

BISPHENOLA

Dernière mise à jour : 20/02/2016

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : jean-marc.brignon@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA REDACTION

A. GOUZY : aurelien.gouzy@ineris.fr

Veillez citer ce document de la manière suivante :

INERIS, 2010. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Bisphénol A, INERIS -DRC-10-102861-01251E, 77 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://ineris.fr/substances/fr/>)

BISPHENOL A

SOMMAIRE

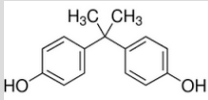
| | | |
|-----|---|----|
| 1 | GENERALITES | 3 |
| 1.1 | DEFINITION ET CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES | 3 |
| 1.2 | RÉGLEMENTATION | 4 |
| 1.3 | VALEURS UTILISÉES EN MILIEU DE TRAVAIL - FRANCE | 5 |
| 1.4 | VALEURS UTILISÉES POUR LA POPULATION GÉNÉRALE | 6 |
| 1.5 | CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE | 6 |
| 1.6 | RESUME DES SOURCES DE BISPHENOL A | 8 |
| 1.7 | INFORMATIONS SUCCINCTES SUR QUELQUES AUTRES BISPHENOLS | 9 |
| 2 | PRODUCTION ET UTILISATION | 11 |
| 2.1 | PRODUCTION ET VENTE | 11 |
| 2.2 | SECTEURS D'UTILISATION | 14 |
| 3 | REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT | 31 |
| 3.1 | EMISSIONS TOTALES | 31 |
| 3.2 | EMISSIONS NON-ANTHROPIQUES | 34 |
| 3.3 | EMISSIONS ATMOSPHERIQUES | 35 |
| 3.4 | EMISSIONS VERS LES EAUX | 35 |
| 3.5 | EMISSIONS VERS LES SOLS | 41 |
| 4 | DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT | 42 |
| 4.1 | COMPORTEMENT DU BISPHENOL A DANS L'ENVIRONNEMENT | 42 |
| 4.2 | CONCENTRATIONS EN BISPHENOL A DANS LES MILIEUX AQUATIQUES | 43 |
| 5 | PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS | 47 |
| 5.1 | PRODUITS ALTERNATIFS | 47 |
| 5.2 | RÉDUCTION DES ÉMISSIONS ATMOSPHERIQUES | 60 |
| 5.3 | RÉDUCTION DES ÉMISSIONS VERS LES SOLS | 60 |
| 5.4 | RÉDUCTION DES EMISSIONS VERS L'EAU PAR TRAITEMENT DES EFFLUENTS | 60 |
| 5.5 | RÉDUCTION DANS LES DÉCHETS | 66 |
| 6 | CONCLUSIONS | 67 |
| 7 | LISTE DES ABREVIATIONS | 68 |
| 8 | BIBLIOGRAPHIE | 70 |

BISPHENOL A

1 GENERALITES

1.1 DEFINITION ET CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES

Tableau 1. Caractéristiques générales du bisphénol A ou BPA (Commission Européenne, 2003).

| Substance chimique | N° CAS | N° EINECS | Synonymes | Forme |
|--|---------|-----------|--|---------------|
| <p>BISPHENOL A $C_{15}H_{16}O_2$ $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$</p>  | 80-05-7 | 201-245-8 | <p>BPA 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane¹ 4,4'-Isopropylidène diphénol p,p'-Bisphénol A 4,4'-(1-Méthyléthylidène)bisphénol 4,4'-Dihydroxydiphényl-2,2-propane Diphénylpropane DPP Autres synonymes moins usités²</p> | Solide blanc* |

(* dans les conditions ambiantes habituelles)

Le bisphénol A (BPA) contient deux groupements fonctionnels hydroxyphénols et fait partie des composés organiques aromatiques.

Il fait partie de la famille des Bisphénols, caractérisée par la présence de deux groupements fonctionnels hydroxyphénols. Cette famille comprend au moins des dizaines de composés, les plus fréquemment rencontrés, et qui seront parfois cités dans ce document, sont, outre le bisphénol A et ses dérivés, les bisphénol TMC, bisphénol AF, bisphénol F, bisphénol S. Tous ces composés ont des applications industrielles avérées.

¹ Il s'agit de la dénomination IUPAC de la substance. La nomenclature IUPAC est un système destiné à nommer les composés chimiques, elle est développée et mise à jour par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

² 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)propane ; p,p'-Isopropylidene-bisphenol ; p,p'-Isopropylidene-di-phenol ; Phenol, 4,4'-Isopropylidene-di ; Bis (4-hydroxyphenyl) dimethyl methane ; Bis (4-hydroxyphenyl)propane ; Dimethylmethylenep,p'-di-phenol ; Dimethyl Bis(p-hydroxyphenyl)methane ; 4,4'-Dihydroxy-2,2'-diphenyl propane ; 4,4'-Dihydroxydiphenyldimethyl methane ; 4,4'-Dihydroxydiphenyl propane ; β-Di-p-Hydroxyphenyl propane ; p,p'-Dihydroxydiphenyldimethyl methane ; p,p'-Dihydroxydiphenyl propane ; 2,2'-(4,4'-Dihydroxydiphenyl) propane ; 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2'-propane ; 2,2'-Di(4-hydroxyphenyl) propane ; 2,2'-Di(4-phenylol) propane ; 4,4'-Isopropylidene bisphenol.

BISPHENOL A

Le bisphénol A comprend de nombreux dérivés (dont le TBBP-A documenté dans cette fiche) et des sels, avec lesquels il est parfois assimilé.

De même, les prépolymères (étape intermédiaire entre les monomères et les résines époxy) à base de bisphénol A sont des composés du Bisphénol A. Par exemple le BADGE (Diglycidyl ether de bisphenol A) est le prépolymère le plus courant fabriqué à partir de BPA.

1.2 RÉGLEMENTATION

1.2.1 Réglementation française et européenne

Il n'y a pas de réglementation particulière en vigueur de limitation de mise sur le marché du BPA au niveau de l'Union Européenne. Néanmoins, le récent rapport d'évaluation des risques de cette substance (Commission Européenne, 2010) conclut à l'absence actuelle de recommandation de mesure de réduction.

A ce jour, dans le cadre de REACH³, le bisphénol A ne fait pas partie des substances dites « Very High Concern », ni des substances pour lesquelles une intention de déposer un dossier de restriction a été manifestée.

A ce jour, d'après la directive cadre sur l'eau (directive 2000/60/CE modifiée par la directive 2008/105/CE), le bisphénol A n'est pas listé au sein de l'annexe X (liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau) mais est inscrit au sein de l'annexe III (liste des substances soumises à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire ou comme substance dangereuse prioritaire).

En France, la loi n° 2010-729 du 30 juin 2010 a suspendu la commercialisation de biberons produits à base de bisphénol A en attente d'un avis de l'ANSES. Néanmoins, antérieurement à ce texte, un grand nombre d'industriels français avaient décidé de façon unilatérale de se passer de BPA pour la production de certains articles dédiés à l'alimentation des nourrissons. A Paris ainsi que dans d'autres villes françaises (Besançon, Toulouse, ...), par mesure de précaution, la mairie de Paris ne commande plus pour ses crèches des biberons contenant du BPA depuis plusieurs mois.

³ Rappelons néanmoins que selon cette réglementation, les polymères, tels que le polycarbonate et les résines époxydes, sont exemptés d'enregistrement, mais que les monomères à partir desquels ils sont fabriqués, comme le bisphénol A (BPA), doivent être enregistrés.

BISPHENOL A

L'Agence Norvégienne de Contrôle de la Pollution (SFT) a proposé en 2007 (et confirmé cette proposition en 2008 après une phase de consultation) de restreindre la teneur maximale autorisée en Bisphénol A des produits de consommation à 0,005 % en poids, avec une exemption pour les produits suivants : revêtements de sols sans joints, liquide de freinage, papier thermique, amalgame dentaire, cosmétiques (déjà couverts par une réglementation spécifique)⁴.

1.2.2 Réglementation extra-européenne

En octobre 2008, le gouvernement Canadien a interdit le BPA dans les biberons. Par ailleurs, plusieurs états Américains ont interdit l'utilisation du BPA pour la production de biberons et cinq grands industriels l'ont supprimé de leurs produits (SENAT, 2009). En effet, en mai 2009, aux Etats-Unis, les gouvernements de la municipalité de Chicago et de l'état du Minnesota ont mis en place une loi visant l'interdiction des biberons à base de BPA. Des lois similaires sont en suspens dans d'autres états (NYTimes, 2009).

1.3 VALEURS UTILISÉES EN MILIEU DE TRAVAIL - FRANCE

Bien que les valeurs à respecter en milieu de travail ne soient pas réglementées, nous citons, à titre d'exemple, les valeurs respectées par l'entreprise « Seppic » (Société d'Exploitation de Produits pour les Industries Chimiques) en milieu de travail sont pour le Seppic Paris :

- V.M E (France) (Poussières totales) : 10 mg.m⁻³,
- V.M.E (France) (Poussières alvéolaire) : 5 mg.m⁻³.

Ces valeurs sont issues d'informations contenues dans la base de données IUCLID⁵ représenté par la Commission Européenne (2000).

⁴ Dossier consultable sur http://www.klif.no/artikkel_42883.aspx?cid=29292

⁵ International Uniform Chemical Information Database.

BISPHENOL A

1.4 VALEURS UTILISÉES POUR LA POPULATION GÉNÉRALE

Dans l'Union Européenne, selon la directive 2004/19/CE, le bisphénol A est autorisé pour la fabrication de matériaux en contact avec les aliments avec une limite de migration spécifique de 0,6 mg.kg⁻¹ d'aliments (AFSSA, 2008).

Bien que non relayé par un texte réglementaire, l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (EFSA) a fixé en 2006 une dose journalière acceptable de 0,05 mg.kg⁻¹ de poids corporel, correspondant à la quantité de substance pouvant être ingérée chaque jour sans entraîner de risque pour la santé humaine (EFSA, 2008).

1.5 CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE

1.5.1 Classification actuelle (en application jusqu'au 1er décembre 2010 pour les substances) :

Le BPA est classé produit reprotoxique de catégorie 3 (R3).

Selon la Directive 67/548/EEC (Commission Européenne, 2009a), le système européen de classification et d'étiquetage des substances dangereuses classe le BPA comme :

- Irritant : Xi : R37, R41 et R43.
- Nocif : Xn : R62 (Toxiques pour la reproduction catégorie 3 : R62).

| | |
|-----|---|
| R37 | Irritant pour les voies respiratoires |
| R41 | Risques de lésions oculaires graves |
| R43 | Peut causer une sensibilisation par contact avec la peau |
| R62 | Risque possible d'altération de la fertilité (Reprotoxique 3) |

BISPHENOL A

1.5.2 Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP⁶

Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et d'étiquetages des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) à été créé. Il est entré en vigueur en France (et dans tous les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009 à travers le règlement (CE) 1272/2008.

La classification du BPA dans le SGH est d'après le règlement (CE) 1272/2008 du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) 1907/2006a :



Danger :

H317 : Peut provoquer une allergie cutanée

H318 : Provoque des lésions oculaires graves

H335 : Peut irriter les voies respiratoires

H361f : Susceptible de nuire à la fertilité

Des informations sur la toxicité du bisphénol A sont disponibles sur le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS⁷.

Autre information

A travers divers mécanismes cellulaires, le BPA est suspecté d'être un perturbateur endocrinien (Welshons *et al.*, 2006).

⁶ Le règlement dit « CLP » définit les nouvelles règles de classification, d'emballage et d'étiquetage des produits chimiques en Europe. Ce nouveau système, mettant en œuvre les recommandations internationales du SGH (ou Système général harmonisé), va progressivement remplacer le système européen préexistant. Il s'appliquera de façon obligatoire aux substances dès fin 2010 et aux mélanges en juin 2015.

⁷ Le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS permet d'obtenir des informations sur la toxicité du bisphénol A à partir du nom ou du numéro CAS (bisphénol A ou 80-05-7) : <http://chimie.ineris.fr>

BISPHENOL A

1.6 RESUME DES SOURCES DE BISPHENOL A

Le BPA est une substance d'origine exclusivement anthropique : c'est principalement un monomère (utilisé dans la synthèse des polymères), un additif destiné à rendre les corps plus durs et transparents (Vandenberg *et al.*, 2007 ; AFSSA, 2008) ainsi qu'un révélateur⁸ utilisé dans les papiers thermiques. Citons également les propriétés ignifugeantes de certains dérivés du BPA comme le tetra-bromo-BPA⁹.

Selon les Techniques de l'ingénieur (1998), FDA (2010) et Fürhacker (2000) le BPA est majoritairement utilisé dans la fabrication du polycarbonate et de résines époxy-phénoliques¹⁰ (ou résines époxydes), mais également dans la fabrication de résines polyesters insaturées, de résines polyarylates

Quelques soient les usages du BPA, cette substance est utilisée lors de la fabrication de nombreux produits ayant de multiples usages, aussi bien dans la sphère domestique que dans la sphère industrielle.

Plus en détail, le BPA est présent en tant que monomère dans :

- les polycarbonates (plastiques rigides et transparents) qui sont utilisés pour la fabrication de nombreux produits destinés à l'emballage alimentaire, tels que les bonbonnes d'eau réutilisables, les biberons, la vaisselle (assiettes et tasses), le petit-électroménager de cuisine, les récipients de conservation, ... ;
- les polycarbonates qui sont également utilisés pour divers produits plastiques non alimentaires, tels que les pare-chocs automobiles, les lunettes (lunettes de protection, montures, verres solaires, ...), les CD, ... ;

⁸ Un révélateur pour papier thermique est un produit permettant une réaction chimique aboutissant à la production de couleur lors de l'utilisation du papier thermique (http://cerig.efpg.inpg.fr/ICG/Dossiers/Papier_thermique/chapitre_3.htm).

⁹ Communication de Jean-Pierre CRAVEDI disponible à l'adresse suivante : <http://www.sevab.ups-tlse.fr/fr/popup/detailsSujet.php?id=396>

¹⁰ Les résines époxydes contenant du bisphénol A sont, à proprement parler, les résines époxy-phénoliques. Dans ce rapport, nous utiliserons le terme général de « résines époxydes » qui est le terme le plus souvent rencontré dans la bibliographie.

BISPHENOL A

- le polyester carbonate, produit notamment par Bayer (APEC®), qui est synthétisé à partir de deux Bisphénols : Bisphénol A et Bisphénol TMC.
- les résines époxydes qui sont utilisées comme revêtement intérieur des cannettes et des boîtes de conserves, dans des peintures, encres, ... Ces résines sont également utilisées dans les réseaux d'adduction d'eau potable (revêtements de cuves et de canalisations) ;
- les résines époxydes et polyacrylates qui peuvent être utilisées pour la synthèse de ciment dentaire (Vandenberg *et al.*, 2007) ;
- certains polyarylates qui sont utilisés, entre autres matériaux, dans les équipements médicaux ;
- les polysulfones (préparés à partir de sel de sodium de BPA) ;
- les polyétherimides (synthétisés à partir de dianhydride de BPA) ;
- Les plastiques recyclés n°3 (Vinyle ou PVC polychlorure de vinyle), 6 (polystyrène) et 7 (souvent du polycarbonate) peuvent contenir du BPA (IATP, 2009).

De plus, le bisphénol A peut également intervenir:

- en tant que révélateur dans les papiers thermiques (Fürhacker *et al.*, 2000) ;
- dans la fabrication d'esters cyanurés, lesquels sont polymérisés pour être employés principalement dans les domaines aéronautique et spatial. D'autres bisphénols sont aussi utilisés (bisphénol E) dans ce cadre.

De même, le Tetrabromobisphénol A (TBBP-A) est le retardateur de flamme le plus employé (substance importée à hauteur d'environ 14 000 t/an dans l'UE en 2003/2005). Il est synthétisé à partir de BPA, mais cette synthèse n'est pas réalisée en Europe. Le BPA est une impureté du TBBP-A, mais présente en très faibles quantités (de l'ordre de 3 ppm).

1.7 INFORMATIONS SUCCINCTES SUR QUELQUES AUTRES BISPHENOLS

Bisphénol AF (ou hexafluoro-bisphenol A): Structure chimique analogue au Bisphénol A, il serait utilisé dans des matières plastiques mais dans des proportions inconnues (Raloff, 2010).

Bisphénol AP : Serait utilisé pour des résines spéciales et constitue par ailleurs une alternative au bisphenol A dans les papiers thermiques.

BISPHENOL A

Bisphénol B : Serait également utilisé pour fabriquer des résines (Cobellis *et al.*, 2009), qui pourraient être utilisées dans des emballages alimentaires (Grumetto *et al.*, 2008)

Bisphénol C : Serait utilisé dans la synthèse de résines

Bisphénol E : Utilisé pour synthétiser des résines ester cyanates à hautes performances (faible viscosité) utilisées dans les domaines aéronautique (Goertzen et Kessler, 2008) et spatial¹¹.

Bisphénol F : Utilisé comme monomère pour certaines résines époxy plus résistantes que les polycarbonates. Utilisé également en alternative au Bisphénol A dans les papiers thermiques.

Bisphénol S : Utilisé comme monomère pour certaines résines (polyéthersulfone), dans des colles pour plastiques. Egalement utilisé dans les papiers thermiques.

Bisphénol TMC : Co-monomère du polyester carbonate (avec le Bisphénol A).

Bisphénol Z : intermédiaire de synthèse de la clinofibrate (Lipoclin), molécule pharmaceutique (ne semblant pas être sur le marché en Europe).

¹¹ Site internet <http://www.tencate.com>, Fiche produit EX-1510.

BISPHENOLA

2 PRODUCTION ET UTILISATION

2.1 PRODUCTION ET VENTE

2.1.1 Données économiques

2.1.1.1 Production et exportation

Selon les rapports d'évaluation des risques de la Commission Européenne (2008a ; 2010), en Europe, la fabrication du BPA était effectuée en 2006 par 4 sociétés : il y avait ainsi 6 sites de production répertoriés basés en Allemagne, aux Pays Bas, en Belgique et en Espagne.

D'après l'enquête annuelle de branche réalisée en France de 2004 à 2007 par l'INSEE, il n'y a pas d'entreprise française qui produise du BPA (De Vos *et al.*, 2008 ; Ministère de l'économie de l'industrie et de l'emploi, 2007).

Selon la Commission Européenne (2009a) reprenant des données datant de 2000¹², les entreprises qui produisent et ou importent du BPA sont :

- pour l'Allemagne : BAYER AG, DOW DEUTSCHLAND INC. et HELM AG ;
- pour l'Autriche : NEUBER GES.M.B.H ;
- pour la Belgique : BAYER ANTWERPEN N.V. ;
- pour l'Espagne : MITSUI & CO ESPANA S.A. ;
- pour la France : RHONE-POULENC CHIMIE et SEPPIC ;
- pour l'Italie : SHELL ITALIA S.P.A. ;
- pour les Pays Bas : B.V. CONSOLCO et SHELL NEDERLAND CHEMIE B.V. ;
- pour le Royaume Uni : Brenntag (UK) Limited, Daltrade LDT, BRE-Building Research establishment, Institute for terrestrial ecology et Shell Chemicals Europe LDT.

