

Emballages alimentaires :

innover pour la sécurité et la durabilité

► Jeudi 8 juin 2017



Sécurité des matériaux polymères: faisabilité du recyclage des polyoléfines en contact alimentaire

Stella Palkopoulou^{BioDyMIA}, Anouar Ben Saïd^{IMP}, Cécile Guinot^{CTCPA}, Patrice Dole^{CTCPA},
Yvan Chalamet^{IMP}, Gérard Pichon^{Barbier}, Jean Christophe Ruiz^{CEA} Catherine Joly^{BioDyMIA}



Université Claude Bernard  Lyon 1



Le risque chimique lié aux MCDA

Les matériaux plastiques recyclés : paysage réglementaire

Le cas du R-PET

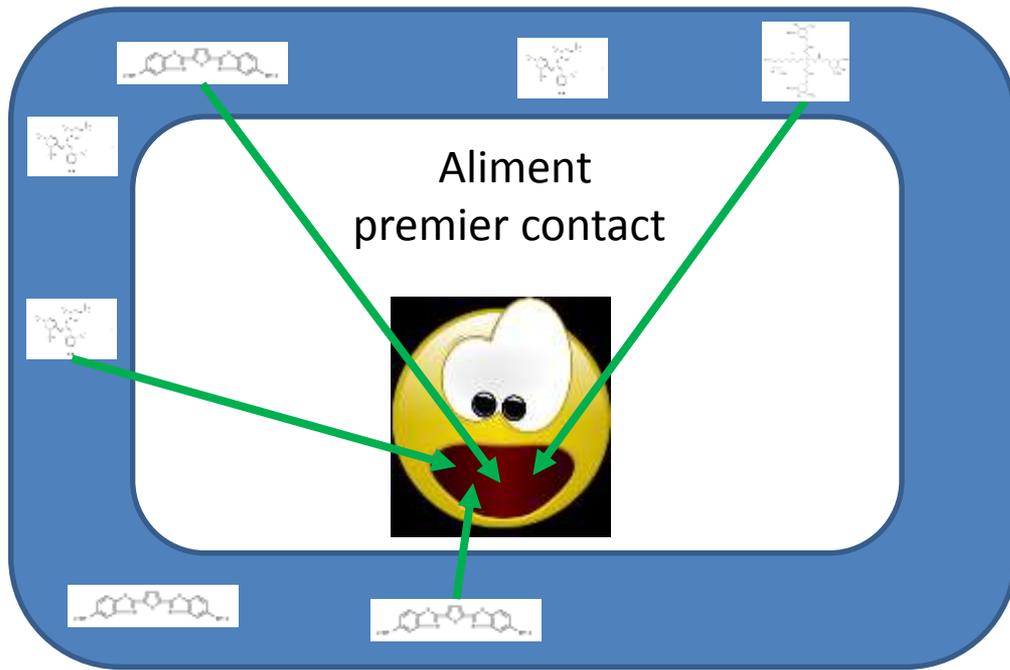
Les Polyoléfines et le projet REPALI2



Conclusion



Le risque chimique lié aux MCDA



Matière "vierge" mais formulée
EC 1935 2004 et 10/2011

6 exigences



1. PPs organo inchangées
2. **Composition: Liste positive**
3. **Transfert: migration globale**
4. **Transfert : migrations spécifiques**
5. **composition (subie) : NIAS**
6. Traçabilité



