaluation du procédé, l'Afssa recommande l'examen 1/ de la procédure de collecte et de tri du PET récupéré, 2/ de l'aptitude du procédé de recyclage à éliminer les contaminants (les substances modèles doivent être éliminées avec un rendement supérieur ou égal à 99 %), 3/ du contrôle de qualité et de dérive de la production et 4/ l'évaluation conformément aux lignes directrices proposées.

VALIDATION DU RAPPORT

Ce rapport a été réalisé par le groupe de travail inter-Comités d'Experts Spécialisés « Eaux » et « Matériaux au contact des denrées alimentaires ». Il a été validé par ces mêmes Comités.

Le Comité « Eaux » a cependant émis quelques commentaires sur le Chapitre IV « Stratégie d'évaluation du risque sanitaire », en particulier sur la notion de seuil de préoccupation toxicologique, utilisée dans le cadre de ce rapport pour établir une concentration maximale tolérable de contaminants dans les aliments au contact du PET recyclé. Ces commentaires sont ajoutés *in extenso* en titre 3 du chapitre V.1 « Concentration maximale tolérable de contaminants dans les aliments au contact du PET recyclé ».

M. Larroque, membre du groupe de travail et du Comité « Matériaux au contact des denrées alimentaires » a souhaité, par ailleurs, que ses commentaires soient exprimés dans le rapport du Comité. Ils portent sur l'utilisation des abaques de migration pour fixer une teneur limite à la présence de polluants dans le PET recyclé et sont ajoutés *in extenso* au chapitre V.2.2 « Calcul de la migration surestimée dans le cas du PET ».

La profession¹ consultée sur les lignes directrices et recommandations présentées dans les conclusions a émis quelques commentaires qui ont été pris en compte.

¹ Association Nationale des Industries Agroalimentaires, Syndicat des Boissons Rafraichissantes Sans Alcool, Chambre Syndicale des Eaux Minérales, Chambre Syndicale des Emballages en Matière Plastique, Fédération des Emballages Souples, Comité Technique de Recyclage des Emballages Plastiques.

I INTRODUCTION

En France, chaque année, plus de 90 milliards d'emballages ménagers dont 45 milliards en plastique sont utilisés par les consommateurs, produisant 1 million de tonnes d'emballages plastiques ménagers usagés dont 400 000 tonnes de corps creux en poly(éthylène téréphtalate) [PET], polyéthylène haute densité [PEhd], poly(chlorure de vinyle) [PVC] et polypropylène [PP].

Dans ce contexte, une politique communautaire active de gestion des déchets d'emballages a été mise en place. La directive 94/62/CE du 20 décembre 1994 (modifiée par les directives 2004/12/CE et 2005/20/CE) prévoit des mesures visant le recyclage des emballages et les autres formes de valorisation des déchets d'emballages. Les objectifs fixés étaient d'atteindre au 30 juin 2001, pour chaque état membre de l'Union Européenne, un taux de recyclage de 25 à 45 % en poids de l'ensemble des matériaux d'emballage entrant dans les déchets d'emballage, dont au minimum 15 % en poids par matériau.

Les nouveaux objectifs prévoient un taux de recyclage global compris entre 55 et 80 % à atteindre au plus tard le 31 décembre 2008, avec un **taux minimum pour les plastiques** (toutes sources confondues) de **22,5 %**.

Les déchets d'emballages peuvent être inaptes au contact alimentaire ou avoir été contaminés par leur contenu ou par d'autres déchets. Ceci est particulièrement critique pour les emballages plastiques assez perméables aux substances de bas poids moléculaire et qui peuvent être réutilisés par le consommateur pour conditionner toutes sortes de produits, y compris des préparations dangereuses ou des produits toxiques.

La réutilisation de déchets plastiques en vue d'un contact alimentaire pose un problème sanitaire. Elle soulève la question de la composition de ces déchets et de l'aptitude du procédé de recyclage à obtenir, à partir des matières collectées, des matériaux aptes de nouveau au contact alimentaire.

Le PET, grâce à son comportement technologique et à son importance quantitative sur le marché, est un bon candidat au recyclage. Actuellement le débouché principal du PET recyclé est le textile, mais cette industrie a presque atteint la quantité maximum qu'elle peut absorber. Les bouteilles pour boisson étant fabriquées essentiellement en PET, le recyclage des matériaux en PET destinés et utilisés pour le contact alimentaire permettrait d'accroître notablement la capacité de recyclage des emballages ménagers et d'une manière plus générale celui des emballages plastiques (ménagers, industriels et commerciaux). Pour cela, il faut s'assurer que les matériaux et objets obtenus à partir de matériaux recyclés conviennent pour le contact alimentaire.

Dans cet esprit, depuis quelques années, de nombreux procédés de nettoyage et de régénération du PET collecté ont été développés par les industriels. Jusqu'en 1996, deux demandes d'autorisation d'emploi de PET recyclé au contact des denrées alimentaires ont été déposées auprès des pouvoirs publics. Une demande a abouti à un avis favorable de l'Afssa en 2000 pour le contact avec les denrées alimentaires (Avis 2000-SA-0072 du 20/10/2000). Une évaluation générale harmonisée des risques sanitaires liés à l'emploi de PET recyclé au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson est alors apparue nécessaire.

La réglementation des matériaux au contact des denrées alimentaires prévoit qu'ils ne doivent pas céder des constituants en quantités susceptibles de présenter un danger pour la santé. En l'absence de règles plus spécifiques pour les matériaux recyclés, cette règle de base s'applique. Ceci suppose d'une part, que **les matériaux collectés aient été initialement conçus pour le contact alimentaire** et que d'autre part, **les matériaux finis obtenus à partir de ces recyclés respectent le principe d'inertie** précité ainsi qu'il avait été recommandé par le CSHPF dès 1993 (Avis du 7/09/1993).

Dans ce contexte, un groupe de travail « Evaluation sanitaire des matériaux en PET recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson » a été créé au sein de l'Afssa (Décision N° 2000-409 du 8 novembre 2000). **Les missions de ce groupe ont été (i) d'identifier les points critiques du recyclage du PET, (ii) de proposer une méthodologie pour l'évaluation des risques sanitaires liés à l'utilisation de PET recyclé et (iii) d'établir des lignes directrices pour la constitution des dossiers présentés par les industriels.**

Le groupe de travail a auditionné des professionnels, des spécialistes du recyclage, des utilisateurs potentiels de PET recyclé et des scientifiques spécialistes des matériaux ou de l'évaluation des risques sanitaires. Il s'est appuyé sur les travaux antérieurs, notamment ceux réalisés dans un programme de recherche européen (AIR2-CT93-1014) et le rapport publié par ILSI en 1997. Depuis, des travaux permettant une évaluation plus fine des risques (programme européen FAIR "recyclability" 1998 - 2002) et une méthode de prévision de la migration à partir de PET recyclé sont devenus disponibles. Le groupe de travail a pris en compte ces méthodes et ces informations et les a adaptées dans la démarche du rapport d'évaluation.

Le groupe de travail s'est également penché sur le risque lié à des contaminants présents à des doses très faibles. Ce risque n'est pas forcément le plus important, mais le définir a permis de fixer un seuil de préoccupation, indispensable à l'élaboration des lignes directrices.

Comme il est d'usage, les lignes directrices pourront être actualisées si nécessaire afin de prendre en compte l'évolution scientifique et technologique des procédés industriels de collecte et de traitement du PET recyclé. Si, malgré l'attention apportée par les rédacteurs, des erreurs ou omissions étaient présentes, l'Afssa souhaiterait en être informée afin d'amender, si nécessaire, le document.

II CADRE INSTITUTIONNEL EUROPÉEN

La migration des constituants des matériaux peut entraîner une altération des propriétés organoleptiques, physico-chimiques, toxicologiques et éventuellement microbiologiques des aliments. Aussi, la réglementation² définit-elle le cadre et les principes d'évaluation sanitaire des matériaux. Deux cadres réglementaires distincts (matériaux au contact des aliments et matériaux au contact de l'eau), présentés brièvement dans ce chapitre, s'appliquent au cas du PET recyclé, sans toutefois permettre son évaluation sanitaire complète.

II.1 CADRE RÉGLEMENTAIRE

II.1.1 Cadre réglementaire des matériaux au contact des denrées alimentaires

La qualité des produits et des services est encadrée en France par le Code de la Consommation (1993), dont les articles L. 212-1 et suivants reprennent l'ancienne loi sur la Répression des Fraudes et Falsifications du 1^{er} août 1905. Selon ces dispositions, le responsable de la première mise sur le marché d'un produit doit s'assurer que ce dernier répond aux règles en vigueur (obligation générale de conformité).

Tout au long de leur cycle de fabrication et de commercialisation, les denrées alimentaires sont en contact avec des matériaux qui peuvent céder aux aliments des constituants de nature très variée. Aussi ces matériaux doivent-ils présenter un niveau de qualité et de sécurité satisfaisant. Le règlement 1935/2004 remplaçant la directive 89/109/CEE prévoit notamment le principe d'inertie, selon lequel les matériaux ne doivent pas céder aux aliments des constituants dans des quantités susceptibles de présenter un risque pour le consommateur ou de modifier les caractéristiques organoleptiques ou la composition de l'aliment. L'inertie des matériaux au sens réglementaire est donc surtout une inertie physico-chimique.

Différents types de matériaux font l'objet d'une réglementation spécifique à l'heure actuelle : matières plastiques (directive communautaire 2002/72/CEE), céramiques (directive 84/500), caoutchoucs (directive 93/11/CEE et arrêté français du 9 novembre 1994), silicones (arrêté du 25 novembre 1992), aciers inoxydables (arrêté du 13 janvier 1976), aluminium (arrêté du 27 août 1987).

Chaque réglementation spécifique comprend notamment des listes de substances autorisées pour leur fabrication, des conditions et restrictions d'emploi et des critères de pureté. L'utilisation de substances ou matières non prévues par la réglementation doit faire l'objet d'une demande d'autorisation préalable auprès de l'administration, transmise pour avis aux instances scientifiques. Pour les matières plastiques, la législation (directive 2002/72/CE) distingue deux listes principales :

² Les textes Européens lorsqu'ils existent sont préférentiellement cités. En leur absence, les textes français sont cités en référence. L'ensemble des textes réglementaires européens et français sont regroupés en Annexe I.

- ◆ les monomères et substances de départ : ils font l'objet d'une liste positive. Seules les substances mentionnées dans cette liste peuvent être employées dans la fabrication du polymère,
- ◆ les additifs et adjuvants : en attendant que la liste européenne soit complète, il faut tenir compte des additifs admis au plan national. Il est à noter que, s'agissant d'un domaine touchant à la santé publique, la reconnaissance mutuelle ne joue pas systématiquement. En conséquence, seules des matières plastiques contenant des additifs autorisés dans la directive 2002/72/CEE ou admis dans la « Brochure 1227 » du Journal Officiel peuvent être commercialisées sur le territoire français. Ceci a des incidences sur le recyclage de matières plastiques, certains emballages collectés pouvant provenir d'autres États membres.

L'évaluation sanitaire de ces substances était effectuée par le groupe de travail « Matériaux au contact » du Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine (CSAH/SCF) jusqu'à 2002 et par l'autorité européenne de sécurité sanitaire [AES/EFSA] depuis.

II.1.2 Cadre réglementaire des eaux destinées à la consommation humaine et des eaux conditionnées

Les règles applicables aux matériaux en contact avec l'eau distinguent deux types d'eaux pour la boisson, dont la qualité et les modalités de contrôle sanitaire obéissent à des législations différentes :

- ◆ Les eaux destinées à la consommation humaine distribuées en réseau pour lesquelles :
 - les qualités physico-chimiques et microbiologiques répondent aux dispositions de la directive 98/83/CE,
 - les matériaux au contact de l'eau doivent faire l'objet d'une autorisation du Ministre chargé de la santé (Code de la santé publique, article R 1321-48). Actuellement, ils font l'objet d'une attestation de conformité sanitaire (ACS) délivrée par un laboratoire habilité ou dans certains cas par le Ministère chargé de la santé (arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux des installations fixes de distribution d'eau, circulaire du 12 avril 1999).
- ◆ Les eaux conditionnées commercialisées sous le nom d'eau minérale naturelle, d'eau de source ou d'eau rendue potable par traitement distribuées en bouteilles pour lesquelles :
 - les qualités physico-chimiques répondent aux dispositions de la directive 80/777/CE (eaux minérales naturelles) et de la directive 98/83/CE (eaux de source et eaux rendues potables par traitement),
 - les matériaux au contact de l'eau doivent faire l'objet d'une autorisation d'emploi délivrée par le Ministre chargé de la santé (Code de la santé publique, article R 1322-43 pour les eaux minérales naturelles et 1321-48 pour les autres eaux conditionnées).

Jusqu'au 31 décembre 2004, ces matériaux faisaient l'objet d'une autorisation au cas par cas selon les modalités figurant dans les circulaires des 15 et 16 juillet 1971. Les interactions entre le matériau et l'eau devant être aussi faibles que possible pour que l'eau conserve ses qualités d'origine. Pour être autorisé, un matériau devait satisfaire aux prescriptions suivantes :

 - chaque constituant devait être inscrit sur la liste des produits autorisés pour être au contact des denrées alimentaires,
 - sa compatibilité bactériologique et physico-chimique avec l'eau en question devait avoir été vérifiée, les essais étant effectués par le Laboratoire d'Hydrologie de l'Afssa.

A partir du 1^{er} janvier 2005, les matériaux de conditionnement sont soumis aux mêmes règles que les matériaux alimentaires, le principe d'une autorisation préalable ayant été supprimé. Une refonte de la réglementation des eaux minérales et des autres eaux est en préparation et doit accorder le droit français avec les règles communautaires du règlement 1935/2004.

II.2 INSTANCES DE SECURITÉ ALIMENTAIRE

Au moment de la publication de ce rapport, la Commission Européenne prévoit une réglementation sur le recyclage pour 2007. La Direction générale de la Santé et de la Protection des Consommateurs (DG SANCO) de la Commission Européenne a saisi l'Autorité européenne pour l'établissement de lignes directrices pour l'évaluation sanitaire des procédés de recyclage des plastiques (tous matériaux *a priori*) destinés au contact alimentaire (Question EFSA-Q-2004-168 reçue le 6 décembre 2004). Cette saisine est en cours de traitement par l'AESA (groupe « Matériaux au contact » du panel « Additifs, arômes, auxiliaires technologiques et matériaux au contact des aliments »).

Un programme européen de recherche sur le recyclage des emballages alimentaires, PET, papier et carton et plastiques à barrière fonctionnelle a été mis en place par la Direction Générale de la Recherche de la Commission Européenne (programme européen FAIR "recyclability" 1998 - 2002). Ces travaux, en particulier la section 3 relative au PET ont été publiés en 2004 et en 2005 et ont été pris en compte dans la réflexion menée au sein de l'Afssa.

Le présent rapport de l'Afssa permettra l'évaluation des procédés de recyclage du PET en France et sera transmis à l'AESA afin de contribuer aux lignes directrices plus générales actuellement en cours.

III LE MATÉRIAU POLY(ÉTHYLÈNE TÉRÉPHTALATE) PET

III.1 FABRICATION DES BOUTEILLES EN PET

III.1.1 Synthèse du PET

Le PET utilisé pour la fabrication des bouteilles destinées au contact des aliments et de l'eau est un polymère semi-cristallin. Pour faire des bouteilles, il faut une masse molaire moyenne d'au moins 24000 g/mol pour obtenir des propriétés mécaniques telles que le fluage, la résistance mécanique et les barrières aux gaz^[37]. En effet, avec des masses molaires plus faibles, on rencontrerait des problèmes de cohésion et de tenue mécanique des bouteilles.

Le taux d'absorption d'eau est faible, malgré la polarité du polymère. Cette eau contribue à des réactions indésirables d'hydrolyse lors de la mise en œuvre du PET.

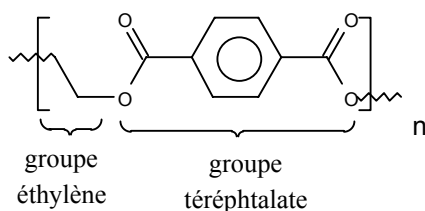


Figure 1 : Microstructure du poly(éthylène téréphtalate)^[53].

Diverses voies de synthèse du PET ont été mises au point^[53] :

- réaction de l'acide téréphtalique avec l'oxyde d'éthylène,
- polyestérification directe de l'éthylène glycol par l'acide téréphtalique,
- polytransestérification du téréphtalate de diméthyle par l'éthylène glycol^[39].

Les deux dernières voies ont été plus largement développées, notamment la polyestérification, pour des raisons de coût. Dans le procédé direct, on distingue trois étapes :

1- Phase de diestérification

Le mélange acide téréphtalique / glycol est introduit dans le réacteur sous forme d'une pâte et la réaction a lieu à 260 °C sous pression, de façon à pouvoir enlever l'eau sans éliminer le glycol. Cette première étape

conduit à un mélange de diester, d'éthylène glycol et d'oligomères ^[39]. La réaction est généralement catalysée par des oxydes (antimoine, germanium) et/ou des acétates (principalement antimoine et zinc) ^[37].

2- Phase de déglycolage

Le glycol en excès est éliminé à 280-285 °C.

3- Phase de polycondensation

Le grade du PET nécessaire pour faire des bouteilles correspond à une masse molaire et à un indice de viscosité élevés (0,70 à 0,85 dl/g). De plus, pour le contact alimentaire, un taux d'acétaldéhyde (sous-produit de réaction) inférieur à 1 mg/kg est nécessaire. Pour atteindre ces critères, la phase de polycondensation est généralement réalisée en 2 étapes ^[53] :

a - Réaction de condensation

Cette réaction est catalysée par des oxydes ou des organométalliques tels que Sb_2O_3 avec $Ti(OBu)_4$ ^[37]. On produit tout d'abord une résine amorphe de masse molaire et viscosité faibles (0,60 à 0,65 dl/g) par polymérisation à l'état fondu (275 - 285 °C).

Des réactions secondaires (de même nature que celles intervenant lors du recyclage du PET) peuvent intervenir dès sa synthèse et conduire à des composés de bas poids moléculaire (Figure 2). Les trois principaux produits résultant de ces réactions secondaires et susceptibles de migrer sont ^[36] :

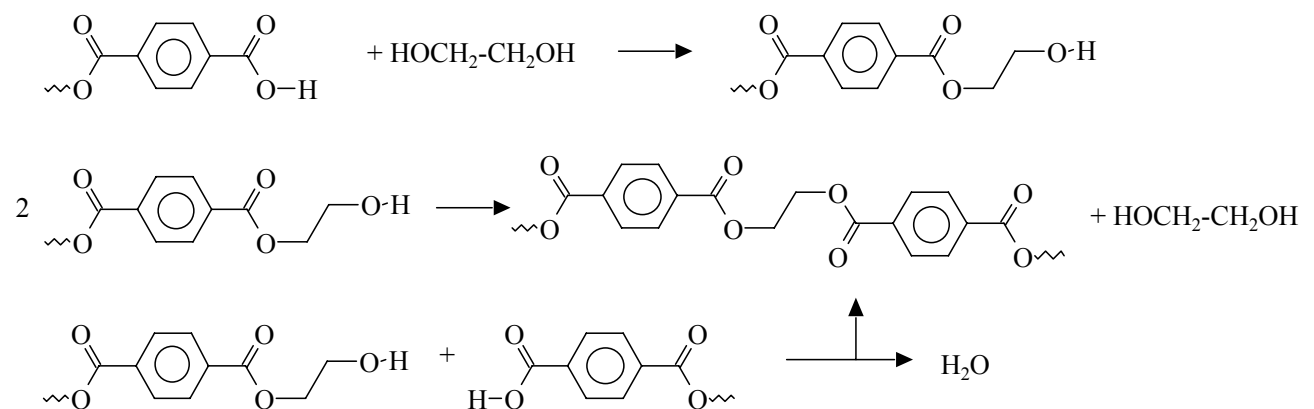
- le diéthylène glycol,
- l'acétaldéhyde lié aux réactions d'oxydation (d'où la nécessité de réaliser la synthèse en absence d'air) ou d'hydrolyse (d'où la nécessité de séchage de la matière première),
- les oligomères (dimères, trimères, etc.).

Ces composés se forment dès la polycondensation par une scission aléatoire de chaîne (alkyle-O) de type β -H. Ce mécanisme entraîne la formation d'acétaldéhyde en concentration élevée (environ 50), de CO_2 et de fins de chaînes - COOH. Le taux d'acétaldéhyde croît très rapidement avec la température ou avec le temps de séjour dans les machines à l'état fondu : 0,5 dans les conditions normales, 4 après 1 minute à 280 °C.

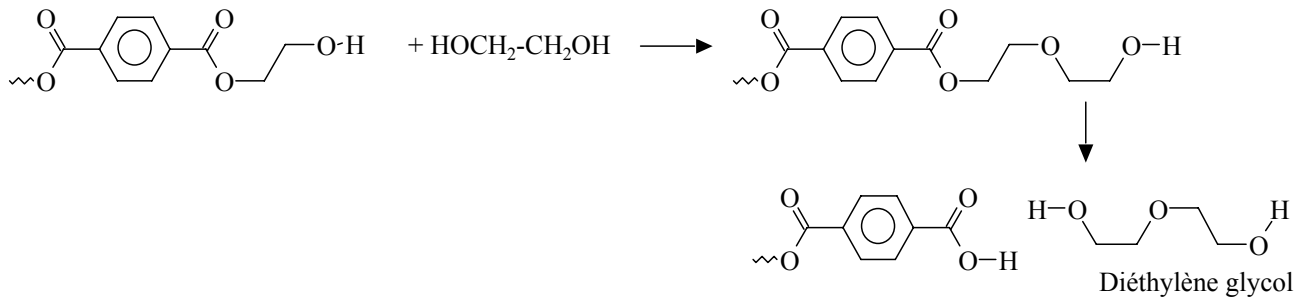
b - Réaction de post-condensation sous vide

Elle s'effectue sur les particules en phase solide ou sur des granulés amorphes, cristallisés en surface (170-180 °C) pour ne pas adhérer les uns aux autres (environ 38,5 % de cristallinité) ^[84]. La masse molaire est augmentée par polymérisation à l'état solide en dessous du point de fusion. Lorsque le PET se présente sous forme de chips, la surface d'échange est plus importante que sous forme de granulés, facilitant ainsi la diffusion de l'acétaldéhyde vers l'extérieur. C'est une étape critique pour l'obtention des propriétés attendues.

Polymérisation (deux 1ères réactions) et diesterification (3ème réaction)



Formation de diéthylène glycol



Formation d'acétaldéhyde

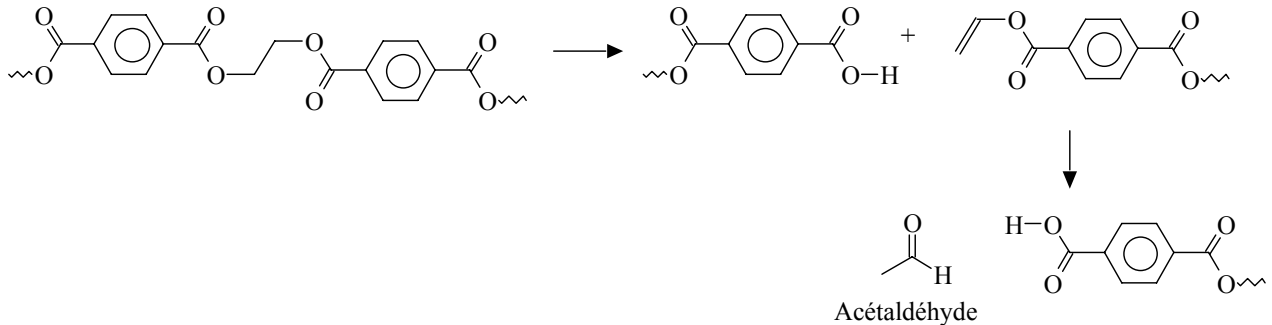


Figure 2 : Exemples de réaction de polymérisation du PET et de dégradation du PET en acétaldéhyde et en diéthylène glycol.

Les indicateurs utilisés dans les procédés industriels pour qualifier les grades de PET obtenus sont :

- la viscosité intrinsèque : de 0,82 à 0,85 dl/g pour les bouteilles pour boissons carbonatées et de 0,70 à 0,78 dl/g pour des bouteilles d'eau plate ^[7],
- le taux de fonction acide carboxylique : voisin de 15 à 35 mmoles COOH/kg,
- le taux de diéthylène glycol : il doit être compris entre 1 et 1,5 %,
- la concentration en acétaldéhyde,
- L*, b* et a* sont les indices colorimétriques caractérisant le jaunissement du PET.
- le taux de comonomères isophtaliques : de 1,5 à 2 %,
- les températures de transition vitreuse (T_g = 69 °C) et de fusion (T_f = 265 °C).

III.1.2 Transformation du PET / Mise en forme des bouteilles

Dans toute transformation du PET, il est nécessaire d'élever soigneusement les matières premières (granulés, chips) pour minimiser l'hydrolyse. La reprise d'humidité par adsorption superficielle est rapide (moins de 15 minutes) à température ambiante. En pratique, juste avant la transformation, le PET est séché dans un courant d'air ou d'azote sec et chaud (120 à 135 °C) pendant 2 à 6 heures (2 à 3 h pour la résine vierge, 3 à 4 h pour la résine re-broyée recyclée et 4 à 6 heures pour la résine humide) dans des trémies séchantes.

Le procédé s'effectue en deux étapes (Figure 3) : le moulage (ou injection) et le soufflage :

- Injection du PET fondu dans un moule pour former une préforme très amorphe. Au cours de l'injection, on procède à une transformation par passage à l'état fondu où la température est donc supérieure à la température de fusion. Les réactions représentées dans la Figure 2 peuvent alors se produire.
- Soufflage de la pré-forme (bi-étirement radial et axial) à 110-125 °C ^[76]. Il convient de distinguer deux types de cristallinité ne diffusant pas la lumière de la même façon :
 - la cristallinité assurée par des sphérolites,

- la cristallinité induite par l'orientation.

La préforme est amorphe (0 % de cristallinité, $d = 1,33 \text{ g/cm}^3$), alors que la bouteille est partiellement cristallisée (20-25 % de cristallinité, $1,33 < d \leq 1,36 \text{ g/cm}^3$).

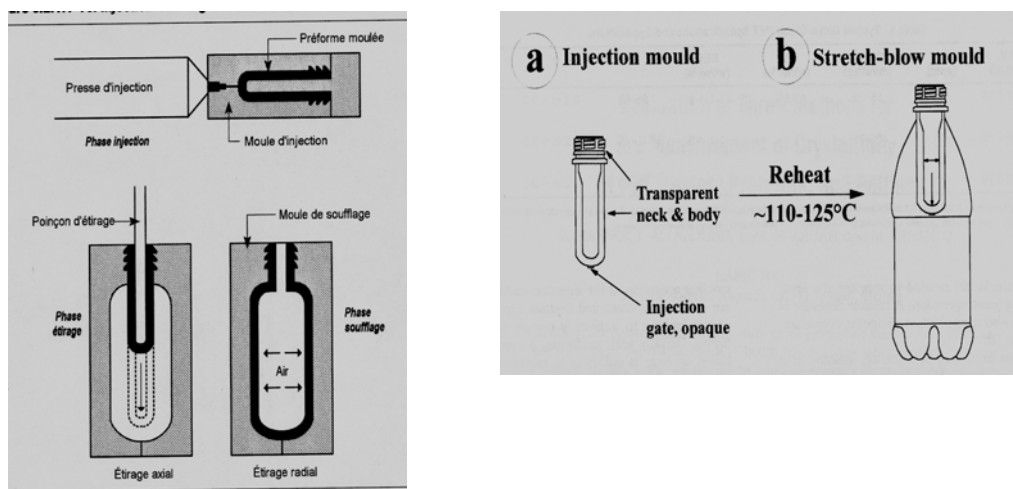


Figure 3 : Procédé d'injection d'une préforme et de soufflage (bi-étirage) de la bouteille PET^[76].

Des procédés de traitement permettent d'améliorer les propriétés barrières des bouteilles à l'oxygène, au gaz carbonique ou aux arômes :

- dépôts plasma à l'intérieur des bouteilles. Ces procédés tendent à réduire aussi la migration,
- revêtements époxy à l'extérieur,
- formulations nanocomposites à base de nanocharges lamellaires (argiles).

III.2 VOIES DE VALORISATION DU PET USAGÉ

III.2.1 Réutilisation directe des bouteilles (sans broyage)

Le lavage des bouteilles en plastique n'apporte pas les mêmes garanties sanitaires que celui des bouteilles en verre pour deux raisons : (i) les contaminants peuvent être sorbés dans la masse du polymère, (ii) : les objets en PET sont profondément modifiés par des températures supérieures à 70 °C, ce qui limite la température des lavages. La réutilisation des bouteilles en PET se pratique dans certains pays européens comme les pays scandinaves, les Pays Bas, l'Autriche et l'Allemagne. Des systèmes de consigne pour la réutilisation ont été mis en place pour le consommateur. Les bouteilles collectées sont d'abord soumises à un lavage à chaud avec des détergents, puis à un contrôle par des sondes qui détectent et éjectent les bouteilles contenant des polluants volatils ou liquides.

