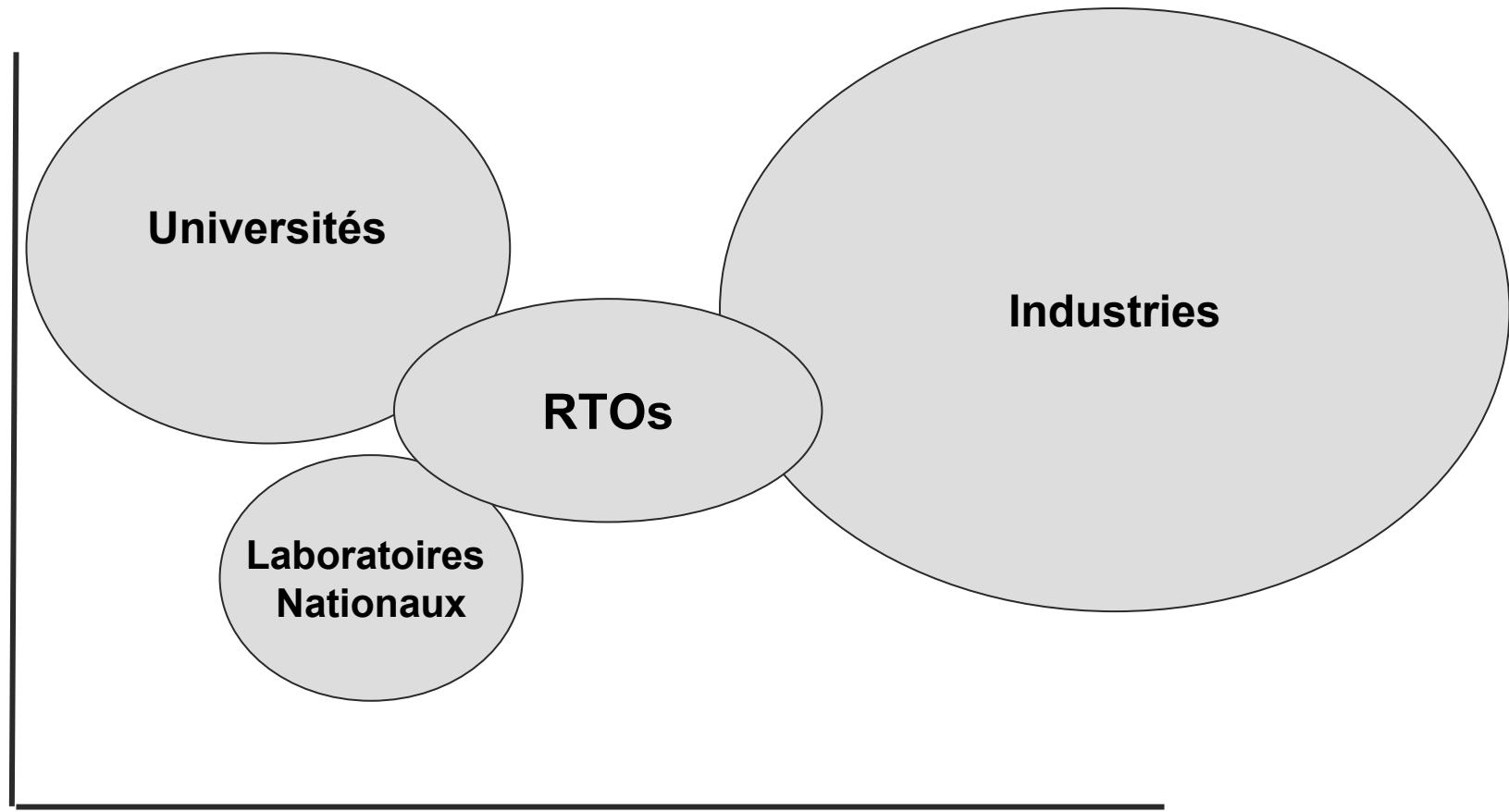




Analyse des odeurs et des composés organiques volatils (COV) émis par des matériaux polymères

Résolution de problèmes par la technique SBSE

**SBSE Technical Meeting, 20 janvier 2011, Paris
CERTECH, Seneffe, Belgique
Dr. Catherine HENNEUSE**



Research Technological Organisation (RTO): Lien entre la science et la technologie



CeRTECH asbl: Centre de Ressources Technologiques en CHimie

3 domaines d'application stratégique:

ENVIRONNEMENT

Santé & Sécurité
Énergie à partir de la chimie
Recyclage

FORMULATION ET TECHNOLOGIE DES MATERIAUX

Performance exceptionnelle
Origine renouvelable
Matériaux hybrides – sol gel

INTENSIFICATION DES PROCEDES

Catalyse
Micro-technologies
Chimie verte
Milieux réactionnels innovants
Pilotes



Mission:

Amélioration des produits et procédés en exploitant la chimie durable
Services et aides aux industries: analyses et mesures, contrats de recherche



Qui est concerné par les émissions de matières plastiques?