Les matériaux plastiques recyclés : en boucle fermée

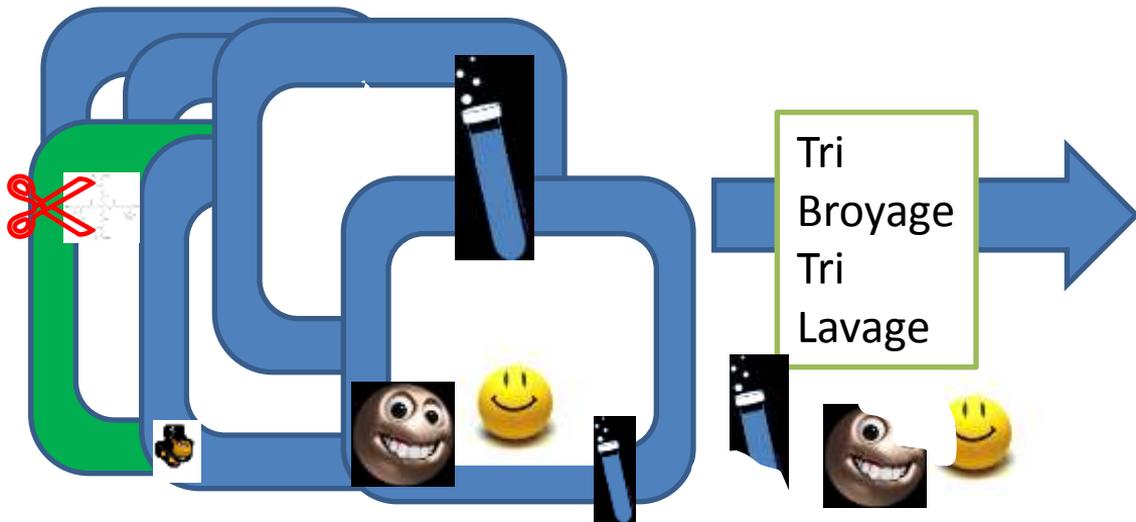
Pour épuiser le “gisement” de plastiques post-consommateurs



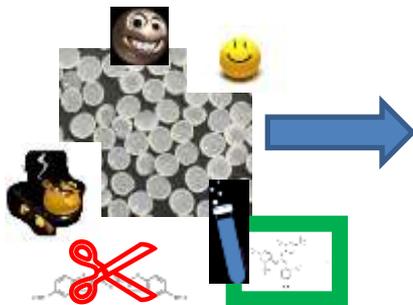
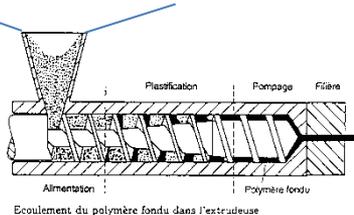
Comment maîtriser la composition des matériaux recyclés ?

→ Nature et Quantité de ...contaminants

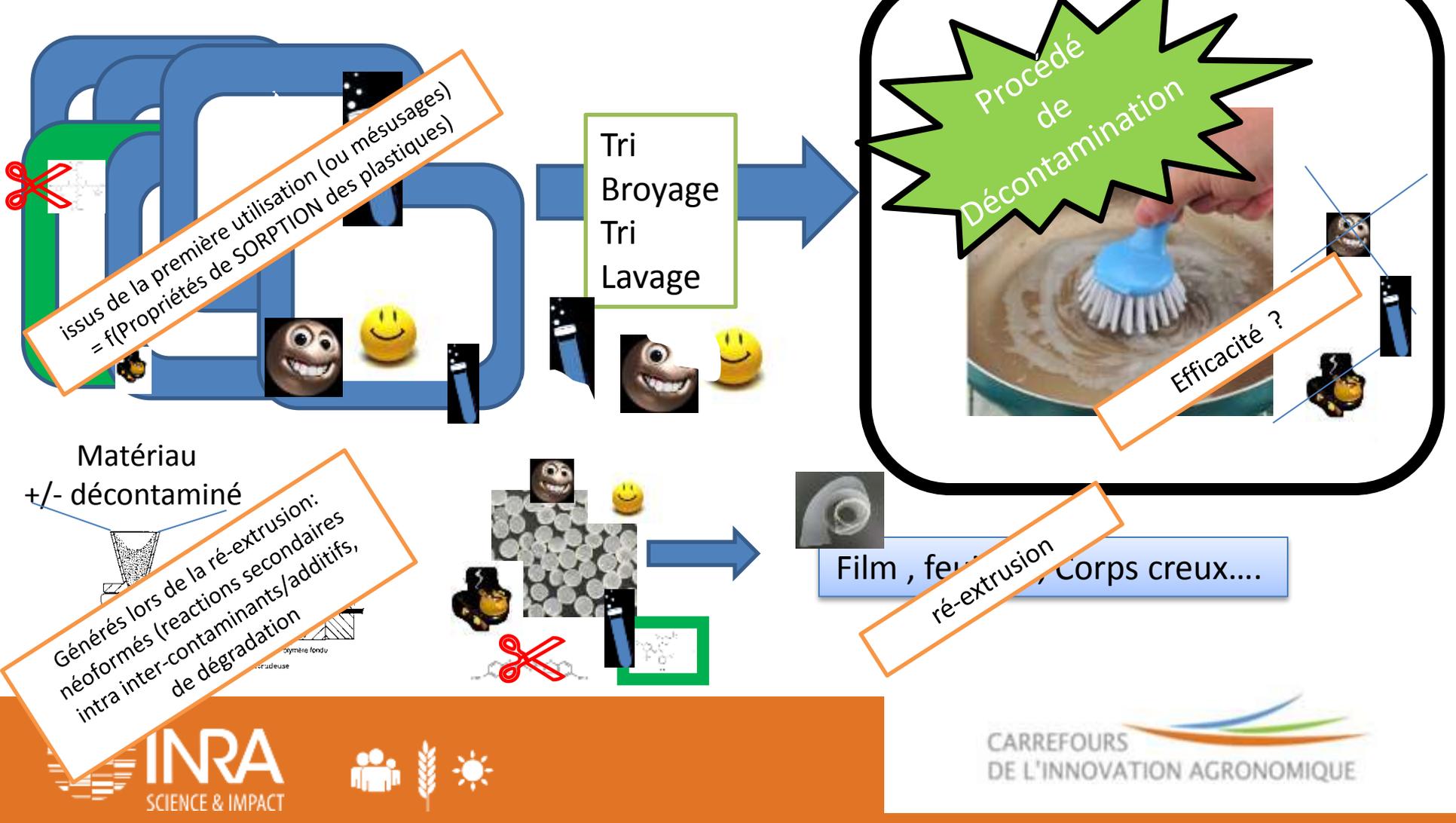
Contaminants issus...