Ce système ne permet pas de s'affranchir de façon fiable des risques de pollutions accidentelles ou délibérées par des molécules pouvant être sorbées par le PET.

III.2.2 Recyclage chimique

La structure macromoléculaire du PET est détruite par dépolymérisation^[21] (méthanolyse, glycolyse ou hydrolyse) pour donner des monomères et des oligomères ($n \leq 8$), qui sont ensuite purifiés par des procédés (distillation et cristallisation) reposant sur des principes différents. Ces monomères sont polymérisés pour donner un matériau équivalent au polymère initial. Ces procédés sont coûteux en énergie, et donc peu utilisés.

Un procédé de dépolymérisation a fait l'objet d'une demande d'autorisation d'emploi et a obtenu un avis favorable du CSHPF (Avis du 1er juin 1993, BOCCRF du 31 décembre 1993).

III.2.3 Recyclage mécanique avec décontamination du PET

Le recyclage mécanique traite des bouteilles collectées, broyées et nettoyées. Le PET ainsi collecté est purifié, traité puis transformé en une matière première de haut grade technique. En général la résine est transformée en bouteilles par des transformateurs. Le recyclage mécanique du PET comprend 4 phases (Figure 4) :

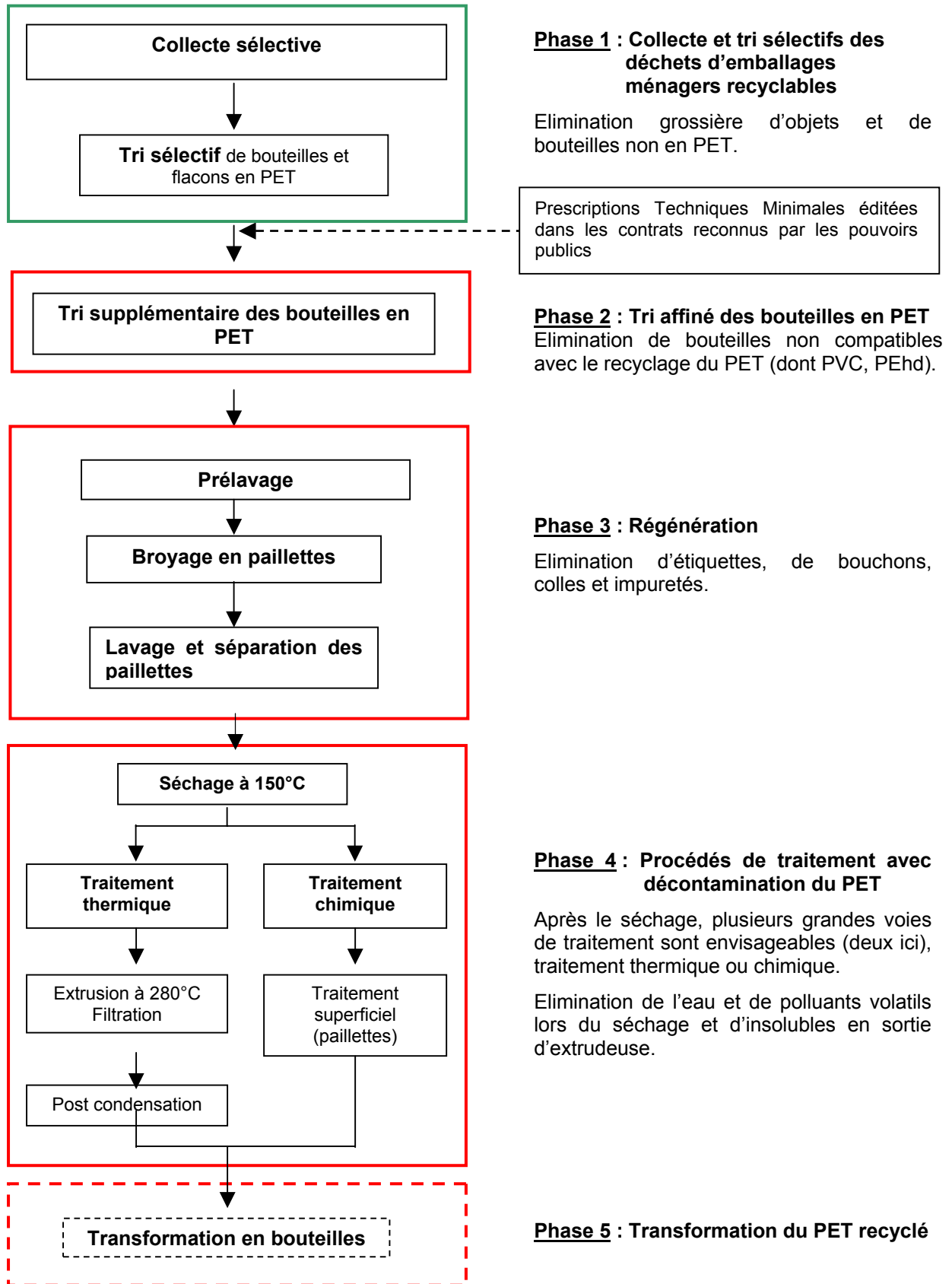


Figure 4 : Exemple des phases du recyclage mécanique du PET dans le cas d'une post-condensation pour fabriquer de nouvelles bouteilles alimentaires.

a - Phase 1 : Collecte sélective des déchets d'emballages ménagers recyclables

À l'exception des chutes industrielles collectées et traitées, la seule collecte organisée à ce jour en France porte sur les bouteilles et flacons plastiques ménagers (en PET, PEhd, PP et PVC) qui représentent 40 % des emballages plastiques ménagers. Les emballages plastiques ménagers représentent quant à eux 55 % du gisement total des emballages plastiques (incluant les emballages industriels et commerciaux en plus des emballages ménagers). Le décret du 1^{er} avril 1992 impose aux producteurs, aux importateurs ou à toute autre personne responsable de la mise sur le marché d'un emballage ménager de pourvoir à son élimination, notamment en recourant aux services d'un organisme agréé.

Des collectes sélectives³ sont mises en place par les collectivités locales (de la collecte des déchets chez l'habitant jusqu'au centre de tri). La collecte chez l'habitant peut être réalisée en porte à porte ou en apport volontaire. En principe, la collecte sélective permet d'écarter du circuit de recyclage les bouteilles et flacons ayant contenu des produits toxiques ou phytosanitaires. Les déchets sont dirigés vers des centres de tri gérés par les collectivités locales ou leurs prestataires. Le tri s'effectue par objet, par type de polymère (les différents polymères étant incompatibles, ils ne peuvent être traités ensemble) et par couleur. Le tri peut être manuel ou automatisé selon les centres. Les bouteilles triées sont conditionnées en balles puis vendues à des régénérateurs. Un cahier des charges fixe les conditions de reprise des matériaux recyclables triés à partir de la seule collecte sélective des emballages ménagers. Ces conditions/précriptions spécifient des concentrations limites en impuretés (pollutions minérale et organique, pollution physique comme le verre, souillures par de l'huile moteur, produits phytosanitaires et autres, voir à titre d'exemple les prescriptions techniques minimales définies entre Valorplast et Eco-Emballages en Annexe III).

b - Phase 2 : Tri supplémentaire affiné

Un tri supplémentaire par matière et par couleur est réalisé par le régénérateur. Des tris automatiques, par exemple en proche Infrarouge ou par caméra dans le visible permettent de trier, à grande vitesse, des plastiques par type de polymère et par couleur (élimination PE, PVC). Ensuite, un affinage permet d'éliminer les bouteilles colorées et autres corps étrangers non repérés par les machines (éléments métalliques, cartons).

c - Phase 3 : Régénération du PET

La régénération comporte plusieurs étapes de nettoyage et de purification. Les éléments résiduels non souhaités (bagues, poly-acrylonitrile notamment, car ces matériaux sont incompatibles avec la mise en œuvre du PET pour le recyclage au-delà de quelques centaines de ppm) sont éliminés par lavages et différence de densité (PE). Ces étapes sont plus ou moins poussées selon les applications visées. Pour les applications les plus exigeantes comme le flaconnage, le taux de pureté minimale des paillettes doit être de 99,95 % de PET.

Les principales étapes sont :

↳ Pré-lavage et broyage des bouteilles de PET destinées au recyclage, Lavage des paillettes

La plupart des procédés de lavage utilisent des tensioactifs et/ou de la soude diluée portée à une température de l'ordre de 70 à 90 °C. Ceci pose le problème de pollution éventuelle du PET par les détergents mais améliore l'élimination des polluants organiques présents à la surface de paillettes^{[28], [58], [80]}.

↳ Séparation

Les impuretés principales à ce stade sont les polyoléfines (des bouchons broyés), ainsi que du papier (résidus d'étiquettes), diverses souillures (terre, etc.) et dans une moindre mesure les métaux (bagues de sécurité de bouchons). Ces impuretés sont éliminées par des lavages successifs à l'eau et par différence de densité et flottation (densité inférieure à 1 pour les polyoléfines, supérieure à 1,3 pour le PET). Des procédés de friction, de centrifugation ou de cyclonage permettent d'améliorer également l'élimination des particules fines, de la colle, des étiquettes. Les paillettes sont ensuite séchées avant stockage ou reprises en vue d'une extrusion pour produire des granulés.

³ Mode de collecte des déchets d'emballages ménagers préalablement triés par les citoyens, en vue d'une valorisation matière.

d - Phase 4 : Procédé de traitement avec décontamination du PET

Après la régénération, le PET est séché à 150 °C – 180 °C. Dans la pratique et selon les technologies, le temps de séchage peut s'étendre de quelques secondes sous vide en extrudeuse à 4 heures avant l'extrusion. Après séchage, plusieurs voies sont possibles, notamment un traitement thermique ou chimique.

↳ Décontamination lors d'un traitement thermique

Après séchage, les paillettes sont introduites à 280 °C en extrudeuse munie d'un filtre en sortie afin d'éliminer les dernières impuretés infusibles et insolubles.

Des expositions prolongées à 280 °C (température usuelle de mise en œuvre) dégradent chimiquement le PET : il y a formation d'acétaldéhyde, d'acide acétique, d'éthylène glycol ou de diéthylène glycol (Figure 2) avec ruptures de chaînes entraînant une altération des propriétés mécaniques (Tableau 1). D'autres effets du traitement thermique sont présentés en Annexe V. Le Tableau 1 décrit l'effet d'extrusions successives (sans post-condensation) sur la viscosité newtonienne et les propriétés mécaniques.

Pour la fabrication de bouteilles, il est donc indispensable de pallier l'altération des propriétés mécaniques et chimiques en ramenant, au préalable le PET (paillettes ou granulés partiellement cristallisés en surface (cf. procédé de post-condensation) à un grade équivalent à celui du PET vierge. Ceci s'effectue par une post-condensation (II-1-1-3b) qui augmente la masse molaire en nombre (Mn) et en poids (Mw).

Nombre de cycles d'extrusion successifs	Degré de cristallinité (%)	Contrainte en traction (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Résistance à la traction (MPa)	Indice de jaunissement
0	24	25 (+/- 0,7)	112 (+/-23)	63 (+/- 2,9)	9
1	27	26 (+/- 0,6)	167 (+/-42)	60 (+/- 1,6)	14
2	35	27 (+/- 1,9)	140 (+/- 45)	60 (+/- 1,7)	17
3	38	52 (+/- 3,1)	6 (+/- 0,7)	52 (+/- 2,9)	27
4	38	54 (+/- 2,1)	6 (+/- 0,2)	54 (+/- 2,0)	48
5	38	55 (+/- 2,3)	6 (+/- 0,3)	55 (+/- 2,2)	52

Tableau 1 : Vieillessement d'un PET vierge et retransformé en fonction du nombre de cycles d'extrusion successifs, sans post condensation entre les cycles d'extrusion ^[74].

↳ Décontamination par traitement chimique

Ce traitement consiste en un décapage chimique des premières couches de l'épaisseur du PET ^[29] où d'éventuels polluants auraient pénétré. Le PET est humecté avec une lessive de soude et traité quelques heures dans un mélangeur rotatif en colimaçon chauffant, ce qui provoque l'hydrolyse des fonctions ester de la partie superficielle du PET en téréphtalate de sodium et en éthylène glycol, avec libération des fonctions acide et alcool à la surface du polymère.

Si le PET a été en contact avec un polluant pendant un temps court, la pollution est principalement restée en surface. Ce procédé par décontamination chimique devrait permettre d'en supprimer une grande partie.

IV DANGERS ET POINTS CRITIQUES ASSOCIÉS À L'UTILISATION DE PET RECYCLÉ

IV.1 IDENTIFICATION DES DANGERS

Comme pour tous les matériaux destinés au contact de l'eau et des aliments, le risque associé à l'emploi de PET recyclé est lié à la **migration de molécules chimiques**. Parmi ces substances susceptibles de migrer, on peut distinguer :

- ◆ Les constituants usuels du PET : Ils doivent être autorisés par les textes réglementaires sur les matériaux au contact des aliments (2002/72/CE) et satisfaire aux restrictions éventuelles (limites de migration spécifique, etc.).
- ◆ Les contaminants occasionnels spécifiques au recyclage (III-1-2) : d'une part des additifs ou des monomères issus de bouteilles ou de récipients non destinés au contact alimentaire et intégrés aux processus de recyclage et, d'autre part, des polluants issus de l'utilisation impropre d'emballages alimentaires par des consommateurs.

En outre le procédé de recyclage ne doit pas introduire dans le PET de substances susceptibles de poser un problème sanitaire.

IV.1.1 Constituants usuels des matières plastiques pour contact alimentaire

a - Constituants entrant dans la formulation

Les **substances de départ** des polymères sont les monomères et les additifs.

Les monomères ne sont, en principe, présents qu'à l'état de traces après la polymérisation. En réalité, des quantités résiduelles significatives sont souvent retrouvées dans les matériaux. Les monomères ont un potentiel de migration important, leur masse molaire étant en général faible (par exemple le chlorure de vinyle M=62,5 g/mol et l'acrylonitrile M=53 g/mol).

Les **additifs** confèrent leurs propriétés aux polymères et aux matériaux. Ils peuvent représenter de quelques mg/kg jusqu'à plusieurs dizaines de pour cent de la masse totale (notamment dans le cas des plastifiants du PVC). A titre d'exemple, des colorants peuvent être utilisés dans le PET destiné à la fabrication des bouteilles d'eau.

Les constituants utilisés pour la fabrication du PET des bouteilles destinées au contact alimentaire ont été préalablement évalués et le matériau doit être conforme à la réglementation en vigueur. Quant à leurs produits de dégradation susceptibles de se former lors de la mise en œuvre du matériau, ils sont pris en compte lors de l'évaluation sanitaire réalisée par les pouvoirs publics.

b - Produits de dégradation

Des processus de dégradation peuvent avoir lieu dans diverses conditions comme l'exposition à un rayonnement (UV par exemple) et lors de procédés de retransformation comme lors du traitement thermique prolongé du PET dans la phase 4 du recyclage mécanique (Figure 4). Les produits de dégradation dont il est question ici peuvent être des sous-produits de la polymérisation (comme le diéthylène glycol pour le PET, Figure 2), des produits de réaction des monomères résiduels (dimères et trimères du PET), des additifs (produits de réaction des stabilisants et antioxydants) ou encore des polymères eux-mêmes (acétaldéhyde dans le cas du PET). Le cas échéant, les produits de dégradation des additifs sont réglementés. Ainsi l'acétaldéhyde et le diéthylène glycol font l'objet de limites de migration spécifique (Directive 2002/72/CE ^[24]).

IV.1.2 Contaminants occasionnels spécifiques aux matériaux recyclés

La matière triée peut contenir un faible pourcentage de contaminants non conçus pour le contact alimentaire. Des monomères et des additifs issus de PET non destinés au contact alimentaire peuvent être présents.

Enfin, après la première utilisation de bouteilles à usage alimentaire, le consommateur peut les réutiliser pour contenir ou diluer des produits non alimentaires : détergents, eau de Javel, pesticides de jardin, essence, urine, etc. La nature de tels contaminants n'est donc pas connue, *a priori*.

Les points critiques sont : la nature des contaminants, l'amplitude et la fréquence de la contamination.

Par ailleurs, le PET recyclé aura été soumis à plusieurs cycles de température (extrusion, injection), ce qui peut favoriser la formation de produits de dégradation.

IV.2 POINTS CRITIQUES DANS L'ÉVALUATION DE LA CHAÎNE DU RECYCLAGE

A partir des informations relatives aux modes de collecte et de tri des matières plastiques communiquées par l'industrie et Eco-Emballages, les points critiques de la chaîne du recyclage, sur le plan sanitaire, ont été identifiés par le groupe de travail pour la collecte, le tri, la régénération et la décontamination des matières collectées. La connaissance de tous ces points critiques est nécessaire à l'évaluation du risque sanitaire.

IV.2.1 Collecte

Actuellement, parmi les emballages ménagers, seuls les corps creux en PVC, PET, PP et PEhd font l'objet d'une collecte et d'un tri sélectifs en vue d'un recyclage. Cependant, il est possible de retrouver dans les containers de collecte sélective d'autres matériaux qui polluent la matière à recycler. Les points critiques sanitaires correspondants sont notamment :

- ◆ les bouteilles polluées par des substances non alimentaires,
- ◆ les matériaux non destinés au contact alimentaire, qui peuvent contenir des additifs non autorisés,
- ◆ des polymères susceptibles de conduire à des produits de dégradation lors de l'extrusion.

IV.2.2 Tri

Les tris manuels par matière et par objet suivis éventuellement d'un tri complémentaire par spectroscopie peuvent laisser passer des matériaux ne devant en principe pas être intégrés dans le processus de recyclage :

- ◆ une étiquette ou un manchon en PVC sur une bouteille en PET (ou l'inverse) peut masquer la nature du matériau,
- ◆ les bouteilles multicouches qui comportent une couche externe de PET, ce qui les ferait identifier comme étant intégralement en PET.

IV.2.3 Régénération

Le nettoyage et la purification servent à éliminer des matières autres que le PET, par flottation et par dissolution. Cependant, dans certain cas, l'élimination peut ne pas être efficace et la contamination peut provenir par exemple :

- ◆ des systèmes de fermeture : les matériaux utilisés pour les bagues d'inviolabilité, les joints d'étanchéité ou même les bouchons sont séparés par flottation, après broyage des bouteilles. Les polyoléfinés sont éliminés de cette façon mais pas le PVC, dont la densité est voisine de celle du PET,
- ◆ des étiquettes : elles sont éliminées par flottation comme pour les systèmes de fermeture,
- ◆ des adhésifs : les colles solubles dans l'eau sont éliminées sans problème. Par contre, les colles thermofusibles non dispersables en présence de soude aqueuse à 60 ou 80 °C peuvent se retrouver dans les paillettes régénérées,
- ◆ de la décoration - sérigraphie : les systèmes d'impression directe du PET laissent des encres difficiles à éliminer, qui sont aussi des polluants,
- ◆ de la dissolution des polluants organiques présents sur le PET : les nettoyages s'effectuant avec des milieux aqueux, ils ne pourront éliminer que les polluants les plus solubles dans l'eau. Ceci représente une limitation puisque les matières les plus lipophiles, imprégnées dans la matrice polymère risquent de ne pas être éliminées. D'un autre côté, on peut considérer que ces substances hydrophiles, plus faciles à éliminer, sont aussi celles qui auront précisément la plus forte tendance à migrer dans les boissons aqueuses.

IV.2.4 Procédé de décontamination du PET

La dérive ou la modification du procédé de décontamination peut introduire une modification du matériau recyclé. L'évaluation sanitaire s'effectuant pour des conditions parfaitement définies du procédé, il importe qu'à tout moment, l'industriel puisse démontrer que son procédé est efficace et n'a pas dérivé.

IV.3 DONNÉES DISPONIBLES SUR LA CONTAMINATION DU PET COLLECTÉ

Deux études sont disponibles pour évaluer la nature des contaminants, l'amplitude et la fréquence de la contamination du PET collecté ^[83]^[10].

Ces études ont consisté à prélever un très grand nombre de bouteilles sur divers sites de récupération (après tris et lavages), à faire un inventaire des substances susceptibles de polluer réellement les emballages pendant le recyclage et à évaluer les niveaux de pollution. La quantité moyenne de chaque substance est déterminée dans les emballages de façon individuelle ou dans les balles de stockage sur plusieurs sites de collecte et de recyclage. Ces études permettent d'établir une concentration C_{0max} dans les polymères (concentration maximale réaliste que l'on pourra retrouver dans les polymères avant recyclage).

Nature des matériaux PET collectés

Ainsi une étude américaine ^[10], sur des gisements de PET usagé dans différents Etats des Etats-Unis d'Amérique, évalue à plus de 94 % le pourcentage de PET prévu pour le contact alimentaire. Les 6 % restant correspondent à des bouteilles en PET pour produits cosmétiques ou d'entretien. Dans le cas de consigne, ce pourcentage diminue. En Europe, d'après l'industrie (AMCOR) et les correspondants d'Eco-Emballage, même le PET destiné à des usages non alimentaires a une formulation apte au contact alimentaire.

Fréquence de contamination des bouteilles après collecte, tri et lavage

Sur plus de 10 000 échantillons de bouteilles en PET collectées dans des usines de lavage de PET recyclé, 3 à 4 bouteilles étaient contaminées par des substances non aptes au contact alimentaire (soit une fréquence de bouteilles contaminées de 0,03-0,04 %) ^[83].

Nature et niveau de la contamination des bouteilles collectées

Concernant la nature des polluants mis en évidence, l'étude américaine a mis en évidence ^[10] la présence de 121 substances dans du PET provenant de plusieurs modes de collecte. Parmi ces 121 substances, 58 sont classées dans les listes GRAS ('Generally recognized as safe') du Flavor and Extract Manufacturers Association (FEMA) ^[10], une cinquantaine sont des hydrocarbures et quelques substances diverses sont détectées de façon isolée. Les concentrations de ces substances ont été mesurées dans le PET usagé issu de la collecte par consigne. Le contaminant principal est le limonène (présent naturellement dans les oranges) avec une concentration de 18 mg/kg, les autres contaminants présentant des concentrations inférieures à 3,5 mg/kg. Dans l'étude européenne, les principales substances détectées étaient l'acétaldéhyde (produit habituel de dégradation du PET : maximum de 86 et moyenne de 18 mg/kg PET), le limonène (arôme alimentaire : 20 et 2,9 mg/kg PET) et des solvants (2,7 et 1,4 mg/kg PET) ^[34].

Décontamination par le procédé de recyclage

Dans l'étude américaine, des PET initialement contaminés puis traités par un procédé de décontamination thermique avec post condensation ont été étudiés, et aucune substance n'y a été détectée. Dans l'étude européenne, 217 échantillons provenant de PET ayant subi le traitement thermique ont été analysés. Aucune substance non présente habituellement dans le PET n'a été détectée.

V STRATÉGIE D'ÉVALUATION DU RISQUE SANITAIRE

La complexité des circuits d'approvisionnement en matières premières à recycler est telle qu'un industriel ne peut pas garantir l'absence de tout contaminant occasionnel. Les outils classiques de contrôle (contrôle systématique de composition ou de migration) ne sont pas adaptés pour évaluer le risque sanitaire associé à cette contamination. De plus, certaines études ^[83]^[10], considérant uniquement les faibles niveaux de contamination du PET (IV.3), estiment que le risque sanitaire est négligeable et que le PET recyclé peut être utilisé pour contact alimentaire.

Le groupe de travail n'a pas suivi cette voie, estimant que ces études n'offrent pas de garanties suffisantes. En effet, les études statistiques ne permettent pas de prendre en compte une pollution exceptionnelle ou qui impliquerait des substances non identifiées lors de l'étude, liées, par exemple, à l'apparition de nouveaux produits sur le marché.

L'objectif du groupe de travail était d'évaluer le risque lié à l'emploi du PET recyclé et de définir dans quelles conditions ce risque pouvait être tolérable. Ce risque est lié principalement au danger que représentent des contaminants dont l'identité est extrêmement variable et la présence occasionnelle. La stratégie suivie repose sur les points suivants :

- ◆ définir une exposition maximale tolérable pour laquelle le risque sanitaire serait acceptable,
- ◆ relier cette exposition à une concentration maximale tolérable de ces contaminants dans les aliments, quel que soit le contaminant,
- ◆ relier cette concentration tolérable dans les aliments à une concentration tolérable dans les matériaux à l'aide d'un modèle mathématique validé sur la base de travaux scientifiques,
- ◆ s'assurer, en examinant les données de contamination disponibles, que les industriels ont effectivement la possibilité de maintenir les concentrations réelles en dessous des concentrations maximales tolérables.

V.1 CONCENTRATION MAXIMALE TOLÉRABLE DE CONTAMINANTS DANS LES ALIMENTS AU CONTACT DU PET RECYCLÉ

V.1.1 Seuil de préoccupation dans le cas de demande d'évaluation de nouvelles substances

a - Molécules non génotoxiques

Pour des substances dont la migration est inférieure à 0,05 mg/kg d'aliment, l'agence européenne d'évaluation du risque sanitaire (SCF Note for guidance' updated the 08/06/2006) considère que leur utilisation est acceptable s'il est établi qu'elles ne sont pas génotoxiques. Avec les hypothèses de consommation usuelles (un consommateur mange 1 kg de l'aliment contaminé par jour), cette migration équivaut à une exposition de 50 µg/personne/jour.

b - Molécules cancérigènes

Les cancérigènes génotoxiques ne présentent pas de seuil d'effet. Néanmoins, en 1996, la FDA ^[33] a introduit un niveau d'exposition, appelé « seuil de préoccupation toxicologique » (SEPT) ou « seuil de réglementation », de 1,5 µg/personne/jour. Si l'exposition humaine est inférieure à ce seuil, la FDA ne demande pas aux industriels de procéder à des essais toxicologiques. Ce seuil a été fixé sur la base d'un traitement statistique de données compilées dans la Carcinogen Potency Database ^{[40], [41], [42], [1]}. Cette base de données regroupe les résultats d'études expérimentales chez l'animal, concernant plusieurs centaines de molécules cancérigènes (ayant au moins un résultat positif), réalisées dans le cadre du National Toxicology Program (NTP).

Afin de pouvoir comparer les différentes molécules de la base, leur potentiel cancérigène est caractérisé par une « tumor dose 50 » (TD₅₀) qui représente la dose chronique pour laquelle 50 % des animaux présentent une manifestation tumorale. Ces données ont ensuite été extrapolées à de faibles doses d'exposition, à l'aide d'un modèle linéaire. La pente de cette droite (2TD₅₀)⁻¹ est utilisée pour estimer la distribution du niveau d'exposition correspondant à un excès de risque de 1 cancer supplémentaire pour un million d'individus.

Les résultats de ces travaux ont conduit à proposer une **valeur seuil de 1,5 µg/personne/jour dans l'alimentation** ⁴. En admettant une consommation journalière de 1 kg aliments solides et 2 kg boissons, et en admettant que la contamination est répartie dans tous les aliments consommés, cela représente une concentration moyenne dans l'alimentation journalière de **0,5 µg/kg aliment**.

La FDA cite plusieurs éléments contribuant à la confiance que l'on peut avoir dans ce seuil :

- (i) la base de données de Gold est limitée à des substances chimiques cancérigènes. Or dans le monde de la chimie, moins de 5 à 10 % des substances chimiques seraient cancérigènes ^[23],

⁴ « Une consommation de 1,5 µg par jour d'une substance chimique aurait 63 % de chance de ne pas induire un dépassement de risque supplémentaire de 1 cancer sur 1 million d'individus si l'on présume que 100 % de toutes les substances nouvelles de toxicité inconnue auxquelles la population pourrait être exposée s'avérerait cancérigène. Ces chances augmenteraient à 96 % dans le cas où l'on présumerait que 10 % de substances nouvelles s'avèrent cancérigènes » ^[1].

Parmi les substances dont la TD₅₀ est inférieure à 1 mg/kg poids corporel/jour, on trouve l'aflatoxine (TD₅₀ = 0,0032 mg/kg), le benzo[a]pyrène (TD₅₀ = 0,95 mg/kg), la dioxine TCDD (TD₅₀ = 0,0235 mg/kg), la diméthylnitrosamine (TD₅₀ = 0,124 mg/kg), la diéthylnitrosamine (TD₅₀ = 0,0237 mg/kg).

- (ii) la courbe de distribution à risque 1 sur 1 million a été obtenue par une extrapolation linéaire, ce qui est une hypothèse conservatrice,
- (iii) le seuil utilisé par la FDA représente un scénario de pire des cas (« worst case »), car les substances chimiques de la base de données ont été testées (comme toute substance testée) pendant toute la durée de vie de l'animal par administration orale journalière.