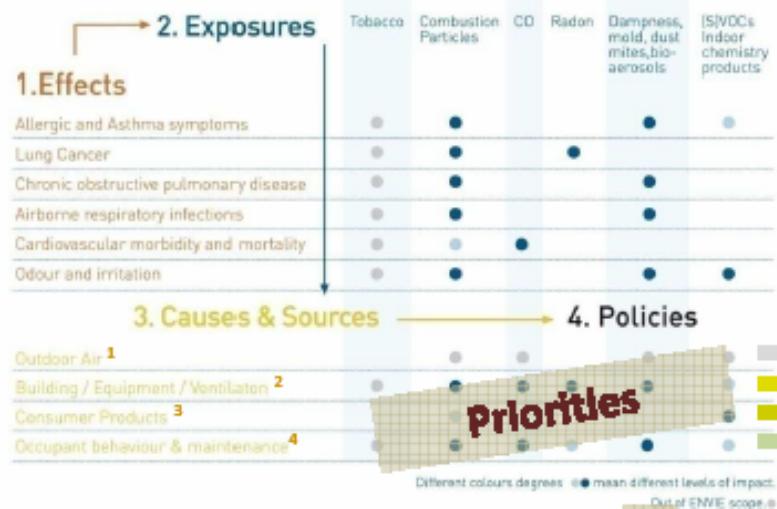
Nous passons 90% de notre temps dans des environnements confinés (habitat, bureau, transport)

Pour certains polluants, la [intérieure] >> la [extérieure]

La pollution de l'air intérieur est devenue un domaine de recherche

Les matières plastiques font partie courante de notre vie





- 1) It should be taken as granted. Out of EnVIE scope.
- 2) Building materials; paints; HVAC systems;...
- 3) Furniture; mattresses; upholstery; candles; incense; air 'fresheners'...
- 4) Cooking; fireplaces; cleaning products; air cleaners; varnishes; waxes;...
- 5) Radon
- 6) Energy Buildings Performance Directive
- 7) Electrical appliances
- 8) Construction Products Directive (E. Reg. #3)
- 9) Paints & varnishes
- 10) REACH
- 11) General Products Safety Directive
- 12) Burning appliances
- 13) Boilers

Existing policies/legislation

| Outdoor air | Building/Equip./Vent. | Consumer products | Occupant behaviour & maintenance |
|--|--|---|--|
| WHO Guidelines | WHO Guidelines for IAQ: Dampness & mould | | |
| CAFE Dir. 96/62/EC 99/30/EC 2000/69/EC 2002/3/EC | 90/143/Euratom ⁵ 2002/91/EC (EPBD) ⁶ 2002/95/EC ⁷ 2005/32/EC ⁷ 89/106/EEC (CPD) ⁸ 2004/42/EC ⁹ 2006/121/EC ¹⁰ | 2001/95/EC ¹¹ (GPS) 2006/121/EC ¹⁰ | 90/396/EEC ¹² 92/42/EEC ¹³ 2006/121/EC ¹⁰ |
| | Building codes EPBD + IAQ (PT) | | Voluntary labelling schemes for materials (FI, DK, GE, FR,...) |
| | | | |

Proposed policies/strategies

Strategy: Green Paper on IAQ + ...

(REACH + CPD + EPBD) & IAQ associated responses

Harmonised (voluntary?) labelling schemes, IPP (?)

Consumer products labelling

Harmonised IAQ assessment, testing & monitoring
systems & schemes



Emballage plastique

- Législation contact alimentaire (CE)
89/109/EEC
2002/72/EC
2004/19/EC
2007/19/EC
- Eaux pour la consommation
98/83/EC
- Impact organoleptique: emballage alimentaire, cosmétique, pharmaceutique
- Pharmacopée Européenne
- Schémas volontaires des industries, spécifications, guides, ...

Plastique dans les produits de consommation

- Directive jouets et articles pour enfants
CE 2005/84/CE
- Schémas volontaires des industries, spécifications, guides: Certipur, Oeko-tek, IKEA, ...

Plastique dans le transport

- Schémas volontaires des constructeurs automobiles
- Valeur limites du JAMA, SEPA, MOCT
- Proposition ISO



Que peut on faire ?

Actions du Certech

1 - Caractérisation des émissions

2 - Identification des causes
Diagnostic

3 - Remédiation

4 - Évaluation

Outils du Certech

Analyse des odeurs et des émissions, corrélation odeur/perte de flaveur

Connaissance des matériaux (formulation, mécanismes de migration, dégradation, ...)

Impact du procédé de mise en forme, formulation, traitement, ...

Labels, Schémas, Standards mais aussi certains tests rapides d'évaluation



Mécanismes d'apparition des émissions durant la durée de vie des matériaux polymères



Remédiation possible

-Sélection des matières premières
-Optimisation des conditions de mise en œuvre
-Dégasification