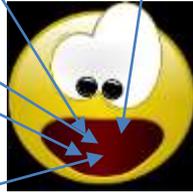


Matériau
+/- décontaminé



Film , feuilles , Corps creux....





Etape de décontamination :

**Comment évaluer l'aptitude
d'un procédé
à « décontaminer » ?**



Les matériaux plastiques recyclés : paysage réglementaire = 3 concentrations de contaminants

Le cas du R-PET



PET

Log concentration en contaminant
 $\text{mg}_{\text{contaminant}}/\text{kg}$ de plastique recyclé



PET contamination
de référence = 3ppm

Gisements = C expérimentale ET
statistique

PET = rendement
de décontamination

PET C_{mod}

= C **mod**élisée acceptable qui engendrera
un transfert seuil acceptable (/tox) égal à
 $0.0025 \mu\text{g}/\text{kg}$ de poids corporel/jour

PET C_{res} cible

= la $C_{\text{résiduelle}}$ cible dans le matériau après décontamination doit être <
à C_{mod} pour un matériau acceptable

On calcule $C_{mod} = f(\text{pps de transfert de matière pour un polymère donné})$

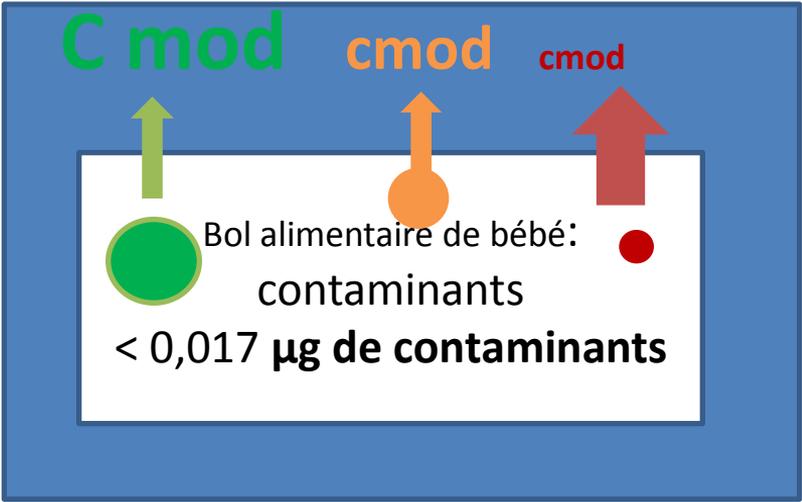
Le toxicologue :
< 0.0025 μg de \bigcirc /kg de poids corporel/jour



**< 0.017 $\mu\text{g}/\text{kg}$
d'aliment**

*Transfert
= (T, t, D, contact)*

Bébé = pèse 5kg, mange 750 g aliment par jour



C mod dans l'emballage → migration seuil = 0,017 microgramme /kg aliment

(6 dm²/ 10 jours/40°C/K=1)