La FDA estime que « s'il s'avérait ultérieurement qu'une molécule autorisée pour une migration de 0,5 µg/kg aliment (soit 1,5 µg/personne/jour) était cancérigène, l'excès de risque associé, pour une exposition quotidienne pendant toute la vie serait inférieur à 1 sur 1 million »^[33].

Dans l'ensemble, la communauté scientifique admet la démonstration d'un excès de risque de 1 sur 1 million pour une exposition de **1,5 µg/personne/jour** d'une substance non évaluée^[6].

c - Le seuil de non préoccupation toxicologique : outil de gestion ou d'évaluation du risque ?

L'adoption du « seuil de préoccupation toxicologique » permet à la FDA de recentrer ses efforts (et ses ressources) sur des situations où le risque est plus avéré ou plus tangible. Un consommateur exposé à une substance à une dose inférieure au seuil et évaluée par la procédure du « seuil de non préoccupation » serait protégé « avec une certitude raisonnable de non-danger »^[6].

Ce seuil, basé sur le choix d'un « risque acceptable » est donc un concept de gestion du risque. Il est d'ailleurs très significatif que la FDA emploie indifféremment l'appellation « seuil de réglementation » ou « seuil de préoccupation toxicologique ».

Mais la FDA note elle-même que **ce concept n'a de sens que s'il s'insère dans une démarche d'évaluation du risque** complémentaire, qui permet de réduire fortement cette probabilité de risque de cancer en deçà de 1 sur 1 million. En effet, le seuil ne doit pas être considéré comme une valeur toxicologique en dessous de laquelle n'importe quelle molécule chimique pourrait être ingérée sans risque. L'examen de la courbe de distribution de la base de Gold elle-même (Figure 5) montre que près de 30 % des substances cancérigènes étudiées présentent un effet cancérigène pour une exposition inférieure ou égale à 1,5 µg/personne/jour [correspondant à l'abscisse $\log(\text{TD}_{10^{-6}}) = -5,7$]. L'application du seuil sans discernement pourrait donc entraîner la mise sur le marché de substances extrêmement toxiques.

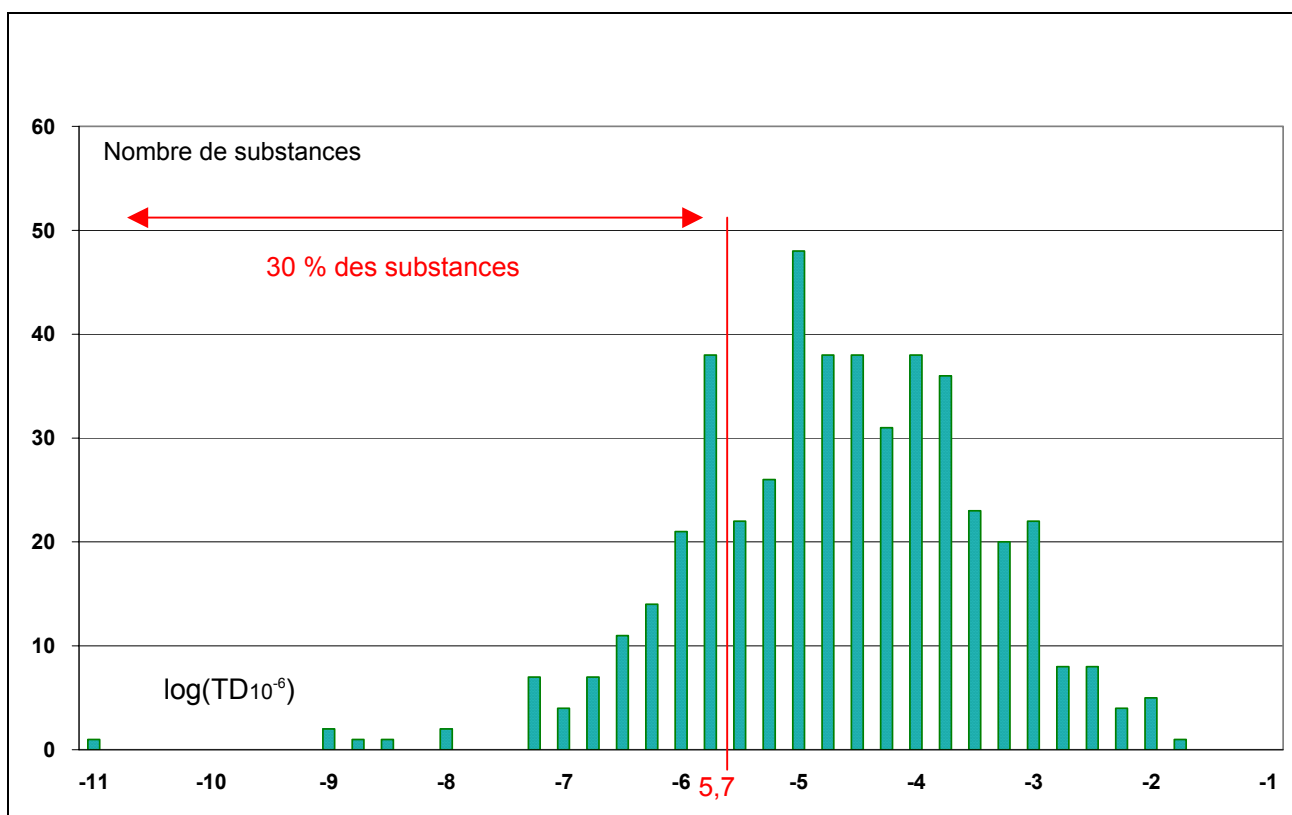


Figure 5 : Distribution des substances cancérigènes de la base de Gold, selon Cheeseman 2005 (reconstruite à partir de données communiquées par M. Cheeseman - $\text{TD}_{10^{-6}}$ = dose induisant un cancer chez 1 animal sur 1 million (calculée par extrapolation linéaire à partir de la dose induisant un cancer chez 1 animal sur 2)

A ce stade, notons que les agences d'évaluation de risque (AESA, Conseil de l'Europe) utilisent couramment et depuis de nombreuses années des seuils pour l'évaluation des matériaux au contact des denrées alimentaires. Ainsi, lorsqu'une migration est inférieure ou égale à **50 µg/kg d'aliments**, l'évaluation est limitée à des tests de génotoxicité *in vitro* (voir ci-dessus). Ce seuil non plus ne garantit pas une absence totale de risque : des molécules cancérigènes à très faibles doses (aflatoxines, dioxines) pourraient être approuvées si l'on utilisait sans discernement ce seuil de 50 µg/kg d'aliment. Une évaluation complémentaire du risque est indispensable, prenant en compte notamment la structure de la molécule.

Le CSHPF et l'Afssa ^[1] ont également retenu un seuil d'exposition de **1,5 µg/personne/jour** comme seuil de préoccupation toxicologique à condition qu'il y ait un examen complémentaire de la structure chimique. Le Conseil de l'Europe précise également que l'évaluation toxicologique des substances dont la migration est inférieure 0,5 µg/kg d'aliment ou 1,5 µg/personne/jour consiste à s'assurer qu'elles ne sont pas cancérigènes, par exemple en vérifiant qu'elles ne comportent pas de motif structural d'alerte en cancérigène ^[38].

La procédure retenue en France est précisée dans l'Avis du CSHPF du 9 décembre 1997 relatif à la constitution des dossiers d'évaluation pour la demande d'autorisation d'une nouvelle substance (Annexe IV). De manière similaire à la procédure du SCF (annexe IV), le dossier toxicologique à fournir dépend du niveau d'exposition ou de migration. A la différence du SCF, le CSHPF avait estimé que lorsque le niveau d'exposition théorique (NET) était inférieur à **0,5 µg/personne/jour**, les études expérimentales démontrant l'absence de potentiel génotoxique n'étaient pas nécessaires, sous réserve que l'industriel fournisse les éléments caractérisant l'absence de potentiel génotoxique : par exemple en montrant l'absence de motif structural d'alerte (Tableau 3), ou en utilisant un modèle de relation structure-activité reconnu.

d - Principe pour l'évaluation sanitaire de molécules connues dont l'exposition est inférieure à 1,5 µg/personne/jour

Dans les demandes d'autorisation d'emploi de nouvelles molécules dont l'exposition est inférieure au seuil, la structure est indiquée. L'évaluation du risque repose alors sur l'examen de la structure des molécules faisant l'objet des demandes d'autorisation d'emploi. Les experts de la FDA en charge de l'évaluation des risques sanitaires excluent des molécules à risque, même si l'exposition correspondante est inférieure à **1,5 µg/personne/jour**. La FDA dispose de deux outils ^[23] :

- une liste de motifs structuraux d'alerte. Une molécule possédant l'un de ces motifs structuraux n'est pas forcément cancérigène, mais plusieurs molécules cancérigènes possèdent l'un de ces motifs structuraux. Ces motifs structuraux sont considérés comme responsables de la toxicité de ces molécules.
Il existe plusieurs listes de motifs structuraux d'alerte. Le groupe de travail a reconstitué une liste (Tableau 2) sur la base des publications originales de Ashby et Tennant ^[2].
- des logiciels d'analyse des structures chimiques, associés à des bases de données, comparent la structure de la molécule à celles de cancérigènes connus ^[23].

En conclusion, pour une exposition inférieure à 1,5 µg/personne/jour, le risque sanitaire est statistiquement faible, car peu de substances chimiques sont capables d'induire un cancer avec une probabilité de 1 sur 1 million. L'évaluation de risque permet de réduire encore ce risque en excluant des molécules dont la structure chimique suggère une activité cancérigène potentielle.

Nous allons appliquer la même démarche dans le cas du PET recyclé. L'identification des risques, l'analyse des structures chimiques et l'examen des procédés de recyclage permettent de s'assurer que l'excès de risque est bien plus faible que 1 sur 1 million. La différence majeure avec le cas précédent est que là, on ne connaît pas la structure chimique des contaminants potentiels.

Nous examinerons dans un premier temps les « structures d'alerte » et montrerons que plusieurs d'entre elles sont réactives. Il est peu donc probable que les molécules qui portent ces structures survivent au processus de traitement thermique du PET. Dans un second temps, nous examinerons les molécules faisant l'objet des limites de concentration les plus basses dans l'eau (Tableau 3). Un certain nombre de ces molécules sont éliminées du PET en raison de leur volatilité. Les principaux contaminants éventuels du PET qui ne sont éliminés ni par leur réactivité ni par leur volatilité n'ont que peu de chances de devenir des contaminants des aliments en contact avec le PET recyclé.

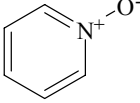
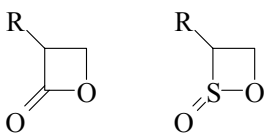
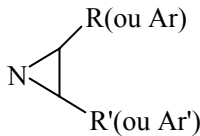
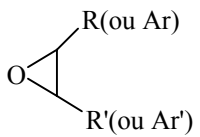
Classe*	Structure d'alerte	Formule chimique typique
(a)	Phosphonates et sulfonates d'alkyle	R-SO ₂ -OR', R-SO ₂ -OCH ₃
(b)	Nitroaromatiques (non substitués en ortho, notamment par un carboxyle)	Ar-NO ₂
(c)	Aryldiazoïques (non sulfonés)	Ar-N=N-Ar'
(d)	N-oxydes aromatiques	
(e)	Amines aromatiques mono et dialkylées (<C3)	Ar-NRR', avec R, R' = H, CH ₃ , C ₂ H ₅
(f)	Alkyl hydrazines	R-NH-NH ₂
(g)	Aldéhydes aliphatiques	R-CHO
(h)	Hydroxyméthylamines substituées	ArRN-CH ₂ -OH, R'RN-CH ₂ -OH
(i)	Monohaloalcènes non encombrés	R(ou Ar)-CH=CH-Cl
(j)	β-chloroéthylamines et chloroéthylsulfures	R-N(CH ₂ -CH ₂ -Cl) ₂ , R'RN-CH ₂ -CH ₂ -Cl R-S-CH ₂ -CH ₂ -Cl
(k)	N-chloramines	R'R-N-Cl
(l)	Propiolactones et propiosulfones	
(m)	Azéridines aromatiques et aliphatiques	
(n)	Halogénures primaires aromatiques substitués ou aliphatiques	R(ou Ar)-CH ₂ -Cl
(o)	Carbamates	H ₂ N-C(O)-O-R', R(ou Ar)HN-C(O)-O-R'
(p)	N-alkyl nitrosamines	RR'N-N=O
(q)	Amines aromatiques et leurs dérivés N-hydroxy et les esters correspondants	Ar-NH ₂ , Ar-NHOH, Ar-NHOC(O)R
(r)	Epoxydes aliphatiques et aromatiques	

Tableau 2 : Motifs structuraux d'alerte (* classe selon Ashby et Tenant), des substances possédant ces motifs structuraux ont été reconnues cancérigènes génotoxiques. Toute substance possédant l'un de ces motifs structuraux n'est pas forcément cancérigène [2]. Ar désigne un cycle aromatique, substitué ou non.

V.1.2 Seuil de préoccupation dans le cas du PET recyclé et concentration maximale tolérable dans les aliments

Dans cette démarche, nous nous appuyons sur les listes des motifs structuraux d'alerte du Tableau 2 et sur la liste de substances du Tableau 3.

a- Démarche d'évaluation du risque sanitaire

Le cas du PET recyclé présente des différences majeures avec celui des demandes d'autorisation d'emploi d'une nouvelle substance, discuté ci-dessus.

- (i) la structure des contaminants éventuels n'est pas connue,
- (ii) le risque est principalement lié à une réutilisation de bouteilles par des consommateurs qui y conserveraient des liquides ou des substances toxiques,
- (iii) l'exposition à de tels contaminants est exceptionnelle,

- (iv) un contaminant du PET recyclé subit les étapes de traitement thermique et de transformation du matériau, à des températures atteignant 300 °C,
- (v) pour qu'un contaminant du PET puisse devenir un contaminant des aliments, il faut une étape supplémentaire de migration.

Dans une démarche d'évaluation du risque, nous allons discuter ces éléments un à un. Nous allons montrer que la probabilité d'exposition des utilisateurs de PET recyclé à des molécules cancérigènes est très faible. Cette probabilité ne pourra pas être chiffrée (pas plus qu'elle ne l'est dans le cas des demandes d'autorisation d'emploi de nouvelles substances), mais nous montrerons que l'excès de risque d'apparition de cancer associé à l'emploi du PET recyclé est nettement inférieur à 1 sur 1 million pour une concentration de contaminant inférieure ou égale à 1,5 µg/kg d'aliment.

Notons en préalable que dans son rapport de 1992 sur le PET recyclé et sur la base d'un raisonnement statistique de consommation lié au PET, la FDA a estimé que la migration d'un contaminant de structure non identifiée était tolérable (risque négligeable) si l'exposition du consommateur n'excède pas 1 µg/kg d'aliment pour une diète journalière^{[69], [77]}. Le seuil d'exposition de 1,5 µg/personne/jour a été fixé ultérieurement.

(i) La structure des contaminants éventuels du PET recyclé n'est pas connue :

Ne sachant pas quel contaminant est présent dans le PET collecté, nous sommes ici au même stade que la FDA lorsqu'elle établit le risque pour une molécule chimique non évaluée. En paraphrasant la FDA, on peut dire que « s'il s'avérait ultérieurement qu'un [contaminant du PET recyclé] ingéré à raison de 1,5 µg/personne/jour était cancérigène, l'excès de risque associé, pour une exposition quotidienne pendant toute la vie, serait inférieur à 1 sur 1 million ».

(ii) Le risque est lié à une réutilisation impropre de contenants par le consommateur : les contaminants source de risque sont des substances disponibles dans l'environnement des consommateurs

Dans la mesure où le risque associé au PET recyclé est lié à des substances qu'un consommateur pourrait conserver dans une bouteille, cette bouteille ainsi contaminée pourrait entrer dans des circuits de collecte et de recyclage. Ces liquides peuvent être de l'essence, de l'urine, de l'eau de Javel, des pesticides domestiques, des détergents, des engrais ou des préparations liquides achetées sous forme concentrée et à diluer avant emploi. Certaines de ces substances sont très toxiques.

Néanmoins, le nombre de substances chimiques que l'on peut trouver dans les circuits de distribution destinés aux consommateurs est limité. Il est difficile de dire si cette considération réduit la probabilité de retrouver des substances cancérigènes dans le PET collecté en vue de recyclage. Néanmoins, on peut penser que certains des motifs d'alerte du Tableau 2 ne peuvent pas être présents à l'état pur, mais à l'état d'impuretés d'autres liquides : nitrosamines, dioxines, amines primaires aromatiques, etc.

(iii) l'exposition est exceptionnelle

Les études réalisées en Europe sur des échantillons de PET collecté et recyclé ont montré qu'**avant** le traitement thermique 3-4 bouteilles sur 10 000 sont contaminées ; **après** traitement thermique, aucun échantillon contaminé n'a été détecté. Ceci est parfaitement compréhensible, puisque le traitement thermique, qui améliore les performances thermiques du PET recyclé, assure aussi une fonction de décontamination. D'ailleurs les lignes directrices proposées par l'Afssa (Chapitre VII.1) indiquent à l'industriel comment il peut s'assurer et prouver que le traitement thermique élimine efficacement les contaminants. Avec des aliments au contact de PET recyclé, le scénario d'exposition potentielle correspond à un événement sinon unique, en tout cas exceptionnel. Ceci a deux conséquences :

- Sur le plan toxicologique : les TD50 de la base de données de Gold correspondent en effet à une ingestion quotidienne pendant toute la durée de la vie des animaux testés. Pour le PET recyclé, l'utilisation de ces données d'exposition chronique (la base de Gold) pour l'évaluation d'une exposition exceptionnelle (le PET recyclé) introduit une marge de confiance supplémentaire dans l'emploi du seuil de 1,5 µg/personne/jour.
- Sur le plan pratique, il est improbable que le contaminant soit présent le même jour dans plusieurs aliments différents en contact avec des contenants en PET recyclé. Si le contaminant est présent dans une bouteille d'eau par exemple, il est improbable qu'il soit aussi présent dans les matériaux au contact des aliments solides consommés le même jour.
- Enfin, le PET recyclé est utilisé en général en mélange avec du PET vierge . Dans ce cas, cela permet d'abaisser les concentrations tolérables en contaminants du PET recyclé. En faisant les calculs et l'évaluation en considérant que le PET recyclé utilisé est pur, nous ajoutons une marge de sécurité de plus.

(iv) Un contaminant du PET collecté n'est pas forcément un contaminant du PET recyclé

Les évaluateurs de la FDA connaissent la structure des molécules qu'ils examinent, ce qui leur permet d'exclure des structures à risque. Ceci n'est évidemment pas possible ici, mais nous pouvons montrer que de nombreuses structures à risque ne peuvent être présentes dans le PET recyclé :

1. plusieurs motifs structuraux d'alerte ne survivront pas au traitement thermique : ces molécules se dégradent et ne peuvent donc pas être retrouvées dans des matériaux en PET recyclé. Les principaux groupements fonctionnels hydrophiles sont réactifs, ils se greffent au PET et ne pourront donc pas être présents dans du PET recyclé, ayant subi le traitement thermique,
2. lors des étapes du traitement thermique, sous vide ou sous courant gazeux, les contaminants volatils du PET sont éliminés.

Nous avons donc ici deux facteurs complètement indépendants qui concourent à l'élimination des contaminants de PET au cours du traitement thermique : la réactivité chimique et la volatilité (tension de vapeur).

1- Réactivité des migrants dans le PET recyclé

Nous verrons plus loin que pour évaluer l'aptitude d'un procédé de recyclage à dépolluer le PET, on utilise des substances modèles (masse molaire 80 – 200 g/mole) dont on suit l'évolution aux différentes étapes du procédé. Parfois des études de migration complémentaires sont nécessaires. Dans une demande d'autorisation d'emploi de PET recyclé qu'il avait examinée, le CSHPF avait noté que l'industriel rapportait le résultat d'une étude de migration dans des simulateurs aqueux alors que les substances modèles étaient hydrophobes. Aucune migration dans les simulants aqueux n'était observée. Selon le CSHPF, cela ne prouvait pas forcément que le matériau ne présentait pas de risque sanitaire. Le CSHPF estimait que les substances modèles étaient mal choisies et recommandait d'employer des substances hydrophiles pour de tels essais.

En fait, une publication relate qu'il est difficile de trouver des substances modèles hydrophiles que l'on puisse incorporer dans du PET en vue d'en étudier leur migration. Les substances hydrophiles possèdent en effet des groupements fonctionnels polaires (acide carboxylique ou sulfonique, alcool, amine, amide, α - ou β -dicétones, etc.). Or plusieurs de ces groupements fonctionnels réagissent avec le PET et ces substances ne sont alors pas retrouvées après le traitement thermique. Les acides carboxyliques, les alcools et les amines se greffent sur les chaînes polymériques.

Lorsque des alcools (1,3-butanediol) ou des amines (triéthylamine, dodécylamine) sont incorporés dans des paillettes de PET qui sont ensuite chauffées dans les conditions de traitement thermique, le PET devient fortement coloré. Dans les extraits de PET, on ne retrouve ni ces substances, ni d'éventuels produits de réaction. Ces substances ont réagi avec le PET, en provoquant une rupture de chaîne et en se fixant au polymère par transestérification (pour les alcools) ou par amidation (pour les amines). La rupture de chaînes polymériques contribue à une perte des propriétés mécaniques du PET, qui fait que ce PET ne peut pas être utilisé pour fabriquer des matériaux.

Ce phénomène semble assez général. L'Afssa a évalué des esters R-COOR' qui donnent lieu à une transestérification, où la partie alcool (R-OH) se greffe sur le PET lors des étapes usuelles de mise en forme du matériau (il s'agissait de PET non recyclé). Après passage à l'état fondu, ces substances ne pouvaient pas être extraites du PET.

Il y eu peu de travaux systématiques de recherche sur la réactivité dans le PET fondu de substances possédant les motifs structuraux d'alerte. Mais il est probable que les motifs (e), (f), (h), (k), (m) et (q) du Tableau 3 ne survivent pas bien aux conditions de traitement thermique du PET recyclé, donnant des réactions de greffage sur le PET. Les produits de réaction seraient fixés sur les chaînes polymériques et ne pourraient pas migrer.⁵

Les aryldiazoïques (Tableau 2, ligne c) sont des colorants. Le risque associé aux azoïques est leur décomposition métabolique en amines aromatiques primaires. Une publication de Az et Dewald signale que cette réaction peut aussi avoir lieu dans des polymères à haute température, générant aussi les amines aromatiques primaires. Si elles étaient formées lors du traitement thermique, les amines aromatiques primaires réagiraient immédiatement avec le PET comme dans la Figure 6. Notons que si la formulation initiale du PET est destinée au contact alimentaire, ces colorants azoïques sont eux aussi conformes à l'arrêté sur les matières colorantes.

⁵ Le SCF a signalé une situation analogue avec la 2-aminobenzamide, qui réagit dans le PET non recyclé, avec des traitements thermiques de durée bien plus faibles que ceux appliqués au PET recyclé (Opinion of the SCF on the 21st list of monomers and additives, SCF/CS/PM/GEN/M93 final). La FDA indique sur son site que le rôle technologique de cette amine est lié à sa réactivité chimique.

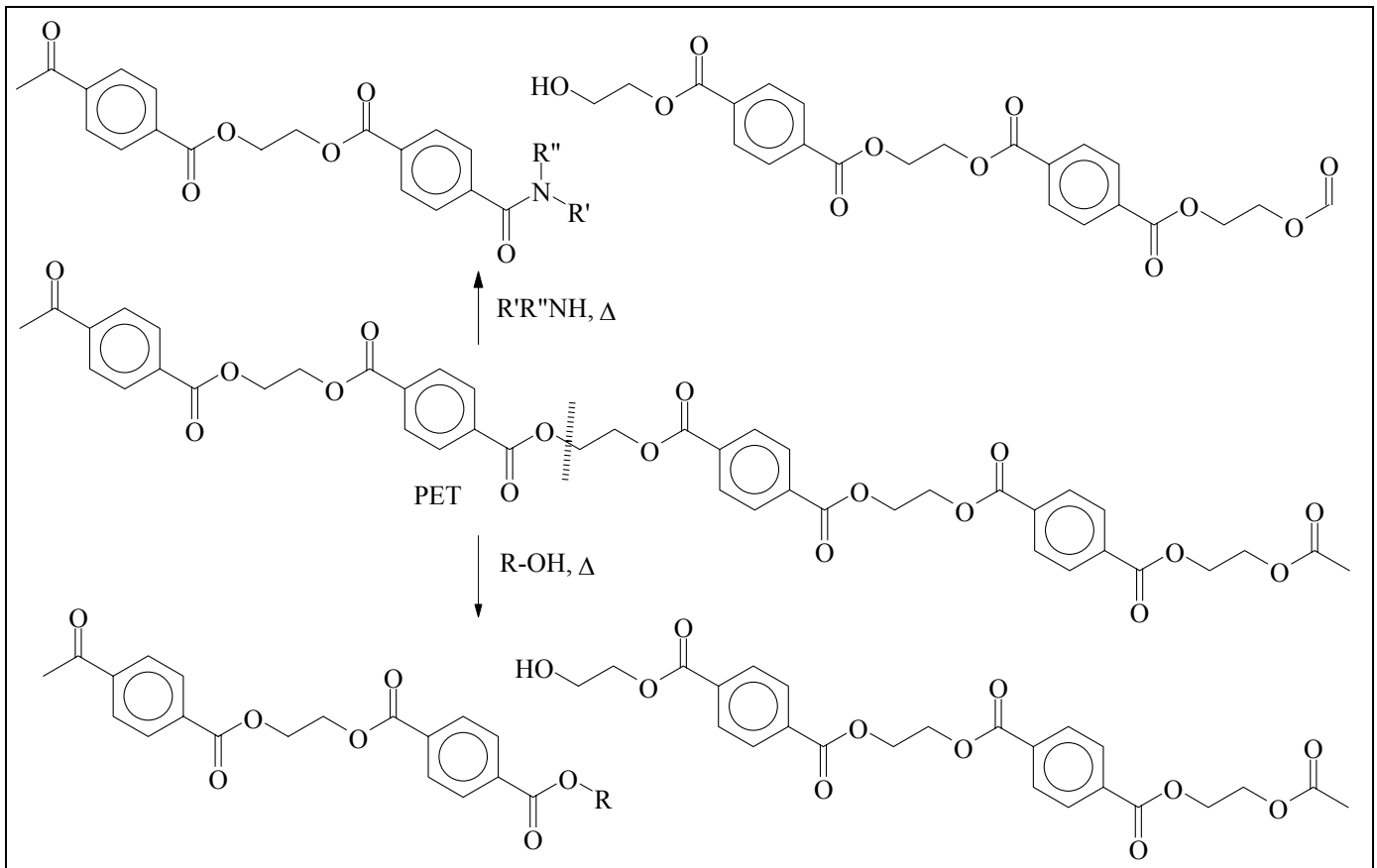


Figure 6 : Réaction d'alcools $R-OH$ et d'amines $R'R''NH$ avec le PET lors du traitement thermique de recyclage.

Ces considérations permettent de considérer qu'un certain nombre de substances cancérigènes ne peuvent pas être des contaminants d'un PET qui aurait subi le traitement thermique de recyclage. Ceci réduit la probabilité de risque de trouver des substances cancérigènes dans le PET.

2- Evaporation des migrants volatils et de faible masse molaire au cours du traitement thermique

Les procédés de recyclage du PET impliquent plusieurs étapes à haute température (séchage à 150-180 °C sous courant d'air, traitement thermique) qui conduisent à l'évaporation des contaminants les plus volatils. Ces contaminants volatils sont aussi, on le verra plus loin, ceux qui ont les plus forts coefficients de diffusion dans le PET, c'est-à-dire ceux qui migrent le plus rapidement. Ces étapes du procédé ne sont pas réalisées spécifiquement pour des impératifs de sécurité sanitaire, elles sont inhérentes au processus technologique : on ne peut recycler du PET sans séchage et sans polycondensation.

Le traitement thermique est une réaction de polycondensation (III.1.1b) qui permet de rallonger les chaînes de polymère. Pour déplacer l'équilibre de cette réaction réversible, il faut éliminer l'eau libérée par l'estérification, en tirant sous vide ou sous courant gazeux pendant toute la durée de la réaction. Comme, en outre, la réaction s'effectue à haute température, les substances les plus **volatiles** sont évaporées au cours de cette polycondensation.

Une publication décrit la cinétique d'**évaporation au cours du séchage** (Figure 7). On voit bien que les substances de plus basse **masse molaire** (jusqu'à 149 g/mole) sont éliminées efficacement ; l'Uvitex, de masse élevée, n'est pas du tout éliminé. On ne trouve pas de publication décrivant l'évaporation de substances modèles au cours du traitement thermique, mais comme celui-ci s'effectue dans des conditions plus drastiques (températures plus élevées, vide ou courant gazeux), l'évaporation est encore plus forte. C'est ce qui explique que l'analyse des milliers d'échantillons de PET ayant subi le traitement thermique n'a pas révélé de substance exogène. Dans la pratique, selon les technologies, le temps de séchage va de quelques secondes sous vide en extrudeuse (PET à l'état fondu) à 4 heures sous courant gazeux (150-180 °C) avant l'extrusion.