-Optimisation de la formulation
-Immobilisation des COVs

-Modification de la surface
-Post-traitement

-Conditions de stockage
-Ventilation

-Purification de l'air
-Emballage intelligents

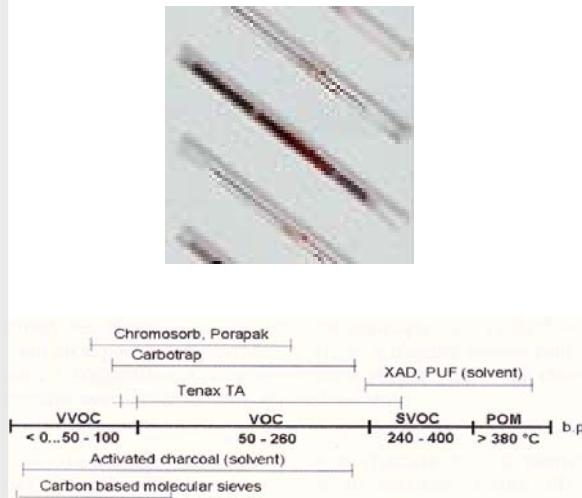


Caractérisation des émissions

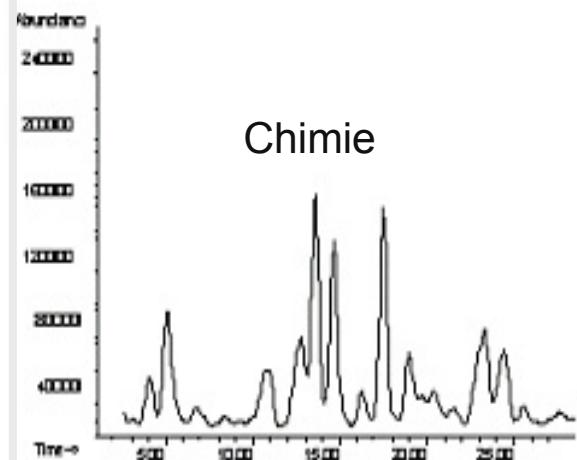
A : Conditionnement



B : Echantillonnage



C : Analyse

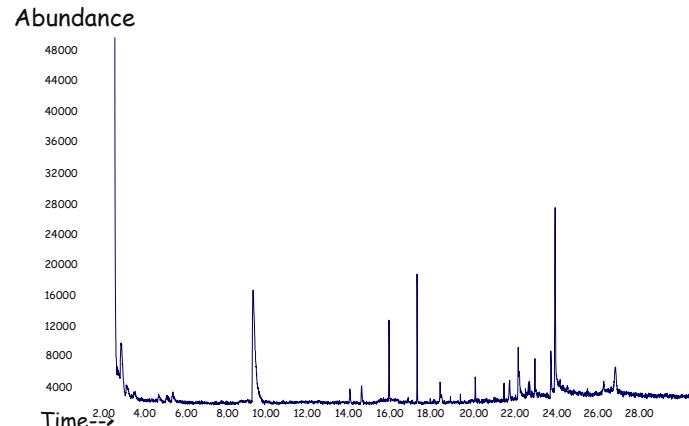


Odeur

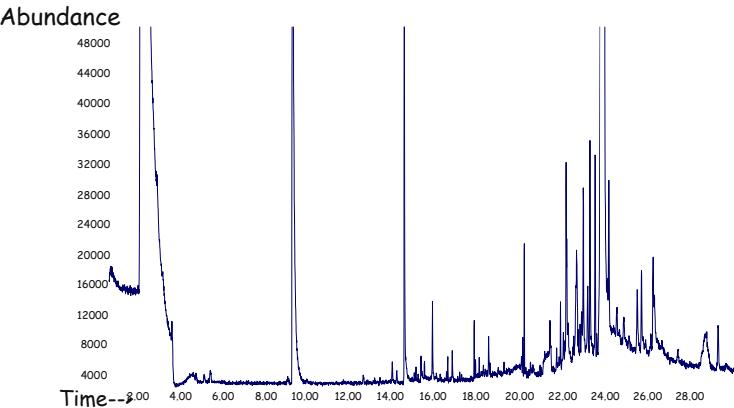




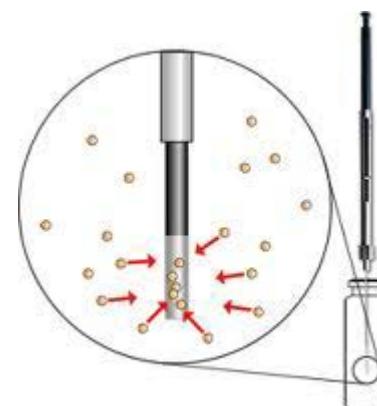
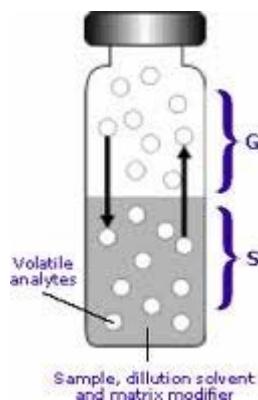
Importance des outils et des techniques (matrice air)