La production mondiale annuelle de BPA en 2006 était estimée à 3,8 million de tonnes (Geens *et al.*, 2009).

En Europe, la production annuelle de BPA en 2005 était estimée à 1,6 millions de tonnes par l'association Plastics Europe¹³ (2007). Ce chiffre est cohérent avec celui publié par le rapport d'évaluation des risques de la Commission Européenne (2008a) : 1,15 millions de tonnes/an.

¹² <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/IUCLID-DataSheets/80057.pdf>

BISPHENOLA

2.1.1.2 Prix du BPA

De 1995 à 2000, le prix du BPA est estimé de 0,5 \$ à 0,94 \$ par pounds (soit à 750 à 2 620 €/tonne¹⁴) pour les achats de gros volumes (ChemProfile, 2001).

Sur le marché asiatique, le BPA est évalué au cours de l'été 2009, de 1 050 \$/tonne (CFR¹⁵ China mark) à 1 350 \$/tonne (CFR NE Asia) (soit 755 à 971 €/tonne¹⁶) (ICIS, 2009).

Sur le marché Européen, le prix du BPA est évalué de mai à juin 2009 de 30-50 €/tonne à 50-100 €/tonne. Au mois d'août, il est évalué de 20-25 €/tonne (prix départ d'usine) à 1 055 - 1 120 €/tonne FD NWE¹⁷ (franco de port) (ICIS, 2009).

La variabilité des prix ci-dessus illustrée s'explique par le fait qu'en 2005 et 2006, les stocks de BPA étaient trop importants sur le marché. Au début 2007, le marché s'est retourné suite à une pénurie de phénol (matière première pour la production de BPA) et une augmentation de la demande de polycarbonate et de résines époxydes (SRI Consulting, 2007).

2.1.2 Procédés de production

Le BPA est produit à partir de phénol et d'acétone par une réaction de condensation catalysée par un alcalin au laboratoire et industriellement par un acide (Commission Européenne, 2003). Deux procédés de fabrication existent, le plus classique opère en phase liquide homogène, le second utilise une catalyse hétérogène présentant les caractéristiques suivantes (Techniques de l'ingénieur, 1998) :

¹³ L'association Plastics Europe regroupe plus de 100 entreprises membres, produisant plus de 90 % de tous les polymères dans les 27 états membres de l'UE ainsi qu'en Norvège, en Suisse, en Croatie et en Turquie (<http://www.plasticseurope.org/content/Default.asp?PageID=933>).

¹⁴ Calculé avec pour correspondance : 1 pound = 0,37324 kg et 1€ = 0,96\$ taux de l'année 2000 Ministère de l'écologie de l'Energie du Développement durable et de la Mer (2009). Historique des cours du dollar en FF de 1970 à 2001, en € depuis 2002. Source DGEMP-DIREM.

¹⁵ CFR : Cost and Freight soit « coût et transport »

¹⁶ Calculé avec pour correspondance : 1€ = 1,39\$ taux de l'année 2009 Ministère de l'écologie de l'Energie du Développement durable et de la Mer (2009). Historique des cours du dollar en FF de 1970 à 2001, en € depuis 2002. Source DGEMP-DIREM.

¹⁷ FD NWE : Free delivered - Northwest Europe soit « livraison comprise dans le prix si elle a lieu dans le nord est de l'Europe »

BISPHENOLA

- les échangeurs d'ions acides qui ont des atomes de soufre bivalents sont plus souvent utilisés que les acides minéraux ;
- le phénol est utilisé en excès en tant que solvant pour éviter la formation de produits de densité élevés.

L'acétone et le phénol sont injectés dans un réacteur rempli d'échangeur cationique. La conversion du BPA a lieu à environ 75°C. Le mélange est ensuite concentré par la libération de l'eau et de l'acétone sous pression réduite. Lors du refroidissement, le BPA cristallise. Il est alors lavé avec du phénol qui est par la suite distillé sous pression réduite. Le BPA produit avec ce protocole est d'une très grande pureté. La réaction mise en œuvre est présentée dans la Figure 1 ci-dessous.

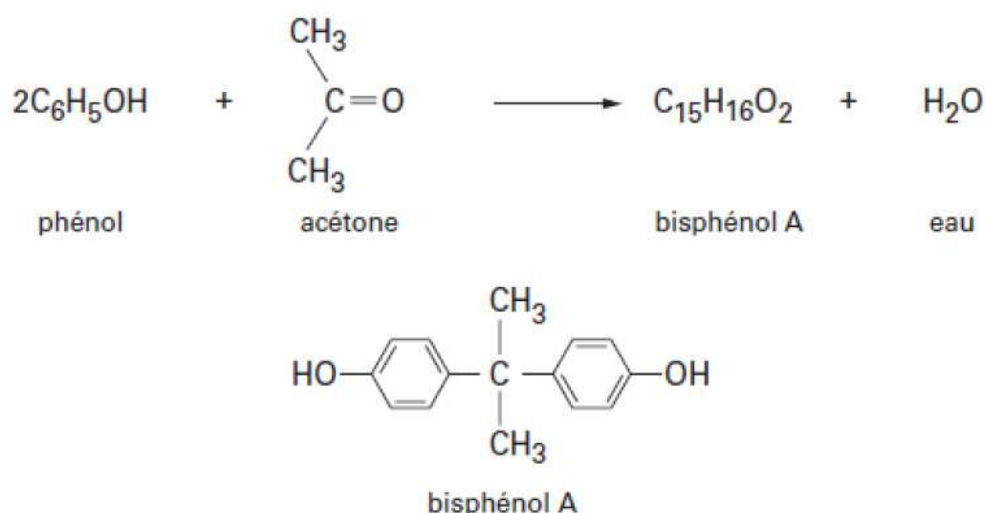


Figure 1. Réaction de formation du BPA (Techniques de l'ingénieur, 2007).

Cette réaction de condensation génère l'isomère 4,4' présenté ci-dessus, correspondant au BPA, et l'isomère 2,4'¹⁸ dans des quantités variables.

La qualité époxyde (sous forme de perles) peut contenir jusqu'à 5 % de l'isomère 2,4' alors que la qualité polycarbonate (sous forme d'écaillés) plus restrictive ne peut contenir plus de 0,2 % (Techniques de l'ingénieur, 1998).

¹⁸ Le 4,4'-isopropylidène diphenol est le composé communément appelé bisphénol A (BPA ou DPP), le 2,4'-isopropylidène diphenol est un isomère du BPA. Un isomère est un composé de même masse moléculaire mais dont la ramification des groupements d'atomes le constituant est différente.

BISPHENOL A

2.2 SECTEURS D'UTILISATION

2.2.1 Consommation

La consommation de BPA a nettement augmenté (37 %) au sein de l'Union Européenne entre les périodes 1996-1999 (685 000 tonnes/an) et 2005-2006 (1 084 870 tonnes/an¹⁹) (Commission Européenne, 2008a ; 2003).

La consommation mondiale a augmenté à un taux moyen annuel d'environ 10 % de 2003 à 2006 : cette hausse s'explique principalement par la forte demande en polycarbonate.

La demande de BPA est supposée atteindre les 5,5 millions de tonnes en 2011 (SRI Consulting, 2007).

La répartition géographique de la consommation mondiale de BPA en 2006 est présentée dans la Figure 2, ci-après.

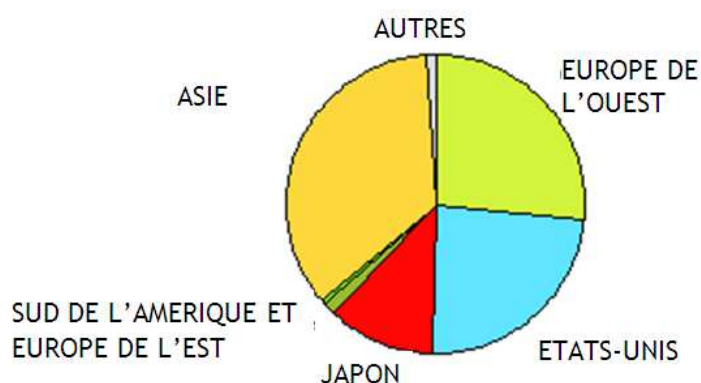


Figure 2. Consommation mondiale de BPA en 2006 (SRI Consulting, 2007).

En 2006, les Etats Unis et le Japon sont les plus gros consommateurs mondiaux de BPA. Les pays de l'Asie et l'Europe de l'ouest sont également de gros consommateurs (plus de 50 % de la consommation mondiale).

¹⁹ Chiffres calculés à partir des données des rapports d'évaluation des risques du BPA de la Commission Européenne (2003).

BISPHENOL A

2.2.2 Secteurs d'utilisation

Le BPA est utilisé pour diverses applications mais principalement pour la fabrication de résines polycarbonates et de façon secondaire pour la fabrication de résines époxydes. La consommation à l'échelle Européenne de BPA est présentée dans le Tableau 2, ci-après, et permet de visualiser les principaux secteurs d'utilisation de cette substance.

Tableau 2. Données sur la consommation du BPA en Europe de l'ouest (2005/2006) issues du rapport d'évaluation des risques de la Commission Européenne (2008a).

| Données sur l'utilisation | Tonnes/an | Pourcentage de la consommation (%) |
|--|-----------|------------------------------------|
| Total de la consommation : | 1 084 870 | 100 % |
| Polycarbonates (PC) | 865 000 | 79.55 % |
| Résines Epoxydes (EP) dont : | 196 535 | 18.08 % |
| - Revêtement de cannettes | 2 755 | 0.25 % * |
| Résines à mouler phénoplastiques | 8 800 | 0.81 % |
| Polyesters Insaturés (UP) | 3 600 | 0.33 % |
| Papier thermique | 1 890 | 0.17 % |
| Polychlorure de Vinyle (PVC) dont : | 1 800 | 0.17% |
| - Pack stabilisant contenant du BPA | 450 | 0.04 % * |
| - BPA utilisé dans la production d'un plastifiant du PVC | 900 | 0.08 % * |
| - BPA anti-oxydant lors de la synthèse d'un plastifiant du PVC | 450 | 0.04 % * |
| Additif utilisé pour le revêtement électrolytique de l'étain | 2 460 | 0.23 % |
| Autres | 7 245 | 0.67 % |

* : % du total de la consommation

BISPHENOL A

2.2.2.1 Utilisation du BPA dans les polymères en tant que monomère

Les polycarbonates

Le BPA est principalement utilisé (à près de 80 % en masse) comme monomère pour la production des polycarbonates. Les polycarbonates tiennent leur nom des groupes carbonates de la chaîne macromoléculaire principale. Celle-ci est illustrée par la Figure 3 ci-après.

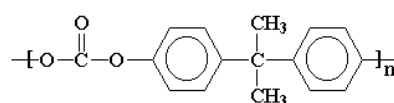


Figure 3. Chaîne macromoléculaire principale d'un polycarbonate (Kirk-Othmer, 2001).

En 2006, environ 2,9 tonnes de polycarbonates ont été synthétisées en Europe (données issues de l'industrie et compilées par Plastics Europe (2007)).

Il existe deux types de polycarbonates selon les réactifs utilisés et le procédé mis en œuvre : les thermodurcissables²⁰ et les thermoplastiques²¹. Le polycarbonate de bisphénol A appartient à la famille des thermoplastiques.

Le polycarbonate est produit par deux procédés : la polymérisation interfaciale et la transestérification ou procédé du fondu. Un intérêt nouveau a été porté à la seconde méthode : depuis une dizaine d'années, des centaines de brevets sont apparus sur la technique du fondu. La transestérification n'utilise pas de solvants (phosgène) durant la polymérisation et est donc plus respectueuse de l'environnement (Kirk-Othmer, 2001).

a. Polymérisation interfaciale ou polycondensation interfaciale à deux phases en continu (Techniques de l'ingénieur, 2007)

²⁰ Pour les produits THERMODURCISSABLES, la polymérisation se finit dans le moule. Le démoulage n'intervient que lorsque la polymérisation est assez avancée pour que le produit présente les propriétés requises. La mise en forme est alors définitive et irréversible (<http://www.laplasturgie.fr/techniques.php#thermoplastique>).

²¹ Pour les produits THERMOPLASTIQUES, un apport de calories par chauffage ou frottement fait passer la matière de l'état solide à l'état plastique, la mise en forme est alors possible dans un moule ou une filière. L'objet est ensuite figé dans la forme voulue par un système de refroidissement, mais il est possible de changer ultérieurement la forme ou l'état de la pièce (<http://www.laplasturgie.fr/techniques.php#thermoplastique>).

BISPHENOL A

La plupart du polycarbonate de BPA est produit par un procédé de polymérisation interfaciale utilisant du phosgène et une petite quantité de catalyseur, illustré par la Figure 4. Ce procédé met en œuvre le mélange d'une solution de BPA et d'un stoppeur de réaction (1 à 5 %) tel que le phénol, le p-ter-butylphénol ou le p-cumylphénol dans une solution de chlorure de méthylène (Kirk-Othmer, 2001).

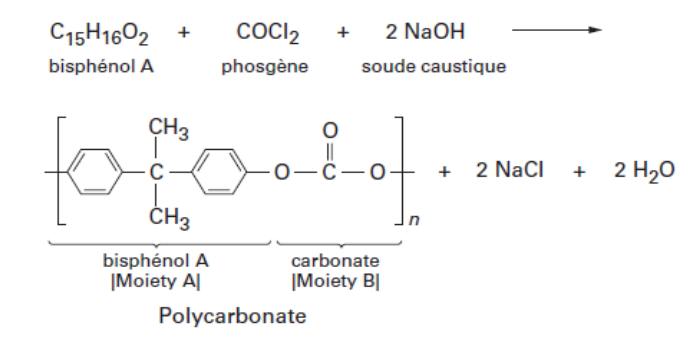


Figure 4. Réaction de formations de la résine polycarbonate (Techniques de l'ingénieur, 2007).

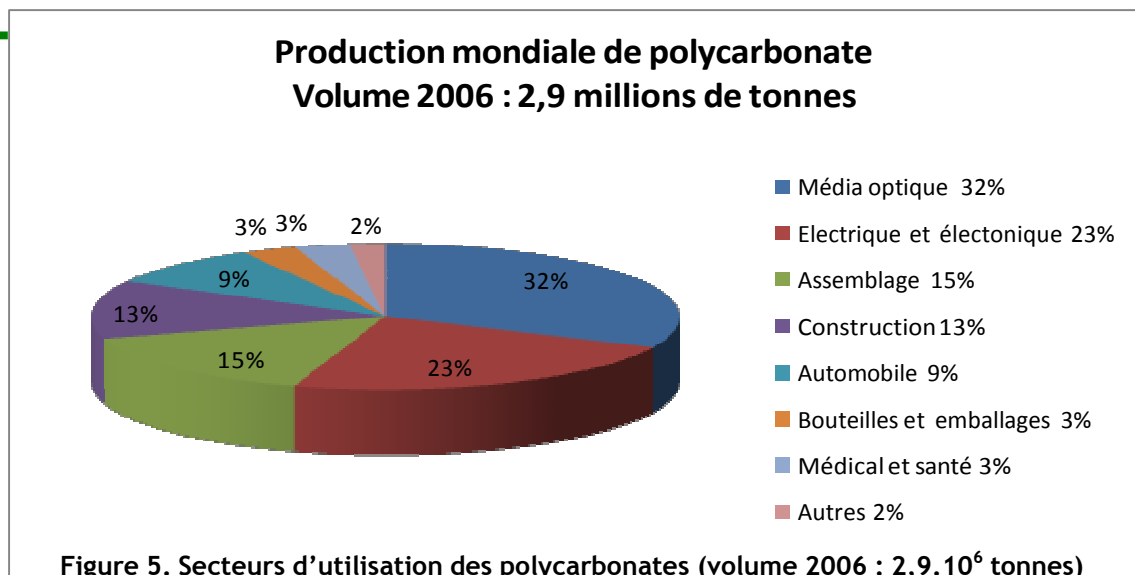
b. Transestérification ou procédé du fondu

Selon nos informations, ce procédé est utilisé par GE Plastics en Chine, au Japon et en Espagne. Il est basé sur la transestérification d'un groupement carbonate avec le bisphénol A (Kirk-Othmer, 2001). L'avantage de cette méthode est de se passer de phosgène dans le processus réactionnel.

c. Secteur d'utilisation des polycarbonates

Les secteurs d'utilisation des polycarbonates sont présentés dans la Figure 5 ci après :

BISPHENOLA



Les polycarbonates sont principalement utilisés pour les équipements optiques (verres de vue, CD et DVD, lentilles de caméras thermiques, optiques de phares automobiles, ...), équipements électriques, électroniques et médicaux et pour les revêtements dans l'alimentaire (Plastics Europe, 2007). Pour ces usages, les polycarbonates possèdent les caractéristiques suivantes : clarté et résistance à la chaleur et aux chocs. Néanmoins, ce polymère a une résistance limitée aux agents chimiques : l'hydrolyse du polymère peut survenir à température élevée et à pH alcalin : cette réaction peut aboutir à la libération du bisphénol A (EL-BEAINO, 2009).

Selon Plastics Europe (2007), les applications du polycarbonate sont :

- Les CD, DVD, Blue-Ray et autres disques,
- Les couvertures de panneaux solaires,
- Les vitrages de sécurité, casques, lunettes et écrans de protection,
- Les modules de toit des voitures,
- Les casques,
- Les lunettes de soleil,
- Les équipements médicaux (oxygénateurs de sang, respirateurs dialyseurs, instruments à usages uniques,
- Les boîtiers pour équipements électroniques (téléphones portables, appareils photos, sèche-cheveux, ordinateurs, téléviseurs, machines à café,

BISPHENOL A

- Les équipements électriques, tels que prises et interrupteurs,
- Les phares et pare-chocs de voitures,
- ...

Dans le domaine alimentaire, peuvent particulièrement être en PC :

- Les bouilloires électriques,
- Les bombonnes d'eau réutilisables,
- Les biberons antichocs,
- La vaisselle micro-ondable et pour le camping,
- Les boîtes de rangement et récipients alimentaires,
- Moules pour réaliser des bonbons et tablettes en chocolat,
- Egouttoirs, couvre-assiette, gobelets, douilles de pâtisserie,
- ...

Dans le bâtiment, les applications du polycarbonate sont les suivantes : toitures, bardages, châssis de fenêtres et éléments de désenfumage, portes spéciales, ... (source : www.batiproduits.fr)

Le polyester carbonate

Il est produit notamment par Bayer (APEC®), et synthétisé à partir de deux Bisphénols : Bisphénol A et Bisphénol TMC. Il est utilisé dans les domaines suivants :

- Automobile et transports : équipements liés à l'éclairage, ...
- Produits de consommation : parties de sèche-cheveux, parties de fer à repasser, portes de micro-ondes, ...
- Electrique/Electronique : fusibles, interrupteurs, réflecteurs et diffuseurs de lumière, ...
- Industrie : Masques de protection, Témoins lumineux, ...
- Médical : Dans les autoclaves, éclairages pour chirurgie, emballage médical, ...