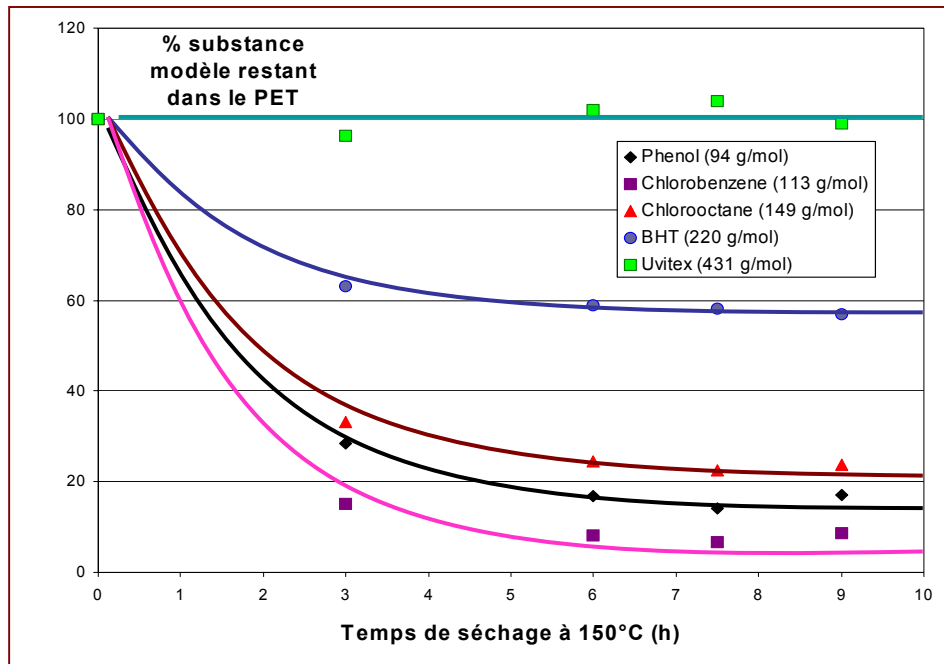


Figure 7 : Elimination de substances modèles pendant l'étape de séchage.

Les substances volatiles du tableau 3 (benzène, épichlorhydrine et chlorure de vinyle) sont éliminées du PET pendant le traitement thermique prolongé. Cela réduit encore la probabilité de retrouver des substances cancérogènes dans le PET recyclé.

(v) Un contaminant du PET recyclé n'est pas forcément un contaminant de l'aliment

Même si un contaminant initialement présent dans des bouteilles collectées survit à la transformation thermique du matériau, avant qu'il ne devienne un contaminant des aliments à des doses susceptibles de présenter un risque, il faut qu'il puisse diffuser dans le PET, puis être transféré de la surface du PET à l'aliment :

- les substances qui diffusent le plus rapidement dans le PET sont celles de plus faible **masse molaire**, c'est-à-dire les plus volatiles. Ce sont précisément celles que les traitements thermiques éliminent efficacement sur la base de leur tension de vapeur,
- en outre, la migration dans des aliments aqueux est également inhibée si les molécules présentent un caractère **hydrophobe**.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et la plupart des organismes réglementaires ont établi des listes de substances chimiques toxiques avec des valeurs guides. Dans le cas de l'eau, qui est la denrée la plus consommée, la recherche systématique de ces molécules (Tableau 3) est obligatoire. La directive 98/83/CE et le Code de la Santé Publique relatifs aux eaux destinées à la consommation humaine concernent les eaux indépendamment de leur conditionnement et ne s'appliquent pas aux eaux minérales.

Que ce soit pour l'OMS ou pour les législations européennes et françaises, seul un nombre restreint de molécules sont affectées d'une valeur guide inférieure ou égale à 1,5 µg/l d'eau.

Nous avons examiné une à une ces substances faisant l'objet de limitations inférieures à 1,5 µg/personne/jour ou 1,5 µg/litre eau (Tableau 3). Pour chacune des ces substances, les paramètres qui influencent la probabilité de les retrouver dans du PET recyclé (après traitement thermique) et dans l'eau en contact avec ce PET ont été reportés.

- la masse molaire permet d'évaluer un coefficient de diffusion maximal,
- la tension de vapeur et la température d'ébullition donnent l'évaporation lors du traitement thermique,
- le coefficient de partage octanol/eau (logP) est utilisé pour évaluer la tendance de la molécule à s'accumuler dans l'environnement ou dans les tissus. Ce paramètre donne une image du caractère hydrophile/hydrophobe de la molécule.

Leur migration dans des aliments aqueux est inhibée, soit par leur caractère hydrophobe, soit par leur masse molaire élevée, soit par les deux facteurs à la fois.

Nr	Substances	Valeur guide OMS (µg/l) ^a	Limite de qualité dans les eaux de boisson (µg/l) ^b	Masse Molaire (g/mol)	T éb (pression atmosphérique) ^d	Pression de vapeur ^d à 25 °C (torr)	LogP ^d	Evaluation dans le cas du PET recyclé
1	Chlorure de vinyle	0,3	0,5	62,5	-10,5	2580	1,44	Molécule très volatile, évaporée lors du traitement thermique
2	Acrylamide	0,5	0,1	71,1	231,7	0,0614	-0,78	Hydrophile, peu volatile. Susceptible de réagir avec le PET par lesNH2
3	Benzène	10	1	78,1	78,8	101	2,22	Molécule très volatile, évaporée lors du traitement thermique
4	Epichlorhydrine	0,4	0,1	92,5	117	-	-	-Molécule volatile, susceptible d'être évaporée lors du traitement thermique et de réagir avec le PET
5	1,2-Dibromoéthane	0,4		173,8	130,2	12,0	2,08	Evaporation possible lors du traitement thermique, molécule hydrophobe
6	1,2-Dibromo 3-chloropropane	1		236,3	198,6	0,503	2,65	D'après la masse molaire, migration trop lente pour atteindre la limite, molécule hydrophobe
7	Cyanazine	0,6		240,7	442,4	5,03 x 10 ⁻⁸	2,19	D'après la masse molaire, migration lente, molécule hydrophobe
8	Benzo[a]pyrène	0,7	0,01	252,3	495,0	1,87 x 10 ⁻⁹	6,40	D'après la masse molaire, migration trop lente pour atteindre la limite, molécule hydrophobe
9	Benzo[b]fluoranthène		Σ = 0,1	252,3	467,5	1,81 x 10 ⁻⁸	6,40	D'après la masse molaire, migration trop lente pour atteindre la limite, molécules hydrophobes
10	Benzo[k]fluoranthène			252,3	480,0	6,55 x 10 ⁻⁹	6,40	Migration trop lente pour atteindre la limite
11	Benzo[g,h,i]pérylène			276,3	---	---	---	Migration trop lente pour atteindre la limite
12	Indéno[1,2,3-cd]pyrène			276,3	497,1	1,56 x 10 ⁻⁹	6,89	Migration trop lente pour atteindre la limite
13	Hexachlorobutadiène	0,6		260,8	230,5	0,099	3,98	D'après la masse molaire, migration trop lente pour atteindre la limite, molécule hydrophobe
14	Hexachlorobenzène	1		284,8	324,5	4,63 x 10 ⁻⁴	4,89	D'après la masse molaire, migration trop lente pour atteindre la limite, molécule hydrophobe

Nr	Substances	Valeur guide OMS (µg/l) ^a	Limite de qualité dans les eaux de boisson (µg/l) ^b	Masse Molaire (g/mol)	T _{éb} (°C) (pression atmosphérique) ^d	Pression de vapeur ^d à 25 °C (torr)	LogP ^d	Evaluation dans le cas du PET recyclé
15	Dioxine 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxine?			322,0	417,9	8,26 x 10 ⁻⁷	7,00	D'après la masse molaire, migration trop lente pour atteindre la limite, molécule hydrophobe
16	1,2,4,5,6,7,8,8-Octachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-méthano-1H-indène (Chlordane)	0,2		409,78	175	---	---	D'après la masse molaire, migration trop lente pour atteindre la limite, molécule hydrophobe Solubilité dans l'eau : 0,100 mg/l à 20 °C
17	1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane (DDT) et ses métabolites	1		354,49	416,2	9,42 x 10 ⁻⁷	5,92	D'après la masse molaire, migration trop lente pour atteindre la limite, molécule hydrophobe
18	Total des pesticides		0,5					
19	Pesticides autres que les 4 suivants :		0,1					
	Aldrine	0,03	0,03	364,9	384,9	8,75 x 10 ⁻⁶	5,32	D'après la masse molaire, migration trop lente pour atteindre la limite, molécules hydrophobes
	Dieldrine			380,9	416,2	9,43 x 10 ⁻⁷	4,88	Migration trop lente pour atteindre la limite
	Heptachlor	0,03	0,03	373,3	392,3 ^w	5,23 x 10 ⁻⁶	5,46	Migration trop lente pour atteindre la limite
	Heptachlor époxyde			389,3	425,5 ^w	4,71 x 10 ⁻⁷	5,47	Migration trop lente pour atteindre la limite
20	Endrine	0,6		380,9	416,2 ^w	9,43 x 10 ⁻⁷	4,88	Migration trop lente pour atteindre la limite

Tableau 3 : Substances faisant l'objet d'une limitation de teneur inférieure à 1,5 µg/l d'eau : (a) selon l'OMS [2004], (b) la directive 98/83/CE et le Code de la Santé Publique ; (c) commentaires du groupe de travail de l'Afssa (une molécule volatile est éliminée lors du séchage ou du traitement thermique ; une molécule de masse molaire élevée migre lentement). (d) : Valeurs données dans les bases de Science Finder (souvent calculées avec Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris. Les marges d'incertitudes, qui sont parfois importantes, ne sont pas reportées ici. logP = coefficient de partage de la substance entre l'octanol et l'eau ; les substances sont considérées ici comme hydrophobes lorsque logP > 2.

L'influence du **coefficient de partage, K^6 , de la substance entre le PET et l'aliment**. Le PET n'est que légèrement hydrophile et a surtout de l'affinité pour des substances lipophiles. La littérature donne peu de valeurs de K mais les valeurs du coefficient de partage de substances entre octanol et eau sont un bon indice de la polarité et du caractère hydrophile de substances. Nous considérons ici qu'une molécule est hydrophobe dès que son log P est supérieur à 2 (99 % de la molécule répartis dans l'octanol pour 1 % dans l'eau).

Pour conforter quantitativement les arguments ci-dessus, essentiellement qualitatifs, nous avons fait une simulation mathématique de migration des molécules du Tableau 3, dans un scénario pessimiste. Le modèle mathématique est présenté dans le chapitre V.2.

Nous nous sommes intéressés aux molécules non volatiles du tableau, c'est-à-dire les substances 5 à 20. Nous avons imaginé que chacune de ces molécules était présente dans le PET à la concentration maximale de contaminant trouvée dans les études sur les paillettes de PET lavé, soit 20 mg/kg PET. Il y a une surestimation considérable puisque (i) cette concentration n'a été mesurée que pour du limonène, contaminant majoritaire et (ii) aucun contaminant n'a été détecté dans le PET recyclé ayant subi un traitement thermique.

Dans le modèle mathématique, le coefficient de diffusion du scénario du pire des cas est calculé à partir de la masse molaire de la substance. Ne connaissant pas le coefficient de partage K de ces substances, nous avons fait le calcul pour deux valeurs, $K=0,01$ et $0,001$, correspondant à des molécules hydrophiles.

Entrée du Tableau 3	M (g/mole)	$C_{p,0}$ (mg/kg PET collecté)	Migration dans l'eau ($\mu\text{g/kg eau}$)	
			$K=0,01$	$K=0,001$
5	173,80	20	$3,7 \times 10^{-1}$	$3,7 \times 10^{-2}$
6	236,30	20	$1,3 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-2}$
7	240,70	20	$1,2 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-2}$
8, 9, 10	252,30	20	$9,7 \times 10^{-2}$	$9,7 \times 10^{-3}$
13	260,80	20	$8,4 \times 10^{-2}$	$8,4 \times 10^{-3}$
11, 12	276,30	20	$6,5 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-3}$
14	339,00	20	$2,2 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-3}$
16	284,80	20	$5,6 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-3}$
17	354,49	20	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-3}$
20	380,90	20	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-3}$

Tableau 4 : Migration dans l'eau (mg/kg d'eau) des substances du Tableau 3 calculée pour une concentration initiale dans le PET de 20 mg/kg de PET et pour deux valeurs possibles du coefficient de partage K entre l'aliment et le PET. Les molécules 1 à 4 du Tableau 3 ne sont pas reportées parce qu'elles sont volatiles.

Par conséquent, même si ces substances étaient présentes à la dose de 20 mg de contaminant /kg de PET recyclé, leur migration dans les conditions du Tableau 4 ne dépasserait pas $0,37 \mu\text{g/kg}$ d'aliment (plus forte valeur calculée pour le dibromoéthane).

Remarque : on peut imaginer d'autres scénarii à partir des résultats du Tableau 4, en notant que la migration est proportionnelle à K et à $C_{p,0}$. Ainsi, pour $M=173,8 \text{ g/mole}$, si $K=0,1$, la migration prédite sera de $3,7 \mu\text{g/kg}$ d'eau.

b- Concentration maximale tolérable dans les aliments au contact du PET recyclé

Pour définir des critères de qualité du PET recyclé, la première étape consiste à convertir l'exposition maximale tolérable en une concentration maximale tolérable dans les aliments. Plus loin, nous verrons comment relier la concentration dans l'aliment à une concentration dans le matériau.

⁶ K : concentration dans l'aliment / concentration dans le PET recyclé

Le groupe de travail s'est demandé comment il convenait d'attribuer l'exposition maximale de 1,5 µg/personne/jour aux différents aliments de la diète journalière. Sachant que cette diète est constituée de 3 kg d'aliments (solides et liquides), cela donnerait une concentration moyenne de 0,5 µg/kg d'aliment.

Cependant, vu l'ensemble des arguments exposés ci-dessus, le groupe de travail estime que la migration d'un contaminant en concentration inférieure ou égale à 1,5 µg/kg d'aliment ou d'eau, serait de nature à maîtriser le risque pour le consommateur.

V.1.3 Commentaires du Comité d'Experts Spécialisé « Eaux », relatif à l'utilisation de la notion de seuil de préoccupation toxicologique

Lors de la phase finale de validation du rapport par les Comités « Matériaux au contact des denrées alimentaires » et « Eaux », ce dernier a émis quelques commentaires sur la notion de seuil de préoccupation toxicologique ^[1] utilisée, dans le cadre de ce rapport, pour établir une concentration maximale tolérable de contaminants dans les aliments au contact du PET recyclé. Ces commentaires, qui ne sont pas de nature à remettre en cause la démarche de l'évaluation, sont néanmoins des considérations à rappeler.

Le Comité « Eaux » rappelle que :

- ❑ Le concept de seuil de préoccupation toxicologique (SEPT), fondé sur une approche probabiliste des données de toxicologie actuellement disponibles est, à l'origine, conçu comme un outil de gestion du risque sanitaire.
- ❑ Le SEPT est habituellement utilisé dans le cas de substances chimiques présentes à très faibles concentrations et pour lesquelles les données toxicologiques spécifiques s'avèrent insuffisantes pour conduire une évaluation toxicologique classique.
- ❑ Le SEPT s'inscrit dans un processus d'évaluation ("arbre de décision") qui cherche à identifier la classe structurale d'une substance et son comportement métabolique et que l'utilisation du SEPT s'accompagne habituellement du contrôle du caractère non génotoxique de la substance, au moins par la recherche de structures d'alerte.
- ❑ La valeur de SEPT (1,5 µg/personne/jour) proposée comme niveau d'exposition pour lequel on considère que le risque sanitaire est *a priori* acceptable, repose sur une consommation quotidienne de 3 kg d'aliment par jour et un pourcentage de substances inconnues et présumées cancérogènes de 10 %.

Et considère que :

- ❑ Le maintien d'un niveau d'exposition inférieur à la valeur d'un seuil de préoccupation toxicologique, de quel que niveau qu'il soit, n'écarte pas le besoin de réaliser des études toxicologiques complémentaires si l'organe d'évaluation le considère nécessaire.
- ❑ L'utilisation d'une limite maximale de migration de 1,5 µg/l ne peut pas être justifiée pour l'ensemble des substances dont la limite ou la référence de qualité est inférieure à cette valeur.
- ❑ L'utilisation d'une limite maximale de migration de 1,5 µg/l peut être acceptée en raison du caractère exceptionnel de la contamination, de la nature et de la concentration en contaminants du PET recyclé, de la réactivité de substances possédant une structure d'alerte, ainsi que l'utilisation de données de cancérogenèse dans le calcul de cette limite maximale de migration.

Ainsi, le groupe de travail estime qu'il est possible de tolérer des contaminants issus du PET recyclé même si leur structure chimique n'est pas identifiée, si leur teneur dans les matériaux ou leur migration dans les aliments est telle que l'exposition du consommateur ne dépasse pas 1,5 µg/personne dans la journée d'exposition. Compte tenu du caractère statistiquement exceptionnel de la contamination, compte tenu des facteurs de sécurité exposés ci-dessus, le groupe de travail propose une concentration limite tolérable de 1,5 µg contaminant/kg d'aliment ou d'eau conditionnée.

V.2 CONCENTRATION MAXIMALE TOLÉRABLE DE CONTAMINANTS DANS LES MATÉRIAUX

Contrairement à l'approche précédente, on ne s'intéresse ni à la probabilité de retrouver réellement telle molécule dans un matériau, ni à sa toxicité, mais uniquement aux caractéristiques physico-chimiques des migrants et à leur aptitude à la migration. La migration est en effet influencée par la structure de la molécule (notamment la masse molaire) mais ne dépend pas de sa toxicité.

V.2.1 Prédiction de la migration surestimée à l'aide de coefficients de diffusion surestimés

D'après les lois de Fick, le coefficient de diffusion D d'une molécule diffusant dans un matériau polymère est proportionnel au flux et inversement proportionnel au gradient de concentration de la molécule diffusante. Les coefficients de diffusion dépendent de nombreux facteurs ^{[32], [52], [78], [79], [81]} :

↳ Du volume moléculaire et de la forme de la molécule diffusante

- ◆ Globalement, les coefficients de diffusion D diminuent à l'inverse de la masse ou du volume moléculaires (Figure 8) ^[65].
- ◆ A volume moléculaire équivalent, une molécule linéaire diffuse plus rapidement qu'une molécule sphérique ou ramifiée ; les fonctions chimiques jouent un rôle souvent moins important.

↳ De la nature du polymère

- ◆ La diffusion est plus rapide dans les polymères à l'état caoutchouteux (polyoléfines, PVC plastifié) que dans les polymères vitreux (PET, PVC, PA).
- ◆ Les effets de structure du diffusant sont plus marqués dans les polymères vitreux (Figure 8).
- ◆ Dans un même polymère, D croît si le taux de cristallinité diminue. Ainsi, le coefficient de diffusion de l'eau dans un PET est divisé par 16,5 lorsque le taux de cristallinité passe de 4 à 25 % ^[79]. L'orientation des chaînes de polymère diminue également la diffusivité mais son effet est bien moins important.

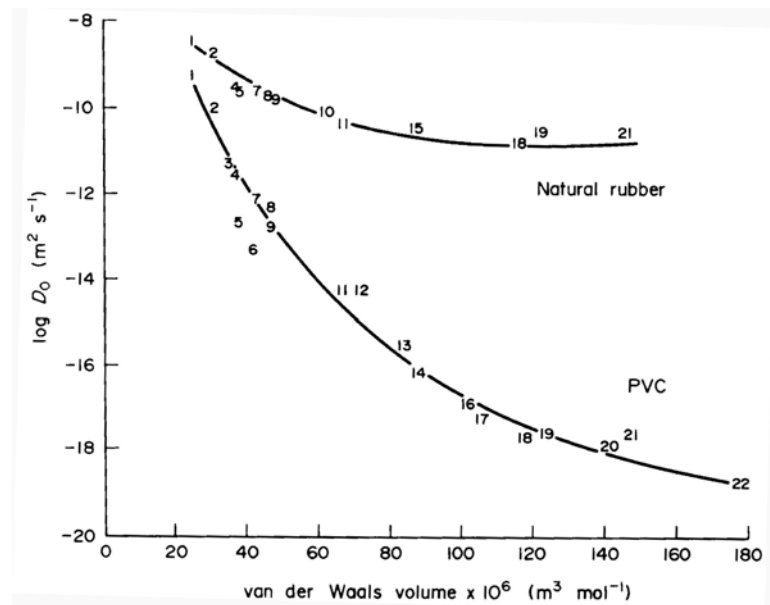


Figure 8 : Evolution du coefficient de diffusion D_0 en fonction du volume de Van Der Waals des molécules diffusant dans un caoutchouc et dans le PVC ^{[84], [54]}. 1 : hélium, 2 : hydrogène, 3 : eau, 9 : méthane, 11 : éthane, 12 : méthanol, 14 : éthanol, 15 : propane, 17 : n-propanol, 19 : n-butane, 20 : n-butanol, 21 : n-pentane, 22 : n-hexane.

↳ de la nature du milieu au contact

Le milieu au contact (aliment, simulant) peut pénétrer dans le matériau selon leur affinité réciproque (matières grasses dans les polyoléfines, eau et éthanol dans le PET). Cette pénétration plastifie le matériau, majore les valeurs de D et accélère en conséquence la diffusion et la migration.

↳ de la température

En première approximation et dans un domaine de température restreint, les phénomènes de diffusion suivent une loi d'activation de type Arrhenius.

Faute de pouvoir prévoir exactement D, des approches empiriques reposant sur des paramètres par défaut ont été développées. On prédit ainsi une migration surestimée ménageant une marge de sécurité pour l'évaluation des risques.

Une telle approche est reconnue dans la directive 2002/72/CE du 6 août 2002 (Considérant n° 14). Un principe d'estimation de valeurs majorées de D a été proposé ^{[18], [43]} : pour chaque polymère et à chaque température, on compile le plus grand nombre possible de valeurs de D tirées de la littérature et les log (D) sont reportés en fonction de la masse molaire (M) du migrant. On obtient ainsi des nuages de points, bordés vers le haut par une droite, qui représente D*, coefficient de diffusion surestimé. D* est la valeur maximale que peut prendre D pour une masse molaire donnée, selon l'équation suivante, totalement empirique :

$$D^* = 10^4 \exp\left(A_P - 0,01M - \frac{10450}{T}\right)$$

Équation 1

- ◆ D* (cm²/s) est la limite supérieure de D dans le polymère, d'après une corrélation log (D) = f (M),
- ◆ T est la température en degré Kelvin,
- ◆ 10450 est l'énergie d'activation de la diffusion (J/mol),
- ◆ M est la masse molaire (g/mol),
- ◆ A_P est un paramètre spécifique au polymère considéré. A_P a été établi essentiellement pour les polyoléfines :
PEBD : A_P = 9,
PEHD et PP : A_P = 22-5190/T.

Un programme européen a permis de comparer des valeurs de migration prédites et expérimentales. La corrélation qui en résulte permet une utilisation pratique dans le cas des polyoléfines. Avec les polyoléfines les valeurs de D* proposées conduisent à une telle surestimation de la migration, qu'il n'y a plus lieu de prendre en compte l'interaction éventuelle des emballages avec la matière grasse. Dans la littérature, les coefficients de diffusion ont été déterminés dans des conditions et avec des méthodes très différentes, ce qui contribue probablement à la dispersion des résultats. Cette démarche n'a été étendue que récemment au PET.

V.2.2 Calcul de la migration surestimée dans le cas du PET

Les diffusions sont très lentes dans le PET et la durée prolongée des expériences explique peut-être que ces travaux soient assez rares. En outre, pour une même substance, des valeurs de la littérature peuvent différer de plusieurs ordres de grandeur, sans que ces différences soient expliquées.

Une approche dédiée au PET a récemment été proposée ^[60]. Elle repose sur deux aspects :

- ◆ la détermination expérimentale d'une base de données de coefficients de diffusion déterminés à 40 °C dans des conditions homogènes, représentatives de l'utilisation de bouteilles,
- ◆ l'établissement d'une corrélation D=f(M) et de coefficients de diffusion surestimés, comme dans la démarche de Piringer.

C'est essentiellement sur ces résultats que se fonde la démarche du groupe de travail, détaillée ci-dessous.

a - Utilisation de substances modèles

La corrélation D=f(M) est établie pour des substances modèles. 35 substances modèles sont utilisées dans la littérature pour étudier la décontamination du PET ^[45]. Ces substances doivent représenter une large variété de structures chimiques, de masses molaires, de polarités et de volatilités.

Les listes les plus récentes **introduisent des molécules solubles dans l'eau** ^[60]. En effet, les substances modèles doivent être à la fois facilement incorporables dans les matériaux plastiques et solubles dans l'eau. Le choix est restreint, puisque les amines, les alcools et les acides, sont susceptibles de réagir avec le PET.

Ces substances modèles pourront servir pour évaluer les procédés de recyclage (VI.1) : on pourra ainsi suivre la décontamination au cours des différentes étapes technologiques et mesurer la migration de ces substances.

Les substances hydrophiles étudiées sont le DMSO, la pentanedione et le phénol. Mais l'emploi du DMSO soulève des difficultés analytiques, quant à la pentanedione, son emploi doit être déconseillé pour des raisons sanitaires.

b - Base de données de coefficients de diffusion D à 40 °C dans le PET

Pennarun a mesuré les coefficients de diffusion de substances modèles de structure et de masse molaire diverses (Figure 9), à 40 °C ($D_{40^{\circ}\text{C}}$) :

- ◆ pour la diffusion dans des films (sans milieu liquide en contact),
- ◆ lors de la migration dans l'acide acétique aqueux à 3 %,
- ◆ lors de la migration dans l'éthanol.

L'ensemble des valeurs de $D_{40^{\circ}\text{C}}$ obtenues est cohérent : la hiérarchie des coefficients de diffusion des différentes molécules est retrouvée d'une série d'expériences à l'autre. Pour une même molécule, des valeurs de D très différentes sont observées selon les conditions expérimentales :

- ◆ on observe un effet considérable de l'éthanol, qui augmente $D_{40^{\circ}\text{C}}$ de près de 100 fois (pour le toluène) par rapport à la diffusion dans les films. Cet effet est dû à une plastification du PET par l'éthanol. Malgré cette accélération, la diffusion dans le PET reste lente. Pour détecter la migration dans l'éthanol, il a fallu suivre les cinétiques pendant plus d'un an,
- ◆ les expériences de migration dans l'eau (+ 3 % d'acide acétique) ont été réalisées dans les mêmes conditions (mêmes bouteilles, mêmes substances modèles) mais pendant 18 mois à 40° C. Malgré ce temps très long, seule la migration de cinq substances modèles a pu être détectée : le chlorobenzène, le toluène, la 2,4-pentanedione, le phénol et la benzophénone. Ces substances sont caractérisées par :
 - soit une plus faible masse molaire, donc des coefficients de diffusion plus élevés ; les substances de masse molaire supérieure à 130 g/mol diffusent très lentement dans le PET au contact de l'eau,
 - soit une solubilité élevée dans l'eau (2,4-pentanedione et phénol) ; ceci illustre le rôle que peut jouer le coefficient de partage à l'interface PET / eau et la nécessité d'avoir des substances modèles solubles dans l'eau pour les tests de migration.