Headspace

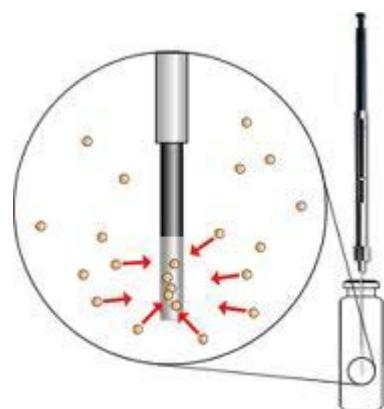
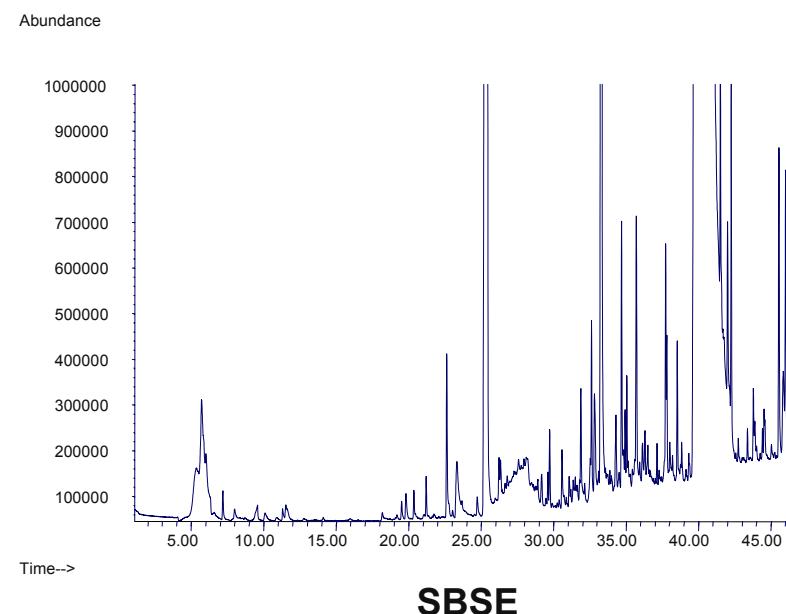
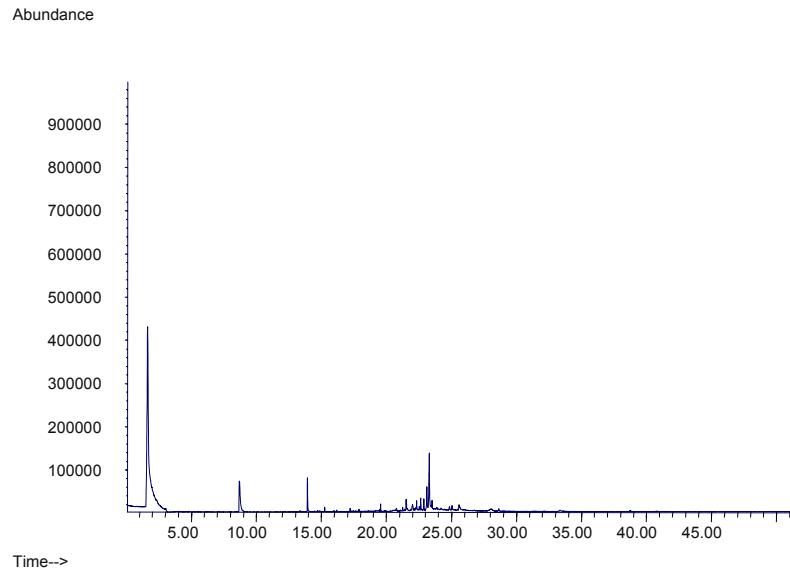


SPME





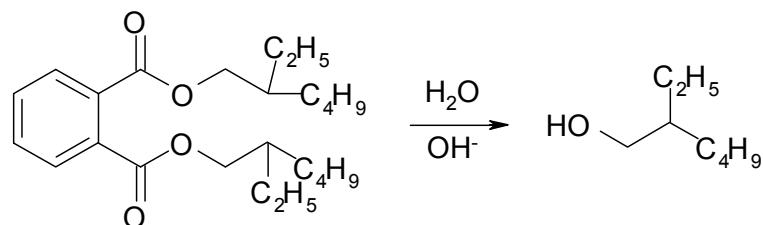
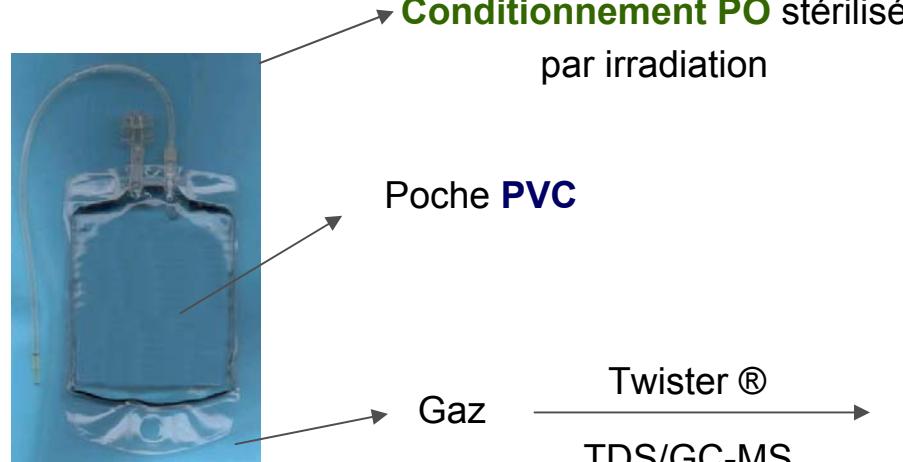
Importance des outils et des techniques (matrice air)





1. Evaluation d'un traitement de stérilisation d'un emballage

Mise en évidence des émissions de la poche PVC et de son emballage après irradiation



3 – methyl – heptane
 Hexanal
 3 – methylene-heptane
 3 – methyl - 3 – heptene
 3 – methyl - 2 – heptene
 Cyclohexanone
 2-ethyl-1-hexanal
 2,2,4,6,6-pentamethyl-heptane
 3-(chloromethyl)-heptane
 2-ethyl-1-hexanol
 2,2,4,4-tetramethyl-octane
 Nonanal
 Triethyl phosphate
 Nonanol
 Dodecane
 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)-benzene
 Tridecane
 Butoxyethoxyethylacetate
 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol
 Diethyl phthalate



2. Etude des interactions contenu-contenant d'un emballage alimentaire

Mise en évidence des volatils présents dans l'eau au contact d'un matériau à base de PS



Twister ®
TDS/GC-MS

Cyclohexane
Styrene
Isopropylbenzene
Propylbenzene
Nonane
Octanal
Nonanal
Decanal



3. Etude du relargage de tuyaux transportant de l'eau

Mise en évidence des volatils présents dans l'eau au contact des tuyaux



Twister ®



Alcanes (décane, dodécane, tridécane, tetradécane, pentadécane, octadécane)

Aldéhydes (octanal, nonanal)

Dérivés d'antioxydants (2,4 di tert butyl phenol, 2,6-di-butyl-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione, BHT)

Produits de dégradation des initiateurs nécessaires au greffage de silanes non identifiés (mais identifiés dans les émissions du matériaux par piégeage sur Tenax ®)

➔ Limitation de la technique SBSE: l'extraction est contrôlée par le coefficient de partage entre la phase PDMS et l'eau.