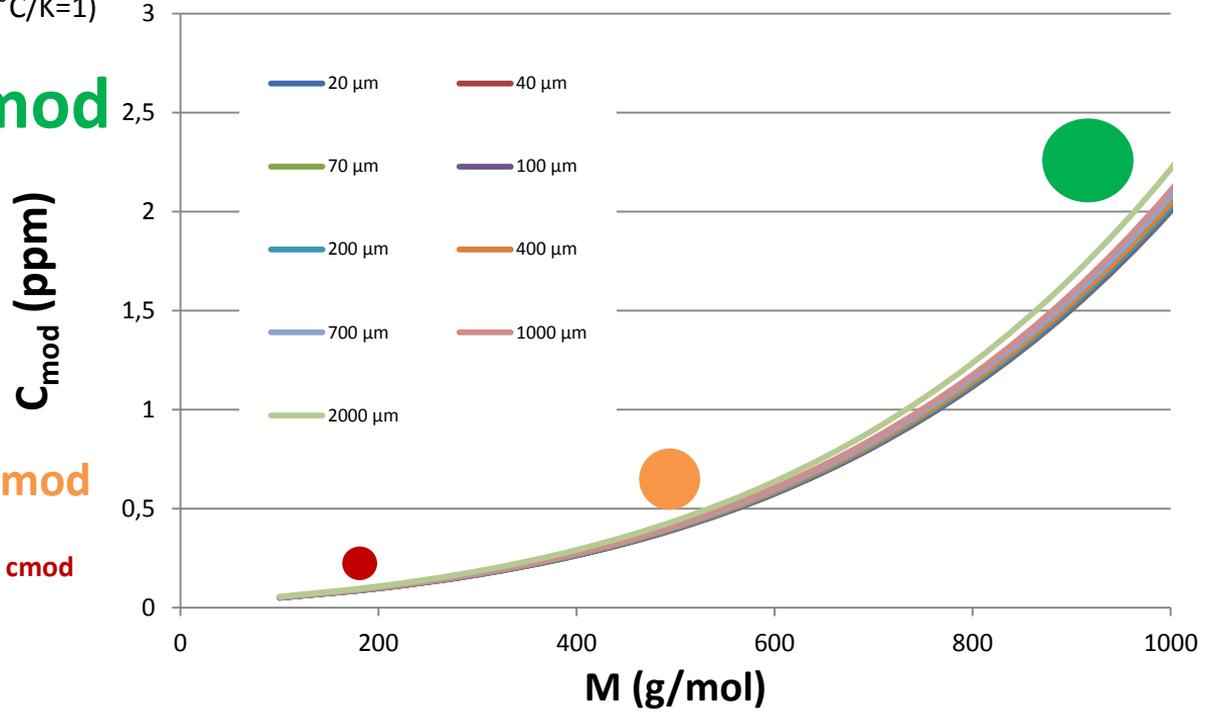
D Piringer

PET

C mod

cmod

cmod



Matériau barrière = des C mod ~ indépendantes de l'épaisseur du matériau



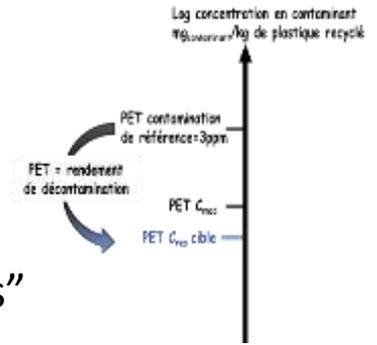
Comment évaluer l'aptitude d'un procédé à « décontaminer » ??

$C_{res} cible < C_{mod}$

La réponse est expérimentale et f(polymère (D)).

Pour le PET : un challenge test est mis en oeuvre (EC 282/2008)

PET vierge volontairement contaminé par 5 contaminants “représentatifs”



contamination
de référence : 3 ppm

X

Rendements de décontamination

← Conc. résiduelle acceptable

Si 5 oui → procédé
efficace

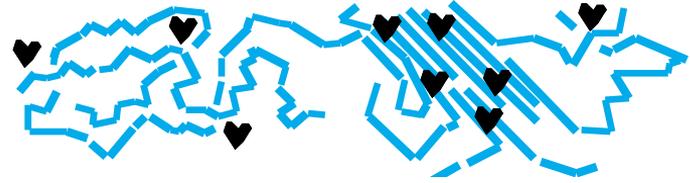
toluène
benzophénone
phénol
limonène
chlorobenzène