(source : Site internet Bayer)

BISPHENOLA

Les polyarylates

Certains polyarylates sont basés sur le BPA. Ils sont utilisés dans une large gamme d'applications, notamment dans les équipements médicaux, le traitement des eaux (conduites, pompes,...), l'automobile, l'aéronautique, ...

Les principaux polyarylates contenant du BPA sont le poly BPA téréphtalate et le poly4-hydrobenzoate (utilisé dans le nylon 6) (Techniques de l'ingénieur, 1998) ;

Les polysulfones

Préparés à partir de sel de sodium de BPA, ils présentent une grande variété d'usages :

- des pièces de petit électroménager (pièces de cafetières, de cuisinières, de sèche-cheveux, ustensiles pour four à micro-ondes...) (Techniques de l'Ingénieur, 2007) ;
- des applications qui nécessitent une meilleure stabilité et une meilleure résistance à la chaleur que le polycarbonate, dont des applications domestiques ;

Appareils médicaux et chirurgicaux stérilisables, en remplacement du laiton dans des pièces de robinetterie spéciale, dans des blocs de respirateurs, supports de circuits intégrés, composants TV, pièces d'intérieurs d'avions (Site Internet société AUPI Usinoga Plastiques) ;

- Comme matériau de membranes de filtration (eau potable, eau chaude collective, agro-alimentaire, dialyse, séparation de gaz industrielle,) (Site Internet Solvay pour le produit UDEL®) ;
- ...

Les polyétherimides

Synthétisés à partir de dianhydride de BPA, leurs principaux usages sont les suivants :

- Les mousses de polyétherimide sont employées dans des environnements exigeant une résistance élevée (températures extrêmes notamment) : pièces dans l'aviation, la marine, la défense, l'industrie, l'électronique, la santé (appareils médicaux). Il s'agit par exemple de pièces d'intérieur (éléments de cockpits, de sièges,...), d'éléments de piles à combustibles au méthanol, de radômes c'est-à-dire de pièces de protection de radars, d'éléments d'antennes-satellites,... (Site internet ALCAN pour la mousse AIREX RB2, et Documents Société SABIC)
- Usage alimentaire possible, comme par exemple des éléments de pompes de distributeurs de boissons qui seraient utilisés aux USA et en Europe par la société Vitality Foodservices. (Site Internet société SABIC, 2009).

BISPHENOL A

2.2.2.2 Utilisation du BPA dans les résines en tant que monomère²²

Les résines époxydes

Les résines époxydes représentent environ 18 % en masse de l'utilisation totale du bisphénol A (Commission Européenne, 2008a). Il existe un grand nombre de résines époxydes différentes, en fonction des réactifs utilisés dans la réaction. Ces réactifs comprennent les composés polyphénoliques, les mono et diamines, les amino phénols, les imides et amides hétérocycliques, les diols aliphatiques et les polyols et les dimères d'acides gras (Kirk-Othmer, 2004).

Le diglycidyl ether de bisphénol A (DGEBA, ou BADGE) est la résine époxyde la plus utilisée (95 % des résines époxydes en tonnage mondial), synthétisé à partir de bisphénol A et d'épichlorohydrine (Techniques de l'ingénieur, 2009), cf. Figure 6 et Figure 7 ci-après. Cette dominance de résines époxydes réalisées à partir de BPA a pour origine son relatif bas prix et son adéquation à de nombreuses applications (Kirk-Othmer, 2004).

Le marché global des résines époxydes est estimé pour l'année 2000 à environ 1,15 millions de tonnes. Le marché européen est, quant à lui, estimé à plus de 370 000 tonnes (Kirk-Othmer, 2004). Ce chiffre est cohérent avec celui de la Commission Européenne évalué à 196 535 tonnes à partir de données de la période 1996-1999 (Commission Européenne, 2003).

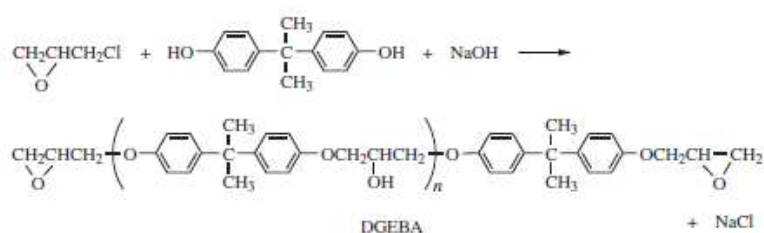


Figure 6. Réaction de fabrication des résines époxydes liquides (Kirk-Othmer, 2004).

²² Les résines sont des polymères non réticulés en suspension dans un solvant et qui ont une apparence le plus souvent liquide (dépendant de leur degré de réticulation « n »). Sous l'action de la chaleur ou d'un catalyseur, entre les chaînes du pré-polymère, des liaisons de covalence forte se développent pour devenir un polymère réticulé à trois dimensions. La structure est désordonnée et amorphe, mais résistante, dure et infusible.

BISPHENOLA

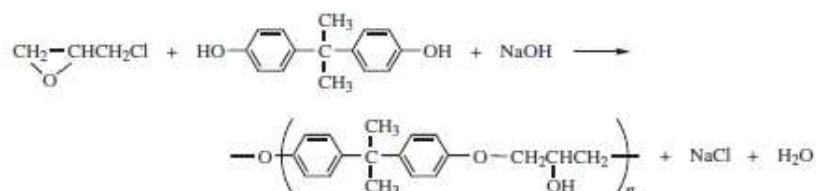


Figure 7. Réaction de fabrication des résines époxydes solides (Kirk-Othmer, 2004).

Selon Plastics Europe (2007), les résines époxydes sont utilisées pour leur capacité de protection contre la corrosion et leur stabilité thermique, majoritairement :

- pour une moitié dans les revêtements protecteurs dans les domaines de l'emballage alimentaire (les boîtes de conserves et de boissons), de l'industrie automobile et maritime ;
- dans les peintures (« peintures epoxy », ou peintures « brai-epoxy » qui sont anti-corrosion, peintures « ester epoxyde »)
- pour la fabrication de circuits imprimés en laminé (flexible), de semi-conducteurs encapsulés et composites structurants, etc. ;
- pour une application en croissance telle que les encres lithographiques et les résines photosensibles pour l'industrie électronique (Kirk-Othmer, 2004).

Ainsi, les secteurs d'utilisation des résines époxydes sont présentés dans la Figure 8 ci-après.

BISPHENOLA

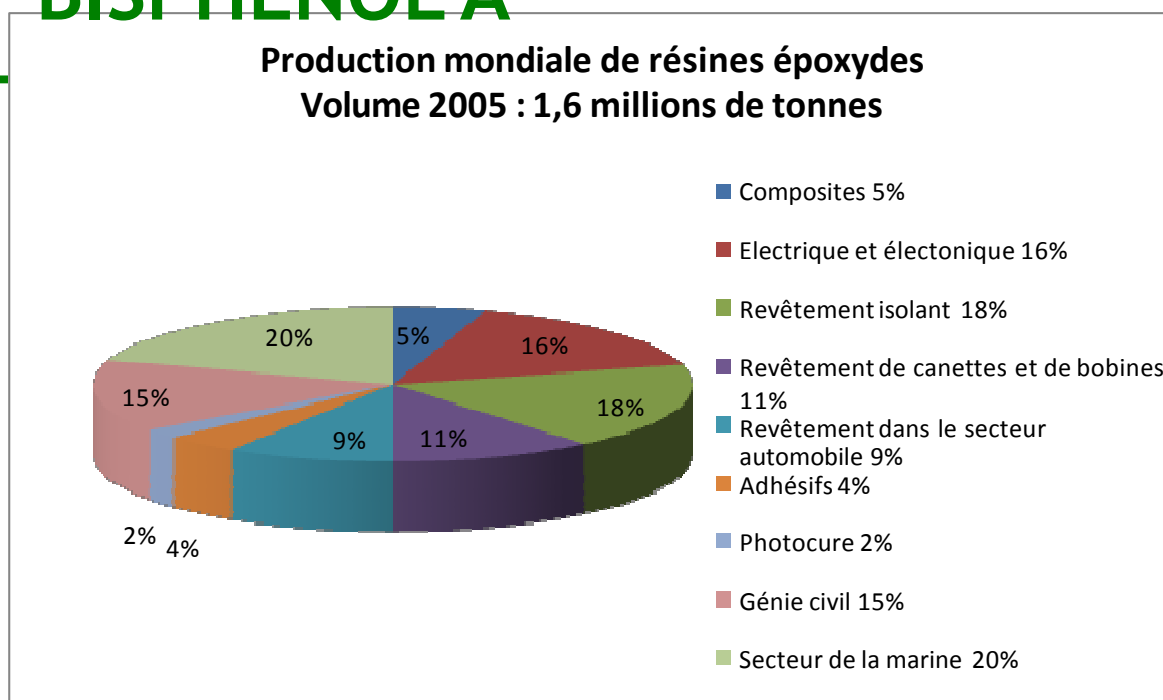


Figure 8. Domaines d'utilisation des résines époxy (volume 2005 : 1,6.10⁶ tonnes), d'après Plastics Europe (2007).

Plus en détail, selon Plastics Europe (2007) et le site <http://www.batiproduits.com>, les applications des résines époxydes sont variées et comprennent :

- Les revêtements de sols (bâtiments industriels et publics) ;
- Les produits de renforcement/réparation de surface en béton, matériaux divers pré-imprégnés de résines (pierre « naturelle », panneaux décoratifs, cloisons mobiles, graviers de verre utilisé en mosaïque, réseaux d'air comprimé) ;
- Les revêtements de coffrages en aluminium, de moules en béton ou en plâtre, dans les travaux publics (INRS, 2007) ;
- Les revêtements pour l'alimentation en conserves et les boissons en canettes (intérieur de boîtes de conserves, intérieur de capsules métalliques de bouteilles ou de pots en verre) ;
- Les revêtements de contenants métalliques (containers maritimes, citernes, tours réfrigérantes, réservoirs de stockage industriels (métal et béton)) ;
- Les revêtements de ponts en acier ;
- Les revêtements des tubes et canalisations de gaz, d'eau potable (en béton et en métal) ;
- Les composites (raquettes, planches de surf, casques, tuyaux, pales d'éoliennes...) ;

BISPHENOLA

- Les adhésifs, dans les domaines suivants :
 - Colles grand public et multi-usages ;
 - Colles et mastics pour les Travaux publics (sur béton, métal,...) ;
 - Mortiers pour pose de carrelages et pour sols ;
 - Colles pour revêtements de sols (linoléum, dalles) ;
 - ...

- L'encre d'imprimerie, dont elles peuvent constituer la matrice polymère. D'après (Danish EPA, 2004), les encres particulièrement concernées sont les encres UV (encres photopolymérisables) ainsi que les encres à base de polyuréthanes utilisées pour l'impression d'étiquettes et emballages de produits alimentaires.

Les encres UV permettent un séchage rapide et économe en énergie et avec une moindre émission de COV par l'imprimeur. Pour cette raison, elles connaissent un fort succès, en s'étendant à presque toutes les techniques d'impression. Ces produits ont ainsi pu être recommandés pour réduire les émissions de COV et la consommation d'énergie.
- Les composites dans les coques de navires, les structures des avions et des cars ;
- La construction de panneaux métalliques (toitures métalliques) et de panneaux en bois agglomérés ;
- Les outils et équipements de jardinage ;
- Les pièces et revêtements automobiles ;
- Les cartes de circuits imprimés ;
- Les équipements électroménagers (frigidaires, lave-vaisselles, aspirateurs) ;
- Meubles de salles de bain (certains entièrement en résine) ;
- ...

Les applications des résines époxy dans le domaine alimentaire, outre le revêtement des boîtes de conserve, portent aussi sur certains ustensiles et appareils de cuisine, pour les professionnels ou pour les particuliers. Quelques exemples :

- outils coupants possédant une partie en résine (coupe-œufs, coupe-frite, presse-ail, ...) ;
- revêtement d'ustensiles de cuisson ;
- ...

BISPHENOL A

Résines vinylesters

Le BPA est utilisé indirectement pour la fabrication de résines vinylesters. Elles sont obtenues par addition d'un acide carboxylique sur une résine époxyde. Les acides les plus courants sont l'acide acrylique et méthacrylique. Les résines vinylesters de type BPA sont les plus couramment utilisées (Commission Européenne, 2007 ; Techniques de l'ingénieur, 2009).

Les domaines d'application de ces résines sont les suivants :

- Réservoirs, citernes, tuyaux, appareils de génie chimique ;
- Tuyaux d'assainissement et stations d'épuration ;
- Installations de tours de lavage de gaz de désulfuration et, de manière plus générale, de gaz provenant du traitement des déchets ;
- Construction automobile ;
- Construction maritime ;
- Piscines ;
- Mortiers et bétons ;
- Revêtements (sols, etc.) ;
- Supports de fibres optiques ;
- Casques et applications balistiques ;
- Aéronautique ;
- Structure de plate-forme off-shore ;
- Bouteilles de gaz ;
- Éoliennes ;
- ...

Les autres résines

Les autres résines dans lesquelles le BPA est utilisé sont les résines phénoplastiques, les résines phénolique ainsi que les résines de polyesters insaturés (bisphenol fumarates et bisphenol-A epoxy dimethylacrylates) (Commission Européenne, 2003).

Les dérivés du bisphénol A sur lesquels elles sont basées confèrent aux résines de polyester insaturés des propriétés anticorrosives. Parmi eux, le bisphénol A hydrogéné et les dérivés alkylés de bisphénol A semblent être les plus utilisés (Techniques de l'ingénieur, 2009 et Site Internet Société Croda).

BISPHENOLA

Les résines polyester concernées par le BPA sont notamment utilisées dans des toners d'imprimante (Danish EPA, 2004). Elles pourraient également être employées dans des peintures.

2.2.2.3 Autres usages du BPA en lien avec les polymères et les résines

Le BPA, ou des composés du BPA, ou des résines à base de BPA sont utilisés comme durcisseurs dans des résines époxy, ou d'autres résines.

Le BPA peut être introduit dans un **polyamide** (moins de 8 %) pour lui conférer une stabilité dans les domaines électrotechniques (Commission Européenne, 2003).

Il est utilisé pour la fabrication des **polyols** qui sont eux même utilisés pour la fabrication des **polyuréthanes** (Commission Européenne, 2003).

Il est fréquemment employé dans la fabrication des pneus, en tant qu'antioxydant, incorporé à la matrice de polymère (Commission Européenne, 2003). Ce composé est donc probablement présent dans le pneu à des teneurs très faibles. Notons néanmoins, qu'il existe en France des récipients fabriqués à partir de pneus recyclés : ces contenants sont à destinations des particuliers.

Dans le domaine de la fabrication de **polychlorure de vinyle PVC**, selon la Commission Européenne (2003), le BPA est utilisé en tant que :

- inhibiteur pendant la phase de polymérisation ;
- constituant d'un pack d'additif pour le traitement du PVC ;
- antioxydant dans la production de plastifiants utilisés dans le traitement du PVC. Les PVC concernés seraient uniquement utilisés comme isolants de câbles électriques et pour des toitures (Oko Institut, 2008).

D'après le site spécialisé <http://www.specialchem4coatings.com>, les composés suivants du bisphénol A sont utilisés comme antioxydants incorporés dans des revêtements plastiques :

- Alkyl(C12-C15) bisphenol A phosphite et l'kyl(C10) bisphenol A phosphite (exemple de produit commercial : Doverphos® 613 et Doverphos® 675) ;
- Polybutyles de bisphenol A, utilisés dans des latex intervenant dans le domaine automobile et les produits domestiques (exemple de produit commercial : [Agerite Superlite®](#)).

BISPHENOL A

2.2.2.4 Retardateurs de flamme dérivés du BPA : le Tetrabromobisphénol A (TBBP-A)

Le Tetrabromobisphénol A (TBBP-A) est le retardateur de flamme (tetrabromobisphénol A) le plus employé (substance importée à hauteur d'environ 14 000 t/an dans l'UE en 2003/2005). Il est synthétisé à partir de BPA, mais cette synthèse n'est pas réalisée en Europe. Le BPA est une impureté du TBBP-A, mais présente en très faibles quantités (de l'ordre de 3 ppm).

Les deux emplois du TBBP-A sont les suivants :

- ✓ Utilisation du TBBP-A à 90 % comme réactif pour la fabrication de résines, auxquels il confère des propriétés intrinsèques de résistance au feu. Dans ce cas, la teneur résiduelle en BPA de la résine est négligeable. Les résines concernées sont des résines époxy servant de matrice aux circuits imprimés, des résines qui encapsulent certains composants électroniques, ainsi que certains polyarylates.
- ✓ Les 10 % restant concernent une utilisation dite « additive », dans laquelle le TBBP-A est ajouté à la résine, usage pour lequel un relargage de BPA est possible, quoique limité. Les polymères concernés sont le polycarbonate (lui-même fabriqué à partir de BPA) et des polyesters insaturés comme notamment l'ABS (électroménager) et des applications électroniques (télécommandes, ...).

Les produits de consommations contenant le plus de TBBP-A en poids relatif sont les ordinateurs, les téléviseurs, les lave-vaisselles.

Le TBBP-A pourrait être transformé partiellement en Bisphénol A dans les stations d'épuration ou dans l'environnement (Oko Institut, 2003). Par contre, les produits contenant du TBBP-A ne semblent pas susceptibles d'exposer directement les consommateurs au BPA.

Un autre retardateur de flamme dérivé du BPA, mais nettement moins utilisé, est le Bisphénol A bis(diphénylphosphate) (BDP), parfois proposé comme alternative aux retardateurs de flamme halogénés et donc au TBBP-A, mais lui aussi susceptible de se dégrader en Bisphénol A dans l'environnement aquatique. Signalons encore le cas analogue du Bisphénol A diphosphoate (BAPP).

2.2.2.5 Le papier thermique

La fabrication du papier thermique peut également faire appel au BPA en tant qu'additif dans le revêtement agissant sous l'effet de la chaleur (Commission Européenne, 2003). Bien que cet usage du BPA soit minoritaire parmi tous les usages mettant en œuvre cette substance, il

BISPHENOLA

convient de s'y intéresser car le papier thermique est susceptible d'être à l'origine de rejets notables de BPA dans l'environnement.

Le papier thermique est principalement utilisé pour les reçus (« factures » de cartes bancaires, reçus loto, ...), les tickets (cinéma, concerts, ...), les étiquettes d'identification (colisage, pesage des fruits et légumes en libre-service, identification des aliments frais préemballés, ...), les badges d'identification, ... L'ensemble de ces usages se justifie par le fait que l'utilisation de papier thermique permet au détenteur de l'appareil une maintenance minimale limitée à l'alimentation en supports « papier » de l'appareil. Il n'y a donc pas de « tonner » ou cartouche d'encre à changer, pas de nettoyage à effectuer, ...