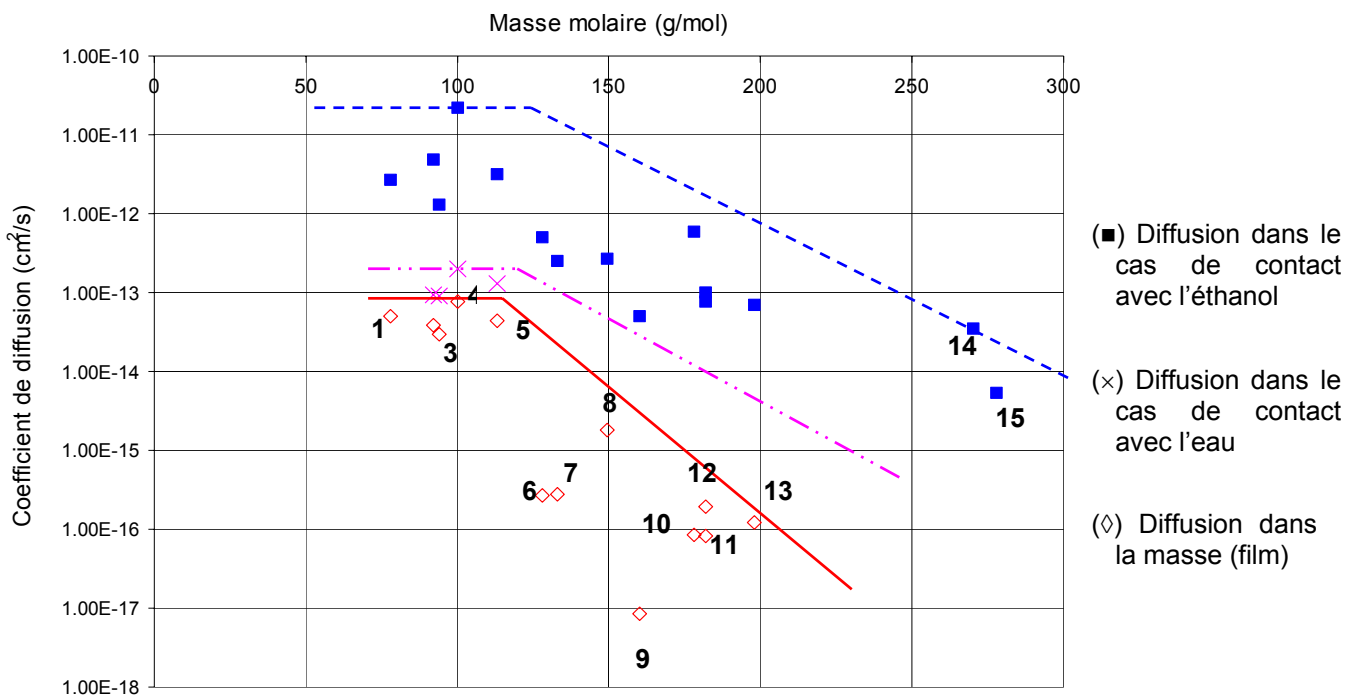


Figure 9 : Coefficients de diffusion $D_{40^{\circ}\text{C}}$ des substances du Tableau 5^[60] dans le PET, à 40 °C, sans contact avec un liquide (\diamond), en contact avec l'eau (\times) et en contact avec l'éthanol (\blacksquare).

Les droites représentent les coefficients de diffusion surestimés D^* . Les numéros des figures correspondent au Tableau 5.

c - Coefficients de diffusion surestimés : D à 40 °C*

A partir des valeurs de $D_{40^{\circ}\text{C}}$ (points expérimentaux de la Figure 9) pour des substances bien identifiées, Pennarun et al. ont proposé des coefficients de diffusion surestimés ($D_{40^{\circ}\text{C}}^*$) correspondant aux valeurs maximales que peuvent prendre les coefficients de diffusion quelle que soit la structure de la molécule diffusante. Les D^* sont définis à partir des abaques $\log D = f(M)$ bordant par le haut les points expérimentaux (droites de la Figure 9). En remplaçant D_{40} par $D_{40^{\circ}\text{C}}^*$ dans les équations ou les logiciels de migration, on obtiendra des migrations surestimées, avec une marge de sécurité.

Les abaques $D^*=f(M)$ sont nettement au-dessus des points expérimentaux. La 2,4-pentanedione est la substance qui diffuse le plus rapidement et sa présence dans la base de données décale vers le haut les abaques $D^*=f(M)$. Pour éviter de trop majorer les valeurs de $D_{40^{\circ}\text{C}}^*$ des faibles masses ($M < 130$ g/mol) surtout dans l'éthanol, un plateau, passant plus près des points expérimentaux a été proposé au lieu de prolonger la droite obtenue pour les substances dont la masse molaire est supérieure à 130 g/mol.

Les points expérimentaux permettent de déterminer des abaques $D_{40^{\circ}\text{C}}^*$ de film à film et dans l'éthanol, mais pas pour l'eau, en raison du nombre insuffisant de valeurs expérimentales mesurables. Pour l'eau (faible plastification), la pente de l'abaque est certainement intermédiaire entre celles du film (pas d'effet plastifiant) et de l'éthanol (fort effet plastifiant), car il est connu que la pente d'une corrélation $[D=f(M)]$ diminue si le matériau est plus plastifié (Figure 8). En admettant la même pente pour l'eau que pour l'éthanol, comme cela est présenté sur la Figure 9, on majore donc une nouvelle fois les coefficients de diffusion, surtout pour les masses les plus fortes. On obtient ainsi les équations suivantes valables à 40 °C, pour les milieux aqueux non alcoolisés :

$$D_{m,\infty,M>130}^{\text{Eau}} = 1,702 \cdot 10^{-11} \exp(-3,418 \cdot 10^{-2} \times M)$$

$$D_{m,\infty,M<130}^{\text{Eau}} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Substances modèles correspondantes	Masse g/mol	D (x 10 ⁻¹⁶ cm ² /s)			D* (x 10 ⁻¹⁶ cm ² /s)	
		T = 40 °C Valeurs mesurées film/film	T = 60 °C Valeurs mesurées film/film	T = 40 °C Valeurs mesurées migration dans l'eau	T = 40 °C Valeurs surestimées (migration dans l'eau) (c)	T = 25 °C Valeurs surestimées (migration dans l'eau) (d)
1. DMSO	78	500	3400	(b)	2000	465
2. Toluène	92	380	2600	950	2000	465
3. Phénol	94	300	3700	900	2000	465
4. 2,4-Pentanedione	100	770	5200	2000	2000	465
5. Chlorobenzène	113	440	3700	1300	2000	465
6. Nonane	128	2,7	80	(b)	2000	465
7. 1,1,1-Trichloroéthane	133	2,8	45	(b)	1806	420
8. Chlorooctane	149	18	110	(b)	1045	243
9. Phénylcyclohexane	160	0,084	0,99	(b)	718	167
10. Hydrocinnamate d'éthyle	178	0,860	18	(b)	388	90
11. Azobenzène	182	0,810	14	(b)	338	78
12. Benzophénone	182	1,9	44	(b)	338	78
13. Benzoate de phényle	198	1,20	26	(b)	196	45
14. Bis(2,6-ditert.butylhydroxy toluene (BHT)	220	(a)	(a)	(b)	92	21
15. Palmitate de méthyle	270	(a)	(a)	(b)	17	4
16. Phtalate de dibutyle	278	(a)	(a)	(b)	13	3

Tableau 5 : Coefficients de diffusion mesurés dans des films PET et obtenus par migration dans de l'eau – acide acétique (3 %), et valeurs calculées à partir des équations de Pennarun et al.^[60].

(a) : Substances non testées dans ces conditions.

(b) : Valeurs non obtenues, substances non détectées.

(c) : Valeurs correspondant à la droite « diffusion dans le PET au contact de l'eau » (Figure 9).

(d) : Valeurs extrapolées à partir de l'énergie d'activation $E_a = 80$ kJ/mol et de la valeur $D_{40^{\circ}\text{C}}^*$.

d - Coefficients de diffusion surestimés : D^* à 25 °C

Des boissons conditionnées en PET peuvent être conservées pendant des durées très longues à température ambiante. Bien que la prédiction de migration utilisée dans ce rapport ne soit appliquée qu'au test de 10 jours à 40 °C, le groupe de travail a estimé qu'il pouvait être nécessaire de disposer de valeurs de migration à 25 °C pour simuler numériquement des conditions différentes de conservation. Ce paragraphe montre comment des coefficients de diffusion à 25 °C peuvent être déterminés.

A 25 °C, la diffusion dans le PET est beaucoup trop lente pour être détectable ce qui ne permet pas de mesurer directement D , ni d'obtenir D^* dans un délai expérimental raisonnable. Les coefficients de diffusion D^* à 25 °C ont été extrapolés à partir des valeurs à 40 °C et 60 °C, à l'aide de l'énergie d'activation E_a de la diffusion, selon une relation d'Arrhenius (Équation 2). Il est important de noter que lorsqu'on extrapole un D vers un D^* à une température plus basse, il n'y a surestimation que si on utilise une énergie d'activation plus faible que la valeur réelle. Or E_a dépend de la substance considérée. Pour obtenir des coefficients de diffusion surestimés à 25 °C, l'énergie d'activation la plus faible de toutes les substances modèles testées a été appliquée à chacune d'entre elle. La valeur de $E_a = 80$ kJ/mol utilisée dans ce rapport est en accord avec des travaux récents (EU-Project FAIR-CT98-4318 « Recyclability »). Elle semble être une valeur charnière entre les gaz d'une part, les additifs et les contaminants d'autre part.

Équation 2

$$\ln D_{298}^* = \ln D_T^* - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$$

avec $R = 8,31$ mol/kJ x K et $E_a = 80$ kJ/mol

Note : En remplaçant T par 313 K (40 °C) et D_T^* par les valeurs du Tableau 5, on obtient les valeurs de D^* à 25 °C.

e - Calcul de la concentration $C_{P,0}^*$ tolérable dans les matériaux

Les coefficients de diffusion surestimés dans le PET plastifié par l'eau (Tableau 5) peuvent être injectés dans un logiciel de prévision de la migration, ou dans une équation mathématique représentant la migration. Cette dernière démarche est détaillée ici.

L'équation 3 est classiquement utilisée pour décrire la migration dans des cas simples ^[79] :

Équation 3

$$C_{P,0}^* = C_{F,t}^* \frac{\sqrt{\pi} V_F}{2\rho V_P} \sqrt{\frac{L^2}{D^* t}}$$

Cette équation est valable si les hypothèses suivantes (qui majorent une nouvelle fois la valeur calculée) sont vérifiées :

- ◆ le coefficient de diffusion est constant,
- ◆ à l'équilibre, la totalité du migrant est transféré du PET à la boisson ou l'aliment,
- ◆ la concentration du contaminant qui migre est homogène dans l'aliment.

D^* : coefficient de diffusion surestimé (cm^2/s),

L : épaisseur du matériau (cm),

t : temps de contact (s),

$C_{F,t}^*$: Concentration (mg/kg) du polluant au temps t dans l'aliment ou le simulateur. Cette valeur correspond à un seuil tolérable de la substance dans l'aliment (limite de migration spécifique),

$C_{P,0}^*$: Concentration (mg/kg) maximale tolérable en migrant dans le matériau à $t = 0$ (avant conditionnement). Cette valeur est celle que le recycleur devra atteindre dans le PET après traitement thermique,

ρ : densité du matériau (par rapport à l'eau),

V_P : Volume du matériau (cm^3),

V_F : Volume de l'aliment (cm^3),

V_P/V_F est une caractéristique de la bouteille indiquée par le producteur.

La surestimation de la migration peut être illustrée dans le cas de la benzophénone. Avec une concentration de 2910 mg/kg PET, la migration maximale dans l'acide acétique à 3 % est de 0,2 mg/l après 625 jours ^[61]. En utilisant l'équation 3, le coefficient de diffusion surestimé est égal à $3,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$, soit une migration calculée de 2,3 mg/l. La migration est surestimée de plus de 11 fois.

Les conditions sont particulièrement importantes pour l'évaluation de la migration. Les conditions des essais réglementaires simulant une conservation à long terme, soit 10 jours à 40 °C, sont pris comme référence pour calculer la concentration maximale tolérable dans le PET recyclé compatible avec une migration de 1,5 µg/l (Figure 10).

Les tests de migration à l'origine de cette figure ont été réalisés dans l'acide acétique à 3 %. Ces valeurs sont valables pour la migration dans l'eau et dans les aliments et boissons aqueux et acides.

Remarque : la première partie de la courbe est horizontale. Cela vient de l'utilisation d'un plateau pour les faibles masses dans les corrélations $D^*=f(M)$. $C^*_{P,0}$ croit ensuite exponentiellement avec M.

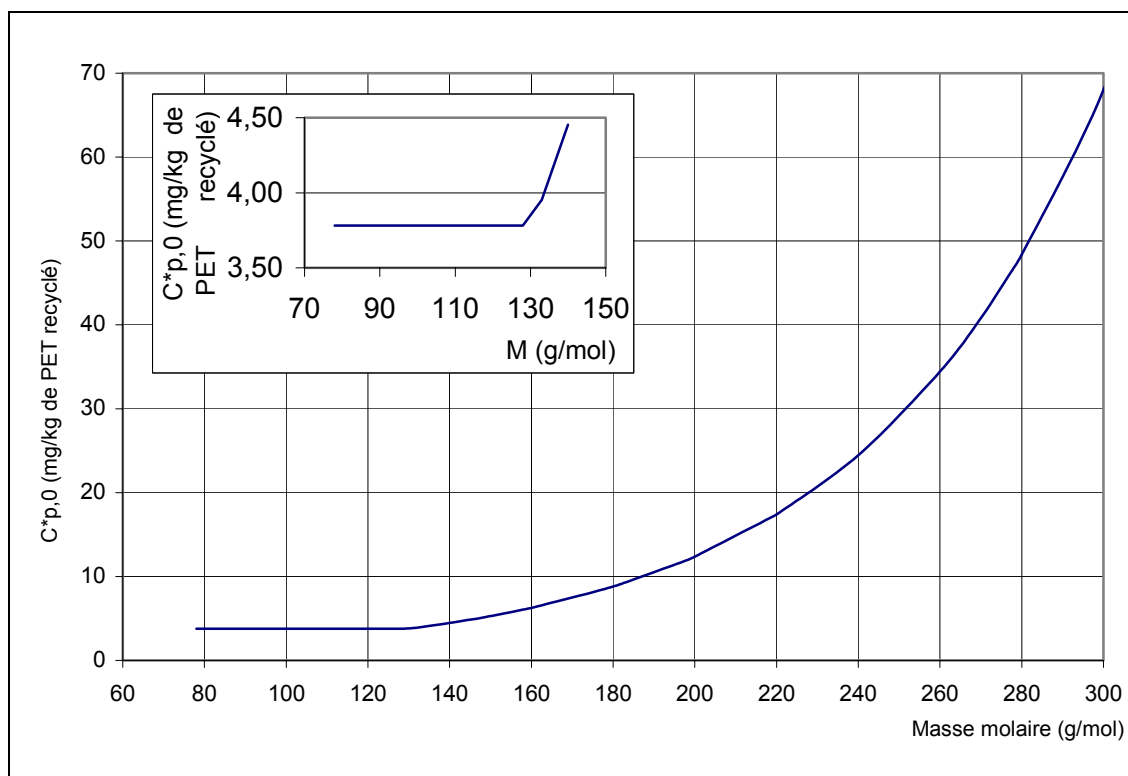


Figure 10 : Concentration tolérable de contaminants dans le PET compatible avec une limite de migration de 1,5 µg/l après 10 jours à 40 °C (calculé pour une bouteille de 1,5 litre).

Il est ainsi possible de calculer la concentration acceptable dans le PET, $C^*_{P,0}$, correspondant à une migration tolérable $C_{F,t}$ pour un contaminant, en fonction de sa masse molaire, à l'aide de la Figure 10 et de l'équation 3⁷.

⁷ M. Larroque, membre du groupe de travail et expert du Comité « Matériaux au contact des denrées alimentaires » a souhaité que ses commentaires soient exprimés dans le rapport. Ils portent sur l'utilisation des abaques de migration pour fixer une teneur limite à la présence de polluants dans le PET recyclé. Ils sont ajoutés *in extenso*.

« M. Larroque rappelle qu'il s'agit de fixer une quantité maximale (QM) de molécules polluantes donc inconnues dans le PET recyclé.

1 - Ces courbes ont été établies sur un certain type de PET ; or il est établi que la structure d'un polymère (paramètre influençant le coefficient de diffusion de substances) varie en fonction de sa composition mais aussi de sa mise en oeuvre. Rien ne permet d'affirmer que tous les PET ont la même composition physico-chimique.

2 - Si l'on utilise uniquement l'abaque donnant les migrations en fonction des poids moléculaires, on voit que des concentrations de plusieurs dizaines de mg par kilogramme (de 4 à 65 mg pour un composé de PM 300) de PET sont admissibles. Des QM sont fixées dans la réglementation pour certains composés tels que le toluènediisocyanate (PM = 148)(1 mg/kg), oxyde de propylène (1 mg/kg), vinyltriméthoxysilane (masse molaire = 143)(5 mg/kg) et bien d'autres. On peut voir que ces QM sont inférieures à celle que l'on pourrait accepter pour une substance inconnue éventuellement présente dans le PET. Comment justifier de fixer des QM supérieure à des composés inconnus (donc non évalués).

3 - Bien que ne remettant pas en cause l'approche d'évaluation du procédé de recyclage et les tests permettant de vérifier sa capacité à dépolluer, M. Larroque propose de fixer les QM en partant de l'objectif de migration maximale fixé lors de la migration d'un composé inconnu (1,5 µg/l) et en utilisant le calcul autorisé par la réglementation qui consiste à considérer que tout le composé migre. Par exemple, actuellement, une bouteille de 40 g contient 1,5 litres d'eau. Donc la QM d'un polluant ne devrait pas excéder environ 2,5 µg dans 40 g de PET soit environ 60 µg/kg de PET. Ce chiffre est 70 fois inférieur à celui proposé ».

D'une manière générale et à partir de l'équation 3, cette démarche peut être extrapolée à d'autres conditions, ainsi pour :

- ◆ estimer D^* à une température inférieure à 40 °C, on applique une énergie d'activation de 80 kJ/mol aux $D^*_{40^\circ\text{C}}$ du Tableau 5,
- ◆ cibler un $C_{p,0}$ correspondant à une durée de conservation différente t' , on multiplie l'une des valeurs de la Figure 10 par le rapport $[(t/t').0,5]$ ($C_{p,0}$ est inversement proportionnel à la racine du temps de contact, selon l'Équation 3),
- ◆ appliquer le modèle à d'autres types de contenants en PET, avec des rapports VF/VP différents, on utilise l'Équation 3.

Ainsi, la prévision de la migration permet d'établir des spécifications sur la matière recyclée, notamment la concentration tolérable en polluants dans le PET recyclé (à la sortie du procédé) en fonction de la masse molaire du polluant. On peut utiliser les valeurs du Tableau 5 et l'équation 3, ou la Figure 10. Ces données, valables pour un contact aqueux⁸, intègrent des approximations qui, toutes, surestiment la migration et donnent une marge de sécurité importante pour la protection du consommateur.

V.3 CONCLUSION

Ce chapitre passe en revue les éléments de risque, tant sur le plan toxicologique que physico-chimique. Compte tenu du caractère statistiquement exceptionnel de la contamination et des facteurs de sécurité considérés, une **exposition de 1,5 µg de contaminant/personne/jour** représente un risque sanitaire tolérable pour un contaminant issu du PET recyclé et dont la structure chimique n'est pas identifiée. Pour les raisons exprimées au V.1.2, il est considéré qu'une **migration limite de contaminant inférieure ou égale à 1,5 µg/kg d'aliment ou d'eau** serait de nature à maîtriser le risque pour le consommateur.

La prévision de migration associée aux données de coefficients de diffusion de substances modèles permettent, dans le cas d'un contact aqueux (eau ou acide acétique à 3 %), de relier le seuil de 1,5 µg/kg d'aliment à une **concentration maximale tolérable de polluant dans les matériaux en PET recyclé**. Cette concentration maximale dépend de la masse molaire du contaminant, de la durée et de la température de conservation des produits. Pour un contact aqueux (simulé par l'eau ou l'acide acétique à 3 %), la Figure 10 permet une évaluation de la concentration maximale tolérable d'un contaminant dans un matériau en fonction de sa masse molaire.

L'évaluation du risque consiste à s'assurer que les matériaux issus du procédé de recyclage ne contiennent pas de contaminant à une concentration supérieure à la concentration maximale tolérable dans le PET recyclé, $C^*_{p,0}$. Cependant, il est difficile de s'assurer que la concentration maximale tolérable est respectée dans chaque lot de PET recyclé. Aussi, le groupe de travail recommande l'évaluation globale de l'**aptitude du procédé de recyclage à éliminer des polluants**.

VI PRINCIPES DE L'ÉVALUATION GLOBALE DU PROCÉDÉ DE RECYCLAGE

D'une manière générale, il faudra faire la preuve que le procédé de production permet d'obtenir des matériaux en PET recyclé tels que la migration de tout contaminant ne puisse excéder 1,5 µg/kg d'aliment dans les conditions d'utilisation.

Comme pour tous les matériaux destinés au contact de l'eau et des aliments, le risque associé à l'emploi de PET recyclé est lié à la migration de contaminants chimiques. L'évaluation du risque consiste à s'assurer que les matériaux issus du procédé de recyclage ne contiennent pas de contaminant à une concentration supérieure

⁸ Contact aqueux : contact simulé par l'eau ou l'acide acétique à 3 % (directive 85/572 fixant la liste des simulants pour vérifier la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires).

à la concentration maximale tolérable dans le PET recyclé, $C_{p,0}^*$. Le procédé de recyclage par traitement thermique ou chimique du PET doit être apte à éliminer les contaminants qui seraient éventuellement présents. Cette vérification s'appuie sur trois démarches indépendantes, qui devront être développées dans le dossier de demande d'autorisation :

- La preuve de l'efficacité du procédé à dépolluer le PET devra être apportée en soumettant au traitement un matériau modèle, délibérément pollué avec des substances modèles (VI.1.2). Cette étude devra être réalisée en polluant des paillettes dans la masse, à une concentration de l'ordre de 500 mg/kg de PET permettant de mesurer un rendement de décontamination du PET, voire de suivre une cinétique de décontamination. Cette contamination est beaucoup plus élevée que les concentrations réellement mesurées dans des bouteilles collectées (quelques ppm au maximum). D'autres protocoles sont préconisés dans la littérature, avec une contamination plus faible, parfois uniquement en surface des paillettes, mais le CES estime que la quantité d'informations qui en est retirée est insuffisante et déconseille ce genre d'études.
En cas de contact avec des aliments autres que ceux simulés par l'eau à 3 % d'acide acétique (cas des aliments alcoolisés, gras ou solides), les objets finis devront faire l'objet d'essais de migration. Une étude de migration de substances modèles dans des milieux simulateurs sera réalisée sur des emballages finis fabriqués à partir du même lot qui a servi à faire l'étude de décontamination. Les industriels devront s'assurer que leur matériau contient bien des substances modèles solubles dans les milieux simulateurs correspondant aux aliments à conditionner.
- Un contrôle de qualité de la production des granulés devra être mis en place, de manière à vérifier que si, à l'issue du procédé de recyclage, il y avait une dérive grave (pollution exceptionnelle, dysfonctionnement d'une étape du procédé), l'industriel serait en mesure de la détecter et d'écarter les lots non conformes. Les éléments de ce contrôle doivent être joints au dossier de demande d'autorisation et l'industriel devra s'engager à pratiquer une auto-surveillance.
- Le cahier des charges des matières entrantes (après collecte et tri sélectifs - VI.1.1) dans le procédé de régénération permettra à l'industriel de démontrer qu'il n'utilise que des matières destinées au contact alimentaire, conformément aux prescriptions en vigueur.

VI.1 ANALYSE DU PROCÉDÉ DE RECYCLAGE DU PET USAGÉ

VI.1.1 Collecte et tri

Pour montrer comment l'industriel réalise ses objectifs, il pourra se référer au cahier des charges de la matière recyclée et à une description du tri. La collecte et le tri sélectifs des matières premières (emballages ménagers) doivent permettre d'éliminer efficacement les récipients et bouteilles non aptes au contact alimentaire, limitant ainsi la contamination par des substances non évaluées ou non autorisées.

VI.1.2 Rendement de décontamination dans des expériences modèles à partir de PET vierge délibérément pollué

Le procédé de traitement mis en œuvre pour recycler le PET usagé (extrusion, post condensation ou traitement chimique) doit permettre d'éliminer efficacement les contaminants éventuellement présents.

Un rendement de décontamination de 99 % devra être atteint lors du test expérimental de décontamination avec les substances modèles.

Le groupe de travail a en effet examiné des études expérimentales menées sur des matériaux modèles pollués à plusieurs centaines de mg/kg et a pu observer que les rendements de décontamination allaient de 99 % (pour la benzophénone, substance modèle de plus haute masse molaire) à plus de 99,9 %.

Dans les pires conditions de migration (temps, température, masse molaire), la concentration $C_{p,0}^*$ à ne pas dépasser dans le PET recyclé pour respecter une concentration maximale de 1,5 µg par kg d'aliment ou d'eau serait de 4 mg/kg de PET (Figure 10). Pour dépasser une telle concentration dans le PET après décontamination et sur la base d'un rendement de 99 %, il faudrait que la concentration dans le PET collecté soit supérieure à 400 mg/kg de PET (cas d'une pollution exceptionnelle), ce qui est plus de 20 fois la valeur maximale observée dans les études statistiques (20 mg/kg pour le limonène).

Le PET délibérément contaminé pour l'étude modèle subira tout le procédé de traitement de décontamination. La liste des molécules utilisables comme contaminants modèles a été établie à partir de la bibliographie scientifique et d'après les critères suivants :

- ◆ la masse molaire (les composés de bas poids, sont plus facilement éliminés lors du séchage, mais diffusent plus rapidement ; ils sont donc essentiels pour l'étude du risque),
- ◆ la représentativité des molécules contenant différentes structures et fonctions chimiques,
- ◆ les propriétés physico-chimiques : tension de vapeur, température d'ébullition, solubilité dans l'eau,
- ◆ la stabilité et la réactivité des substances : les alcools aliphatiques et les amines qui réagissent avec les fonctions esters du PET ne sont pas dans la liste.

Substances modèles	Numéro CAS	Masse molaire (g/mol)
Toluène	108-88-3	92
Phénol	108-95-2	94
Chlorobenzène	108-90-7	113
Limonène	138-86-3	136
Benzophénone	119-61-9	182

Tableau 6 : Liste des substances modèles à utiliser dans le test expérimental de décontamination du PET : l'emploi des substances solubles dans l'eau est indispensable si des tests de migration dans les simulants aqueux sont conduits.*

Les concentrations initiales en substances modèles dans le PET avant le procédé de décontamination (après séchage éventuel) devront être de l'ordre de 500-1000 mg/kg, pour faciliter leur détection dans le matériau après décontamination ou dans le simulant après un éventuel test de migration. La somme des concentrations des substances modèles ne devra pas excéder 5000 mg/kg de PET, afin de ne pas plastifier exagérément le PET. Il faut rappeler que ces concentrations représentent des valeurs bien supérieures aux valeurs susceptibles d'être retrouvées dans le matériau.

VI.1.3 Migration des substances modèles

Les études de migration ne se substituent pas à l'évaluation de l'aptitude du procédé de recyclage à dépolluer (rendement de décontamination) comme prévu au paragraphe précédent.

Cas de contacts avec des aliments simulés par l'eau et l'acide acétique à 3 % :

Si un PET contient 400 mg d'une substance modèle/kg de PET après lavages et 4 mg/kg à l'issue du procédé de recyclage (rendement de décontamination de 99 %), le modèle (Figure 10) montre que la migration après 10 jours à 40 °C ne dépassera pas 1,5 µg/kg d'aliment.

Cas de contacts correspondant à d'autres simulants :

Le modèle prédictif correspondant à la Figure 10 n'est applicable qu'aux cas de l'eau et de l'acide acétique à 3 %. Pour les autres simulants, les objets finis (dopés en substances modèles) devront être soumis à des études de migration des substances modèles afin de déterminer la concentration maximale dans le PET (après décontamination) compatible avec une migration inférieure à 1,5 µg/kg d'aliment alcoolisé ou gras.

Ces essais seront menés à partir d'objets finis (bouteille par exemple) fabriqués à partir du PET dopé ayant subi le procédé de recyclage. Les simulants et les conditions de migration utilisés devront correspondre au type d'aliments à conditionner et aux directives 97/48/CE et 85/572/EC relatives aux « règles de base nécessaires à la vérification de la migration ». Le protocole devra être décrit en détail. A partir de ces éléments, une concentration maximale de contaminant dans le PET sera déterminée avec la règle usuelle de proportionnalité entre la migration des substances modèles et leur concentration dans le matériau.

Par exemple, si un PET contenant 4 mg de substance modèle / kg de PET (après décontamination) donne une migration de 15 µg/kg d'éthanol (exemple arbitraire), il faudra garantir une teneur maximale de 0,4 mg polluant/kg de PET après décontamination. En tenant compte d'un rendement de décontamination de 99 %, ceci équivaut à 40 mg contaminant/kg de PET à l'issue des étapes de lavages et avant décontamination.

L'industriel devra décrire tous les moyens mis en œuvre lui permettant de garantir que cette concentration maximale ne sera pas dépassée.