Procédé de
décontamination
industriel



Dosage de
contaminants
rémanents

5 rendements de
décontamination



- Le niveau de contamination de référence (3 ppm) reste faible quantitativement (matériau barrière)
 - les C_{mod} calculées seront par conséquent un objectif modeste à atteindre, « peu éloigné » des 3 ppm du fait des propriétés barrières de ce polymère.
 - les contaminants réels analysés (donc absorbés lors du premier usage ou mésusage) sont des molécules volatiles aisément éliminées par traitement thermique
- le procédé ? Le PET est désorbé sous vide et haute température.
- Le set de contaminants modèles du challenge test ? des molécules volatiles et semi-volatiles (masse moléculaire < 330g/mol).

Le risque chimique lié aux MCDA

Les matériaux plastiques recyclés en boucle fermée :

Les matériaux plastiques recyclés : paysage réglementaire

Le cas du R-PET

Les Polyolefines et le projet **REPALI2** : étude de faisabilité



- Quelle niveau de contamination référence ?
- Quelles C_{mod} acceptables?
- Quel procédé de décontamination ?
- Quel challenge test ?

PET = rendement de décontamination

PET contamination de référence=3ppm
PET C_{mod}
PET C_{res} cible

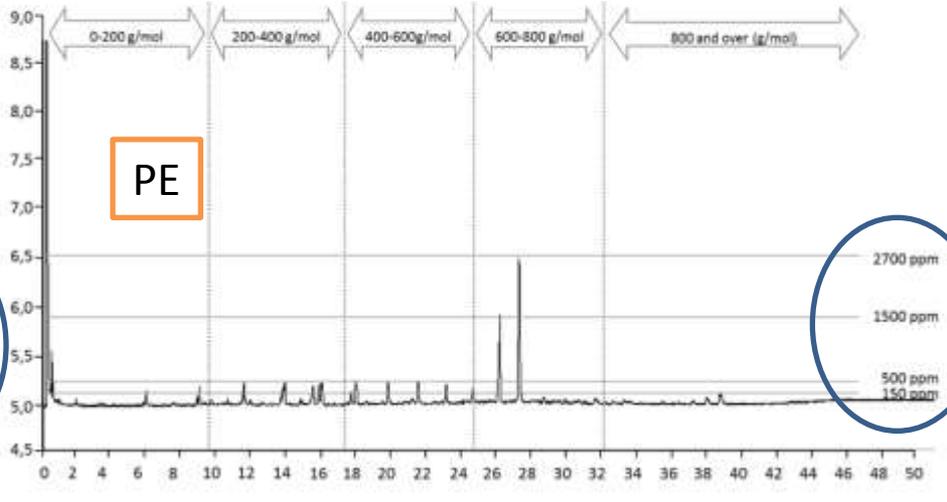
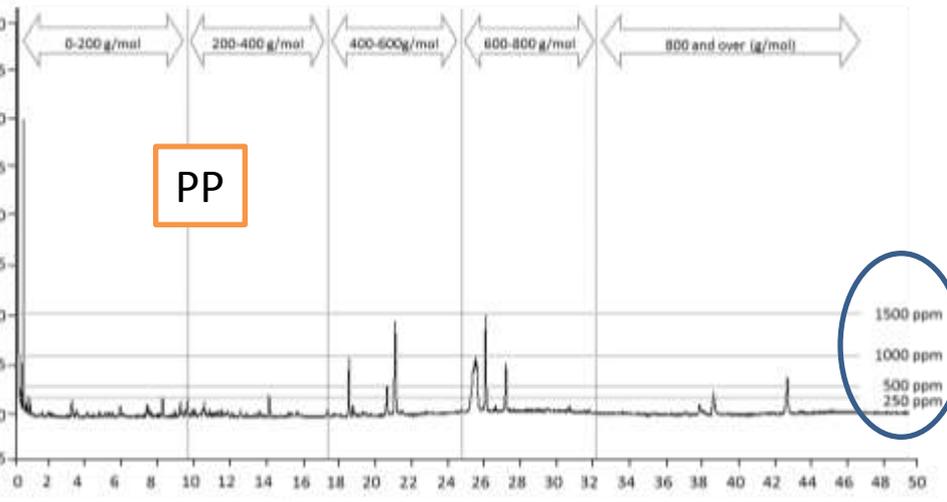
Log concentration en contaminant $mg_{contaminant}/kg$ de plastique recyclé

PO ?