Suite à une communication personnelle avec l'encadrement de l'usine RICOH INDUSTRIE FRANCE SAS de Wettolsheim, les informations suivantes nous ont été communiquées :

- D'une manière générale, à l'échelle mondiale, les applications du papier thermique destiné aux fax sont en très fort recul alors que celles-ci-dessus évoquées sont en plein essor ;
- L'usine de Wettolsheim est la seule usine française de papier thermique ; elle est à l'origine de la production d'environ 2 000 tonnes par an de papier thermique pour un chiffre d'affaire d'environ 100 millions d'euros et 60 à 70 % de part de marché au niveau européen ;
- Ce site alsacien ne fabrique que du papier thermique « haut de gamme » (papier thermique protégé tel que celui utilisé pour les étiquettes à l'épreuve de l'humidité destinées aux produits frais préemballés ou celui utilisé pour les extraits bancaires protégés contre les frottements, ...). Cette production s'effectue sans utilisation de BPA. Cette substance a été substituée en 2001 ;
- Au niveau européen, outre l'usine française, il y a deux sites allemands et un français produisant du papier thermique. A l'exception d'une référence, ces sites n'ont pas recours au BPA pour les papiers thermiques haut de gamme. En revanche, ces sites semblent utiliser le BPA pour la fabrication de papier thermique non protégé (tel que le papier utilisé pour le colisage ou l'étiquetage « poids/prix » des légumes en libre service).

Selon notre interlocuteur le BPA est utilisé comme révélateur pour la fabrication de papier thermique standard du fait de son coût peu élevé.

BISPHENOL A

Un programme de substitution du BPA dans les papiers thermiques a été récemment engagé aux USA, avec la collaboration des industriels impliqués dans la formulation des revêtements et des papetiers (USEPA, 2010).

2.2.2.6 Autres utilisations

Le BPA est utilisé dans diverses autres applications. Toutes les utilisations le mettent en œuvre en tant que réactif, qu'additif dans la fabrication de produits ou en tant qu'intermédiaire pour la production de produits chimiques (Commission Européenne, 2003).

a. Produit dentaires

Des ciments dentaires contenant des polymères à base de BPA sont utilisés dans les matériaux composites de restauration et de scellement à base de résine (Martin, 2007 ; Environnement Canada et Santé Canada, 2008). Le BPA peut être soit présent comme impureté dans ces ciments (cas du bisphenol A glycidyl methacrylate ou bis-GMA), soit comme sous-produit de dégradation (cas du bisphenol A dimethacrylate, ou BIS-DMA) (Söderholm *et al.*, 1999 ; Association Dentaire Française, 2007²³).

b. Les fluides hydrauliques

Des dérivés du BPA sont utilisés dans les fluides hydrauliques, en particulier le tetrabromobisphénol A (TBBPA) (Commission Européenne, 2003 ; ICIS, 2009).

Le BPA lui-même est également parfois ajouté dans de faibles proportions à des liquides de freinage en tant qu'anti-oxydant (45t/an à l'échelle de l'UE selon l'évaluation des risques de la Commission).

c. Cosmétiques

Les polymères à base de BPA peuvent aussi rentrer dans la composition de cosmétiques, comme le rouge à lèvres, le maquillage pour le visage et les yeux et le vernis à ongles

²³ Leloup G., Les composites sont-ils toxiques ? Un problème émergent de santé publique ?, Conférence 2007 de l'Association Dentaire Française, http://www.adf.asso.fr/cfm/site/thesaurus/detail_conference.cfm?rubrique_origine=47&conference=136/2007

BISPHENOLA

(Environnement Canada et Santé Canada, 2008). Néanmoins, sans l'exclure, cette utilisation n'a pas été documentée en France lors de notre étude.

d. Fongicides

Selon le laboratoire Spectrum, le BPA peut être utilisé dans les formulations de fongicides. (LABORATORIES, 2009), mais d'après le rapport d'évaluation des risques du BPA de la Commission Européenne (2003), cela ne semble pas (ou plus) être le cas dans l'Union Européenne. De même, au cours de cette étude, cette utilisation n'a pas été documentée en France.

BISPHENOL A

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

Le suivi du bisphénol A dans l'environnement n'est régi ni par la réglementation française ni au niveau européen. Il n'y a donc pas de recensement de cette substance dans l'environnement ni au niveau français (Agence de l'eau, DRIRE, BASOL, BASIAS, IREP, IFEN, BRGM, BDREP) ni au niveau européen (EPER (U25), REACh).

Les émissions présentées ci après sont soit issues de cas ponctuels, soit issues d'évaluation plus globales. Ces différentes informations ne sont donc pas forcément à considérer de manière identique.

3.1 EMISSIONS TOTALES

Les émissions provenant de la production, de l'utilisation du BPA et des matériaux contenant du BPA sont estimées à l'échelle de l'Union Européenne dans le Tableau 3 ci-après. Elle se retrouve majoritairement dans les eaux de stations d'épuration et dans les eaux réceptrices du milieu naturel. Les émissions dues à l'utilisation de produits finis sont moins importantes que celles liées à l'usage industriel. Cependant, ces usages ménagers émettent dans les trois compartiments de l'environnement (eaux, air et sols).

BISPHENOL A

Tableau 3. Synthèse des émissions de BPA à l'échelle de l'Union Européenne réalisée à partir des données du rapport d'évaluation des risques de la commission européenne (Commission Européenne, 2003).

| Secteurs | Tonnes/an de BPA produites ou utilisées (1997-1999) | Emissions | | | % du total des émissions (sol, air et eau) |
|---|---|---|-------------|-------------|--|
| | | Sol (kg/an) | Air (kg/an) | Eau (kg/an) | |
| Emission de BPA lors de la production de BPA | 700 000 | | 985 | 492 | 0,30 % |
| Emission de BPA lors de la production de polycarbonate (PC) | 486 880 | Emissions prises en compte dans la production de BPA | | | |
| Emissions de BPA lors de la production de polyuréthane | 950 | Emissions prises en compte dans la production de BPA (site producteur de BPA) | | | |
| Emissions de BPA lors la fabrication de fluide hydraulique | 45 | Emissions prises en compte dans la production de BPA (site producteur de BPA). Le BPA est ajouté au fluide hydraulique en tant qu'antioxydant. Emissions négligées | | | |
| Emissions de BPA lors de la mise en œuvre du Polycarbonate | | | | | |
| Emission de Polycarbonate lors de la mise en œuvre | | | | | |
| Emission de BPA lors de l'utilisation : lavage des bouteilles en polycarbonate | | | | 1,55 | 0,00 % |
| Emissions de BPA lors de la production des résines époxydes | 171 095 | | | 403 | 0,08 % |
| Emissions de BPA lors de la mise en œuvre des résines à mouler phénoplastes (pour la production de panneau en laminé) | 8 800 | | | 60 | 0,01 % |
| Emissions de BPA lors le la production de revêtement de cannettes à partir de EP et de BPA | 2 460 | | | | |
| Emissions de BPA lors de la production de papier thermique | 1 400 | | | 106 | 0,02 % |
| Emissions de BPA lors du recyclage du papier thermique | | | | 350 000 | 70,07 % |

BISPHENOLA

| Secteurs | Tonnes/an de BPA produites ou utilisées (1997-1999) | Emissions | | | % du total des émissions (sol, air et eau) |
|---|---|-------------|-------------|-------------|--|
| | | Sol (kg/an) | Air (kg/an) | Eau (kg/an) | |
| Emissions de BPA lors de la production et mise en œuvre du PVC | 2 250 | | | | |
| -Emissions de BPA lors de la production du PVC - BPA utilisé en tant qu'inhibiteur | 250 | | | 83 000 | 16,62 % |
| -Emissions de BPA lors de la mise en œuvre du PVC - BPA utilisé en tant qu'antioxydant | 500 | | | 1 070 | 0,21 % |
| -Emissions de BPA lors de la préparation des mélanges d'additifs pour mettre en œuvre le PVC | 500 | | | 1 060 | 0,21 % |
| -Emissions de BPA lors de l'utilisation en tant qu'antioxydant dans la production des plastifiants dans la mise en œuvre du PVC | 1 000 | | | 1 070 | 0,21 % |
| -Emissions de BPA due à la production de plastifiants utilisant des antioxydants - PVC | | | | 112 | 0,02 % |
| Emissions de BPA due à l'utilisation de BPA en tant que plastifiants - PVC | 1 000 | | | 140 | 0,03 % |
| Emissions de BPA due à l'utilisation des articles en PVC | | 22 700 | 15 600 | 22 700 | 12,21 % |
| Total | | 22 700 | 16 585 | 460 214 | 100,00 % |
| Total en kg/jour (moyenne de 365 j.) | | 62,19 | 45,40 | 2 275,10 | |
| % du total des émissions | | 4,5 | 3,3 | 92,2 | 100% |



Données non disponibles

Selon la Commission Européenne (2003), les effluents aqueux présentés dans le Tableau 3 ci-dessus représentent différents types d'effluents. Ils concernent les rejets dirigés vers les stations de traitement, ceux dirigés directement vers les eaux réceptrices du milieu naturel, ceux qui ont fait l'objet d'un traitement au sein de l'usine et qui sont dirigés ensuite vers les eaux réceptrices du milieu naturel. La différenciation de ces types d'effluents en fonction des secteurs d'émission n'est pas précisée dans le Tableau 3 par manque d'information.

BISPHENOLA

Le secteur le plus pénalisant est le secteur industriel qui rejette presque exclusivement des effluents aqueux. Cependant, l'usage de matériaux contenant du BPA par les particuliers contribue également aux émissions de BPA dans les 3 compartiments de l'environnement.

Le secteur industriel le plus pénalisant est de loin le recyclage du papier thermique avec 350 000 kg/an soit 70 % des rejets aqueux total.

Le papier thermique est constitué de plusieurs couches (papier, révélateur (BPA), activateur, leuco-colorant). Il ne se recycle pas en tant que tel. Il rentre dans la filière de recyclage du papier, pour la fabrication de papier recyclé classique. D'après OECD (2009), 30 % de papier thermique entre dans la filière de recyclage du papier. Le traitement de dé-encre dans le procédé de recyclage de la pulpe de papier, élimine le BPA à 95 % dans les eaux de process. L'élimination du BPA dans la pulpe de papier se fait par hydrolyse. Sans ce procédé, 90 % de BPA reste dans la pulpe de papier utilisée pour la constitution du papier recyclé. D'après RPA (2003), le taux de recyclage global du papier est estimé dans l'UE en 2000 à environ 50 %. Ce chiffre est toujours d'actualité, d'après OECD (2009), le taux global de recyclage du papier moyen dans l'UE est juste un peu au dessus des 50 %. Sur cette base et à partir des données de 2000, l'estimation de la quantité de BPA pouvant entrer dans la filière de recyclage est de plus de 500 tonnes/an. Ce chiffre est cohérent avec la quantité de BPA rejetée annoncée pour la filière de recyclage du papier soit 350 tonnes/an par la Commission Européenne.

La production de PVC utilisant le BPA comme inhibiteur, émet 83 000 kg/an. La production de BPA rejette des effluents aqueux, à hauteur de 492 kg/an de BPA et des effluents atmosphériques à hauteur de 985 kg/an de BPA.

L'usage d'articles contenant du PVC émet du BPA dans l'air, les sols et les eaux respectivement à hauteur de 15 600, 22 700 et 22 700 kg/an.

Cependant, cette étude ne considère pas l'usage des articles contenant des polycarbonates, des polyuréthanes, des résines époxydes, les plastiques à base de matières recyclées et autres substances contenant du BPA. Les émissions de BPA et de PC lors de la mise en œuvre du PC n'ont pu également être évaluées par manque d'information (ligne grisée dans le Tableau 3).

3.2 EMISSIONS NON-ANTHROPIQUES

Le BPA est un produit de l'industrie chimique, il n'y a pas de source naturelle.

BISPHENOLA

3.3 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES

Les émissions atmosphériques sont présentées dans le Tableau 3, ci-dessus : elles représentent 3,3 % des émissions totales (Commission Européennes, 2003).

Les sources identifiées d'émissions de BPA dans l'air sont dues à l'utilisation d'articles contenant du PVC majoritairement à hauteur de 15 600 kg/an et dans une moindre mesure à la production de BPA à hauteur de 985 kg/an.

3.4 EMISSIONS VERS LES EAUX

Les émissions de BPA vers les eaux sont présentées dans le Tableau 3 ci-dessus : elles représentent 92,2 % des émissions totales (Commission Européennes, 2003).

Ces rejets sont majoritairement de types industriels.

3.4.1 Eaux entrant et sortant des stations d'épuration

Plusieurs études présentées ci après illustrent les rejets de BPA dans les eaux entrant et sortant des stations d'épuration (STEP). Les émetteurs originels de ces rejets sont les industries et les ménages.

Les secteurs industriels dont les flux sont les plus importants, sont également ceux dont les concentrations sont les plus élevées. Ceci concerne l'industrie de production du papier et plus particulièrement du papier recyclé, mais également l'industrie chimique.

3.4.1.1 Cas n° 1 : STEP étudiée par Fürhacker *et al.* (2000).

La station d'épuration étudiée est située en Autriche. Elle traite un flux correspondant à environ 120 000 équivalents habitants. La station peut recevoir la charge journalière maximale de 36 000 m³ d'eaux usées et de 2 287 tonnes de boues sèches par an.

BISPHENOLA

Les eaux pénétrant dans la STEP sont issues :

- de plusieurs types d'industrie (principalement la production de papier et la formulation de produits chimiques). Les effluents de la société de formulation de produits chimiques sont collectés dans un réservoir tampon de la station de traitement pour régulariser la charge entre le jour et la nuit ;
- de ménages (« ménage I » et « ménage II ») sont ainsi deux cas particuliers d'effluents issus des ménages) ;
- de pressing en charge de textiles de plusieurs hôpitaux et des sociétés productrices de métal. Ces effluents subissent un prétraitement par microfiltration avant d'être introduit dans le réservoir tampon de la station de traitement.

La station de traitement est composée d'un prétraitement, d'un traitement primaire (dessablage), un traitement secondaire biologique (dénitrification) et un traitement des boues (fermentation anaérobiques et déshydratation). Le procédé de dénitrification est constitué de 4 filières de traitements en parallèles correspondant chacune à une unité anaérobique suivie de deux unités aérobiques. Le traitement biologique opère avec des boues âgées de 8 à 9 jours.

Le Tableau 4 ci-après présente les différentes concentrations de BPA dans chacun des flux composant le flux amont de la STEP.

BISPHENOL A

Tableau 4. Concentration en amont de la STEP (Fürhacker *et al.*, 2000).

| Origine des effluents | Valeur minimale (µg/L) | Valeur maximale (µg/L) | Moyenne (µg/L) | Nombre d'échantillons |
|--|------------------------|------------------------|----------------|-----------------------|
| Industrie du bois et du métal | 2.6 | 35 | 17 | 4 / 4 |
| Industrie chimique | 2.5 | 50 | 18 | 4 / 4 |
| Hopital | n. d. | 1 | n. d. | - / 2 |
| Production de papier | 28 | 72 | 41 | 4 / 4 |
| Pressing | 1 | 8.9 | 5.2 | 4 / 4 |
| Industrie alimentaire | n. d. | 3.8 | 2.1 | 3 / 4 |
| Ménage I | n. d. | 2.6 | 2.2 | 3 / 4 |
| Ménage II | n. d. | 5.8 | 2.5 | 3 / 4 |
| Effluent amont de la station de traitement | 10 | 37 | 21 | 7 / 7 |
| Effluent aval de la station de traitement | n. d. | 2.5 | 1.5 | 2 / 5 |

La Figure 9 ci-après présente les flux de BPA dans chacun des flux composant le flux amont de la STEP.

BISPHENOL A

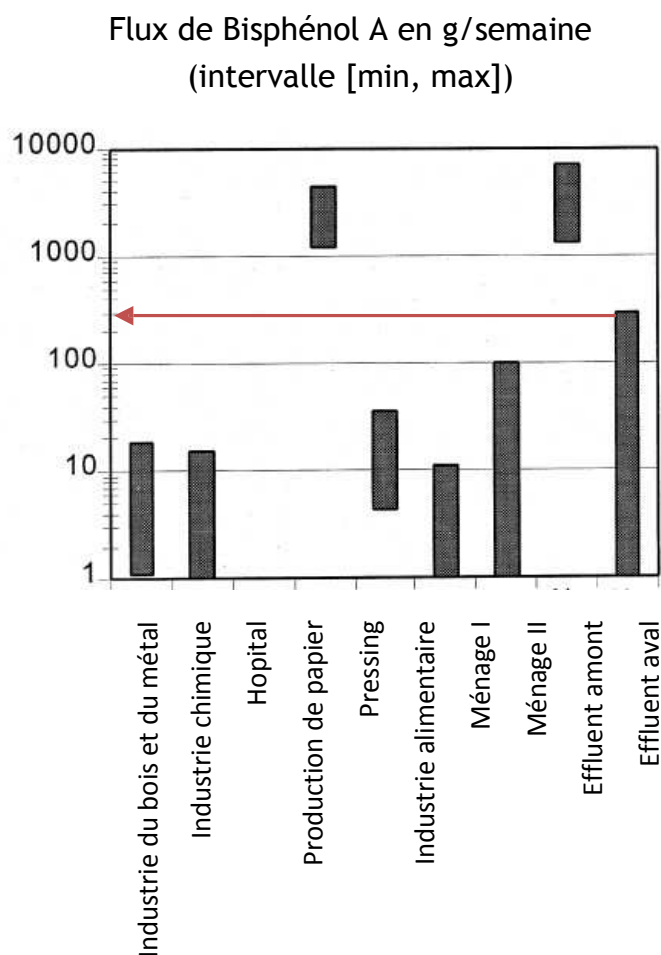


Figure 9. Flux de BPA à partir des différents échantillons de flux entrants dans la STEP (Fürhacker *et al.*, 2000).

Les concentrations maximales les plus élevées correspondent à l'industrie du papier, à l'industrie chimique, à l'industrie du bois et du métal. Les effluents hospitaliers n'ont pu être interprétés par manque d'information.

Les eaux pénétrant dans la station de traitement présentent un flux de BPA compris entre 1 500 et 8 000 g/semaine.

Le flux le plus important est lié au rejet provenant de la production de papier. Ce flux est par ailleurs régulier puisqu'il est toujours compris entre 1000 et 5000 g/semaine.

BISPHENOLA

Les autres sources de BPA ont un flux irrégulier et faible : inférieur à 100 g/semaine.

Les eaux sortant de la station de traitement présentent un flux de BPA compris entre 1 et 300 g/semaine. Ce qui signifie que, cette station d'épuration, lors d'un mois exceptionnel peut émettre 1290 g/mois (4,3 semaines à 300 g/semaine) ou lors d'une année exceptionnelle jusqu'à 15 600 kg/an (52 semaines à 300 g/semaine).

La comparaison des concentrations entre les eaux entrant et sortant de la STEP (cf. Tableau 4) montre un taux moyen d'abattement du bisphénol A de 93 % pour cette installation.

3.4.1.2 Cas n°2 : STEP étudiée à proximité du lac Léman par la commission internationale pour la protection des eaux du Léman

Le BPA fait partie des substances décelées dans les exutoires de trois STEP situées à proximité du lac Léman, lors d'une campagne d'analyse des métaux et micropolluants organiques réalisée par la CIPEL (Commission Internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution, 2006). Les teneurs en BPA dans ces rejets sont présentées dans le Tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5 : Concentration de BPA présent dans les eaux de station d'épuration STEP (Commission Internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution, 2006).

| STEP | Teneur (ng/L) | Flux journaliers (g/j) |
|--------------|---------------|------------------------|
| STEP d'Aire | 92 | 13,2 |
| STEP de Nyon | 160 | 1,2 |
| STEP de Vidy | 450 | 42,2 |

3.4.1.3 Autres cas de stations d'épuration

D'autres stations de traitement ont été étudiées, une synthèse est proposée dans le Tableau 6 ci-après.