VI.1.4 Marge de sécurité

L'évaluation du risque sanitaire décrite dans ce rapport inclut des marges de sécurité importantes. La migration de la benzophénone a été mesurée dans l'acide acétique à 3 % à 40 °C ; la valeur calculée est 21 fois supérieure. Cette surestimation est d'autant plus importante que la masse molaire des migrants est plus élevée. La surestimation repose sur :

- ◆ le coefficient de diffusion attribué aux contaminants : il est surestimé par les équations reliant D^* à la masse molaire,
- ◆ les équations utilisées pour le calcul de la concentration maximale de contaminant dans le PET incluent une marge de sécurité liée au coefficient de partage K_{FP} entre aliment et matériau. Une forme simple de l'équation donnant la migration en fonction du temps est (X) :

$$\frac{M_{F,t}}{M_{F,\infty}} = \frac{2}{L} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} \quad (X)$$

$$C_{PET,t=0} = C_{Food,t=10j} \frac{\sqrt{\pi} V_F}{2\rho S} \sqrt{\frac{1}{D^* t}} \quad (Y)$$

En pratique, on utilise l'équation (Y), équivalente à l'équation (3) pour $t=10$ jours. Pour passer de (X) aux équations (3) et (Y), on suppose que le transfert de masse est complet à l'équilibre, c'est-à-dire que le coefficient de partage K_{FP} est grand, voire infini (voir la Figure 11).

$$M_{F,t=\infty} = M_{PET,t=0}$$

Dans le cas d'aliments aqueux, c'est une surestimation car la très grande majorité des contaminants du PET sont hydrophobes. On peut apprécier plus finement l'influence de K_{FP} sur la migration avec l'aide de la Figure 11 (cas où 6 dm² de PET sont en contact avec 1 dm³ d'aliment).

$$\frac{M_{F,\infty}}{M_{P,0}} = \frac{K_{FP}}{6L_P + K_{FP}}$$

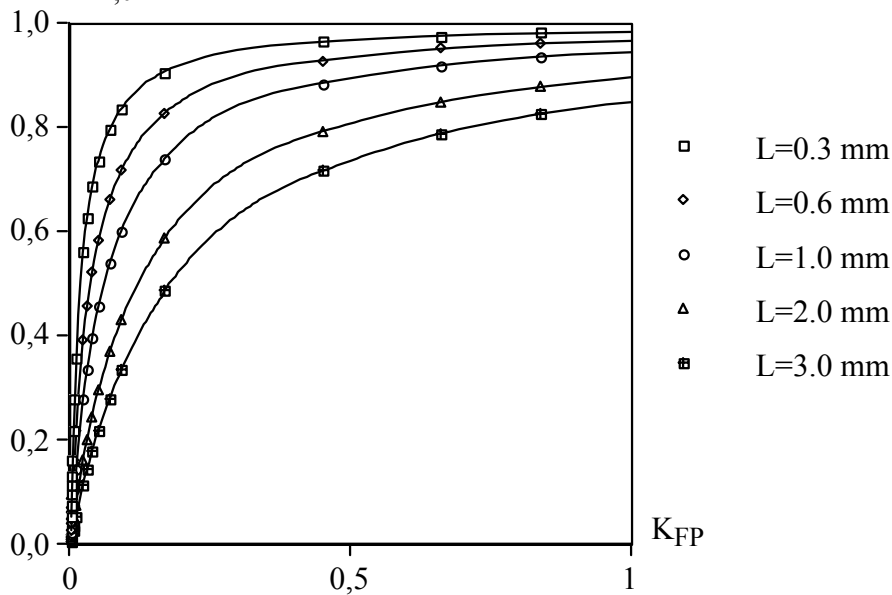


Figure 11 : Influence du coefficient de partage sur la migration, calculée dans le cas d'un emballage conventionnel avec 6 dm² / kg aliment. K_{FP} est le coefficient de partage entre l'aliment et le polymère ; $M_{F,\infty} / M_{P,0}$ est le pourcentage de migration au bout d'un temps très long. $M_{F,\infty}$ et $M_{P,0}$ sont des masses de contaminant.

- ◆ le rendement de décontamination : un rendement de 99 % permet de ramener à des concentrations acceptables des PET fortement contaminés.

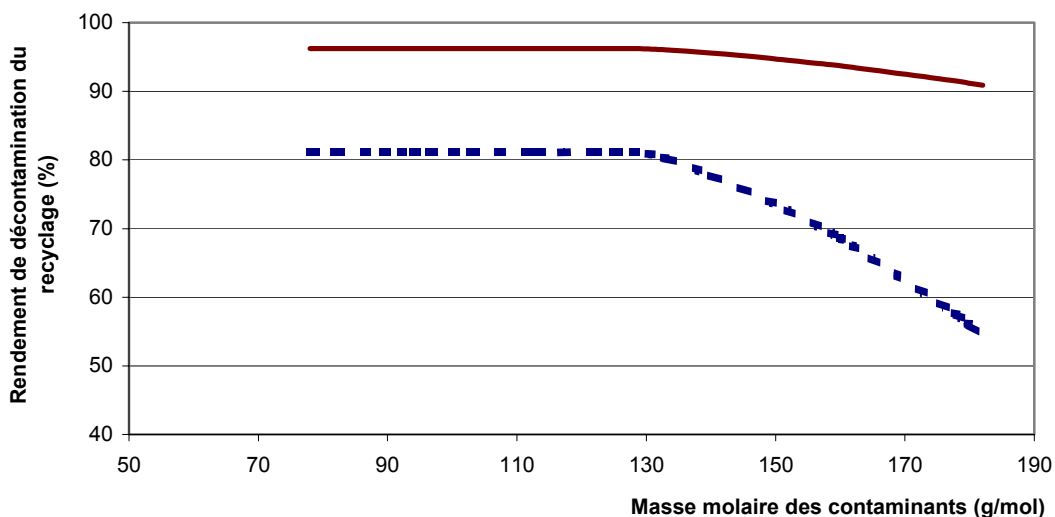


Figure 12 : Rendement de décontamination nécessaire pour réduire la concentration des contaminants du PET à des niveaux compatibles avec une migration de 1,5 µg/kg d'aliment (10 jours à 40 °C) : hypothèse d'une pollution initiale 20 mg/kg de PET (traits en pointillé) et 100 mg/kg de PET (traits pleins).

On pourra accepter que ces marges de sécurité soient réduites dans certains dossiers, par exemple si l'industriel connaît le vrai coefficient de diffusion de ses substances. En aucun cas, il ne sera acceptable que ces marges soient annulées.

VI.2 RECHERCHE DES CONTAMINANTS DANS LES GRANULÉS ISSUS DE PET RECYCLÉ DANS LE CADRE DU CONTRÔLE DE LA FABRICATION

L'industriel doit dans le cadre d'une production courante garantir que la teneur en contaminants éventuels dans la résine recyclée est telle que la migration ne saurait dépasser 1,5 µg/kg d'aliment. Si cette concentration n'est pas compatible avec une migration maximale de 1,5 µg/kg d'aliment, le matériau ne sera pas utilisé au contact alimentaire.

Pour cela, des contrôles seront effectués sur le PET recyclé, qui sera comparé à du PET vierge. Ces analyses seront réalisées sur des granulés obtenus dans le cadre d'une production de routine (à ne pas confondre avec les matériaux modèles contenant les substances modèles).

Des procédures sont précisées dans les recommandations sur le suivi de la production.

Ainsi, il appartient à l'industriel de s'assurer de l'absence de contaminant en concentration dans le PET supérieure à la concentration compatible avec une migration de 1,5 µg/kg d'aliment (soit à plus de 4 mg/kg de PET pendant 10 jours à 40 °C pour un contact aqueux [simulé par l'eau ou l'acide acétique à 3 %]). Il devra atteindre cet objectif par la démonstration de l'efficacité du procédé de recyclage, par les spécifications de la matière entrante et par un suivi analytique du procédé de fabrication.

L'efficacité du procédé de recyclage du PET sera considérée comme acceptable d'un point de vue sanitaire si l'industriel démontre que le rendement de décontamination est supérieur ou égal à 99 % (déterminé sur des substances modèles).

VII CONCLUSION GÉNÉRALE : ÉTABLISSEMENT DES LIGNES DIRECTRICES ET RECOMMANDATIONS POUR L'EMPLOI DE PET RECYCLÉ DESTINÉ AU CONTACT ALIMENTAIRE

En l'absence de lignes directrices définies par les instances sanitaires françaises et européennes, en raison des objectifs de recyclage de la directive 94/62/CE et de la demande industrielle, il convenait d'effectuer une évaluation générale et harmonisée des risques sanitaires liés à l'emploi de PET recyclé.

Ainsi, s'appuyant sur les travaux de la FDA, les programmes européens (AIR et FAIR) et la littérature scientifique disponible (notamment sur la contamination de PET collecté, recyclé et sur la prévision de la migration à partir du PET recyclé), cette évaluation a permis de :

1. Définir le niveau de risque tolérable, il est décliné en exposition maximale tolérable, concentration maximale tolérable dans les aliments et les matériaux en PET recyclé

Ainsi, l'Afssa estime qu'il est possible de tolérer des contaminants issus du PET recyclé même si leur structure chimique n'est pas identifiée, si leur teneur dans les matériaux ou leur migration dans les aliments est telle que l'exposition du consommateur ne dépasse pas 1,5 µg/personne dans la journée d'exposition.

Compte tenu du caractère statistiquement exceptionnel de la contamination et des facteurs de sécurité exposés considérés, l'Afssa propose une concentration maximale tolérable de 1,5 µg contaminant/kg d'aliment ou d'eau conditionnée.

Le modèle de prévision de la migration permet de relier le seuil de 1,5 µg/kg d'aliment à une concentration maximale tolérable de polluant dans les matériaux en PET recyclé et ainsi d'établir des spécifications sur la matière recyclée. La concentration maximale tolérable en polluants dans le PET recyclé (à la sortie du procédé) est fonction de la masse molaire du polluant, de la durée et de la température de conservation des produits. Ces données, valables pour un contact aqueux (simulé par l'eau ou l'acide acétique à 3 %), intègrent des approximations qui, toutes, surestiment la migration et contribuent à une marge de sécurité importante pour la protection du consommateur.

2. Définir la méthodologie pour l'évaluation globale du procédé par l'analyse des étapes du procédé et de leur capacité à décontaminer le PET collecté

L'évaluation du risque consiste à s'assurer que les matériaux issus du procédé de recyclage ne contiennent pas de contaminant à une concentration supérieure à la concentration maximale tolérable dans le PET recyclé. Cependant, il est difficile de s'assurer que la concentration maximale tolérable est respectée dans chaque lot de PET recyclé. Aussi, l'Afssa recommande l'évaluation globale de l'aptitude du procédé de recyclage à éliminer des polluants, par l'examen i) de la procédure de collecte et de tri sélectifs du PET récupéré, ii) de l'aptitude du procédé de recyclage à éliminer les contaminants (les substances modèles doivent être éliminées avec un rendement supérieur ou égal à 99 %) et iii) du contrôle de qualité et de dérive de la production.

3. Etablir les lignes directrices à destination des industriels pour la constitution des dossiers d'autorisation d'emploi du PET recyclé

Ces lignes directrices sont détaillées page suivante. Elles prennent de manière synthétique les éléments pratiques du chapitre précédent à l'intention des fabricants de PET recyclé. Elles peuvent ainsi être utilisées de manière autonome.

VII.1 LIGNES DIRECTRICES POUR LA CONSTITUTION DE DEMANDES D'AUTORISATION D'EMPLOI DE PET RECYCLÉ DESTINÉ AU CONTACT ALIMENTAIRE

Préambule

Ces lignes directrices concernent des matériaux fabriqués exclusivement en PET et à partir de PET recyclé. Les produits finis fabriqués avec du PET recyclé doivent respecter la réglementation en vigueur pour les matériaux au contact des aliments et/ou des eaux de boisson (règlement 1935/2004 et directive 2002/72/CE⁹).

Les lignes directrices s'appliquent aux cas les plus courants, correspondant à des contacts à des températures inférieures ou égales à 40 °C. Si des demandes différentes sont formulées, d'autres conditions d'utilisation pourront être envisagées.

VII.1.1 Objet de la demande

L'industriel souhaitant recycler du PET pour un usage alimentaire devra indiquer avec précision l'objet de la demande, les conditions d'emploi, en particulier le pourcentage maximal de PET recyclé entrant dans la composition des objets finis. L'industriel devra, en outre, préciser s'il vise ou non des applications pour des eaux de boisson.

L'Afssa ne pourra prendre en considération que les conditions précisées par l'industriel dans ce paragraphe « objet de la demande ».

Toutes les étapes devront être détaillées, précisant notamment leur fonction technologique (tri, régénération, élimination de matériaux métalliques, décontamination, etc.).

L'industriel devra également :

- ◆ préciser les étapes sur lesquelles il exerce un contrôle direct (sur un site de production sous sa responsabilité) et celles sur lesquelles il exerce un contrôle au travers d'un cahier des charges (matières achetées). Dans le cas où il ne procède pas à la collecte ni au tri des bouteilles usagées, il devra indiquer leur origine et joindre le cahier des charges qu'il impose à ses fournisseurs,
- ◆ s'engager à mettre en place un système d'assurance qualité et de traçabilité des matières premières, de ses produits finis et du procédé de transformation du PET recyclé (en prévention de dérives du procédé). Si des étapes du procédé de recyclage font l'objet d'une certification, l'attestation de l'organisme certificateur devra être jointe au dossier de demande,
- ◆ s'engager à déclarer ultérieurement toute modification significative du procédé de décontamination susceptible d'avoir un impact sur la qualité de ses produits finis. Il fournira alors un nouveau dossier de demande contenant tous les éléments qui permettront une nouvelle évaluation des risques sanitaires.

VII.1.2 Collecte, tri et régénération

Le mode de collecte des matières entrantes et les opérations successives de tri devront être détaillées par l'industriel. Il devra également se référer au cahier des charges fixant les conditions de reprise des matériaux recyclables triés. Le cahier des charges sera joint au dossier et les spécifications seront décrites.

A l'issue de la régénération (lavages, broyages, etc.), les paillettes de PET devront contenir moins de 0,05 % d'autres matières que le PET (bois, métaux, PVC, etc.). La phase de régénération doit être décrite, en mentionnant notamment comment elle contribue à l'élimination de contaminants éventuels. La composition des détergents utilisés lors des étapes de nettoyage devra être indiquée, ceux-ci devant être compatibles avec un contact alimentaire (arrêté du 8 septembre 1999 – Brochure 1227 - DGCCRF).

Pour ces trois étapes, l'industriel devra apporter la preuve qu'il maîtrise l'ensemble de ces critères et expliquer comment il arrive à son résultat.

⁹ En pratique il faudra se référer aux références réglementaires les plus récentes. Celles-ci pourront être vérifiées auprès du bureau C2 de la Direction Générale de la Consommation, de la Concurrence et de la Répression des Fraudes - Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie (DGCCRF).

VII.1.3 Evaluation de l'aptitude du procédé de traitement à décontaminer le PET

a - Rendement de décontamination

L'exigence essentielle de ces lignes directrices, l'objectif ultime des recycleurs, doit être de s'assurer et de démontrer que la migration de tout contaminant éventuel ne peut excéder 1,5 µg/kg d'aliment.

L'aptitude du procédé de recyclage à dépolluer sera évaluée à l'aide d'un test de décontamination expérimental. Le rendement de décontamination du procédé sera calculé et devra être supérieur ou égal à 99 %. Pour la benzophénone dont la masse molaire est plus élevée et le coefficient de diffusion plus faible, un rendement de décontamination de 90 % devra être atteint.

Ce test pourra être effectué avec des matériaux réalisés sur une ligne pilote (notamment dans le cas de demandes d'autorisation préalables à la construction d'un site industriel). L'industriel devra ensuite apporter la preuve que l'unité de production réelle donne les mêmes performances que l'unité pilote en termes de décontamination chimique.

Le PET vierge devra être dopé dans la masse par des substances modèles, à une concentration d'environ 500 - 1000 mg/kg de PET pour chaque substance après séchage du PET (la somme des concentrations des substances modèles ne devra pas excéder 5000 mg/kg). Ces concentrations sont très supérieures aux concentrations réalistes en polluants, mais sont nécessaires pour les analyses destinées à estimer le rendement de décontamination.

Ces paillettes (ou granulés) ainsi contaminées seront introduites dans le procédé de traitement et subiront l'ensemble du procédé. La concentration des substances modèles sera vérifiée par extraction du PET avant l'introduction dans le procédé et après chaque étape.

Les substances modèles à utiliser sont données dans le Tableau 7 ¹⁰.

Substances modèles	Numéro CAS	Masse molaire (g/mol)
Toluène	108-88-3	92
Phénol	108-95-2	94
Chlorobenzène	108-90-7	113
Limonène	138-86-3	136
Benzophénone	119-61-9	182

Tableau 7 : Liste des substances modèles utilisées dans le test expérimental de décontamination du PET.

L'industriel devra décrire :

- la méthode employée pour imprégner les paillettes de PET. A titre d'exemple, une macération des paillettes dans une solution de substances modèles dans le dichlorométhane permet de polluer fortement les paillettes dans la masse ^[59]. D'autres protocoles décrits dans la littérature pourront être utilisés s'ils permettent de réaliser une contamination à des teneurs similaires dans la masse. On n'emploiera pas de protocoles permettant de réaliser une imprégnation uniquement en surface des matériaux, des paillettes ou des granules car, dans ce cas, les substances modèles seraient éliminées dès le lavage ou le séchage, ce qui ne permettrait pas de mesurer le rendement de décontamination. Une imprégnation dans la masse permet, après ces étapes, de conserver dans les matériaux une concentration suffisante des composés modèles.
- Les conditions détaillées de mise en oeuvre du matériau ou le cas échéant de l'objet fini.
- Les méthodes d'extraction et de dosage devront être validées et pourront s'appuyer sur la norme AFNOR NF V03-110 ou le cas échéant la norme AFNOR NF T 90-210 (pour les analyses dans l'eau). Les protocoles utilisés seront détaillés.

¹⁰ Leur choix des substances du tableau 1 est guidé par :
- leur volatilité et leur masse molaire : des substances de plus faible masse molaire sont en général éliminées lors du séchage du PET ; des masses molaires plus élevées migrent plus lentement
- leur solubilité : certaines de ces substances sont solubles dans les simulateurs aqueux, ce qui est essentiel pour l'évaluation des études de migration

b - Migration des substances modèles

Les études de migration ne se substituent pas à l'évaluation de l'aptitude du procédé de recyclage à dépolluer (rendement de décontamination) comme prévu au paragraphe précédent.

Cas de contacts avec des aliments simulés par l'eau et l'acide acétique à 3 % :

Si un PET contient 400 mg d'une substance modèle/kg PET après lavages et 4 mg/kg à l'issue du procédé de recyclage (rendement de décontamination de 99 %), le modèle montre que la migration après 10 jours à 40 °C ne dépassera pas 1,5 µg/kg d'aliment, quelle que soit la masse du contaminant (Figure 10).

Cas de contacts correspondant à d'autres simulants :

Le modèle prédictif correspondant à la Figure 10 n'est applicable qu'aux cas de l'eau et de l'acide acétique à 3 %. Pour les autres simulants, les objets finis (dopés en substances modèles) devront être soumis à des études de migration des substances modèles afin de déterminer la concentration maximale dans le PET (après décontamination) compatible avec une migration inférieure à 1,5 µg/kg d'aliment alcoolisé ou gras.

Ces essais seront menés à partir d'objets finis (bouteille par exemple) fabriqués à partir du PET dopé ayant subi le procédé de recyclage (le même qu'au VII.1.3.a). Les simulants et les conditions de migration utilisés devront correspondre au type d'aliment à conditionner et aux directives 97/48/CE et 85/572/EC relatives aux « règles de base nécessaires à la vérification de la migration » (voir note 9). Le protocole devra être décrit en détail. L'industriel devra :

- ❑ donner la concentration en contaminants modèles dans le PET soumis aux essais de migration (en principe environ exactement la même qu'au paragraphe VII.1.3.a),
- ❑ décrire les essais de migration,
- ❑ donner les valeurs de migration (µg/6dm²).

A partir de ces éléments, une concentration maximale de contaminant dans le PET sera déterminée avec la règle usuelle de proportionnalité entre la migration des substances modèles et leur concentration dans le matériau.

Par exemple, si un PET contenant 4 mg de substance modèle/kg de PET (après décontamination) donne une migration de 15 µg/kg d'éthanol (exemple arbitraire), il faudra garantir une teneur maximale de 0,4 mg polluant/kg de PET après décontamination. En tenant compte d'un rendement de décontamination de 99 %, ceci équivaut à 40 mg contaminant/kg de PET à l'issue des étapes de lavage et avant décontamination.

L'industriel devra décrire tous les moyens mis en œuvre lui permettant de garantir que cette concentration maximale ne sera pas dépassée.

Remarques

Les lignes directrices sont censées répondre aux exigences les plus communes par rapport à la majorité des boissons ou des denrées alimentaires.

Toutefois, un industriel pourra proposer un autre mode d'évaluation ou d'autres éléments scientifiques qui n'ont pas été considérés dans la démarche générale. Dans ce cas, l'industriel devra développer de manière précise dans un document spécifique les arguments justifiant son choix. Ce document devra être accompagné des publications scientifiques sur lesquelles repose la démarche choisie. Au vu des arguments scientifiques avancés, le dossier standard pourra éventuellement être exigé.

Les conditions de migration conviennent pour des matériaux mono-couches et multi-couches où le PET recyclé est dans la couche en contact.

Ce canevas d'évaluation ne vaut que pour une contamination exceptionnelle. En cas de contamination récurrente, les lots contaminés ne pourront être destinés à un contact alimentaire.

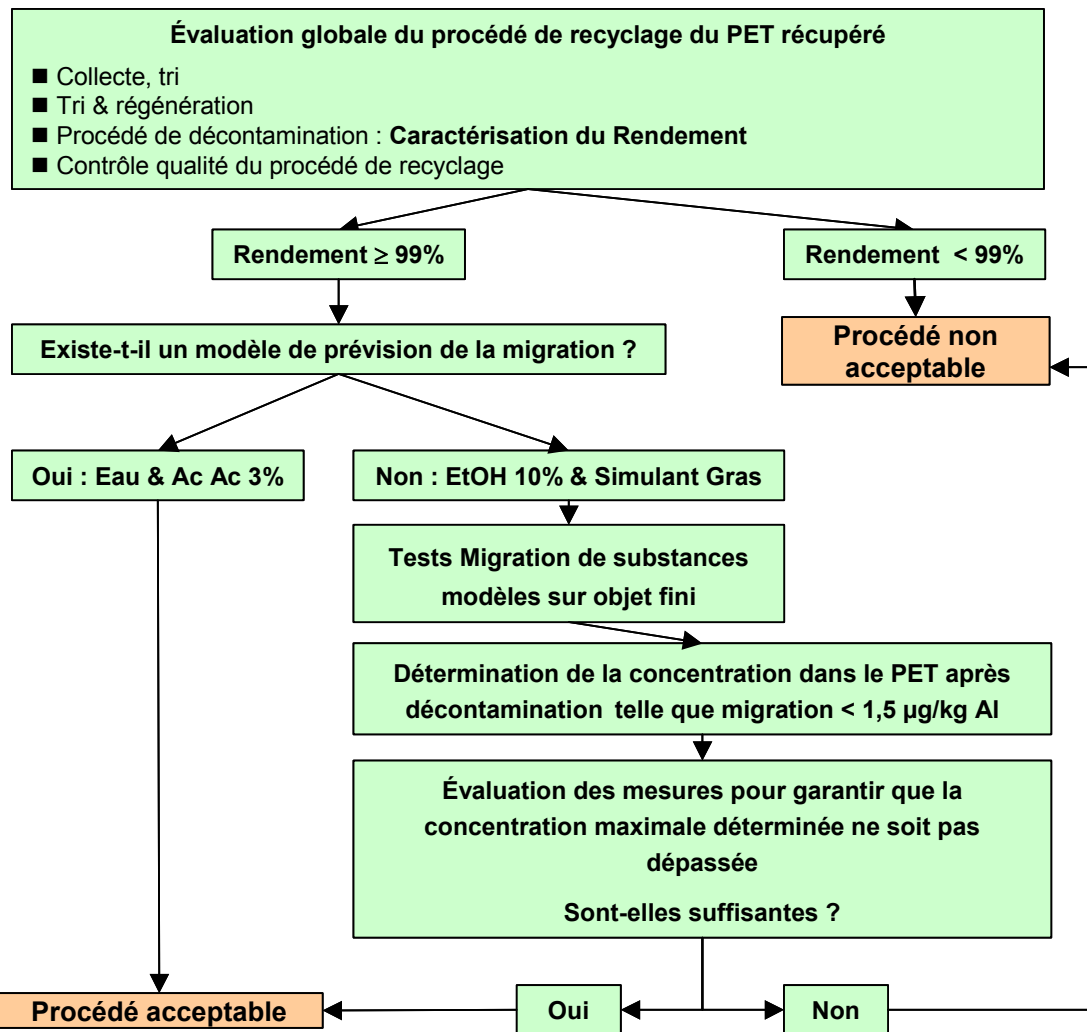


Figure 13 : Organigramme de l'évaluation globale du procédé de recyclage du PET.

VII.2 RECOMMANDATIONS SUR LE SUIVI DE LA PRODUCTION DU PET RECYCLÉ

En cas d'autorisation, un contrôle de qualité de la production de PET recyclé devra être mis en place, de manière à :

- apporter la garantie que la qualité du PET recyclé est et reste équivalente à celle de PET vierge, et qu'elle répond aux critères ayant fait l'objet de l'évaluation dans le cadre de la demande d'autorisation d'emploi,
- permettre de détecter une éventuelle dérive grave du procédé de recyclage (pollution exceptionnelle, dysfonctionnement d'une étape du procédé) et **d'écarter les lots non conformes**.

VII.2.1 Contrôles physico-chimiques

L'industriel devra s'engager à pratiquer une auto-surveillance. Il indiquera les caractéristiques physico-chimiques qu'il prévoit de suivre pour ce contrôle de qualité et pour mettre en évidence une éventuelle dérive du procédé : indice de viscosité à l'état fondu, températures de transition vitreuse et de fusion du PET recyclé et du PET vierge (de grade alimentaire).

Pour l'indice de viscosité, les vérifications devront être effectuées sur tous les lots.

Pour les températures de transition vitreuse du PET recyclé (comparées à du PET vierge), l'industriel effectuera les vérifications à une fréquence qui ne devra pas être supérieure à une semaine.

En cas de dérive du procédé, tous les lots produits depuis la précédente vérification ne pourront pas être destinés à un contact alimentaire.

VII.2.2 Contrôle de concentration en contaminant dans le PET

L'industriel doit, dans le cadre d'une production courante, garantir que la teneur en contaminants éventuels dans la résine recyclée est telle que la migration ne pourrait dépasser 1,5 µg/kg d'aliment. Pour cela, des contrôles seront effectués sur le PET recyclé qui sera comparé à du PET vierge.

Ces analyses seront réalisées sur des granulés obtenus dans le cadre d'une production de routine (à ne pas confondre avec les matériaux modèles contenant les substances modèles).

L'industriel effectuera les vérifications à une fréquence qui ne devra pas être supérieure à une semaine. Les vérifications devront porter sur des échantillons issus de lots clairement identifiés. Les échantillons de chaque lot devront être dosés séparément.

En cas de détection de contaminant à un taux tel que la migration serait supérieure à 1,5 µg/kg d'aliment, tous les lots produits entre deux contrôles ne pourront pas être destinés à un contact alimentaire.

a - Contact avec des milieux aqueux

Toute substance non présente dans le PET vierge et présente dans le PET recyclé à plus de 4 mg/kg de PET devra systématiquement faire l'objet d'une détermination de masse molaire. L'industriel devra s'assurer à l'aide de la figure ci-dessous que cette masse molaire est compatible avec une concentration dans le PET recyclé qui conduit à une migration inférieure ou égale à 1,5 µg/kg d'aliment.

Si la migration calculée est supérieure à 1,5 µg/kg d'aliment, les lots de PET contaminés ne seront pas utilisés pour le contact alimentaire.

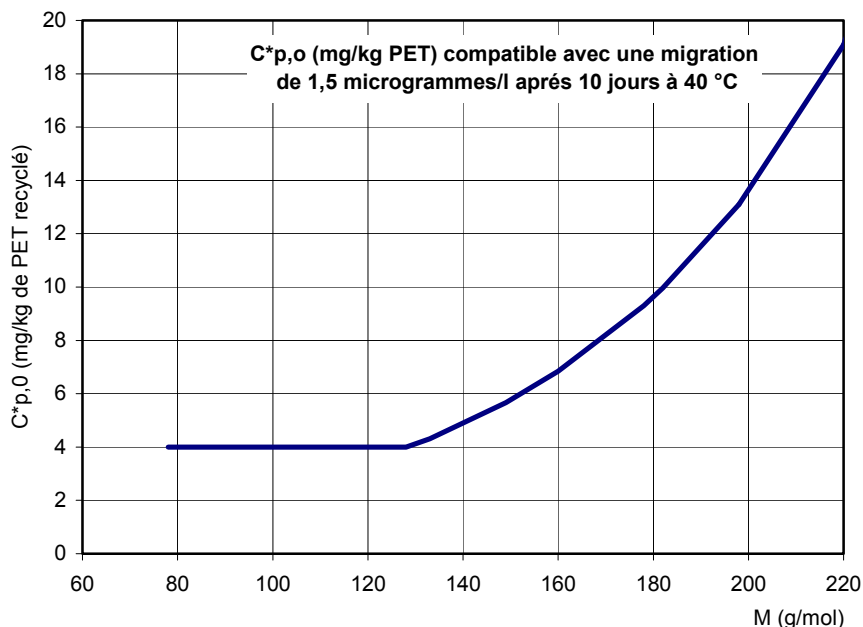


Figure 14 : Concentration en contaminant tolérable dans le PET et compatible avec une limite de migration de 1,5 µg/l après 10 jours à 40 °C (calculée pour 6 dm²/l de simulateur). Cette figure est calculée pour des aliments aqueux ; elle est applicable à des matériaux mono-couches et à des multi-couches où le recyclé constitue la couche en contact avec l'aliment. A titre indicatif, les rapports surface / volume sont de 6, 7 9 et 10 dm⁻¹ pour des bouteilles de 1,5 l, 1 l, 0,5 l et 0,33 l respectivement.¹¹

Des analyses seront réalisées sur des granulés issus du procédé de décontamination ou sur des objets finis. Les protocoles devront faire l'objet d'une validation qui pourra s'appuyer sur la norme AFNOR NF V03-110. Les contaminants pourront être recherchés dans les matériaux en PET recyclé de la manière suivante :

- **Analyse des substances extractibles** : le matériau pourra être extrait par le dichlorométhane, dans un ballon sous reflux, avec un appareil de type Soxhlet ou avec un système d'extraction avec solvant sous pression. Le matériau sera divisé pour faciliter l'extraction (des objets finis seront découpés en paillettes par exemple). L'extrait sera ensuite concentré par évaporation ou réduction sous vide modéré.