➔ Les solvants polaires comme les alcools n'ont pas été identifiés



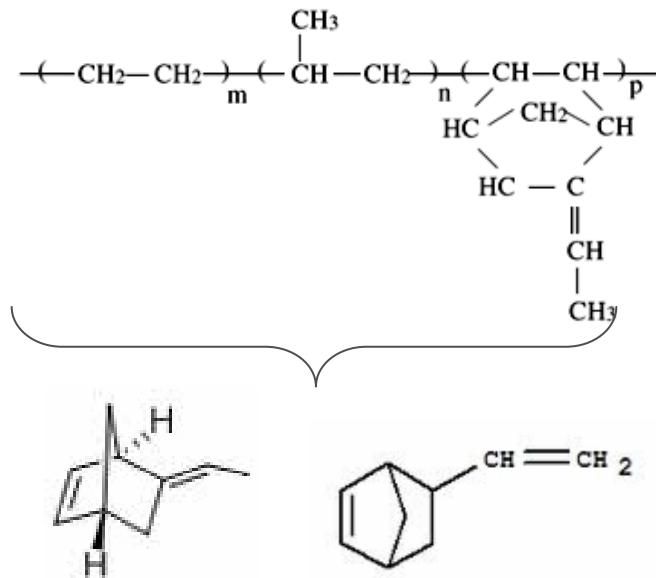
4. Caractérisation de contaminants dans des matrices complexes

Mise en évidence des contaminants spécifiques relargués par des matières synthétiques dans du vin



Twister®

TDS/GC-MS

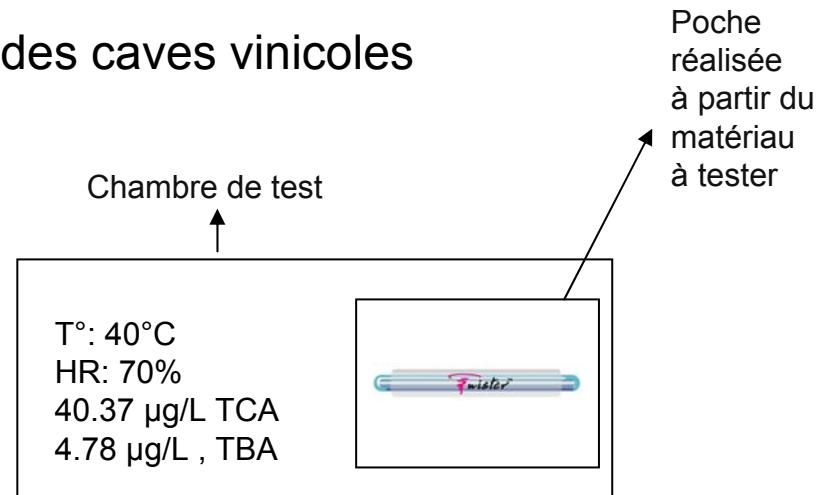
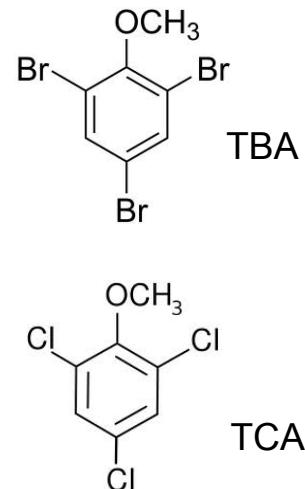


| Echantillon | Composé identifié | Conc (ppb) |
|-------------|---|------------|
| A | ND | - |
| B | ND | - |
| C | ND | - |
| D | ND | - |
| E | ND | - |
| F | Bicyclo [2,2,1] hept-2-ene, 5- ethylidene | 0,093 |
| G | ND | - |
| H | ND | - |
| I | Bicyclo [2,2,1] hept-2-ene, 5- ethylidene | 0,049 |
| J | ND | - |



5. Evaluation de propriétés barrières d'emballage

Simulation des contaminants trouvés dans l'air des caves vinicoles



Sélection du meilleur polymère barrière pour stockage des bouchons

| | Film 1 | | Film 2 | | Film 3 | |
|--------------------|--------|-----|--------|-----|------------|------------|
| Temps d'exposition | TCA | TBA | TCA | TBA | TCA | TBA |
| 1 semaine | - | - | - | - | Saturation | Saturation |
| 1 mois | Oui | - | - | - | / | / |

Validation au moyen de tests de perméabilité (Vitesses de transmission en $\frac{g}{m^2 \cdot jour}$)