BISPHENOLA

Tableau 6. Concentration de BPA en amont et aval de STEP (Commission Européenne, 2003).

| Pays | Sources | Nom du site | Paramètres d'analyses | Concentration en BPA en amont et en aval de la STEP |
|------------|-------------------------------|------------------------------|---|---|
| Allemagne | Körner <i>et al.</i> (1998) | Non précisé | GC-MS Limite de détection : 10-20 ng/L | Amont : 0,556 µg/L Aval : 0,155 µg/L Réduction : 72 % |
| Allemagne | Wenzel <i>et al.</i> (1998) | Non précisé | GC Limite de détection : 0,1 ng/L | STEP sans effluents industriels : Aval : 2-314 ng/L STEP avec des effluents industriels et hospitaliers : Aval : 21,6 - 701 ng/L |
| Allemagne | Scharf (1999) | 17 sites : noms non précisés | Limite de détection : 50 ng/L | Amont : 0,196-8,425 µg/L Aval : 0,067-0,884 µg/L Réduction : 65 - 89 % |
| Allemagne | Belfroid <i>et al.</i> (1999) | Non précisé | GC-MS | Amont : 0,25-2 µg/L Aval : 0,022-0,37 µg/L Reduction : 81 - 91 % |
| Etats Unis | Clark <i>et al.</i> (1991) | 3 sites : New Jersey | LC-MS | 25 et 8 µg/L - effluent industriel à 27 et 18 % BPA non détecté dans la STEP sans effluent industriel |

Les stations d'épuration présentées dans ce tableau présentent toutes une concentration de BPA au-delà des limites de détection. Les concentrations en BPA des rejets dans le milieu naturel des stations de traitement sont de l'ordre de plusieurs centaines de ng/L.

Ces stations de traitement n'éliminent pas totalement le BPA, le taux d'élimination se situe entre 65 et 90 %. Néanmoins, nous n'avons pas d'information précise sur les techniques de traitement utilisés dans ces STEP.

3.4.1.4 Rejets non industriels

La présence de BPA dans les rejets des ménages peut avoir plusieurs explications.

De nombreux papiers et cartons contenant du papier ou des cartons recyclés utilisés couramment par les ménages contiennent du BPA (substance issue du recyclage des papiers thermiques), dont notamment le papier toilette. La désintégration par hydrolyse des particules de papier toilette contenant du BPA pendant le traitement biologique anaérobie

BISPHENOLA

des eaux usées libère le BPA dans les eaux et les boues d'épuration (Gehring et Tennhardt 2002). Notons que cette origine de rejets de BPA dans les eaux devrait avoir diminué ces dernières années et devrait encore diminuer dans les années à venir du fait de l'abandon de l'utilisation du papier thermique dans les fax et donc de la disparition progressive de papier contenant du BPA dans les circuits de recyclage.

Une seconde explication, d'importance très certainement moindre que la précédente, serait que le BPA pourrait être adsorbé par voie orale (présence de BPA dans les emballages plastiques alimentaires, cannettes, boîtes de conserve, etc.) puis il est complètement éliminé essentiellement via les fèces. La présence de BPA dans nombreux conditionnements tels que cannettes, conserves, bouteilles, ... (Kang *et al.*, 2006 ; Vandenberg *et al.*, 2007 ; Dekant et Völkel, 2008 ; Carwile *et al.*, 2009 ; Geens *et al.*, 2009 ; Kubwabo *et al.*, 2009 ; Mariscal-Arcas *et al.*, 2009 ; Nghiem *et al.*, 2009 ; Santé Canada, 2009) peut entraîner la présence de cette substance dans les aliments donc consécutivement dans les eaux usées domestiques (Fürhacker *et al.*, 2000).

3.5 EMISSIONS VERS LES SOLS

L'exposition des sols au BPA peut intervenir lors de l'épandage ou l'enfouissement des boues d'épuration ou lors de dépositions atmosphériques (exposition non documentée lors de cette étude et probablement d'importance minoritaire). La majorité des émissions implique des sites de production ou d'utilisation du BPA qui traitent leurs eaux usées. Selon la Commission Européenne (2008a), les boues issues de ce traitement sont ensuite incinérées ou épandues (non nécessairement utilisées pour l'agriculture).

En Allemagne et au Japon, le BPA a été noté dans les lixiviats de sites d'épandage. En Allemagne, 3 sites ont été analysés : les concentrations varient de 24,82 µg/L à 145,9 µg/L. Au Japon, le BPA a été détecté dans 5 sites parmi les 8 sites analysés : les concentrations varient entre 0,15 µg/L à 12,3 µg/L (Commission Européenne, 2003).

BISPHENOL A

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Le BPA présent dans l'environnement a une origine anthropique. Il est présent dans les rivières, les estuaires, les lacs, les sédiments, et dans le biote aquatique (Commission Européenne, 2003).

D'après Environnement Canada (2008), le BPA se dégrade rapidement dans les milieux aquatiques aérobies. Cependant, il montre une forte persistance dans les milieux aquatiques anoxiques (demi-vie supposée supérieure à une année). De plus,, de nombreuses études ont montré que le BPA était présent dans les sédiments, milieu pour lequel, il n'y a pas de rejet direct.

4.1 COMPORTEMENT DU BISPHENOL A DANS L'ENVIRONNEMENT

Le BPA est présent dans tous les milieux environnementaux. Dans le rapport d'évaluation des risques de 2003, la Commission Européenne a estimé que, à émission égale dans tous les milieux, le BPA dans les milieux environnementaux serait distribué à 73,7 % dans les eaux, 22,3 % dans le sol et 4 % dans les sédiments (Commission Européenne, 2003).

Le BPA n'est pas volatil et a un temps de vie très court dans l'atmosphère. Il est donc très improbable de concentrer des grandes quantités de BPA dans l'atmosphère (Commission Européenne, 2003).

Le temps de demi-vie dans l'eau de rivière aérée est, en moyenne, de 3 à 5 jours. La dégradation du BPA dans l'eau douce est plus rapide que dans l'eau de mer (Tian *et al.*, 2009). La dégradation du BPA dans l'eau de mer serait majoritairement chimique favorisée en présence de chlorure de sodium (Kang et Kondo 2005). Le temps d'exposition plus important dans les eaux de mer, induit une présence plus importante dans les organismes marins que dans les organismes d'eau douce (Tian *et al.*, 2009).

D'après le BRGM (2005), les connaissances sur le comportement du BPA dans la phase aqueuse sont assez limitées. Notamment, dans les effluents de station d'épuration, le BPA se retrouve non pas dans la phase réticulaire colloïdale comme la plupart des composés, mais dans la phase dissoute. Nous supposons que cette propriété amoindrisse les possibilités de transferts du BPA dans les boues.

BISPHENOL A

4.2 CONCENTRATIONS EN BISPHENOL A DANS LES MILIEUX AQUATIQUES

Le BPA est retrouvé dans les rivières, les lacs et les océans (Tian *et al.*, 2009).

En France très peu de données sont disponibles, le BPA n'est pas suivi par les Agences de l'eau, ni par les Drire. Lors d'une campagne d'analyse des métaux et micropolluants organiques réalisée par le CIPEL. (Commission Internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution, 2006), le BPA a été décelé dans le lac Léman à une concentration d'environ 7,3 ng/L. Le lac Léman est le seul lac français sur lequel une campagne de recherche de la présence de BPA a été réalisée. A ce jour, la campagne RSDE²⁴ (action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau) ne recense pas le BPA.

4.2.1 Eau de surface

En Allemagne, le BPA a été mesuré dans des eaux de rivières et de lacs autour de Berlin. Une autre campagne portant sur 52 analyses d'eau de surface a été réalisée dans le pays. Nous disposons également de données en Espagne, en République Tchèque et au Pays Bas (Commission Européenne, 2003). Celles-ci sont présentées dans le paragraphe suivant.

Une synthèse est présentée dans le Tableau 7 ci-après.

²⁴ <http://rsde.ineris.fr/>

BISPHENOLA

Tableau 7 : Concentrations en BPA recensées dans les eaux de surfaces au niveau mondial. Synthèse réalisée à partir de données de la Commission Européenne (2003) et la Commission Internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution (2006).

| Pays | Source | Nom du site | Paramètres d'analyses | Concentration en BPA |
|---------------------------------|---|---------------------------------------|-------------------------|---|
| Pays Bas | Hendriks <i>et al.</i> (1994) | Rhin | GC-HPLC | 0,119 µg/L |
| Pays Bas | Gandrass (1999) | Eau de surface | GC-MS | 3,5-160 ng/L |
| Allemagne et République Tchèque | Stachel (1999) | Rivière Elbe | GC-ECD LD : 0,3 ng/L | 1,5-16,2 ng/L |
| Allemagne | Fromme <i>et al.</i> (1988) | Rivière et lac (65 sites) | HPLC LD : 5 ng/L | Moyenne (arithmétique) : 23 ng/L Maximum : 410 ng/L |
| Allemagne | Wenzel <i>et al.</i> (1998) | Eau de surface (52 sites) | LD : 0,1 ng/L | La concentration de 39 sites sur 52 était supérieure à la LD Maximum : 229 ng/L Moyenne : 46,7 ng/L |
| Danemark | Boutrup <i>et al.</i> (1998) | Eau douce | LD : 100 ng/L | Non détecté |
| Autriche | Sattelberger <i>et al.</i> (1999) | Eau de surface | LD : 10 ng/L | Moyenne : 32 ng/L Maximum : 65 ng/L |
| Espagne | Del Olmo <i>et al.</i> (1997) | Eau de source et eau de mer | LD : 600 ng/L | Non détecté |
| France | Commission Internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution (2006) | Lac Léman | HPLC/MS-MS | Moyenne : 7,3 ng/L |
| Japon | Matsumoto <i>et al.</i> (1977) | Rivière Tama à Tokyo | GC-MS | 10-90 ng/L |
| Japon | Japanese Environment Agency (1996) | Eau de surface | LD : 10 ng/L | 10-268 ng/L |
| Japon | Japanese Ministry of Construction (1998) | Rivières (109) | GS-MS LD : 10 ng/L | Non détecté dans 109 sur 256 échantillons 10-1400 ng/L |
| Japon | Matsumoto (1982) | Eau de rivière (à proximité de Tokyo) | GS-MS | Moyenne : 120 ng/L 60-190 ng/L Non détecté dans les rivières japonaises |

BISPHENOLA

Le BPA est présent dans les eaux de surfaces à des concentrations de l'ordre de plusieurs dizaines de ng/L voire, pour certains cas, de l'ordre du µg/L tel le cas du Japon avec un minimum de 1,4 µg/L.

4.2.2 Sédiments

Le BPA présent dans les eaux de surfaces peut être adsorbé par les sédiments. La concentration de BPA est d'ailleurs en règle générale plus élevée dans les sédiments que dans les eaux de surfaces. Dans le système marin, les sédiments sont connus pour être très chargés en polluants organiques (Tian *et al.*, 2009).

Le Tableau 8 présente une synthèse des études réalisées dans ce domaine.

Tableau 8 : Concentration de BPA dans les sédiments (Commission Européenne, 2003).

| Pays | Sources | Nom du site | Paramètres d'analyses | Concentration en BPA |
|-----------|------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| Danemark | Boutrup <i>et al.</i> (1998) | Sédiments d'eau douce (lac) | Limite de détection : 2 µg/kg(mat. Sec) | <10 µg/kg (mat. Sec) 35 µg/kg de matières sèches à 100 m en aval d'une STEP |
| Danemark | Boutrup <i>et al.</i> (1998) | Sédiments d'eau douce (rivière) | Limite de détection : 2 µg/kg (mat. Sec) | 3,5-150 µg/kg (mat. Sec) |
| Danemark | Boutrup <i>et al.</i> (1998) | Sédiments d'eau de mer | Limite de détection : 13 µg/kg (mat. Sec) | Concentration max observée en aval d'un exutoire de STEP |
| Allemagne | Wenzel <i>et al.</i> (1998) | Sédiments d'eau douce (lac) | Limite de détection : 2 µg/kg (mat. Sec) GS-MS | 17,8 - 190,4 µg/kg (mat. Sec) Moyenne : 81,3 µg/kg (mat. Sec) Médiane : 49,2 µg/kg (mat. Sec) |
| Allemagne | Fromme <i>et al.</i> (1998) | Sédiments d'eau de surface (Berlin) | Limite de détection : 5 µg/kg (mat. Sec) HPLC - fluorescence | Maximum : 150 µg/kg (mat. Sec) Moyenne (arithmétique) : 42 µg/kg (mat. Sec) |

BISPHENOL A

| Pays | Sources | Nom du site | Paramètres d'analyses | Concentration en BPA |
|------------|------------------------------------|---|---|---|
| Pays Bas | Belfroid <i>et al.</i> (1999) | Sédiments (mélange d'eau douce et d'eau de mer) | GC-MS Limite de détection : <68, <213 et <50 (saline) ng/L (mat. Sec) | Echantillons inférieurs aux limites de détection |
| Japon | Japanese Environment Agency (1996) | Boues | Limite de détection : 5 µg/kg (mat. Sec) | 5,9-600 µg/kg (mat. Sec) |
| Angleterre | CEFAS (2002) | Sédiments (50 sites) | LS-MS Limite de détection : 2,7 µg/kg (mat. Sec) | 2 échantillons positifs sur 50 57 et 154 µg/kg (mat. Sec) |

Les concentrations de BPA dans les sédiments sont généralement de l'ordre de plusieurs dizaines de µg/L. Au Japon, cette concentration peut atteindre 600 µg/kg de matières sèches.

4.2.3 Sols

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de mesures de BPA dans les sols français.

BISPHENOLA

5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

En termes de substitution, deux approches se côtoient :

- La substitution du BPA par une autre substance possédant des propriétés approchantes au sein du même matériau. Par exemple le remplacement du BPA en tant que révélateur dans le papier thermique par du 4,4'-butylidenebis(6-tert-butyl-m-cresol). Cette première approche est peu documentée dans la littérature disponible. De plus, comme pour l'exemple précédemment utilisé, nous sommes fréquemment confrontés au manque d'information quant à l'innocuité sanitaire de ces molécules de substitution.
- La substitution du matériau contenant du BPA au profit d'un matériau n'en contenant pas. Par exemple le remplacement des biberons en polycarbonates contenant du BPA par des biberons en verre n'en contenant pas. Cette approche a majoritairement été étudiée pour les principales utilisations du BPA (*i.e.* la fabrication des polycarbonates).

5.1 PRODUITS ALTERNATIFS

Les produits alternatifs aux produits contenant du BPA sont présentés en fonction de leurs applications. Les principales applications concernées sont les papiers thermiques, les plastiques durs des bouteilles et biberons en polycarbonate, les revêtements des cannettes et boîtes de conserves en résines époxydes, mais également les encres d'impressions et les applications médicales. Les alternatives ont été étudiées à partir des rapports suivant : Danish EPA (2004), Investor Environmental Health Network (2008), OEC (2009) et IATP (2008) ; à partir des sites web suivants : site du fabricant Philips AVENT (2009), site du magazine PlasticsToday (2009), site de l'association Green Century Capital Management (2009), du site www.remplacementbisphénola.com (2009), du site www.ebouteilles.fr (2010) et du site du journal LE MONDE (2009) et enfin à partir de communications personnelles avec des industriels de la filière des plastiques ou de la filière du papier thermique. Pour les autres produits, nous n'avons pas identifié d'information quant à leur possible substitution.

En ce qui concerne le domaine des plastiques, les dénominations des polymères englobent plusieurs centaines de molécules. Ces grandes familles de polymères sont nommées à titre générique et ne prennent pas en compte le cas particuliers où du BPA serait utilisé dans un polymère de ces grandes familles de polymères. Nous recommandons donc une grande prudence dans l'utilisation de ces tableaux.

BISPHENOL A

Enfin, des polycarbonates ou des résines époxy alternatives pourraient être basés sur le bisphénol-S²⁵ (analogue structural du BPA²⁶), mais cette alternative semble, à ce jour, peu développée dans l'industrie²⁷. De plus, bien que peu d'information soit disponible sur cette substance, il n'est pas évident que cette substitution conduise à l'utilisation d'une substance moins dangereuse pour la santé humaine ou moins préoccupante pour l'environnement (cette substance est, par exemple, classée non bio-dégradable par le National Institute of Technology and Evaluation du Japon²⁸).

5.1.1 Synthèse des alternatives proposées par secteurs d'application

5.1.1.1 Bouteilles et contenants alimentaires en polycarbonate.

Les bouteilles et contenants alimentaires en plastique dur (y compris les biberons) contenant du BPA, en tant que monomère résiduel, sont en polycarbonate. Les alternatives proposées doivent être agréés contact alimentaire pour pouvoir répondre à l'application contenants alimentaires.

Le Tableau 9, ci-après, présente les alternatives aux bouteilles et contenants alimentaires en plastique dur de polycarbonate. Néanmoins, notons que chaque alternative, notamment celles liées au développement d'un contenant en matière plastique, peut présenter d'éventuels inconvénients liés aux substances employées, inconvénients difficilement identifiables par notre étude.

²⁵ Bisphénol-S ou BPS ou 4-Hydroxyphenyl sulfone, Bis(4-hydroxyphenyl) sulfone ; CAS : 80-09-1.

²⁶ Selon <http://www.sevab.ups-tlse.fr/fr/popup/detailsSujet.php?id=396>

²⁷ Nous ne disposons pas d'information quantitative sur l'usage du BPS, néanmoins selon l'United States International Trade Commission Rulings And Harmonized Tariff Schedule (2006) il semblerait que cette substance puisse être utilisée comme matière première dans la fabrication de résines époxy, de polycarbonate, de polyéther sulfone et de matériel thermique. Ce bisphénol pourrait également avoir un usage en tant qu'intermédiaire chimique lors de la production de teintures.