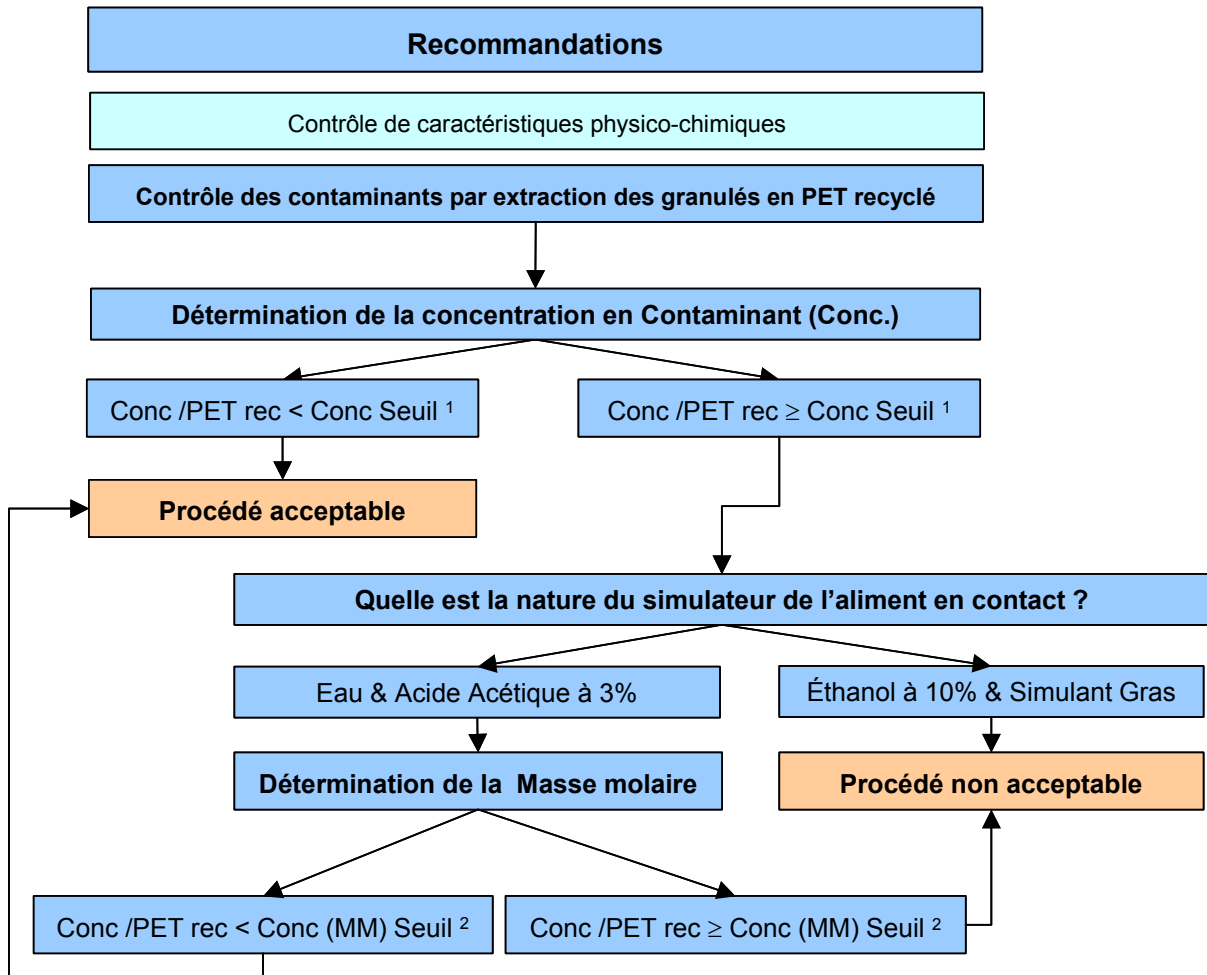
Le concentrat pourra être analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et/ou chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) couplés à un spectromètre de masse (SM). La concentration correspondante aux pics sera déterminée en utilisant, comme étalons, une série d'hydrocarbures homologues qui auront un temps de rétention proche. Une comparaison avec les bibliothèques de spectre de masse disponibles sera aussi effectuée.

- **Analyse des substances volatiles** : en principe, les substances les plus volatiles sont éliminées lors des étapes de séchage et ne représentent pas un risque sanitaire. Si nécessaire, leur extraction du matériau (divisé sous forme de paillettes, par exemple) pourra s'effectuer par espace de tête dynamique, couplée avec une CPG/SM.

b - Contact avec des milieux alcoolisés ou gras

L'extraction sera réalisée comme au paragraphe précédent. La concentration ne devra pas dépasser la concentration maximale tolérable en contaminant dans le PET après décontamination déterminée à partir de l'étude de migration du paragraphe VII.1.3.b.

¹¹ Volumes et surfaces internes des bouteilles 1,5 l : 9,2 dm²; 1 l : 7 dm²; 0,5 l : 4,5 dm²; 0,33L: 3,3 dm² (source : Syndicat des eaux minérales)



¹ : Concentration Seuil (Eau & Acide Acétique 3%) = 4 mg/kg PET recyclé

: Concentration Seuil (Éthanol 10% & Simulant Gras) : déterminée par les tests de migration (§ VII .1.3.b)

² : Concentration Seuil correspondant à la masse molaire du contaminant (fig.14)

Figure 15 : Protocole de recherche des contaminants et de vérification de l'inertie du PET décontaminé dans le cadre du contrôle par l'industriel.

VII.2.3 Autres recommandations concernant les industriels utilisateurs de PET recyclé

Le producteur de PET recyclé devra indiquer aux industriels utilisateurs le taux maximal de PET recyclé pouvant entrer dans la composition de leur matériaux ou objets. Le taux maximal utilisable ne devra pas dépasser celui figurant dans la demande d'évaluation (paragraphe VII.1.1).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] : AFSSA (2005), « Seuil de préoccupation toxicologique pour l'analyse de risque sanitaire des substances chimiques dans les aliments », ISBN 2-11-095445-0, 53 p.
- [2] : ASHBY J. & TENNANT R.W. (1988), « Chemical structure, Salmonella mutagenicity and extent of carcinogenicity as indicators of genotoxic carcinogenesis among 222 chemicals tested in rodents by the US NCI/NTP », *Mutation Research*, 204 : 17-115.
- [3] : Avis du CSHPF relatifs aux matériaux au contact des denrées alimentaires. Bulletin Officiel de la DGCCRF, 28 février 1998, pp 107-110.
- [4] : BANER A., BRANDSCH J., FRANZ R. & PIRINGER O. (1996), « The application of a predictive migration model for evaluating the compliance of plastic materials with European food regulations », *Food Additives and Contaminants*, 13 : 587-601
- [5] : BANER A., FRANZ R. & PIRINGER O. (1994), « Alternative method for the determination and evaluation of migration potential from polymeric food contact materials », *Deutsche Lebensmittel Rundschau*, 90 : 181-185.
- [6] : BARLOW S., « Threshold of toxicological concern (TTC), a tool for assessing substances of unknown toxicity present at low levels in the diet », *ILSI Europe concise monograph series*, 2005.
- [7] : BASHIR Z., AL-ALOUSH I., AL-RAQIBAH I. & IBRAHIM M. (2000), *Polymer Engineering and Science*, 40(11) : 2442.
- [8] : BAUR P., RUDT U. & MIETHKE H. (1992), « Migrations-datenbank », *Chemische Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart*, Allemagne.
- [9] : BAYER F.L. (1997), « The threshold of regulation and its application to indirect food additive contaminants in recycled plastics », *Food Additives and Contaminants*, 14 : 661-670.
- [10] : BAYER F. (2002), « Polyethylene terephthalate recycling for food-contact applications : testing, safety and technologies : global perspective », *Food additives and contaminants*, 19 supplement : 111-134.
- [11] : T. BEGLEY, L. CASTLE, A. FEIGENBAUM, R. FRANZ, K. HINRICH, T. LICKLY, P. MERCEA, M. MILANA, A. O'BRIEN, S. REBRE, R. RIJK, O. PIRINGER, « Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics », *Food Additives and Contaminants*, 2005, 22 : 73-90.
- [12] : BERENS A.R. & HOPFENBERG H.B. (1982), « Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, Polystyrène, and PMMA », *Journal of Membrane Science*, 10 : 283-303.
- [13] : BIKIARIS D.N., KARAYANNIDIS G.P. (1999), *Polymer Degradation and Stability*, 63 : 213.
- [14] : BOVE L., D'ANIELLO C., GORRASI G., GUADAGNO L. & VITTORIA V. (1996), « Transport properties of the mesomorphic form of PET », *Polymer*, 37 : 5309-5311.
- [15] : BOVE L., D'ANIELLO C., GORRASI G., GUADAGNO L. & VITTORIA V. (1996), « Transport properties of dichloromethane in glassy polymers .6. Poly(ethylene Terephthalate). », *Journal of Applied Polymer Science*, 62 : 1035-1041.
- [16] : BRANDRUP J., BITTNER M., MICHAELI W. & MENGES G. (1996), « Recycling and recovery of plastics », *Hanser/Gardner publications*, Cincinnati, USA.
- [17] : BRANDRUP J. & IMMERGUT E.H., *Polymer Handbook*, Third Edition, *Wiley-Interscience Publication*, New-York.
- [18] : BRANDSCH J., MERCEA P., PIRINGER L. (2000), « Possibilities and limitations of migration modeling », in PIRINGER O. and BANER A. *Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation*, Ed. WILEY-VCH.
- [19] : BUDA VARI S., O'NEIL M.J., SMITH A., HECKELMAN P.E. & KINNEARY J.F. (1996), *The Merck Index*, Twelfth Edition, Merck Research Laboratories, Division of Merck & Co.
- [20] : CASTLE L., MAYO A. & GILBERT J. (1989), « Migration of plasticizers from printing inks into food », *Food Additives and Contaminants*, 6 : 437-443.
- [21] : CEE, « Directive 94/62/CEE du Parlement européen et du Conseil, du 20 décembre 1994, relative aux emballages et aux déchets d'emballages », *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L365 du 31/12/1994, 10-23, (<http://europa.eu.int:80scad plus/leg/fr>).
- [22] : CEN/TC194/SC1/WG1 N233, « Methode of test for refillable PET bottles with respect to their chemical inertness behaviour », prepared by Fraunhofer Institut, EU Project SMT4-CT96-2129.

- [23] : CHEESEMAN M.A., « Threshold as a unifying theme in regulatory toxicology », *Food Additives and Contaminants*, October 2005, 22(10) : 900-906.
- [24] : COMMISSION DIRECTIVE 2002/72/EC of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, Official Journal of the European Communities, 15.8.2002.
- [25] : CRANK J. (1975), « The mathematics of diffusion », *Clarendon Press*, 2nd Edition, Oxford.
- [26] : CRANK J. & PARKS G.S. (1968), « Diffusion in polymers », *Academic Press*, Londres.
- [27] : DEPLEDT F. (1989), « Risques organoleptiques pour l'aliment liés aux migrations », L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2^{ème} édition, BUREAU G. et MULTON J.L., *Edition Lavoisier Tec et Doc*, Paris, 57-63.
- [28] : DEVLIEGHERE F., DE MEULENAER B., SEKITOLEKO P., ESTRELLA GARCIA A.A. & HUYGHEBAERT A. (1997), « Evaluation, modelling and optimization of the cleaning process of contaminated plastic food refillables », *Food Additives and Contaminants*, 14 : 671-683.
- [29] : ESPRESS KOMMUNIKATION, Octobre 2000, « Procédures de recyclage avant-gardistes:le procédé URRC », *PET FLASH Bulletin d'information de PET-Recycling Schweiz*, 23^e édition, Zurich, Suisse.
- [30] : FEIGENBAUM A. (1998), « Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives », L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2^{ème} édition, BUREAU G. ET MULTON J.L., *Edition Lavoisier Tec et Doc*, Paris, 71-103.
- [31] : Fiche technique du BHT, fournisseur : Raschig AG, Sparte Chemie, Mundenheimer Str. 100, D-67061 Ludwigshafen.
- [32] : FIGGE K. (1980), « Migration of components from plastics-packaging materials into packed goods - test methods and diffusion models », *Progress in Polymer Science*, 6 : 187-252.
- [33] : Food and Drug Administration, Department of Health and Human Services, 1995, «Food Additives ; Treshold of Regulation for Substances used in Food-Contact Articles», *Federal register*, 60 : N° 136, 36582-36596.
- [34] : FRANZ R, MAUER A WELLE, F "European survey of post-consumer poly(ethylene terephthalate materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET", *Food Additives and Contaminants*, 2004, 21 : 265-286.
- [35] : FRISCH H.L. & ROGERS C.E. (1966), «Transport in polymers », *Journal of Polymer Science* : part C, 12 : 297-315.
- [36] : GANTILLON B. (1999),Thèse Université C. Bernard Lyon I, 254 p.
- [37] : GOODMAN I. (1988), «Polyesters», *Encyclopedia of Polymers*, 12 : 1.
- [38] : Guidelines of the Scientific Committee on Food for the presentation of an application for the safety assessment of a substance to be used in food contact materials prior to its authorisation (adopted by SCF on 22 november 2000). *SCF/CS/PLEN/GEN/90 Final*, 8 December 2000.
- [39] : GUPTA S. K. & KUMAR A. (1987), «Reaction Engineering of Step Growth Polymerization», *Plenum Press*, New-York & London, 241.
- [40] : GOLD L.S., SLONE T.H. & BERNSTEIN L. (1989), «Summary of carcinogenic potency and positivity for 492 rodent carcinogens in the carcinogenic potency database» ; *Environmental Health Perspectives*, 79 : 259-272.
- [41] : GOLD L.S., DE VECIANA M., BACKMAN G.M., MAGAW R., LOPIPERO P., SMITH M., BLUMENTHAL M., LEVINSON R., BERNSTEIN L. & AMES B.N. (1986a), «Chronological supplement to the carcinogenic potency database : Standardized results of animal bioassays published through December 1982» ; *Environmental Health Perspectives*, 67 : 161-200.
- [42] : GOLD L.S., SAWYER C.B., MAGAW R., BACKMAN G.M., DE VECIANA M., LEVINSON R., HOOPER N.K., HAVENDER .R., BERNSTEIN L., PETO R., PIKE M. & AMES B.N. (1984), «A carcinogenic potency database of the standardized results of animal bioassays» ; *Environmental Health Perspectives*, 58 : 9-319.
- [43] : HINRICHS K. and PIRINGER O. (2003), Evaluation of migration models to be used under 90/128 directive, SMT4-CT98-7513 Thematic Network on "migration modelling", DG Research, European Commission.
- [44] : ILSI Europe Packaging material task force (May 1998), « Recycling of plastics for food contact use :Guidelines», ILSI Europe Report Series, 20 p, ISBN 1-57881-035-3 - <http://europe.ilsil.org/file/ILSIREcy.pdf>.

- [45] : JETTEN J., DE KRUIJF N. & CASTLE L. (1999), « Quality and safety aspects of reusable plastic food packaging materials: A European study to underpin future legislation », *Food additives and contaminants*, 16, n°1 : 25-36.
- [46] : KOMOLPRASERT V., LAWSON A.R. & BEGLEY T.H. (1997), « Migration of residual contaminants from secondary recycled poly(ethylene terephthalate) into food-simulating solvents, aqueous ethanol and heptane », *Food Additives and Contaminants*, 14 : 491-498.
- [47] : KOROS W.J. & PAUL D.R. (1984), figure présentée au « Symposium on Synthetic Membranes », Midland.
- [48] : KROES R., GALLI C., MUNRO I., SSCHILTER B., TRAN L.A., WALKER R. & WÜRTZEN G. (2000), « Threshold of toxicological Concern for chemical substances present in the diet », *Food and Chemical Toxicology*, 38, n° 2-3 : 255-312.
- [49] : LAOUBI S. & VERGNAUD J.M. (1995), « Process of contaminant transfer through a food package made of a recycled film and a functional barrier », *Packaging Technology and Science*, 8 : 97-110.
- [50] : LEBOSSE R., DUCRUET V. & FEIGENBAUM A. (1997), « Interactions between reactive aroma compounds from model citrus juice with polypropylene packaging film », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45 : 2836-2842.
- [51] : LHUGENOT J.C. (2002), Concept, bases scientifiques du « threshold of toxicological concern », et application à l'évaluation du risque lié aux matériaux au contact alimentaire, review, Sécurité Alimentaire du Consommateur, Moll M. and Moll N. ed.; *Edition Lavoisier Tec et Doc*, Paris.
- [52] : LIMM W. & HOLLIFIELD H.C. (1996), « Modelling of additive diffusion in polyolefins », *Food Additives and Contaminants*, 13 : 949-967.
- [53] : MARECHAL E. (1982), *Quelques grands polymères industriels*, 4 : 221.
- [54] : MOISAN J.Y. (1980), « Diffusion des additifs du polyéthylène-I, Influence de la nature du diffusant », *European Polymer Journal*, 16 : 979-987.
- [55] : MONTGOMERY J.H. & WELKOM L.M. (1991), « Groundwater Chemicals Desk Reference », *Lewis Publishers Inc.*
- [56] : MUNRO I.C. (1990), « safety assessment procedures for indirect food additives: An overview », *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 12, 001-0011.
- [57] : NAYLOR T. DE V. (1989), « Polymer properties: Permeation properties », *Comprehensive Polymer Science*, Eds Pergamon, 2 : 643-667, Wheaton & Co Ltd, Exeter.
- [58] : NIELSEN T., DAMANT A.P. & CASTLE L. (1997), « Validation studies of a quick test for predicting the sorption and washing properties of refillable plastic bottles », *Food Additives and Contaminants*, 14 : 685-693.
- [59] : PENNARUN P.Y., DOLE P., FEIGENBAUM A. (2004) « Functional barriers in PET recycled bottles. Part I: determination of diffusion coefficients in bi-oriented PET with and without contact with liquids », *Journal of Applied Polymer Science*, 92 : 2845-2858.
- [60] : PENNARUN P.Y. (2001), « Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles », *Thèse Université de Reims Champagne ardenne*.
- [61] : PENNARUN P.Y., DOLE P., FEIGENBAUM A. (2005), Functional barriers in PET recycled bottles, Part III : simulation of migration kinetics using overestimated diffusion coefficients, *Packaging Technology and Science*, 18 : 107-123.
- [62] : PET Packaging Resin Consulting Service, (1999).
- [63] : PIRINGER O. (1994), « Evaluation of plastics for food packaging », *Food Additives and Contaminants*, 11 : 221-230.
- [64] : REYNIER A., DOLE P., FEIGENBAUM A. (2001), Additive diffusion coefficients in polyolefins. II. Effect of swelling and temperature on the $D = f(M)$ correlation, *Journal of Applied Polymer Science*, 82(10) : 2434-2443.
- [65] : REYNIER A., DOLE P., FEIGENBAUM A. (2002), Integrated approach of migration prediction using numerical modeling associated to experimental determination of key parameters, *Food Additives and Contaminants*, 19 (Suppl.) : 42-55.
- [66] : REYNIER A., DOLE P., HUMBEL S., FEIGENBAUM A. (2001), « Diffusion coefficients of additives in polymers. I. Correlation with Geometric parameters », *Journal of applied polymer Science*, 82 : 2422-2433.
- [67] : RIQUET A.M., WOLFF N., LAOUBI S., VERGNAUD J.M. & FEIGENBAUM A. (1998), « Food packaging interactions : determination of the kinetic parameters of olive oil diffusion in polypropylene using concentrations profiles », *Food Additives and Contaminants*, 15 : 690-700.

- [68] : ROGERS C.E. (1965), « Solubility and diffusivity », Physics and chemistry of the organic solid state, *Interscience Publishers*, New York, 2 : 509-635.
- [69] : RULIS A.M. (1989), «Establishing a threshold of concern», Bonin J.J. & Stevenson D.E. Ed, Risk assessment in setting national priorities, *Plenum Press*, New york, 7 : 271-278.
- [70] : RUVOLO-FILHO A. & DE CARVALHO G.M. (1996), «Correlation between crystallinity, sorption properties, and some Infrared bands in the spectra of poly(ethylene terephthalate) films», *Journal of Macromolecular Science : part Physics*, B35 : 255-264.
- [71] : SADLER G., PIERCE D., LAWSON A., SUVANNUNT D. & SENTHIL VV. (1996), «Evaluating organic compounds migration in poly(ethylene terephthalate): a simple test with implications for polymer recycling», *Food Additives and Contaminants*, 13 : 979-989.
- [72] : SANCO 20/03, « Monitoring of Pesticide Residues », 2001 report, March 2003.
- [73] : SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS, La Forêt, 21200 Ste Marie la Blanche, FRANCE, Documentation interne, références : SL/SC/F/010/398 - AMCOR à la date d'édition du rapport.
- [74] : DE PAOLI, M.-A., SPINACE, M. A. S. (2001), «Characterization of poly(ethylene terephthalate) after multiple processing steps» *Journal of Applied Polymer Science*, USA, 80 : 20-25.
- [75] : Synoptic document. Provisional list of monomers and additives notified to European Commission as substances which may be used in the manufacture of plastics intended to come into contact with foodstuff. (Updates 13 may 2003). European Commission, Enterprise Directorate-General.
- [76] : TROTIGNON J.P. (1996), Précis des Matières Plastiques, *Nathan*, Paris.
- [77] : US Food and Drug Administration, Center for Food Safety & Applied Nutrition, Office of Premarket Approval, "Points to consider for the use of recycled plastics in food packaging : Chemistry considerations", December 1992 - <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa-cg3b.html>.
- [78] : VERGNAUD J.M. (1995), « General survey on the mass transfers taking place between a polymer and a liquid », *Journal of Polymer Engineering*, 15 : 57-77.
- [79] : VERGNAUD J.M. (1991), « Liquid transport in polymeric materials : modeling and industrial applications », *Ed. Prentice Hall*, Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- [80] : VINCENT B., SCHMALBACH-LUBECA PET CONTAINERS (AMCOR à la date de parution du rapport), 11 Juin 1999, présentation orale, SICCC, INRA, Paris.
- [81] : VOM BRUCK C.G., RUDOLPH F.B., FIGGE K. & ECKERT W.R. (1979), « Application of diffusion theory to migration of plastics components into packed goods: survey of recent migration studies », *Food and Cosmetic Toxicology*, 17 : 153-157.
- [82] : WEAST R.C., ASTLE M.J. & BEYER W.H. (1986-1987), CRC Handbook of Chemistry and Physics, *CRC Press*, Boca Raton, USA.
- [83] : WELLE F. & FRANZ R. (10 et 11 fevrier 2002), « Typical contamination levels and patterns in and analytical recognition of postconsumer PET recyclates », Présentation à Varese Italie, EU – Project FAIR-CT-98-4318 « recyclability ».
- [84] : ZIMMERMANN H. & KIM N.T. (1980), *Polymer Engineering and Science*, 20(10) : 680.

ANNEXES

ANNEXE I.A : TEXTES DE RÉFÉRENCE RELATIFS AUX MATÉRIAUX AU CONTACT DES DENRÉES ALIMENTAIRES

- Circulaire du 2 décembre 1959 relative aux pigments et colorants des matières plastiques et emballages*,
- Circulaire du 22 février 1966 relative aux matériaux placés au contact des denrées alimentaires*,
- Circulaire du 2 avril 1969 relative aux matériaux placés au contact des denrées alimentaires*,
- Circulaire du 26 mai 1971 relative aux matériaux placés au contact des denrées alimentaires*,
- Directive 78/142/CEE du 30 janvier 1978 relative au rapprochement des législations des états membres en ce qui concerne les matériaux et objets contenant du chlorure de vinyle monomère et destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires,
- Circulaire du 29 mai 1978 relative aux matériaux au contact des denrées alimentaires*,
- Arrêté du 30 janvier 1984 relatif aux matériaux et objets contenant du chlorure de vinyle monomère et destinés à être mis au contact des denrées, produits et boissons alimentaires, Journal officiel de la République française – NC du 12 février 1984,
- Décret n°92-631 du 8 juillet 1992 modifié relatif aux matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme ou des animaux, Journal officiel de la République française - 10 juillet 1992, 28 mars 1999 et 23 novembre 2001,
- Arrêté du 25 novembre 1992 relatif aux matériaux et objets en élastomères de silicone mis ou destinés à être mis en contact des denrées, produits et boissons alimentaires, Journal officiel de la République française – 17 décembre 1992,
- Résolution AP (92) 2 du Conseil de l'Europe relative à un système de contrôle des auxiliaires de polymérisation (coadjuvants technologiques) pour les matières et articles plastiques destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires,
- Arrêté du 9 novembre 1994 relatif aux matériaux et objets en caoutchouc en contact des denrées, produits et boissons alimentaires, Journal officiel de la République française – 2 décembre 1994,
- Federal and Drug Administration, Food Additives : Threshold of Regulation for Substances Used in Food-Contact Articles ; Final Rule, 1995, Federal Register/ vol 60/ N° 136 / Monday 17, 1995/ Rules and Regulations, p 36582-36596,
- Résolution AP (96) 5 du Conseil de l'Europe sur les vernis destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires,
- Avis du Conseil supérieur d'hygiène publique de France du 9 décembre 1997 figurant dans la brochure 1227, page 446 de la DGCCRF (édition 2002),
- Résolution AP (99) 3 du Conseil de l'Europe relative aux silicones placés au contact avec les denrées alimentaires,
- Résolution du Conseil de l'Europe relative aux métaux et alliages destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires du 9 mars 2001,

* consultable dans la brochure n°1227 « Matériaux au contact des denrées alimentaires » des éditions des Journaux Officiels, édition juillet 2002,

- Brochure n°1227 « Matériaux au contact des denrées alimentaires » des éditions des Journaux Officiels, édition juillet 2002,
- Directive 2002/72/CE du 6 août 2002 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, Journal officiel de l'Union européenne, 13 février 2003, L 39/1 à L 39/42,
- Arrêté du 2 janvier 2003 relatif aux matériaux et objets en matière plastique mis ou destinés à être mis au contact des denrées, produits et boissons alimentaires, Journal officiel de la République française – 29 janvier 2003,
- Note d'information du 24 mars 2003 de la Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF) n°2003-27 relative aux matières plastiques destinées à entrer en contact avec les aliments,
- Arrêté du 2 avril 2003 concernant l'utilisation de certains composés époxydiques dans des matériaux et des objets destinés à être mis au contact des denrées, produits et boissons alimentaires, Journal officiel de la République française – 29 avril 2003,
- Directive 93/43 relative à l'hygiène des aliments,
- Directive 82/711 (modifiée 2 fois dont 97/48/CE) établissant les règles de bases nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires,
- Directive 85/572 fixant la liste des simulants pour vérifier la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires,
- Norme AFNOR NF V03-110 Décembre 1998 - Analyse des produits agricoles et alimentaires - Procédure de validation intralaboratoire d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence - Cas de méthodes d'analyse quantitatives,
- Norme AFNOR NF T 90-210 de décembre 1999 concernant le protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence, (applicable spécifiquement pour l'eau).

ANNEXE I.B : TEXTES SPECIFIQUES DE REFERENCE RELATIFS AUX MATERIAUX DE CONDITIONNEMENT DES EAUX

- Code de la santé publique, article R 1322-43 pour les eaux minérales naturelles et article R 1321-48 pour les autres eaux conditionnées. Journal officiel de la République française - 26 et 27 mai 2003, Légifrance, CSP, nouvelle partie réglementaire,
- Circulaires des 15 juillet 1971 et 16 juillet 1971 respectivement pour les eaux de source et les eaux minérales naturelles, Journal officiel de la République française, 25 août 1971,
- 80/777/CEE «relative au rapprochement des législations des états membres concernant l'exploitation et la mise dans le commerce des eaux minérales naturelles» reprise dans le Code de la santé publique et notemment ses articles R 1321-69 et suivants.