6. Identification de l'odeur de produits en développement et corrélation avec des tests de goût

Evaluation de différentes matières premières pour des application bouchons

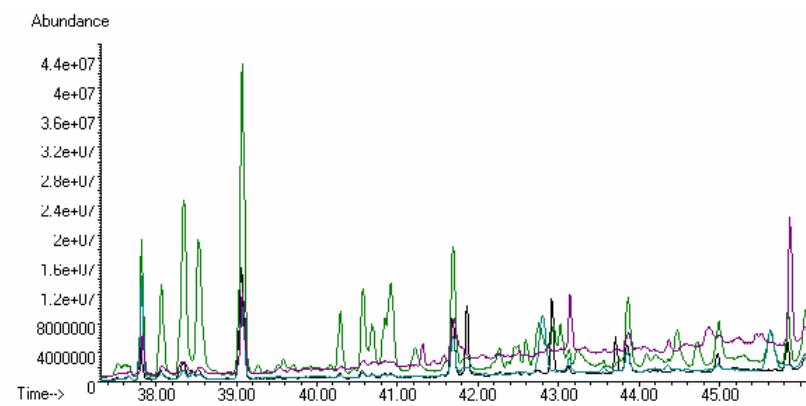
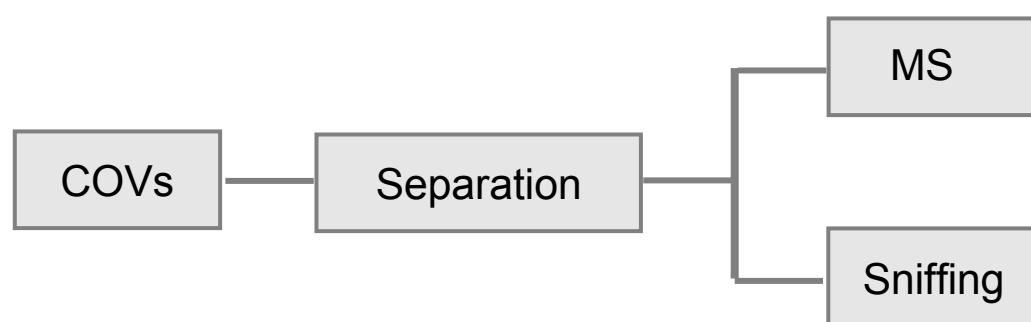
Mise en contact avec de l'eau et vieillissement accéléré (T° et UV)

Analyse de l'eau au contact avec les matières premières



-Préconcentration sur Twister®

-Analyse GC-MS-Sniffing (panel expert)



Eau de référence
 Echantillon A
 Echantillon B
 Echantillon C



6. Identification de l'odeur de produits en développement et corrélation avec des tests de goût

Identification des substances odorantes problématiques dans les échantillons A, B et C
Corrélation avec des analyses de goût :

Mise en contact des matières plastiques avec de l'eau

Vieillissement accéléré (T° et UV)

Analyse par 50 panels experts selon ISO 4120:2004 et AFNOR V09-105



Concordance entre les résultats :

L'échantillon B est le plus similaire à l'eau

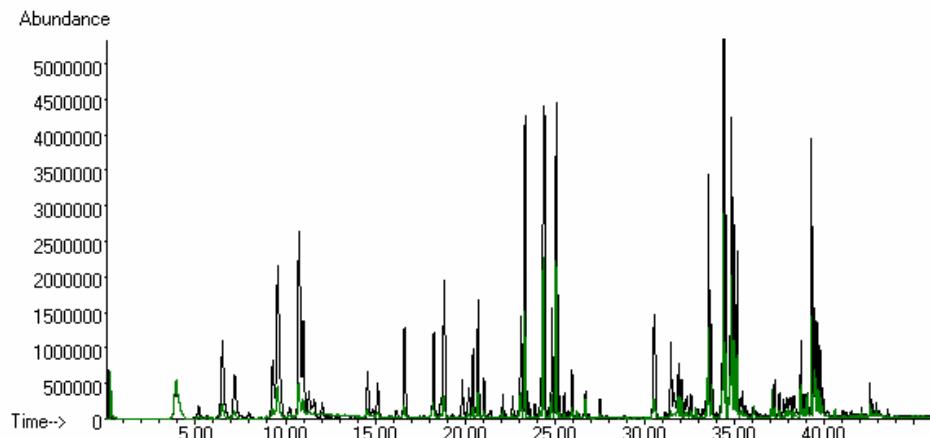
Les échantillons A et C sont significativement différents de l'eau



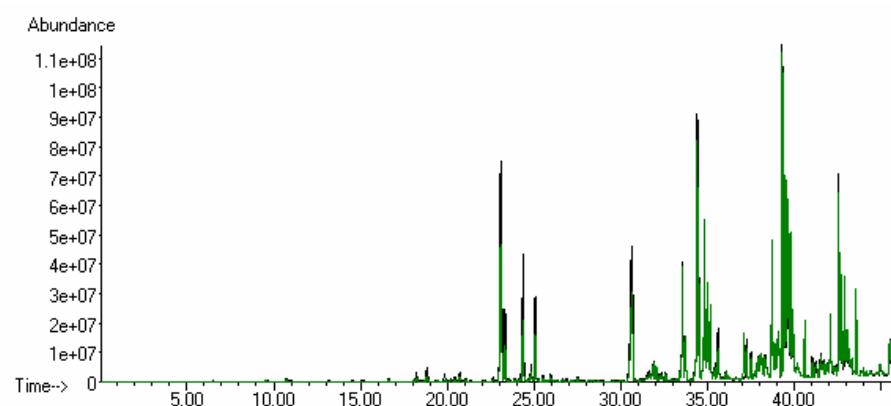
7. Identification d'une odeur soufrée dans des matières premières

Comparaison des émissions de deux matières par GC-MS-Sniffing

Echantillon odorant (note soufrée)
Echantillon non odorant



Concentration sur Tenax®



Concentration sur Twister®

Différence significative entre les deux échantillons (intensité des alcanes)
Différence significative entre les deux techniques de préconcentration