²⁸ http://www.safe.nite.go.jp/data/hazkizon/pk_e_kizon_disp.html?k_no=1328#bunkai


BISPHENOLA

Tableau 9. Alternatives aux polycarbonates.

| Produits de substitutions | Avantages | Inconvénients | Coûts* | Exemple de producteurs - produits (non exhaustif) |
|--|--|---|--|---|
| Polyamide (PA) - Nylon 12 ou nylon thermoplastique en cyclododecalactam | - Les données disponibles indiquent que ce PA ne devrait pas être classifié dangereuse pour l'environnement. | - Couleur miel opaque. - Plus cher que le PC | - Prix des polymères environ 5 euro/kg. | Grilamid TR-90 : Biberons - Allemagne et Japon. |
| Polyamide (PA) - Nylon 66 (hexaméthylène adipamide) (32131-17-2) (3323-53-3) | - Les données disponibles indiquent que ce PA ne devrait pas être classifié dangereuse pour l'environnement. | - Nous n'avons pas d'information concernant les monomères. - Peu utilisé pour les emballages alimentaires. | - Prix des polymères entre 2,3 et 2,5 euro/kg. | |
| Polyamide (PA) - Nylon 11 | - Réalisé à partir de ressources renouvelables (huiles de Ricin ²⁹). - agréé pour le contact alimentaire. | - 3 à 4 fois plus cher que le PC. | - Prix des polymères entre 9,8 et 11,3 euro/kg. | |
| PolyÉthylène Haute Densité (HDPE) | - Peut être un plastique recyclé n° 2 ³⁰ | - Couleur laiteuse, non opaque. - Permet de stocker le lait frais (utilisé en Angleterre), mais pas le lait UHT qui nécessite un contenant opaque. | - HDPE recyclé prix entre 0,4 et 0,7 euro/kg. - HDPE non recyclé entre 1 et 1,2 euro/kg. | - Nalgène - Etats Unis. |
| Polypropylène (PP) | - Peut être un plastique recyclé n° 5 ³¹ | - Matériaux peu résistant à la température, lors du vieillissement il peut y avoir des problèmes d'odeur, d'étanchéité. - Matériaux plus souple. | - PP recyclé prix entre 0,4 et 0,8 euro/kg. - PP non recyclé prix entre 0,8 et 1,5 euro/kg. | - Philips Avent, Dodie - France. |

²⁹ L'huile de Ricin est une huile végétale obtenue à partir des graines du Ricin. Cette huile contient de l'acide undécylénique et de l'heptanal composé intéressant pour l'industrie chimique, notamment pour la production des esters de polyols (lubrifiant) et des polyamides textiles comme le "Rilsan" (nom commercial d'un produit fabriqué par la société Arkema).

³⁰ Le symbole  présent sur les produits finis signifie que le plastique est du plastique recyclé n°2 et donc qu'il a été élaboré à partir de plastique polyéthylène de haute densité (HDPE).


³¹ Le symbole  présent sur les produits finis signifie que le plastique est du plastique recyclé n°5 et donc qu'il a été élaboré à partir de plastique polypropylène (PP).

BISPHENOLA

| Produits de substitutions | Avantages | Inconvénients | Coûts* | Exemple de producteurs - produits (non exhaustif) |
|---------------------------------|---|---|---|--|
| Copolyester TRITAN | | - Les substances utilisées pour la réalisation de ces matériaux ne sont pas connues. | - 20 \$ bouteille de sport, - 9 \$ le camelback ³² . | - Nalgene : bouteille de sport, Camelback, Pacific Market International Copolyester TRITAN fourni exclusivement par Eastman - Etats Unis. |
| Polyethersulfone (PES) | - Pas de coloration durant l'utilisation, plus résistant, plus stable et ne conserve pas des traces d'odeur. - Agréé pour le contact alimentaire. | - Le PES est synthétisé à partir d'un autre Bisphénol, le Bisphénol S Le PES est plus cher que les PC et PP, car c'est un matériau sophistiqué, élaboré pour une résistance au choc plus grande que le PC utilisé dans le domaine aérospatial. Le procédé actuel n'est pas adapté à l'industrie du secteur de l'emballage alimentaire. ³³ | - Le prix du PES est estimé entre 5,3 et 8 euro/kg. | - Philips Avent : Biberons-France, Suisse - Green to Grow : Biberons - Etats Unis. |
| Polyéthylène téréphtalate (PET) | - Peut être un plastique recyclé n°1 ³⁴ - « AMPET » : PET cristallisé, il résiste à la surgélation, à la stérilisation, aux micro-ondes et au four à 220°C, etc. | | - Prix du PET recyclé entre 0,6 et 1 euro/kg. - Prix du PET non recyclé entre 1,1 et 2,4 euro/kg. (qualité non précisée) | - Faerchplast - PET cristallisé de nom commercial « AMPET » et « CPET » et le PET amorphe de nom commercial « APET ». |
| | - « CPET » : PET cristallisé il résiste à la surgélation, aux micro-ondes et au four à 220°C. | | | |
| | | - APET (PET amorphe, non résistant à la chaleur) | | |

³² Un camelback est une poche en plastique souple avec un tuyau et une tétine, utilisée par les sportifs pour s'hydrater régulièrement.


³³ Etudié depuis très peu de temps (en comparaison avec une recherche d'environ 50 ans pour le PC, PE, PA et PP).

³⁴ Le symbole  présent sur les produits finis signifie que le plastique est du plastique recyclé n°1 et donc qu'il a été élaboré à partir de plastique polyéthylène téréphtalate (PETE).

BISPHENOLA

| Produits de substitutions | Avantages | Inconvénients | Coûts* | Exemple de producteurs - produits (non exhaustif) |
|---|--|--|---|--|
| Verre | - Recyclable. | - Coût du recyclage, énergie importante pour la fonte du verre. - Coût du transport du fait de la densité du verre (restriction de la charge pondérale des camions et donc de l'énergie utilisée pour le transport). - Sécurité de l'enfant. | - Prix d'un biberon plus élevé que ceux en plastique. | Dodie - Biberon (8% du marché en France). |
| Acier inoxydable sans étain | - Utilisable pour tout type d'aliment. | | | |
| Low Density Polyéthylène (LDPE)+ aluminium + 70 % de carton | - Aliments conservés à l'abri de la lumière. | - Très difficile à recycler de part les différentes couches de matériaux utilisés. - Incompatible avec certains types de procédés agroalimentaires. | | TETRA PAK - conçu pour les liquides alimentaire : Berlingot et Tetra Brik (brique particulièrement de lait) - Europe et USA. |

* Pour comparaison, le prix du PC est entre 2,5 et 2,7 euro/kg.

 Données non disponibles

5.1.1.2 Revêtements des cannettes, boîtes de conserves et autres contenants alimentaires, Peintures et encres.

Les revêtements des cannettes et boites de conserves contenant du BPA sont en résines époxydes. Les alternatives proposées doivent également être agréés contact alimentaire pour pouvoir répondre à l'application « contenants alimentaires ».

Certaines peintures et encres sont également à base de ces résines. Pour les toners d'impression, (Danish EPA, 2004) indique ne pas avoir pu identifier d'alternative.


Une synthèse des alternatives aux résines époxydes identifiées sont détaillées dans le Tableau 10 ci-après.

BISPHENOL A

Tableau 10. Alternatives aux résines époxydes.

| Produits de substitutions | Avantages | Inconvénients | Coûts* | Exemple de producteurs - produits (non exhaustif) |
|--|---|--|--|--|
| Oléo-résines (mélange d'huiles et de résines naturelles) | Mélanges de matériaux naturels : huiles et résines extraites des plantes telles que le pin et de sapin. | Ne peut contenir des aliments trop acides (tomates). | 14 % en plus d'un contenant standard (revêtement résines époxydes contenant du BPA). | Edenfood - US. |
| Polyéthylène téréphtalate (PET) | | Extensibilité du revêtement non connue. Impact sanitaire et environnemental non connu actuellement. | Prix du PET recyclé entre 0,6 et 1 euro/kg. Prix du PET non recyclé entre 1,1 et 2,4 euro/kg. | Développé au Japon. |
| Autres résines Epoxydes (EP) | | Ces autres résines peuvent être basées sur le Bisphénol F. Les résines basées sur le Bisphénol F sont employées dans des domaines suivants : adhésifs, outillage, génie civil, galvanisation et traitement de surface, papiers spéciaux (photographiques,...). Leur usage dans le domaine alimentaire est autorisé aux USA par la FDA (Source Site Internet Dow chemical). | Résines à base de Bisphénol F probablement plus chères car leurs performances de résistance aux solvants sont supérieures. | Dow chemical pour les résines epoxy à base de Bisphénol F. |
| Polyacrylates | | Les monomères acrylates sont classés : N, R51/53 Les monomères suivants des polyacrylates (esters monoalkyle ou monoaryle ou monoalkylaryle d'acide acrylique) sont classés : Xi, R36/37/38 Possibles migration de monomères vers le contenu. | | |
| Polyester (63148-69-6) | Les polymères ne sont pas classés comme dangereux. | Nous ne savons pas parmi les très nombreux polyesters lesquels sont employés pour l'usage des résines époxydes, et nous ne pouvons donc vérifier la toxicité des monomères. | Prix du polymère entre 2,2 et 3,2 euro/kg. | Développé au Japon. |

* Pour comparaison, le prix de résines époxydes est entre 1,8 et 4,1 euro/kg.

 Données non disponibles

BISPHENOL A

Les emballages non métalliques (plastiques ne contenant pas de BPA) sont aussi des alternatives aux emballages métalliques revêtus de résines époxydes. Ces emballages sont par exemple les « Tetrapacks », les bocaux en verre, etc.

5.1.1.3 PVC

D'après l'autorité Norvégienne de Contrôle de la Pollution, des alternatives sont disponibles sur le marché pour du PVC sans Bisphénol A.

5.1.1.4 Les papiers thermiques

Dans le secteur des papiers thermiques, les substituts au BPA identifiés par RPA (2003) sont présentés dans le Tableau 11 ci-dessous.

Tableau 11. Substituts potentiels proposés par RPA (2003) ou Danish EPA (2004).

| Noms des substituts potentiels | Numéro CAS |
|---|------------|
| Bisphenol F | 2467-02-9 |
| Bisphenol S | 80-09-1 |
| 4,4'-butylidenebis(6-tert-butyl-m-cresol) | 85-60-9 |
| 2,6-di-tert-butyl-p-cresol | 128-37-0 |
| octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate | 2082-79-3 |
| pentaerythritol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butyl-4hydroxyphenyl)propionate) | 6683-19-8 |
| 1,1,3-Tris(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-t-butylphanyl)butane | 1843-03-4 |

Ces composés sont déjà utilisés dans l'industrie en tant qu'antioxydants.

L'hypothèse présentée par RPA (2003) quant à la possible utilisation de ces substances en tant que direct substitut au BPA n'est, à ce jour, pas validée par les industriels. Le manque d'information sur ces 5 substances ne permet pas à RPA de se prononcer sur les risques liés à ces substances. Cependant, selon cette même source, une tendance favorable d'un point de vue environnemental, est donnée aux deux dernières substances du Tableau 11.

BISPHENOLA

Une source internet³⁵ et Danish EPA signalent que le Bisphenol S et F sont utilisés comme alternatives. Toutefois il semble que ces molécules puissent également conduire à des risques comparables au Bisphenol A.

En France, la seule entreprise productrice de papier thermique a substitué le BPA en 2001 (nous ne connaissons pas le substitut utilisé). En Europe, le BPA semble peu utilisé pour les papiers thermiques haut de gamme. Sans changement de technologie, des substituts à l'usage du BPA en tant que révélateur sont donc disponibles sur le marché.

D'autre part, d'autres technologies permettant le remplacement du papier thermique sont également disponibles comme le ruban de transfert thermique³⁶ ou l'utilisation d'encre pour l'impression de ces articles.

Un programme de substitution du BPA dans les papiers thermiques a été récemment engagé aux USA, avec la collaboration des industriels impliqués dans la formulation des revêtements et des papetiers (USEPA, 2010). Certains d'entre eux affirment avoir déjà substitué le BPA dans leurs papier (exemple : la société Appleton³⁷ mais qui l'a substitué par un autre phénol, le BPS ou bisphénol S).

Sur la base des documents de travail d'une première réunion ayant eu lieu le 15 Juillet 2010, un certain nombre de molécules ou familles de molécules candidates ont été identifiés, d'un point de vue de la faisabilité technique. Elles devront maintenant être évaluées en termes de risques toxiques, écotoxiques, et en termes de pouvoir perturbateur endocrinien. Les alternatives identifiées à ce stade sont les suivantes :

³⁵ http://cerig.efpg.inpg.fr/ICG/Dossiers/Papier_thermique/chapitre_3.htm

³⁶ Un ruban de transfert thermique est une encre solide destinée à l'impression d'étiquettes dans le domaine industriel et peut s'appliquer sur une grande variété de supports (papier, film, tissus, ...).

³⁷ <http://www.azom.com/news.asp?NewsID=23204>

BISPHENOLA

Tableau 12. Alternatives au BPA utilisé dans les papiers thermique selon USEPA (2010).

| Famille du substitut potentiel | Noms du substitut potentiel | Numéro CAS | Efficacité |
|--------------------------------|---|-------------|--------------|
| Bisphénol | Bisphenol F | 620-92-8 | |
| Bisphénol | Bisphénol AP | 1571-75-1 | |
| Bisphénol/Sulfone | Bisphénol S | 80-09-1 | |
| Sulfone | bis-(3-allyl-4-hydroxyphenyl) sulfone (TGSA) | 41481-66-7 | |
| Sulfone | 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone (D8) | 95235-30-6 | |
| Sulfone | Phenol, 4-[[4-(2-propen-1-yloxy)phenyl]sulfonyl] (BPS-MAE) | 97042-18-7 | |
| Autre phenol | 1,7-bis(4-hydroxyphenylthio)-3,5-dioxaheptane | | |
| Autre phenol | Phenol, 4,4'-sulfonylbis-, polymer with 1,1'-oxybis[2-chloroethane] (D90) | 191680-83-8 | |
| Autre phenol | p-Phenylphenol | 92-69-3 | Peu probable |
| Autre phenol | 4,4'-thiobisphenol | 2664-63-3 | Peu probable |
| Autre phenol | p-tert-butylphenol | 98-54-4 | Peu probable |
| Ester phénolique | Benzyl 4-hydroxy-benzoate | 94-18-8 | Peu probable |
| Ester phénolique | Ethylparaben | 120-47-8 | Peu probable |
| Ester phénolique | Dimethyl-4-hydroxyphthalate (DMP-OH) | 22479-95-4 | Peu probable |
| Acide salicyclique | 3,5-di-tert-butylsalicylic acid | 19715-19-6 | Peu probable |
| Acide salicyclique | 3,5-di- α -methylbenzylsalicylic acid | | Peu probable |

5.1.1.5 Autres alternatives identifiées

Le Tableau 13 ci-après propose les alternatives au BPA utilisé dans les encres d'impressions et les équipements médicaux.

BISPHENOLA

Tableau 13. Alternatives au BPA utilisé dans les encres d'impressions et les équipements médicaux

| Applications | Produits de substitutions | Avantages | Inconvénients | Coûts | Exemple de producteurs - produits (non exhaustif) |
|------------------------|-----------------------------------|--|---|-------|---|
| Encres d'impression | Polyacrylates | | <ul style="list-style-type: none"> - Les monomères acrylates sont classés : N, R51/53. - Les esters monoalkyles ou monoaryles ou monoalkylaryles d'acide acrylique sont classés : Xi, R36/37/38. - Possibles migration de monomères vers le contenu. | | |
| | Colophane polymérisée (8050-09-7) | - Non classé officiellement d'un point de vue environnemental | - D'un point de vue sanitaire, ce polymère est classé : Xi, R43. | | Dertopol, DRT résine : Polygral |
| Applications médicales | Terpolymère acrylique | - Agrée application médicale | | | Polymix : MBS Zylar |
| | Copolymère de styrène - butadiène | - Normes alimentaires et médicales | | | AMP : K-RESIN |
| | Polyamide (PA) | - Les données disponibles indiquent que la substance ne devrait pas être classifiée dangereuse pour l'environnement. | | | ARKEMA : RILSAN CLEAR - Etats Unis France. |
| | Polypropylène Copo STAT (PP) | - Agrée application médicale. | | | |

Données non disponibles

5.1.1.6 Alternatives au TBBP-A

La recherche d'alternatives au TBBP-A a jusqu'à présent été motivée par ses propriétés propres et non par la possibilité d'une dégradation de cette substance en BPA.

D'une façon générale, de nombreux travaux ont essayé d'identifier des alternatives efficaces aux retardateurs de flamme bromés, et présentant un meilleur profil toxicologique et écotoxicologique. Une synthèse des études récentes sur la substitution est proposée par Oko-Institut (2008). Seize retardateurs de flamme non-halogénés y sont comparés et un diagnostic est posé sur chacun d'eux. Les seuls considérés comme potentiellement sans problème par cette synthèse sont les suivants :

BISPHENOL A

- DNP (Resorcinol-bis-diphenyl-phosphate);
- BDP (Bisphenol A diphenyl phosphate), lequel ne pourrait par contre pas être considéré comme acceptable si on cherche à remplacer le TBBP-A à cause de son lien avec le BPA ;
- Triphenyl Phosphate (TPP) ;
- Trioxyde d'Aluminium ;
- Hydroxyde de magnésium.

Ces alternatives ne sont pas à elles seules capables de remplacer le TBBP-A dans toutes ses applications. D'autres substituts sont donc employés, ainsi que des matériaux polymères alternatifs. Parmi ces matériaux alternatifs, certains ne sont pas plus satisfaisants du point de vue du lien avec les Bisphénols (cas du Polyethersulfone).

Globalement, Oko-Institut (2008) considère qu'une substitution à relativement court terme (2 à 3 ans) est possible pour l'ensemble des applications du TBBP-A dans le domaine des applications électriques et électroniques (additives et réactives).

5.1.2 Evaluation environnementale et sanitaires des alternatives proposées par Danish EPA

L'agence de protection de l'environnement Danish EPA (2004) a réalisé une évaluation des composés alternatifs au bisphénol A au sein de l'Union Européenne en 2002. L'évaluation des alternatives possibles est précisée dans la directive 1999/45/EC : la méthodologie d'identification est basée sur les fonctions réalisées par les produits contenant du BPA, puis sur les groupes de substances utilisés pour établir ces fonctions. Les alternatives répertoriées par Danish EPA sont les polyacrylates et les polyesters en alternatives aux résines époxydes ; les polyamides (Nylon 66) en alternative aux polycarbonates ; les polyacrylates et les colophanes polymérisés en alternatives aux polymères utilisés dans les encres d'impression.

D'un point de vue environnemental, les polyesters et polyamides pourraient être des alternatives intéressantes, en fonction toutefois de la substance spécifique de ces groupes de substances chimiques. Les polyesters et polyamides ont des effets moins néfastes que les colophanes polymérisées et les polyacrylates qui pourraient causer des effets dangereux pour l'environnement comme le BPA (Danish EPA, 2004).

D'un point de vue sanitaire, les polyesters et les polyamides pourraient également être une alternative intéressante aux polycarbonates car ils pourraient causer moins d'effets néfastes que le polymère pouvant libérer du BPA. Les polyacrylates peuvent irriter les yeux, le système respiratoire et les colophanes polymérisées peuvent causer une sensibilisation par contact avec la peau. Alors que le BPA est connu pour irriter le système respiratoire, porter

BISPHENOLA

atteinte aux yeux et créer une sensibilisation au contact avec la peau (Danish EPA, 2004). De plus, le BPA est classé perturbateur endocrinien de groupe 1 par la Commission Européenne alors que les alternatives proposées ne présentent pas cette caractéristique (Commission Européenne, 2000). Une nuance est à apporter, nous ne connaissons pas les monomères et additifs de ces alternatives et nous n'avons donc pas apporté des informations quant à leurs éventuelles toxicités.