ANNEXE I.C : TEXTES SPÉCIFIQUES DE RÉFÉRENCES RELATIFS AUX MATÉRIAUX POUR INSTALLATIONS FIXES DE DISTRIBUTION DE L'EAU

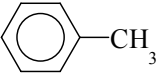
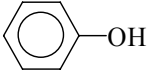
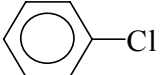
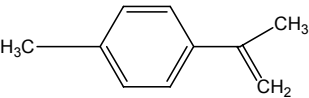
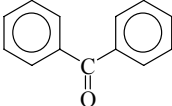
- Directives de qualité pour l'eau de boisson – Deuxième édition – volume 1 : Recommandations – OMS, 1994,
- Arrêté du 29 mai 1997 modifié relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine, Journal officiel de la République française – 1^{er} juin 1997,
- Avis du Conseil supérieur d'hygiène publique de France du 20 janvier 1998 relatif à la méthode de calcul de la migrations de substance provenant des matériaux placés au contact des eaux destinées à la consommation humaine,

- Guide pratique pour la constitution des dossiers relatifs à la conformité sanitaire des matériaux placés en contact avec les eaux d'alimentation, DGS, mars 1999,
- Circulaire du 12 avril 1999 relative aux matériaux utilisés dans les installations fixes de distribution des eaux destinées à la consommation humaine,
- Circulaire du 27 avril 2000 modifiant celle du 12 Avril 1999 relative aux matériaux utilisés dans les installations fixes de distribution d'eaux destinées à la consommation humaine,
- Norme AFNOR XP P 41-250-1 : Effet des matériaux sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Matériaux organiques. Partie 1 : Méthode de mesure des paramètres organoleptiques et physico-chimiques. AFNOR 2001,
- Norme AFNOR XP P 41-250-2 : Effet des matériaux sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Matériaux organiques. Partie 2 : Méthode de mesure des micropolluants minéraux et organiques. AFNOR 2001,
- Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments du 4 janvier 2001 relatif à la fixation de teneurs limites de migration dans l'eau des composés provenant des matériaux organiques des installations fixes de distribution d'eau, <http://213.56.69.149/ftp/basedoc/2000sa0313.pdf>,
- Norme AFNOR XP P 41-250-3 : Effet des matériaux sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Matériaux organiques. Partie 3 : Méthode de mesure de la cytotoxicité. AFNOR 2003,
- Directive 98/83/CEE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinés à la consommation humaine reprise dans le code de la santé publique, partie réglementaire consacrée aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles ; articles R 1321-48 et suivants, Journal officiel de la République française - 26 et 27 mai 2003, Légifrance, CSP, nouvelle partie réglementaire,
- Projet d'arrêté relatif à la coloration des matériaux et objets en matière plastique, des vernis et des revêtements destinés à entrer en contact avec les denrées, produits et boissons alimentaires pour l'alimentation de l'homme et des animaux.

ANNEXE I.D : EXIGENCES SANITAIRES D'APTITUDE DES MATÉRIAUX PLASTIQUES VIERGES AU CONTACT DES ALIMENTS ET DE L'EAU

Exigences de qualité et de conformité	Matériaux au contact des aliments	Matériaux pour les eaux conditionnées	Matériaux organiques pour les installations fixes de distribution d'eau
Substances autorisées pour la fabrication du matériau	Directive 2002/72/CE relative aux matériaux et objets en matière plastique mis ou destinés à être mis au contact des denrées, produits et boissons alimentaires	Directive 2002/72/CE + autres listes positives françaises (brochure 1227)	Directive 2002/72/CE +autres listes positives françaises (brochure 1227) + Arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine
Tests réalisés sur les matériaux	Test de migration dans les simulants des aliments (directive 85/572/CEE) dans les conditions décrites dans la directive 97/48/CE selon l'emploi du matériau	Test de migration dans l'eau 1 mois à 45 °C Test organoleptique Procédure abrogée au 1 ^{er} janvier 2005	Test de migration par trempage 24h, dans l'eau chlorée et non chlorée Test de cytotoxicité Normes d'essais AFNOR XP P 41-250 (1-2-3)
Spécifications et/ou Restrictions	Limite de migration spécifique (LMS) Limite de migration globale (LMG) Concentration maximale dans le matériau (QM)	Conformité aux circulaires des 15 et 16 juillet 1971 respectivement pour les eaux de source et les eaux minérales naturelles Code de la santé publique, art : R 1322-43 et 1321-48 Directive 78/142/CEE du 30 janvier 1978 relative au rapprochement des législations des états membres en ce qui concerne les matériaux et objets contenant du chlorure de vinyle monomère et destinés à entrer en contact des denrées alimentaires Procédure abrogée au 1 ^{er} janvier 2005	Conformité aux circulaires du 12 avril 1999 relative aux matériaux utilisés dans les installations fixes de distribution d'eaux destinées à la consommation humaine. Avis du CSHPF du 20 janvier 1998 relatif à la méthode de calcul de la migration de substances provenant des matériaux placés au contact des eaux destinées à la consommation humaine + Eventuel avis AFSSA
Acceptabilité	Conformité aux textes réglementaires	Arrêté ou lettre du Ministère de la Santé Conformité aux textes réglementaires à partir du 1 ^{er} janvier 2005	Attestation de conformité sanitaire (ACS) délivrée par laboratoire agréé ou par Ministère de la Santé

ANNEXE II : FORMULES DÉVELOPPÉES DES SUBSTANCES MODÈLES

Substances modèles	Formule développée
Toluène	
Phénol	
2,4-Pentanedione	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{CH}_3$
Chlorobenzène	
Limonène	
Benzophénone	

ANNEXE III : PRESCRIPTIONS TECHNIQUES MINIMALES DES BOUTEILLES ET FLACONS PLASTIQUES (VALORPLAST)

Produits acceptés

- ◆ Flux « PEhd » : bouteilles et flacons en PEhd translucides ou opaques.
- ◆ Flux « PET transparent incolore et bleuté clair » : bouteilles en PET transparent incolore et bleuté clair.
- ◆ Flux « PET (coloré, opaque et complexe) + PVC » : bouteilles et flacons en PET n'entrant pas dans la définition du flux 2 et bouteilles et flacons en PVC.

Produits refusés au delà des tolérances du tableau « critères de conformité »

- ◆ Bouteilles ou flacons contenant ou ayant contenu de l'huile ou un corps gras épais.
- ◆ Bouteilles ou flacons contenant ou ayant contenu des produits dangereux au sens des différentes législations concernées tels que :
 - huiles minérales ou synthétiques ou graisses,
 - peintures, vernis, laques, encres, colles et adhésifs,
 - solvants organiques,
 - acides de pH < 2,
 - produits phytosanitaires,
 - aiguilles et seringues.
- ◆ Pollutions diverses et matériaux autres que des bouteilles et flacons.
- ◆ Pollutions et flacons munis de leur mécanisme de pompage ou de pulvérisation.

Conditionnement

- ◆ Les produits sont séparés en balles dont les dimensions et la densité sont définies dans le tableau « critères de conformité » (Tableau 8).
- ◆ Ligaturage : il est recommandé que les balles soient, de préférence, ligaturées par des fils de fer recuit. L'utilisation de fil de fer non recuit ou de feuillards métalliques ainsi que le double ligaturage est à proscrire pour des raisons de sécurité.

Enlèvements

- ◆ Les enlèvements se font par lot homogène d'un seul « flux » et d'un poids minimum de 12 tonnes par camion.
- ◆ La fréquence des enlèvements est adaptée à la production du centre de tri et aux contraintes logistiques. Les enlèvements sont assurés une fois par an pour les centres de tri produisant un « flux » de moins de 12 tonnes.

Critères	Unités	Flux principal		
		Flux 1 PEhd	Flux 2 PET	Flux 3 PET coloré, opaque complexe PVC
1 Flacons en plastique autres que le flux principal	Flacon	150	80	80
2 Autres emballages en plastiques	Kg	2	2	2
3 Pollutions diverses minérales et organiques,	Kg	4	4	4
4 dont verre/porcelaine + cailloux intérieur et extérieur		0,6	0,6	0,6
5 Papiers autres qu'étiquettes	Kg	2	2	2
6 Flacons ayant contenu de l'huile ou un corps gras épais	Flacon	10	10	10
7 Flacons ayant contenu ou ayant été souillés par des huiles moteurs, produits phytosanitaires, peintures	Flacon	2	2	2
8 Flacons ayant contenu ou ayant été souillés par des produits dangereux, aiguilles et seringues	Flacon	0	0	0
9 Dimensions de balles - mini - maxi	m	0,7 * 0,7 * 1 1,2 * 1,2 * 1,3	0,7 * 0,7 * 1 1,2 * 1,2 * 1,3	0,7 * 0,7 * 1 1,2 * 1,2 * 1,3
10 densité apparente mini/maxi	Kg/m ³	180/300	180/300	150/300
11 quantité minimale par enlèvement	tonne	12	12	12

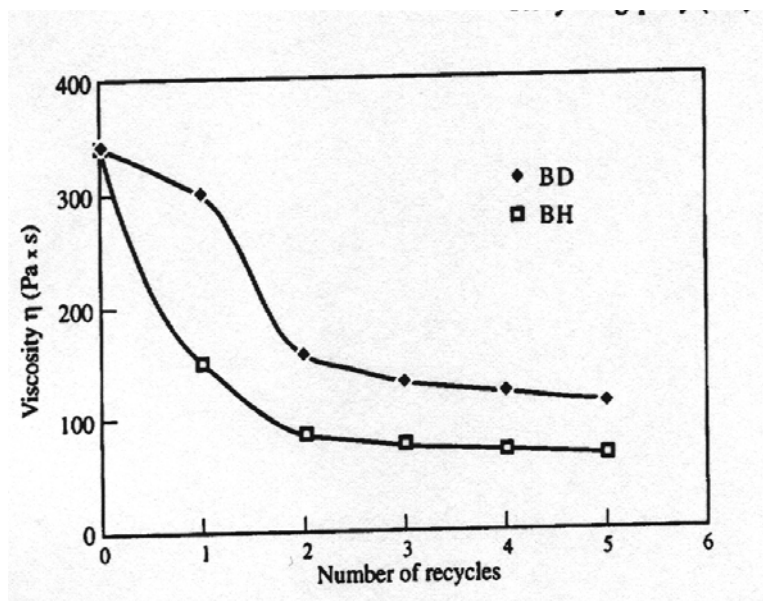
Tableau 8 : Critères de conformité (tolérances maximum sur une balle de 200 Kg). Pour des balles de poids inférieur à 200 Kg, les valeurs des critères de conformité seront établies proportionnellement au poids réel des balles.

ANNEXE IV : RÉCAPITULATIF DES PRINCIPALES CONDITIONS D'ÉVALUATION EN EUROPE ET EN FRANCE DES COMPOSANTS DES MATÉRIAUX AU CONTACT DES DENRÉES ALIMENTAIRES (MCDA).

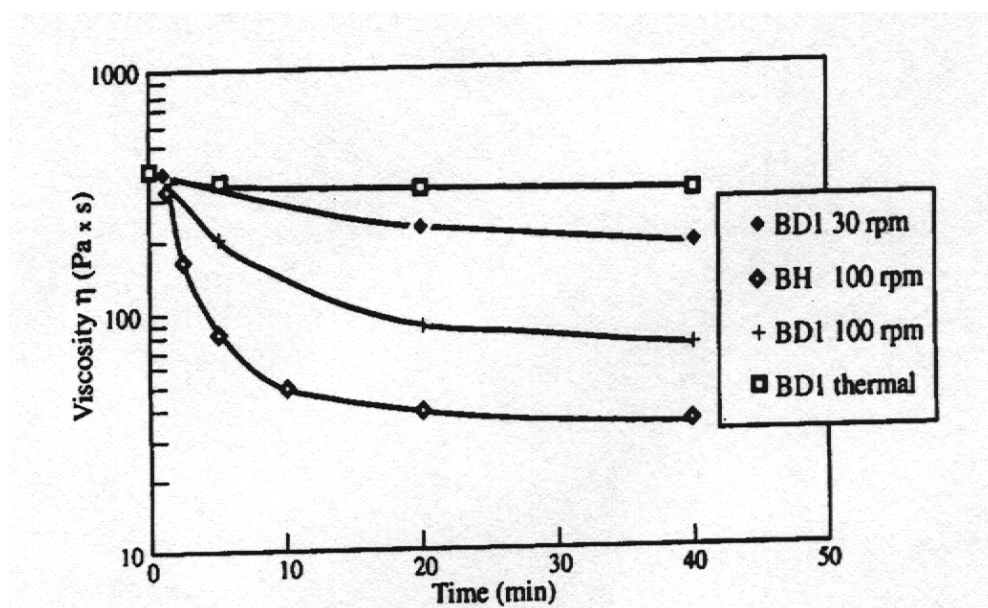
	Commission Européenne ^[38]	Avis du CSHPF ^[3] (aliments)	Avis du CSHPF (eau)	Conseil de l'Europe ^[38]
Données toxicologiques requises pour l'évaluation	<p>En fonction des données de migration :</p> <p>5-60 mg/kg d'aliment/ de simulant : dossier de base complet ;</p> <p>0,05-5 mg/kg d'aliment/ de simulant : dossier de base réduit ;</p> <p>< 0,05 mg/kg d'aliment/ de simulant : dossier de base minimum.</p>	<p>En fonction de l'exposition prévue par le niveau d'exposition théorique (NET) :</p> <p>> 5000 µg/personne/jour : dossier de base complet ;</p> <p>50-5000 µg/personne/jour : dossier de base réduit ;</p> <p>0,5-50 µg/personne/jour : un minimum d'études génotoxiques ;</p> <p>< 0,5 µg/personne/jour : dispense des études génotoxiques si démonstration d'absence de potentiel cancérigène selon un modèle structure-activité.</p>	<p>Substances autorisées dans une liste positive :</p> <p>En fonction du calcul de la migration C₂ (µg/l):</p> <p>si la C₂ < limite de migration spécifique (LMS), la préparation est acceptée ;</p> <p>si la C₂ > LMS, la préparation est rejetée ;</p> <p>Substances ne figurant dans aucune liste positive :</p> <p>En fonction du calcul de la migration :</p> <p>51-5000 µg/l : dossier complet ;</p> <p>1-50 µg/l : dossier intermédiaire ;</p> <p>< 1 µg/l : dossier réduit.</p>	<p>En fonction de l'exposition prévue par les données de migration :</p> <p>5-60 mg/kg d'aliment : dossier de base complet ;</p> <p>0,05-5 mg/kg d'aliment : dossier de base réduit ;</p> <p>< 0,5 mg/kg d'aliment : dossier de base minimum ;</p> <p>< 0,05 µg/kg d'aliment : faible priorité pour l'évaluation, dossier très réduit.</p>
Dossier complet ou "core set"	<p>3 études de mutagénicité <i>in vitro</i> :</p> <p>i) un test de mutation génique sur bactéries ;</p> <p>ii) un test d'aberration chromosomique sur culture de cellules de mammifères ;</p> <p>iii) un test de mutation génique sur culture de cellules de mammifères ;</p> <p>étude de toxicité subaiguë 90 jours, chez 2 espèces ;</p> <p>étude d'absorption, distribution, métabolisme et excrétion ;</p> <p>étude sur la reproduction, chez 1 espèce et étude sur le développement chez 2 espèces ;</p> <p>étude à long terme de carcinogénèse, chez 2 espèces.</p>	<p>2 études de génotoxicité :</p> <p>i) un test de mutation génique sur bactéries ;</p> <p>ii) un test d'aberration chromosomique sur culture de cellules de mammifères ;</p> <p>iii) si résultats des 2 précédents peu clairs, un troisième test de confirmation ;</p> <p>étude de toxicité subaiguë 90 jours avec réversibilité ;</p> <p>étude d'absorption, distribution, métabolisme et excrétion ;</p> <p>étude sur la reproduction ;</p> <p>étude de tératogénèse ;</p> <p>étude à long terme de carcinogénèse.</p>	<p>3 études de génotoxicité :</p> <p>i) un test de mutation génique sur bactéries ;</p> <p>ii) un test de mutation génique sur culture de cellules de mammifères ;</p> <p>iii) un test d'aberration chromosomique sur des cellules de mammifères.</p>	<p>3 études de mutagénicité <i>in vitro</i> :</p> <p>i) un test de mutation génique sur bactéries ;</p> <p>ii) un test d'aberration chromosomique sur culture de cellules de mammifères ;</p> <p>iii) un test de mutation génique sur culture de cellules de mammifères ;</p> <p>étude de toxicité subaiguë 90 jours, chez 2 espèces ;</p> <p>étude d'absorption, distribution, métabolisme et excrétion ;</p> <p>étude sur la reproduction, chez 1 espèce et étude sur le développement chez 2 espèces ;</p> <p>étude à long terme de carcinogénèse, chez 2 espèces.</p>

	Commission Européenne	Avis du CSHPF (aliments)	Avis du CSHPF (eau)	Conseil de l'Europe¹
Dossier minimum ou « reduced core set » pour les migrations ou expositions théoriques spécifiées	<p>0,05-5 mg/kg d'aliment/ de simulant :</p> <p>i) 3 études de mutagénicité mentionnés précédemment ;</p> <p>ii) étude de toxicité orale 90 jours ;</p> <p>iii) données démontrant l'absence de potentiel d'accumulation chez l'Homme</p> <p>< 0,05 mg/kg d'aliment/ de simulant :</p> <p>i) 3 études de mutagénicité mentionnés précédemment.</p>	<p>50-5000 µg/personne/ jour:</p> <p>i) étude de toxicité subaiguë 90 jours avec réversibilité ;</p> <p>ii) données démontrant l'absence de potentiel de bioaccumulation ;</p> <p>iii) études démontrant l'absence de potentiel cancérigène selon modèle structure-activité ;</p> <p>0,5-50 µg/personne/jour :</p> <p>i) études démontrant l'absence de potentiel génotoxique ;</p> <p>< 0,5 µg/personne/jour : étude démontrant l'absence de potentiel cancérigène selon un modèle structure-activité.</p>	<p>1-50 µg/l :</p> <p>i) un test de mutation génique sur bactéries ;</p> <p>ii) un test de mutation génique sur culture de cellules de mammifère ;</p> <p>iii) un test d'aberration chromosomique sur des cellules de mammifères.</p> <p>< 1 µg/l :</p> <p>l'industriel doit seulement produire les documents disponibles en indiquant simplement la façon dont il les a obtenus (banques de données consultées, date et mode d'interrogation, etc.).</p>	<p>0,05-5 mg/kg d'aliment/ de simulant :</p> <p>i) 3 études de mutagénicité mentionnés précédemment ;</p> <p>ii) étude de toxicité orale 90 jours ;</p> <p>iii) données démontrant l'absence de potentiel d'accumulation chez l'Homme</p> <p>< 0,05 mg/kg d'aliment/ de simulant :</p> <p>i) 3 études de mutagénicité mentionnés précédemment ;</p> <p>< 0,05 µg/kg d'aliment/ de simulant :</p> <p>i) recherche bibliographique de données toxicologiques, concernant la substance et ses impuretés, démontrant l'absence de potentiel cancérigène selon un modèle structure-activité.</p>
Autres limites appliquées	<p>LMS (limite de migration spécifique) :</p> <p>DJA x 6 kg/dm²x poids corporel⁻¹;</p> <p>0,05 mg/kg d'aliment, pour les substances avec données toxicologiques mais sans DJA⁴.</p>			

ANNEXE V : INFLUENCE DES CONDITIONS DE RECYCLAGE SUR LA VISCOSITÉ ET LE TAUX DE FONCTION CARBOXYLIQUE DU PET

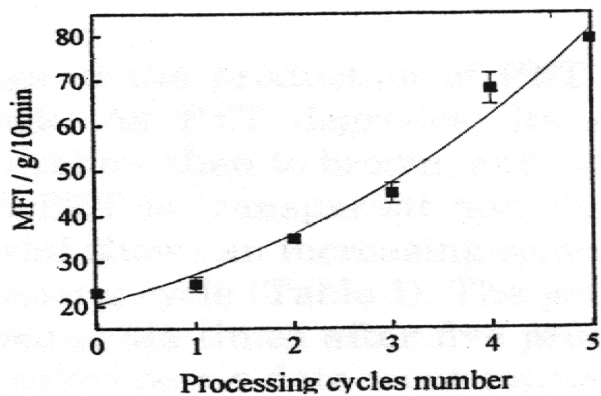


a)

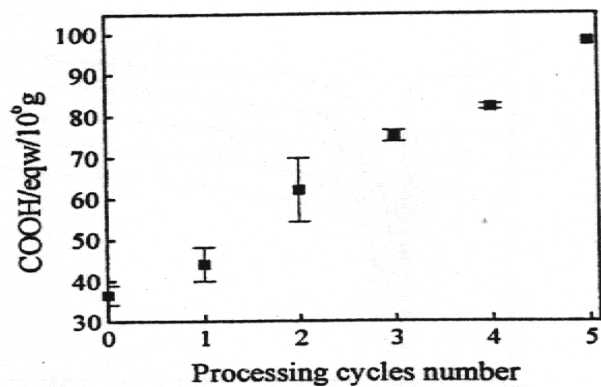


b)

Figure 16 : Viscosité d'un PET grade bouteille en fonction, du nombre d'extrusions successives (a), et de la durée de mélange (b) à 170 °C pour différentes conditions d'extrusion.



a)



b)

Figure 17 : Effet du nombre de recyclages successifs d'un PET grade bouteille en fonction, de l'index MFI (inversement lié à la viscosité) (a), du taux de fonctions carboxyliques (dosage par méthode de Pohl) (b) ^[74].

Conditions de recyclage :

- Séchage des granules avant la première extrusion à 160 °C pendant 6 heures.
- Extrusion en machine simple vis (L/D = 30, D=32 mm).
- Profil de températures en plusieurs zones: 220 / 260 / 285 / 290 / 295 °C.

ANNEXE VI : SUBSTANCES MODÈLES UTILISÉES POUR ÉTUDIER LA DIFFUSION DANS LE PET

Substances modèles	Numéro CAS	M (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau (mg/l)	Coefficients de diffusion à 40 °C dans le PET (10^{16} cm ² /s)	Références
DMSO (Diméthyl sulfoxyde)	67-68-5	78	189	Soluble ^{[19],[82]}	500	Pennarun et al
Toluène	108-88-3	92	110	515 ^[55] (20 °C)	380	Pennarun et al, TNO, FDA, ILSI et CEN
Phénol	108-95-2	94	182	93 10 ⁻³ ^[55] (25 °C)	300	Pennarun et al, CEN
2,4-Pentanedione	123-54-6	100	133	>10 ⁴ ^[19]	770	Pennarun et al
Cloroforme						FDA
Chlorobenzène	108-90-7	113	131	500 ^[55] (20 °C)	440	Pennarun et al, TNO et ILSI
Nonane	111-84-2	128	151	Insoluble ^[82]	2,7	Pennarun et al
1,1,1-Trichloroéthane	71-55-6	133	75	< 10 ³ ^[55] (20 °C)	2,8	Pennarun et al, TNO et ILSI
Chlorooctane	11-85-3	149	183	-	18	Pennarun et al
Phénylcyclohexane	827-52-1	160	240	Insoluble ^[82]	0,084	Pennarun et al, TNO, ILSI et CEN
Hydrocinnamate d'éthyle	2021-28-5	178	247	Insoluble ^[82]	0,86	Pennarun et al
Benzophénone	119-61-9	182	305	< 10 ³ ^[19] (20 °C)	0,81	Pennarun et al, FDA, ILSI et CEN
Azobenzène	103-33-3	182	-	-	1,9	Pennarun et al
Benzoate de phényle	93-99-2	198	299	-	1,2	Pennarun et al
BHT(2,6-Di-tert-butyl p-crésol)	128-37-0	220	265	< 10 ^[31] (20 °C)	-	Pennarun et al
Salicylate de Méthyle						TNO
Sétarate de Méthyle						TNO
Palmitate de méthyle	112-39-0	270	-	Insoluble ^[82]	-	Pennarun et al, ILSI
Limonène	138-86-3	136				TNO, CEN
Propylène glycol						TNO
Menthol	89-78-1					CEN
Lindane						FDA
Diazinon						FDA et TNO
Acétone						TNO
Phtalate de Dibutyle	84-74-2	278	340	< 400 ^[55] (25 °C)	-	Pennarun et al
2,5-Bis(5-tert-butyl-1,3-benzoxazolyl) thiophene)	7128-64-5	431	-	-	-	Pennarun et al

Tableau 9 : Substances modèles utilisées dans la littérature pour étudier la diffusion dans le PET ^{[60],[22],[45],[77], [2]}.

ANNEXE VII : CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

D'après les coefficients de diffusion mesurés à 40 °C pour une série de molécules dans des films PET gonflés par l'eau, Pennarun et al^[60] ont surestimé les coefficients de diffusion en fonction de la masse du migrant de la façon suivante :

$$D_{m,\infty,M>130}^{Eau} = 1,702.10^{-11} \exp(-3.418.10^{-2} \times M) \text{ cm}^2 / \text{s}$$

$$D_{m,\infty,M<130}^{Eau} = 2.10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Par ailleurs, Pennarun et al ont déterminé les énergies d'activation de plusieurs molécules modèles dans les films non gonflés à partir des coefficients de diffusion à 40 et 60 °C en appliquant la relation

$$D_T^* = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right).$$

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

Nom	Masse g/mol	D* 40 °C (cm ² /s)	Ea (J/mol)
DMSO	78	2,000E-13	84 025
Toluène	92	2,000E-13	83 790,02
Phénol	94	2,000E-13	108 857,76
2,4-Pentadione	100	2,000E-13	82 458,93
Chlorobenzène	113	2,000E-13	91 933,07
Nonane	128	2,000E-13	147424,888
1,1,1-Trichloroéthane	133	1,805E-13	121 333
Chlorooctane	149	1,045E-13	75 412,58
Phénylcyclohexane	160	7,176E-14	105 101
Hydrocinnamate d'éthyle	178	3,878E-14	130 565
Azobenzène	182	3,383E-14	137 798,08
Benzophénone	182	3,383E-14	126 050
Benzoate de phényle	198	1,957E-14	133 013,46
BHT	220	9,230E-15	-
Palmitate de méthyle	270	1,671E-15	-
Phtalate de dibutyle	278	1,271E-15	-

Si on considère que le gonflement par l'eau du PET est faible, on peut alors utiliser ces résultats pour estimer le coefficient de diffusion D en fonction de la masse du migrant aux températures suivantes : 20, 25, 30 et 35 °C dans le PET au contact de l'eau. Pour cela nous avons utilisé l'énergie d'activation la plus basse pour calculer les D*, soit E = 75413 J.

Nom	Masse g/mol	D* 40 °C (cm ² /s)	ln Do	D à 20 °C (cm ² /s)	D à 25 °C (cm ² /s)	D à 30 °C (cm ² /s)	D à 35 °C (cm ² /s)
DMSO	78	2E-13	-0,26	2,76E-14	4,65E-14	7,68E-14	1,24E-13
Toluène	92	2E-13	-0,26	2,76E-14	4,65E-14	7,68E-14	1,24E-13
Phénol	94	2E-13	-0,26	2,76E-14	4,65E-14	7,68E-14	1,24E-13
2,4-Pentadione	100	2E-13	-0,26	2,76E-14	4,65E-14	7,68E-14	1,24E-13
Chlorobenzène	113	2E-13	-0,26	2,76E-14	4,65E-14	7,68E-14	1,24E-13
Nonane	128	2E-13	-0,26	2,76E-14	4,65E-14	7,68E-14	1,24E-13
1,1,1-Trichloroéthane	133	1,80E-13	-0,36	2,49E-14	4,19E-14	6,93E-14	1,12E-13
Chlorooctane	149	1,04E-13	-0,90	1,44E-14	2,43E-14	4,01E-14	6,52E-14
Phénylcyclohexane	160	7,17E-14	-1,28	9,92E-15	1,66E-14	2,75E-14	4,48E-14
Hydrocinnamate d'éthyle	178	3,87E-14	-1,90	5,36E-15	9,01E-15	1,49E-14	2,42E-14
Azobenzène	182	3,38E-14	-2,03	4,67E-15	7,86E-15	1,30E-14	2,11E-14
Benzophénone	182	3,38E-14	-2,03	4,67E-15	7,86E-15	1,30E-14	2,11E-14
Benzoate de phényle	198	1,95E-14	-2,58	2,70E-15	4,55E-15	7,52E-15	1,22E-14
BHT	220	9,23E-15	-3,33	1,27E-15	2,14E-15	3,54E-15	5,76E-15
Palmitate de méthyle	270	1,67E-15	-5,04	2,31E-16	3,88E-16	6,42E-16	1,04E-15
Phtalate de dibutyle	278	1,27E-15	-5,31	1,75E-16	2,95E-16	4,88E-16	7,94E-16

ANNEXE VIII : DEVENIR DES BOUTEILLES PLASTIQUES APRÈS UTILISATION