7. Identification d'une odeur soufrée dans des matières premières

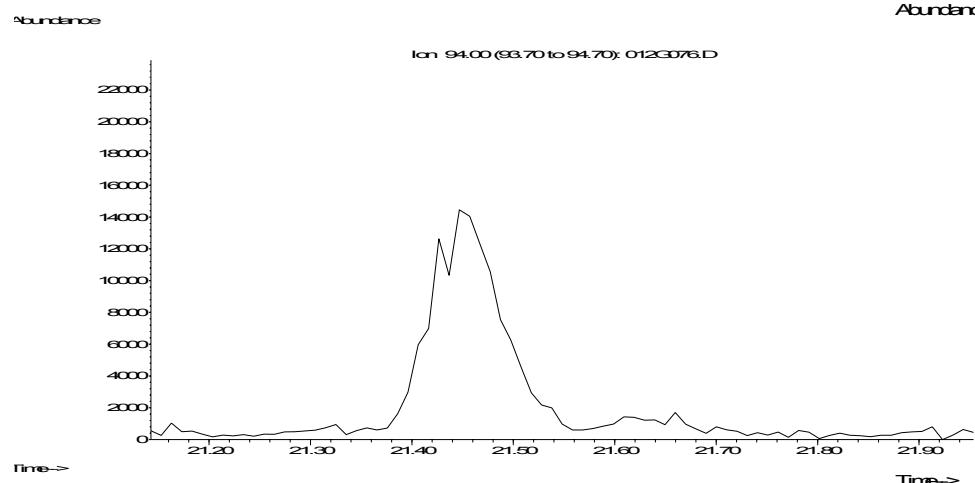
Etude des composés soufrés piégés sur Tenax®

→ Présence de DMDS uniquement dans l'échantillon odorant mais adsorbant non adapté

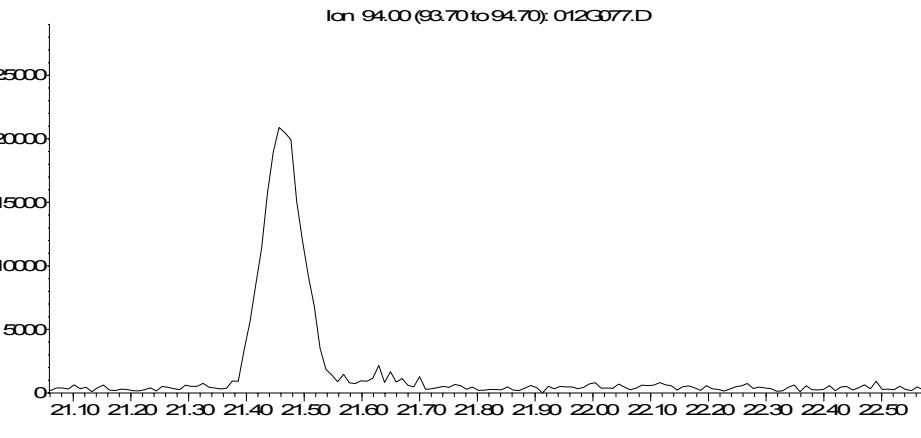
Etude des composés soufrés piégés sur Twister®

→ Présence de DMDS dans les deux échantillons

Echantillon odorant (note soufrée)