Cependant, l'étude Danish EPA (2004) porte sur des groupes de polymères. Cette approche est très généraliste et ne réalise donc pas une évaluation spécifique des effets évalués sur l'environnement et la santé humaine de chaque polymère. En effet le groupe polyamide comprend de nombreux polymères (Nylon de type 6, 66, 69, 612, 46, 11 et 12) qui ont chacun leur spécificité.

5.1.3 Evaluation des alternatives proposées par les industriels

Les interrogations sur les effets du BPA sur la santé par les scientifiques, a induit un mouvement d'inquiétude dans la population et a créé un besoin perçu par les industriels (SENAT, 2009). Cette forte demande de la population pour des produits sans BPA, a permis une évolution des matériaux à application médicale, emballages alimentaires et des bouteilles et biberons. Des alternatives sont proposées par les industriels eux mêmes. Ainsi, plusieurs industriels comme « Béaba® » ont décidé de commercialiser une gamme de produits sans BPA. Cependant, les propositions sont souvent très générales ce qui ne nous a pas permis d'évaluer leurs impacts environnementaux et sanitaires. D'après un industriel du secteur des plastiques, une nuance est tout de même à apporter, la demande pour des produits sans BPA a également fait apparaître des produits qui n'ont jamais contenu de BPA, avec l'appellation « sans BPA ».

5.1.4 Aspects économiques des alternatives

L'évaluation économique des alternatives devrait prendre en compte les coûts de production des polymères et les coûts de mises en œuvre de ces polymères. Par manque d'information, nous nous basons uniquement sur le prix d'achat des polymères, ou sur le prix final du produit fini.

Les prix des polymères sont très variables, en fonction de leur développement et de leurs utilisations. Les prix présentés dans le Tableau 14 ci-dessous ont été évalués à partir d'un

BISPHENOL A

index des prix effectifs du marché en septembre 2009³⁸ et des prix des matières recyclées (Plastics Technology, 2010 ; 2009).

Tableau 14. Synthèse des prix approximatifs des polymères en Euro/kg (Plastics Technology, 2010 ; 2009).

| Tranche de prix | Polymères | Euro/kg | |
|------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|
| | | Prix min. | Prix max. |
| Moins de 1 euro / kg | HDPE recyclé (propres) | 0.4 | 0.7 |
| | PP recyclé | 0.4 | 0.8 |
| | Polystyrène recyclé (n° 6)* | 0,4 | 0,8 |
| | PVC recyclé (n° 3 ou 7)* | 0.5 | 0.8 |
| | PET bouteilles recyclées (propres) | 0.6 | 1.0 |
| Moins de 3 euro / kg | TP élastomère Oleofinic | 1.1 | 1.2 |
| | HDPE | 1.0 | 1.2 |
| | LDPE | 1.1 | 1.3 |
| | PP | 0.8 | 1.5 |
| | PVC* | 0.7 | 1.8 |
| | PET | 1.1 | 2.4 |
| | Copolymère d'acétal | 2.2 | 2.4 |
| | Nylon 66 | 2.3 | 2.6 |
| Moins de 4 euro / kg | PC* | 2.5 | 2.7 |
| | Polyester (TP PBT type) | 2.2 | 3.3 |
| | Epoxdes novalac | 2.9 | 3.5 |
| | Polyester (thermoset) | 2.4 | 3.6 |
| | PC (qualité injection)* | 2.1 | 3.8 |
| 5 euro / kg et au-delà | Epoxdes* | 1.8 | 4.1 |
| | Nylon 12 | 5.0 | 5.3 |
| | Polyethersulfone PES** | 5.3 | 8.0 |
| | Nylon 11 | 9.9 | 11.4 |

* Polymères identifiés pouvant contenir du BPA

** synthétisé à partir de Bisphénol S

³⁸ Plastics Technology : <http://www.ptonline.com/dp/pt/resins.cfm>

BISPHENOLA

Le prix du polymère influe sur le coût final de l'alternative choisie. Nous n'avons pas d'information concernant le coût de mise en œuvre des polymères alternatifs pour évaluer économiquement et dans leur intégralité ces alternatives.

5.2 RÉDUCTION DES ÉMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES

Les informations trouvées à ce sujet sont jugées trop faibles.

5.3 RÉDUCTION DES ÉMISSIONS VERS LES SOLS

Les informations trouvées à ce sujet sont jugées trop faibles.

5.4 REDUCTION DES EMISSIONS VERS L'EAU PAR TRAITEMENT DES EFFLUENTS

L'industrie du papier contribue fortement à l'émission de BPA dans les eaux usées des stations d'épuration. Le traitement des eaux usées permet d'éliminer 90 % de la charge totale (Fürhacker *et al.*, 2000).

5.4.1 Evaluation des techniques de traitement des effluents

5.4.1.1 Tous types d'effluents

5.4.1.1.1 Dégradation biologique

Un grand nombre de publications décrivent les conditions de dégradation biologique du BPA (Commission Européenne, 2003 ; Ying *et al.*, 2003 ; Kang et Kondo, 2005).

D'après la Commission Européenne (2003), lors de cette dégradation, 60 % du carbone du BPA serait minéralisé en CO₂, 20 % constituerait le carbone des cellules bactériennes et 20 % du carbone organique soluble resterait dans le média. Cette substance est considérée comme « facilement biodégradable » dans les eaux et dans les sols (Commission Européenne, 2010).

D'après la Commission Européenne (2003), une des voies possible de dégradation biologique est présentée dans la Figure 10 ci-après.

BISPHENOL A

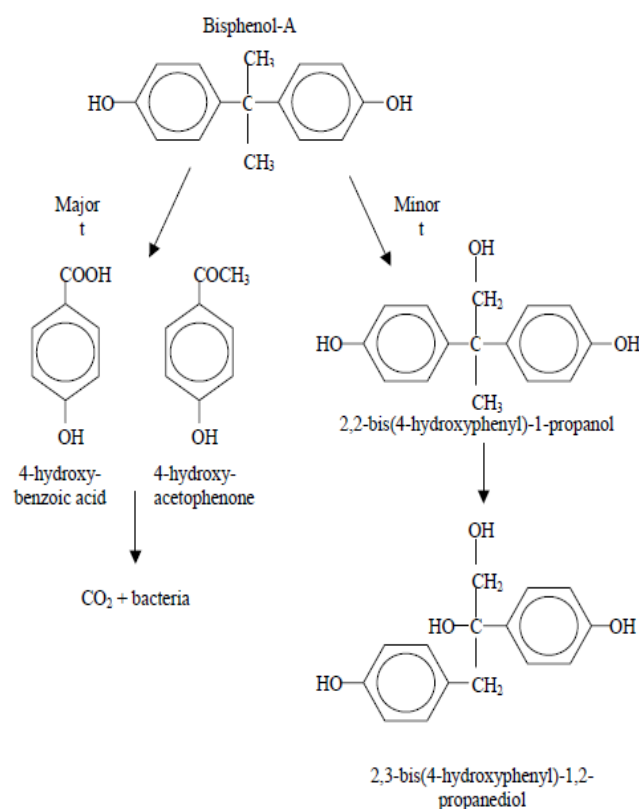


Figure 10. Voies possibles de dégradation du BPA (Commission Européenne, 2003).

D'après la Commission Européenne (2003), lors de cette dégradation, 60 % du carbone du BPA serait minéralisé en CO₂, 20 % constituerait le carbone des cellules bactériennes et 20 % du carbone organique soluble resterait dans le média.

5.4.1.2 Effluents industriels uniquement

5.4.1.2.1 Chloration

La chloration (en condition de désinfection) est un procédé d'élimination des estrogènes naturels ou de synthèse. Cependant, les estrogènes naturels seraient 10 fois plus réduits par ce procédé que les synthétiques dont, en autres le BPA (Commission Européenne, 2003).

Notons que nous n'avons pas d'information sur les résidus d'oxydations (Deborde *et al.*, 2009).

BISPHENOLA

5.4.1.2.2 Ozonation

L'ozonation (en condition de désinfection des eaux) permet la dégradation du BPA. L'élimination est rapide avec plus de 99 % des perturbateurs endocriniens étudiés (Deborde *et al.*, 2009).

5.4.1.2.3 Adsorption

Le BPA s'adsorbe sur différents média. Les conditions aérobiques facilitent l'adsorption (Ying *et al.*, 2003). Nous n'avons pas d'information sur la nature de ces médias.

D'après un fournisseur de charbon actif, le BPA qui appartient à la famille des alkyls phénols devrait être totalement adsorbé par les charbons actifs. Cependant, ce fournisseur n'a pas spécifiquement étudié la molécule. D'après ce fournisseur, dans le cas d'eau résiduaire urbaine, du charbon actif en poudre pourrait être utilisé. La teneur en DCO³⁹ souvent importante est limitante bien avant les composés phénolés. Dans le cas de l'utilisation de charbon en poudre, celui-ci ne peut pas être régénéré. Il est repris et éliminé par le fournisseur. D'après ce même fournisseur, dans le cas d'effluents industriels contenant du BPA, du charbon en granulé pourrait être utilisé. Ce type de charbon peut être régénéré « presque indéfiniment » par le fournisseur. Selon le type d'industrie, notamment alimentaire ou pharmaceutique, un cycle de régénération spécifique peut être réalisé. Le coût d'une telle installation dépend du flux à traiter, de la composition des effluents et ne peut être estimé sans plus de précision. Le coût de fonctionnement dépend du prix de charbon actif et/ou de sa régénération selon le cas. Le prix approximatif quelque soit le type de charbon actif est de 1500 €/tonne. Ce type de procédé peut combiner l'élimination de plusieurs composés indésirables mais il ne constitue pas un traitement sélectif spécifique à une molécule.

Une étude réalisée par l'Agence de l'eau Artois-Picardie (Agence de l'eau Artois-Picardie, 2007), indique que les STEP d'Ile de France ayant une étape d'adsorption sur solide et une dégradation biologique par voie aérobie ont un abattement de la substance de 91%. Ainsi, le BPA présent dans un effluent d'eaux usées n'est pas totalement éliminé par la combinaison de ces deux traitements. Cependant, nous n'avons pas de précision sur le type de média utilisé pour l'adsorption.

³⁹ DCO : Demande Chimique en Oxygène, la DCO est la consommation en oxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet notamment d'évaluer la charge polluante des eaux usées.

BISPHENOLA

5.4.1.2.4 Filtration par bioréacteurs à membrane

Le procédé de filtration par bioréacteurs à membranes permet d'éliminer le BPA par biodégradation et adsorption des boues à hauteur de 90 % (Nghiem *et al.*, 2009). Cependant, cette étude ne permet pas d'identifier la part spécifique de l'élimination résultante de l'adsorption et celle résultante de la biodégradation.

5.4.1.2.5 Ultrafiltration

L'élimination du BPA par ultrafiltration a été étudiée en fonction de différents paramètres (concentration initiale en BPA, seuil de coupure de la membrane⁴⁰, pH, force ionique et présence de matière organique). La concentration initiale en BPA n'a pas d'influence sur le rendement de l'élimination. La rétention de BPA augmente quand le seuil de coupure de la membrane diminue. Avec un seuil de coupure de 2 kDa⁴¹, une concentration de BPA à 100 µg/L à 100 kPa, la rétention du BPA peut atteindre 97,7 %. Cependant, à un pH proche du pKa⁴² du BPA, la rétention diminue fortement : 92,2 % de rétention pour un pH de 3,95 à 6,96 mais par contre 9,3 % de rétention pour un pH de 10,4. La présence d'acide humique favorise la rétention (Dong *et al.*, 2008).

5.4.1.2.6 Réactif de Fenton et réactif de fenton couplé au procédé de sonochimie

Le réactif de Fenton est utilisé pour oxyder les polluants organiques industriels des effluents aqueux : ce réactif dégrade le BPA.

Le potentiel de dégradation du BPA par sonochimie a été évalué par un laboratoire français, le LCME, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de l'université de Savoie. Les résultats sont encourageant, les BPA s'élimine rapidement sous l'action des ultrasons. Ils ont également démontrés que les ultrasons couplés avec le procédé photo-fenton et/ou la catalyse avec le dioxyde de titane permettrait de minéraliser le BPA et ses intermédiaires.

⁴⁰ Le seuil de coupure d'une membrane, désigne la masse de la plus petite molécule ou du plus petit ion arrêté par une membrane d'ultrafiltration, de nanofiltration ou d'osmose inverse dans des conditions normalisées.

⁴¹ Seuil de coupure (ou MWCOs Molecular Weight Cut Off) dont l'unité 1 Da = 1 g/mL.

⁴² Le pKa est défini par $pKa = -\log Ka$, Ka étant la constante d'acidité d'un couple acido-basique. Plus l'acide est fort plus le pKa est petit.

BISPHENOLA

Ces résultats sont encourageants pour une application de dépollution des composés organiques de l'eau (LCME, 2007 ; Pétrier *et al.*, 2009).

5.4.2 Evaluation des coûts des techniques de traitements des effluents industriels

L'élimination du BPA dans les effluents industriels est évaluée pour différentes techniques proposées par RPA (2003) et présentées dans le Tableau 15 ci-après.

La plupart des systèmes de traitement comprennent au moins un traitement primaire ou un traitement primaire et secondaire. Cependant d'après le rapport RPA, un traitement biologique ne suffit pas pour éliminer le BPA. Il est donc conseillé de rajouter un traitement tertiaire. En effet selon le Tableau 15, seuls les traitements tertiaires peuvent éliminer plus de 99 % du BPA. Les coûts présentés dans le Tableau 15 sont basés sur un flux de 5 000 m³/jour et un investissement sur 15 ans.

Tableau 15. Efficacités et coûts des techniques de traitement des effluents industriels (RPA, 2003).

| Techniques de traitement | Efficacité en % | Taux d'élimination du BPA en % | Coût annuel en milliers d'euro | Coût total en milliers d'euro |
|---------------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Traitement primaire : | | | | |
| Dégrillage | 20 | 20 | 40 | 40 |
| Sédimentation gravitaire | 50 | 60 | 223 | 263 |
| Traitement secondaire : | | | | |
| Boues activées aérobique | 90 | 96 | 712 | 975 |
| Traitement tertiaire : | | | | |
| Filtration sur charbon actif en grain | 90 | 99,6 | 80 | 1,055 |
| Ozone et biofiltration | 90 | 99,96 | 913 | 1,968 |

D'autres techniques de traitements avec les coûts d'investissement et les coûts de fonctionnement associés sont présentées à titre indicatif dans le Tableau 16 ci-dessous en fonction de la capacité de traitement souhaitée.

BISPHENOLA

Tableau 16. Coût d'investissement et coûts de fonctionnement selon les techniques de traitement utilisés (RPA 2003 reprenant des données de ERM, 1999).

| Techniques de traitement | Coût d'investissement (en milliers d'euro) | | | | | |
|-----------------------------------|---|-------|---------|--------|-------|---------|
| | <1 000 | 5 000 | >10 000 | <1 000 | 5 000 | >10 000 |
| Capacité (m ³ /jour) : | | | | | | |
| Dégrillage | 163 | 326 | 488 | 8 | 10 | 11 |
| Sédimentation gravitaire | 1,221 | 2,442 | 3,663 | 8 | 10 | 11 |
| Boues activées aérobiques | 3,256 | 6,512 | 9,768 | 73 | 147 | 293 |
| Traitement biologique anaérobique | 3,663 | 7,326 | 10,989 | 68 | 137 | 274 |
| Neutralisation et précipitation | 814 | 1,628 | 2,442 | 7 | 11 | 23 |
| Floculation et coagulation | 611 | 1,221 | 1,832 | 44 | 81 | 122 |
| Filtration mécanique | 407 | 814 | 1,221 | 8 | 10 | 11 |
| Flottation par air dissout | 244 | 488 | 733 | 33 | 57 | 65 |

Dans le cas de la réduction du BPA dans les effluents issus des papeteries, il a été estimé que pour le débit d'un réacteur classique, le coût d'investissement d'un traitement par boues activées (incluant le traitement primaire comprenant la gestion des boues) peut être compris entre 19 et 24 millions d'euro. Le coût de fonctionnement associé se situerait entre 2 et 2,6 millions d'euro par an.

Pour la technique d'aération des effluents dans des lagunes, le coût dépend beaucoup de la localisation, cependant il a pu être estimé entre 16 et 20 millions d'euro (incluant le traitement primaire et le séchage des boues). Le coût de fonctionnement est plus faible que pour la technique de boues activées, il est estimé entre 1,3 et 1,7 millions d'euro (RPA, 2003).

5.4.3 Evaluation de l'impact économique de la réduction du BPA par traitement des effluents dans le secteur du recyclage du papier

On estime entre 200 et 500 le nombre de sites de recyclage du papier en activité au sein de l'Union Européenne et un débit moyen de 5000 m³ d'effluent par jour (RPA, 2003).

Pour la filière, le coût annuel total de la mise en place d'un traitement des effluents supplémentaire sur ces sites dépend des techniques déjà existantes et donc du pourcentage de sites nécessitant des techniques supplémentaires. La plupart des sites ont déjà un système de traitement qui comprend le traitement primaire, voire le traitement secondaire.

BISPHENOL A

D'après RPA (2003), dans l'Union Européenne, la quantité de bisphénol A recyclée dans la filière de papier thermique est évaluée à 504 tonnes/an. Ces nouvelles technologies coûterait entre 28 000 à 575 000 euro par tonne de bisphénol A recyclée par an, ou entre 320 et 6 000 euros par tonne de papier thermique recyclé dans l'Union Européenne.

5.5 RÉDUCTION DANS LES DÉCHETS

Il y a plusieurs possibilités de gestion du BPA dans les déchets.

L'incinération détruit les produits plastiques et libère le BPA du produit, à son tour détruit par la combustion.

Le recyclage de matériaux plastiques est possible (Commission Européenne, 2003). Le BPA peut alors se retrouver dans les plastiques recyclés numéros 3 (PolyVinylChloride et Vinyl), 6 (PolyStyrène) et 7 (autres, PolyCarbonate) (IATP, 2009).

BISPHENOLA

6 CONCLUSIONS

Le bisphénol A (BPA ou DPP) est un composé organique aromatique de la famille des alkylphénols. Il est produit par catalyse hétérogène ou par condensation de deux molécules de phénol avec une molécule d'acétone.

Le BPA est principalement utilisé en tant que monomère pour la fabrication de polycarbonate et de résines époxydes. Il est également utilisé dans la mise en œuvre de produits tels que le PVC et le papier thermique en tant que plastifiant, antioxydant, liant, durcisseur et autres additifs. Les BPA entre dans la composition des emballages alimentaires : des cannettes, boîtes de conserves, des bouteilles, des biberons, mais aussi des ciments dentaires, des lentilles, des cosmétiques, des équipements médicaux et autres produits non alimentaires tels que les laques, les peintures, les retardateurs de flammes, les composites, les encres d'imprimeries, les fluides hydrauliques, les papiers en général et plus particulièrement les papiers thermiques.

Les principaux rejets européens de BPA dans l'environnement se font vers l'eau. Ils sont issus majoritairement des effluents industriels issus des industries de recyclage du papier thermique (70 %), également dans la fabrication du PVC (17 %). Cependant les émissions non industrielles ont également un impact. Les émissions dues à l'utilisation d'articles en PVC par les ménages européens atteignent les 3 compartiments de l'environnement et ne sont pas négligeables (12 %). Les effluents via les stations d'épuration étudiées dans ce rapport présentent tous des teneurs décelables en BPA, mais peu de mesures ont été réalisées en France.

Une réduction des émissions de BPA dans l'eau passe d'abord par le remplacement du BPA dans l'industrie du papier thermique. D'autre part, de nombreuses alternatives existent et l'obstacle à ce remplacement semblerait être plus technique que financier. Aujourd'hui, en termes de traitement des effluents, les procédés employés dans les stations d'épuration de différents pays ne permettent pas d'atteindre son élimination totale : les stations permettent un abattement du BPA de l'ordre de 65 à 90 %.

BISPHENOL A

7 LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|--------|--|
| AFSSA | Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments |
| BASIAS | Base de donnée des Anciens Sites Industriels et Activités de Services |
| BASOL | Base de donnée des sites faisant l'objet d'une action de la part des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif |
| BDREP | Base de donnée de l'INERIS, sur les émissions polluantes et les déchets |
| BPA | bisphénol A |
| BRGM | Bureau de Recherche Géologique et Minière |
| DCO | Demande Chimique en Oxygène |
| DGEBA | diglycidyl ethers de bisphénol A |
| DPP | diphénylpropane |
| DRIRE | Direction Régionale de l'industrie et de l'environnement |
| EP | résine époxyde |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| EPER | European Pollutant Emission Register |
| HDPE | Polyester haute densité |
| IATP | Institute for Agriculture and Trade Policy |
| IFEN | Institut Français de l'ENVironnement |
| IREP | Registre français des Emissions Polluantes |
| IUCLID | International Uniform Chemical Information Database |
| LCME | Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de l'université de Savoie |
| OEC | Organisation Comptable Economique |
| OECD | Organisation for Economic Co-operation and Development |
| PA | polyamide |
| PC | polycarbonate |
| PES | polyéthersulfone |

BISPHENOLA

PET polyéthylène téréphtalate

pH logarithme (base 10) de la concentration de l'ion hydrogène

pKa logarithme (base 10) de la constante acide de dissociation

PP polypropylène

PPSU polyphénylsulfone

PS polystyrène

PSU polysulfone

PVC polychlorure de vinyle

REACH Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances

REACH est le règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. Il est entré en vigueur le 1er juin 2007. REACH rationalise et améliore l'ancien cadre réglementaire de l'Union Européenne (UE) sur les produits chimiques.

RPA Risk and Policy Analysis

SEPPIC Société d'Exploitation de Produits pour les Industries Chimiques

SGH Système Général Harmonisé

Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et étiquetages des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) a été créé. Il est rentré en vigueur en France (et dans tout les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009.

STEP STation d'EPuration des eaux usées

TBBPA terbromobisphénol A

UP polyester insaturé

VME Valeur Moyenne d'Exposition

BISPHENOLA

8 BIBLIOGRAPHIE

AFSSA (2008). Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif au Bisphénol A dans les biberons en polycarbonate susceptibles d'être chauffés au four à micro-ondes. Maison Alford, AFSSA - Agence Française de sécurité sanitaire des aliments: 4.

Agence de l'eau Artois-Picardie (2007). Les perturbateurs endocriniens, le traitement des eaux usées et la potabilisation des eaux, présentation powerpoint réalisée à Lille le 23 octobre 2007.

Belfroid AC., Murk AJ., Voogt P. de, Schäfer AJ., Rijs GBJ. and Vethaak AD. (1999). Hormoonontregelaars in water.

Boutrup S. *et al.* (1998). Environmental hazardous substances in the County of Aarhus. Environmental Division Hojbjerg, Aarhus County, Denmark, p. 16.

BRGM (2005). Analyse de polluants organiques et organométalliques dans l'environnement.

Carwile, J. L., H. T. Luu, *et al.* (2009). "Polycarbonate Bottle Use and Urinary Bisphenol A Concentrations." Environmental Health Perspectives **117**: 1368-1372.

ChemProfile (2001). Bisphenol-A producers price capacity market demand consumption production. Chemical Market Reporter, TIG, <http://www.the-innovation-group.com/ChemProfiles/Bisphenol%20A.htm>.

CEFAS (2002). Sampling for Priority Chemicals in the Environment. Confidential Report for UK Department for Environment, Food and Rural Affairs (DEFRA). Report No C1337.

Clark LB., Rosen RT., Hartman TG., Alaimo LH., Louis JB., Hertz C., Ho CT., Rosen JD. (1991). Determination of nonregulated pollutants in three New Jersey publicly owned treatment works (POTWs). Research Journal WPCF **63**(2), 104-113.

Cobellis, L., Colacurci, N., Trabucco, E., Carpentiero, C. et Grumetto, L. (2009), "Measurement of bisphenol A and bisphenol B levels in human blood sera from healthy and endometriotic women". Biomedical Chromatography, **23**: 1186-1190.

Commission Européenne - European Chemical Bureau (2000). IUCLID Dataset substances ID 80-05-7: 114, 19 février 2000.

Commission Européenne (2000). Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption: 29, M0355008/1786Q/10/11/00.

Commission Européenne (2003). European Risk Assessment Report, Bisphenol A, EUR20843EN.

BISPHENOL A

Commission européenne (2007). Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers, n°76: 314.

Commission Européenne (2008a). "Updated European Risk Assessment Report, Bisphenol A.", R325_0804_hh_update_publication.

Commission européenne (2008b). Règlement (CE) no 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) no 1907/2006.

Commission Européenne (2009). "CLP/SGH - Classification, étiquetage et emballage des substances et mélanges." Entreprises et Industrie, Produits chimiques".

Commission Européenne (2009). ESIS-List of producers and importers of BPA. European chemical Substances Information System, <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>.

Commission Européenne (2010). European Union Risk Assessment Report: 4,4'-isopropylidenediphenol (BISPHENOL-A), http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/bisphenolareport325.pdf.

Commission Internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution (2006). Métaux et micropolluants organiques. Campagne 2005: 65-87.

Communication personnelle avec la société FAERCH PLAST.

Communication personnelle avec la société Ricoh.

Danish EPA (2004). Evaluation of alternatives for compounds under Risk Assessment in the EU, Bisphenol A -87-7614-182-9.pdf. E. Project. Horsholm, Danish Environmental Protection Agency: 63.

Directive 2004/19/CE relative à la fabrication de matériaux en contact avec les aliments.

Directive 67/548/EEC relative au système européen d'étiquetages des substances chimiques.

Del Olmo M., González-Casado A., Navas NA. and Vilches JL. (1997). Determination of bisphenol A (BPA) in water by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 346: 87-92.

De Vos, M. G., M. A. J. Huijbregts, *et al.* (2008). "Accumulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in the food chain of the Western Scheldt estuary: Comparing field measurements with kinetic modeling." Chemosphere **70**(10): 1766-1773.

BISPHENOL A

Deborde, M., J. P. Duguet, *et al.* (2009). La chloration et l'ozonation des eaux : Quels effets sur les perturbateurs endocriniens? S. A. d. G. d. E. d. P. Eau de Paris. Paris.

Dekant, W. and W. Völkel (2008). "Human exposure to bisphenol A by biomonitoring: Methods, results and assessment of environmental exposures." Toxicology and Applied Pharmacology **228**(1): 114-134.

Dong, B.-Z., L. Wang, *et al.* (2008). "The removal of bisphenol A by ultrafiltration." Desalination **221**: 312-317.

EFSA, 2008. Scientific Opinion of the Panel on Food additives, Flavourings, Processing aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission on the toxicokinetics of Bisphenol A. The EFSA Journal, (2008) 759, 1-10, <http://www.efsa.europa.eu/fr/scdocs/doc/759.pdf>.

ERM, 1999. Economic Instruments for Water Pollution Discharges, study by Environmental Resources Management, downloaded from Department for Environment, Food & Rural Affairs internet site (www.defra.gov.uk).

ebouteille (site web). consulté en janvier 2010. "Prix des bouteilles selon la matière" from <http://www.ebouteilles.fr/category/9/plastique.html>.

EL-BEAINO, Z. (2009). Maîtrise de la qualité de l'eau embouteillée au cours du stockage. Cas des Contenants en Polycarbonate, INSTITUT NATIONAL AGRONOMIQUE PARIS-GRIGNON (INA P-G): 30.

Environnement Canada and Santé Canada (2008) "Évaluation préalable finale pour le Défi concernant le Phénol, 4,4' -(1-méthyléthylidène)bis (Bisphénol-A)." Evaluation des substances existantes Volume, 90.

FDA (2010). "Update on Bisphenol A for Use in Food Contact Applications U.S. Food and Drug Administration." <http://www.fda.gov/NewsEvents/PublicHealthFocus/ucm197739.htm>.

Fürhacker, M., S. Scharf, *et al.* (2000). "Bisphenol A: emissions from point sources." Chemosphere **41**(5): 751-756.

Fromme H., Otto T., Pilz K., Lahrz T. and Führling D. (1998). Expositionsmonitoring endokriner wirksamer Substanzen in verschiedenen Umweltkompartimenten. Umweltbundesamt, Institut für Umweltanalytik und Humantoxikologie: Umweltforschungsplan, UFOPLAN 216 02 001/12. Berlin, p. 79.

Gandrass J. (1999). Bisphenol A (BPA) in der Wasserphase der Elbe - Elbe-Längsprofil im September 1998. GKSSForschungszentrum.

BISPHENOLA

Geens, T., L. Roosens, *et al.* (2009). "Assessment of human exposure to Bisphenol-A, Triclosan and Tetrabromobisphenol-A through indoor dust intake in Belgium." Chemosphere **76**(6): 755-760.

Geesthacht GmbH, Institut für Physikalische und Chemische Analytik, Organische Spurenanalytik, personal communication on 31 March 1999, Geesthacht.

Gehring, M. and L. Tennhardt (2002). Sources of Bisphenol A in Wastewater and Sewage Sludge. 3rd International Conference on Water Ressources and Environment Research (ICWRER). Dresden, Allemagne, Dresden University of Technology, Institute of Waste Management and Contaminated Site Treatment: 6.

Goertzen, W.K. et Kessler, M.R. (2007). "Thermal and mechanical evaluation of cyanate ester composites with low-temperature processability". Composites: Part A **38** (2007) 779-784.

Green Century Capital Management (2009). Seeking Safer packaging. Ranking Packaged Food Companies on BPA: 12, http://cdn.publicinterestnetwork.org/assets/qktGyAhbb0zTzzltMfCtkw/Seeking_Safer_Packaging_rpt.pdf.

Grumetto, L. *et al.* (2008). "Determination of Bisphenol A and Bisphenol B Residues in Canned Peeled Tomatoes by Reversed-Phase Liquid Chromatography", Journal of agricultural and food chemistry, vol. 56, no22, pp. 10633-10637.

Hendricks AJ., Maas-Diepeveen JL., Noordsij A., Van der Gaag MA. (1994). Monitoring response of XAD concentrated water in the Rhine delta: A major part of the toxic compounds remains unidentified. Water Research **28**(3), 581-598.

IATP (2008). Smart Plastics Guide Healthier Food Uses of Plastics. Minneapolis: 4.

IATP (2009). Smart Plastics Guide Healthier Food Uses of Plastics, Institute for agriculture and trade policy: 4.

ICIS (2009). "Bisphenol A (BPA) Prices and Pricing Information." ICIS Chemical Intelligence petrochemicals-aromatics : bisphenol a : pricing: 1, <http://www.icis.com/v2/chemicals/9075164/bisphenol-a/pricing.html>.

INRS (2009) : Produits de démoulage des bétons : composition, dangers, mesures de prevention, Aide mémoire technique ED 6017

Japanese Environment Agency (1996). Chemical Substances and Environment.

Japanese Ministry of Construction (1998). The Report on Monitoring of Endocrine Distrupers in the Environment (The first half of the survey).

BISPHENOL A

Kang, J.-H. et F. Kondo (2005). "Bisphenol A degradation in seawater is different from that in river water." Chemosphere **60**(9): 1288-1292.

Kang, J.-H., F. Kondo, *et al.* (2006). "Human exposure to bisphenol A." Toxicology **226**(2-3): 79-89.

Kirk-Othmer (2001). Polycarbonates. Kirk-othmer: 1-28.

Kirk-Othmer (2004). EPOXY RESINS. Encyclopedia of Chemical Technology. **10**: 347-471.

Kubwabo, C., I. Kosarac, *et al.* (2009). "Migration of bisphenol A from plastic baby bottles, baby bottle liners and reusable polycarbonate drinking bottles." Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment **26**(6): 928-937.

LABORATORIES, S. (2009). "Chemical Fact Sheet - Cas 80 05 7." from <http://www.speclab.com/compound/c80057.htm>.

LCME (2007). "Elimination d'un perturbateur endocrinien le bisphénol A par sonochimie et technique d'oxydation avancée." **1**: 147.

LE MONDE (2009). Les biberons seront bientôt garantis sans bisphénol A. LE MONDE.

Mariscal-Arcas, M., A. Rivas, *et al.* (2009). "Dietary exposure assessment of pregnant women to bisphenol-A from cans and microwave containers in Southern Spain." Food and Chemical Toxicology **47**(2): 506-510.

Martin, M. D. (2007). "Exposure to Bisphenol A (BPA) from Dental Sealants is Detectable in Saliva and Urine, and Varies Significantly Between Sealant Formulations." Journal of Evidence Based Dental Practice **7**(2): 79-80.

Matsumoto G. (1982). Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments, III: Phenols and aromatic acids in polluted and unpolluted waters. Water Res. **16**, 551-557.

Matsumoto G., Ishiwatari R. and Hanya T. (1977). Gas chromatographic-Mass spectrometric identification of phenols and aromatic acids in river waters. Water Research **11**, 693-698.

Ministère de l'écologie de l'Energie du Développement durable et de la Mer (2009). Historique des cours du dollar en FF de 1970 à 2001, en € depuis 2002. Source DGEMP-DIREM.

Ministère de l'économie de l'industrie et de l'emploi (2007) "Enquête annuelle de Branche." Volume, 241G : Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base.

BISPHENOL A

Investor Environmental Health Network (2008). Public Awareness Drives Market for Safer Alternatives. Bisphenol A Market Analysis Report: 37.

Nghiem, L. D., N. Tadkaew, *et al.* (2009). "Removal of trace organic contaminants by submerged membrane bioreactors." Desalination **236**: 127-134.

NYTimes (2009) "Chicago Bans Bottles With BPA Plastic." New York Times Volume, DOI:

OECD (2009). "Safer Alternatives to Bisphenol A (BPA)" from <http://www.oecolnline.org/our-work/kidshealth/tinyfootprints/toxic-prevention/safer-alternatives-to-bisphenol-a-bpa>.

OECD (2009). "EMISSION SCENARIO DOCUMENTS ON PULIP, PAPER AND BOARD INDUSTRY". Emissions Scenario Document (ESD): 137.

Öko Institut (2008). "Hazardous Substances in EEE, Not Regulated by RoHS", Final Report.

Orienterende studie naar de aanwezigheid van oestrogen-actieve stoffen in watersystemen en afvalwater in Nederland. Institute for Inland Water Management and Waste Water (RIZA), Vol. RIKZ-rapport 99.007/99.024, Lelystad, The Netherlands.

Pétrier, C., R. Torres-Palma, *et al.* (2009). "Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions" Ultrasonics Sonochemistry **17**(1): 111-115.

Philips AVENT. (2009, 2 juin 2008). "Prise de position concernant le bisphénol A (actualisée en janvier 2009)" from <file:///E:/Litteratures/litterature%20BPA/web-philip%20event-substitution%20du%20bpa%20-%20BD6B06E9CAA8D529C1257465003CAD5F.htm>.

Plastics Europe (2007). BPA Applications, <http://www.bisphenol-a-europe.org/uploads/Factsheets/Applications/Presentation%20BPA%20applications%2030.8.2007.pdf>.

Plastics Technology. 2009. Recycle pricing, October 2009, <http://www.ptonline.com/pricing/recyc.html>. Plastics Technology. (2010). "Resin pricing January 2010" from <http://www.ptonline.com/dp/pt/resins.cfm>.

PlasticsToday (2009) "Companies jockey to fill gap left by shift from polycarbonate", www.plasti-stoday.com_articles_companies-jockey-fill-gap-modern-plastique.pdf.

Raloff J. (2010). "Another plastics ingredient raises safety concerns", Science News, June 5th, Vol.177 #12, p. 14.

Règlement (CE) 1272/2008 du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant

BISPHENOLA

et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) 1907/2006a.

RPA (2003). Interim Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks for Bisphenol-A. S. report: 210.

Santé Canada, Ed. (2009). Enquête sur la présence de bisphénol A dans les boissons en cannette, Bureau d'innocuité des produits chimiques, mars 2009, p9, H164-79/1-2009F-PDF; ISBN: 978-1-100-91080-2.

Sattelberger A., Scharf S., Lorbeer G. (1999). Hormonell wirksame Substanzen in Fließgewässern - Datenbericht. Umweltbundesamt Wien, Bericht BE-150, Wien, p. 30.

Söderholm *et al.* (1999). "Bis-gma-based resins in dentistry: are they safe?", Journal fo the American Dental Association, Vol. 130.

SENAT (2009). Proposition de loi tendant à l'interdiction du Bisphénol A dans les plastiques alimentaires. **595**: 4.

Site web. (2009). "Nos alternatives." Retrieved 7 janvier 2010, from <http://www.replacementbisphenola.com/Alternatives/Alternatives.html>.

SRI Consulting. (2007). "CEH Report Bisphenol A." from <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/619.5000/>.

Stachel B. (1999). Concentrations of phenols in the River Elbe in July 1998. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE Elbe), personal communication on 31 March 1999, Hamburg.

Techniques de l'ingénieur (1998). Bisphénol A ou diphenylolpropane (DPP): 4, j6165.

Techniques de l'ingénieur (2007). Polycarbonates. 10, am3381.

Techniques de l'ingénieur (2007). Polyphénylèneéther (PPE) Polyarylénesulfones (PSU, PES, PAS) : AM3392

Techniques de l'ingénieur (2009). "Polyesters insaturés (UP)". 20, am3445.

Techniques de l'ingénieur (2009). "Résines époxydes (EP)", 16, a3466.

Techniques de l'ingénieur (2009). "Résines vinylesters", 12, am3450.

Tian, C., J.-t. Wang, *et al.* (2009). "Sediment-Water Interactions of Bisphenol A Under Simulated Marine Conditions." Water Air Soil Pollut **199**: 301-310.

BISPHENOL A

USEPA (2010). "Bisphenol A Action Plan, et BPA Alternatives in Thermal Paper Partnership"
<http://www.epa.gov/dfe/pubs/projects/bpa/index.htm>.

Vandenberg, L. N., R. Hauser, *et al.* (2007). "Human exposure to bisphenol A (BPA)."
Reproductive Toxicology **24**(2): 139-177.

Welshons, V., Nagel, S.C et vom Saal, F.S. (2003). "Large effects from small exposures, III. Endocrine mechanisms mediating effects of bisphenol A at levels of human exposure",
Endocrinology **147**.

Ying, G.-G., R. S. Kookana, *et al.* (2003). "Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material." *Water Research* **37**(15): 3785-3791.