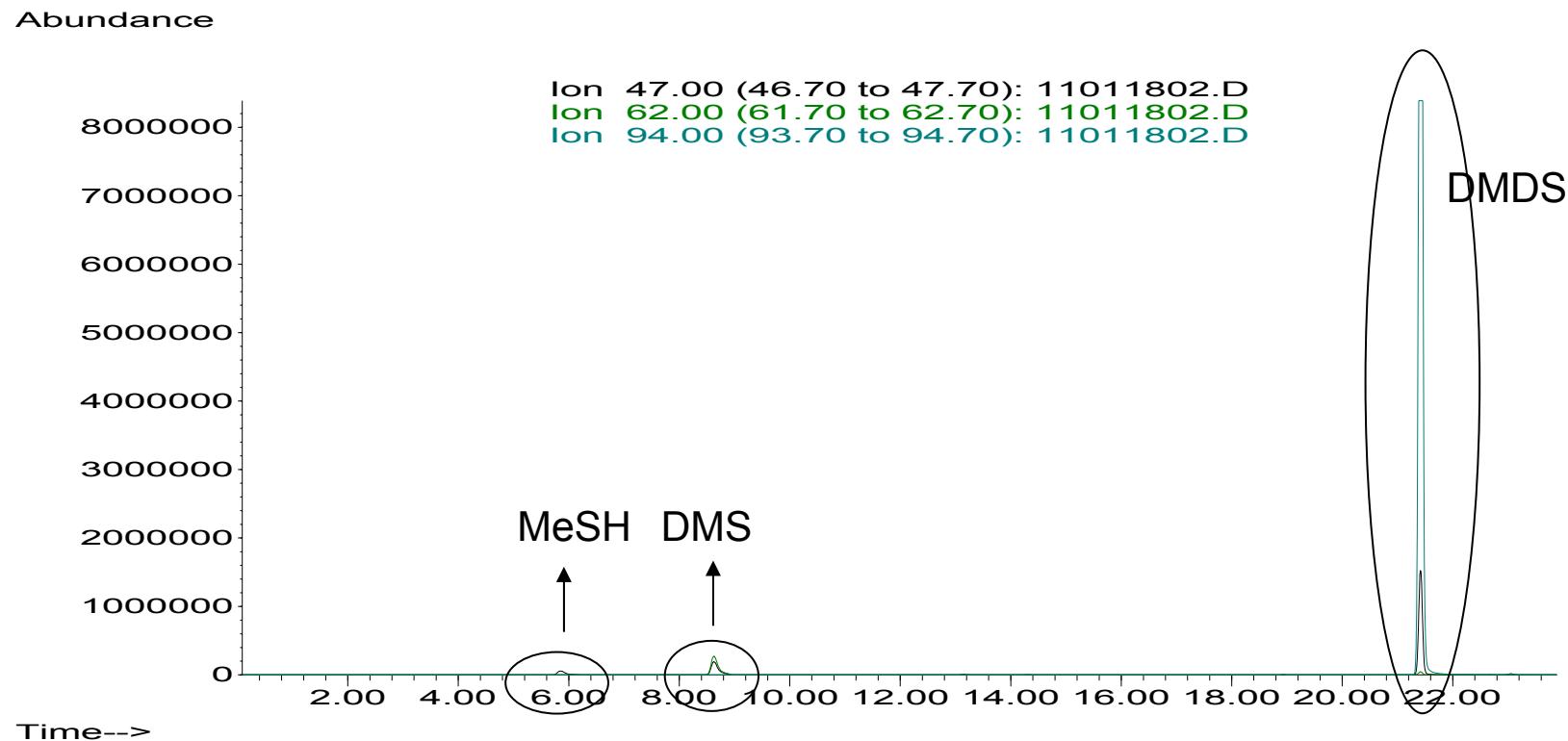
Echantillon non odorant





7. Identification d'une odeur soufrée dans des matières premières

Etude des composés soufrés piégés sur Twister®
 Mélange H₂S /MeSH/ DMS/ DMDS



- Pas d'identification d'H₂S
- Conversion de MeSH/DMS en DMDS?



7. Identification d'une odeur soufrée dans des matières premières

Etude des composés soufrés par analyse directe en " soft ionisation MS "

| Echantillon non odorant | H2S (ppb) [7783-06-4] | MESH (ppb) [74-93-1] | DMS (ppb) [75-18-3] | ETSH (DMS equivalent - ppb) [75-08-1] | DMDS (ppb) [624-92-0] |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|--|--------------------------|
| | <LD | <LD | <LD | <LD | 8 |
| LD (ppb) | 4 | 1 | 6 | 6 | 2 |

| Echantillon odorant | H2S (ppb) [7783-06-4] | MESH (ppb) [74-93-1] | DMS (ppb) [75-18-3] | ETSH (DMS equivalent - ppb) [75-08-1] | DMDS (ppb) [624-92-0] |
|---------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|--|--------------------------|
| | <LD | <LD | <LD | <LD | 20 |
| LD (ppb) | 4 | 1 | 6 | 6 | 2 |



La technique SBSE est un outil précieux

La complémentarité avec d'autres approches permet de résoudre de nombreux cas

Limitations :

- L'efficacité d'extraction dépendra de la matrice étudiée, de la cinétique, du volume de l'échantillon, de la vitesse d'agitation, des dimensions du barreau magnétique et doit être optimisée pour chaque application
- Les étapes d'adsorption et de désorption des analytes sont considérées comme complète
- Limitation sur certains composés (ex: soufrés légers)

Remerciements chaleureux à nos dévoués responsables techniques :

- Pascal Lemaire
- Franco Rospo
- Anne Borcy



Emissions and odours from materials

9th Edition

Announcement & Call for Papers

November, 9th & 10th 2011, Brussels, Belgium

For producers to end users



- Standards and regulatory issues: updating EU-legislation and labeling schemes.
- Comfort and impact on health (AQ, workplace environment, odours and VOCs, off-flavours...)
- State of the art for measurement and evaluation (sampling, analysis and sensory evaluation).
- Remediation: optimisation of manufacturing and compounding processes, storage and transport conditions, new barrier properties...
- Recent developments in packaging industry, building industry and automotive industry.

Plastics in interiors, Furniture, Textiles, Automotive industry, Sealants, Baby seats, Artificial Leather, Adhesives, Fabrics, Tubing, Paper coatings, Hygiene, Foams, Paints, Foodstuff industry, Medical, Carpets, Carpet backing, Construction, Solvents, Toys, Additives, Insulating materials, Offices, Seals, Caps, Wall-covering, Closures, Building materials, Water-pipes, Flooring, Varnishes, Wood, Dashboards, Mattresses, Seats, Food-contact material, Door panels, Cosmetics, Beverages, Interior trim parts, Packaging, Wood-based panels, Pharmaceuticals...

Organised by:



Zone industrielle C – Rue Jules Bordet – B-7180 Genetie
Tel : 00 32 64 520 211 - Fax : 00 32 64 520 210
www.ceritech.be info@ceritech.be





Paris, le 12 JAN. 2010

N'hésitez pas à nous contacter !

CERTECH asbl
Rue Jules Bordet
Zone industrielle C
B-7180 Seneffe
BELGIUM
Tél. +32 64 520 211
Fax. +32 64 520 210
E-mail : info@certech.be
www.certech.be

Direction générale
pour la recherche
et l'innovation

Service des entreprises
du travail, de l'innovation et de
l'emploi régionaux

Département des
politiques d'incitation à la
R&D des entreprises

DECISION D'AGREEMENT

Le Ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche,
vu l'article 244 quater B II du Code général des impôts,
vu les articles 49 septies F à 49 septies N de l'annexe III du Code général des
impôts,
décide d'accorder un agrément à l'organisme :

CERTECH

Zone Industrielle C
Rue Jules Bordet
B-7180
SENEFFE

Cet agrément est accordé au titre de l'année : 2009,2010,2011.

Pour le ministre et par délégation
Le chef du département des politiques
d'incitation à la R&D des entreprises


Frédéric Bachwald