Corps creux:
analyse du
gisement

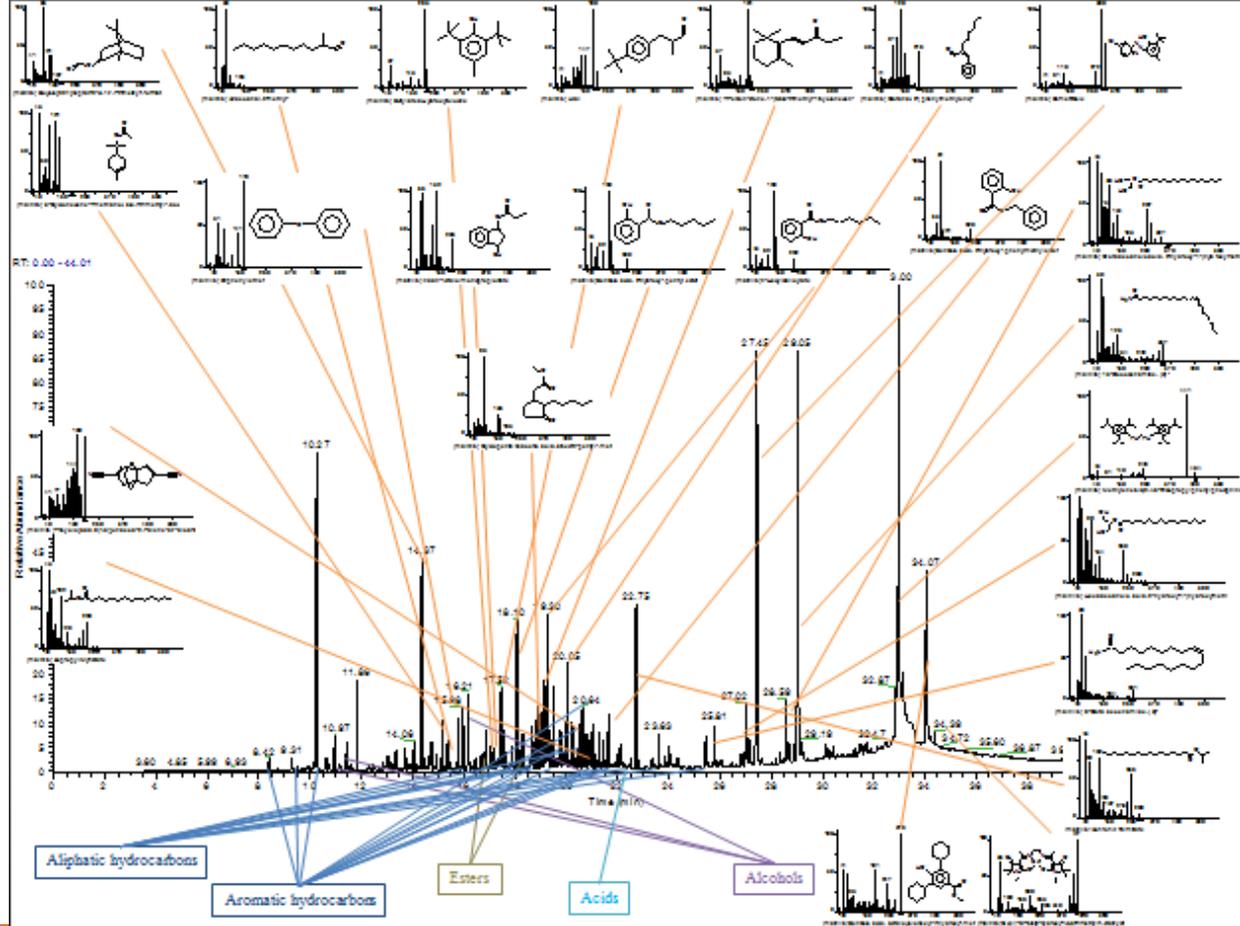


PP and PE samples from post-consumer material: (a) non-washed PP flakes coded nwPP, (b) washed PP flakes-wPP, (c) non-washed PE flake-nwPE, (d) washed PE flakes-wPE, (e) regenerated PE pellets-regPE

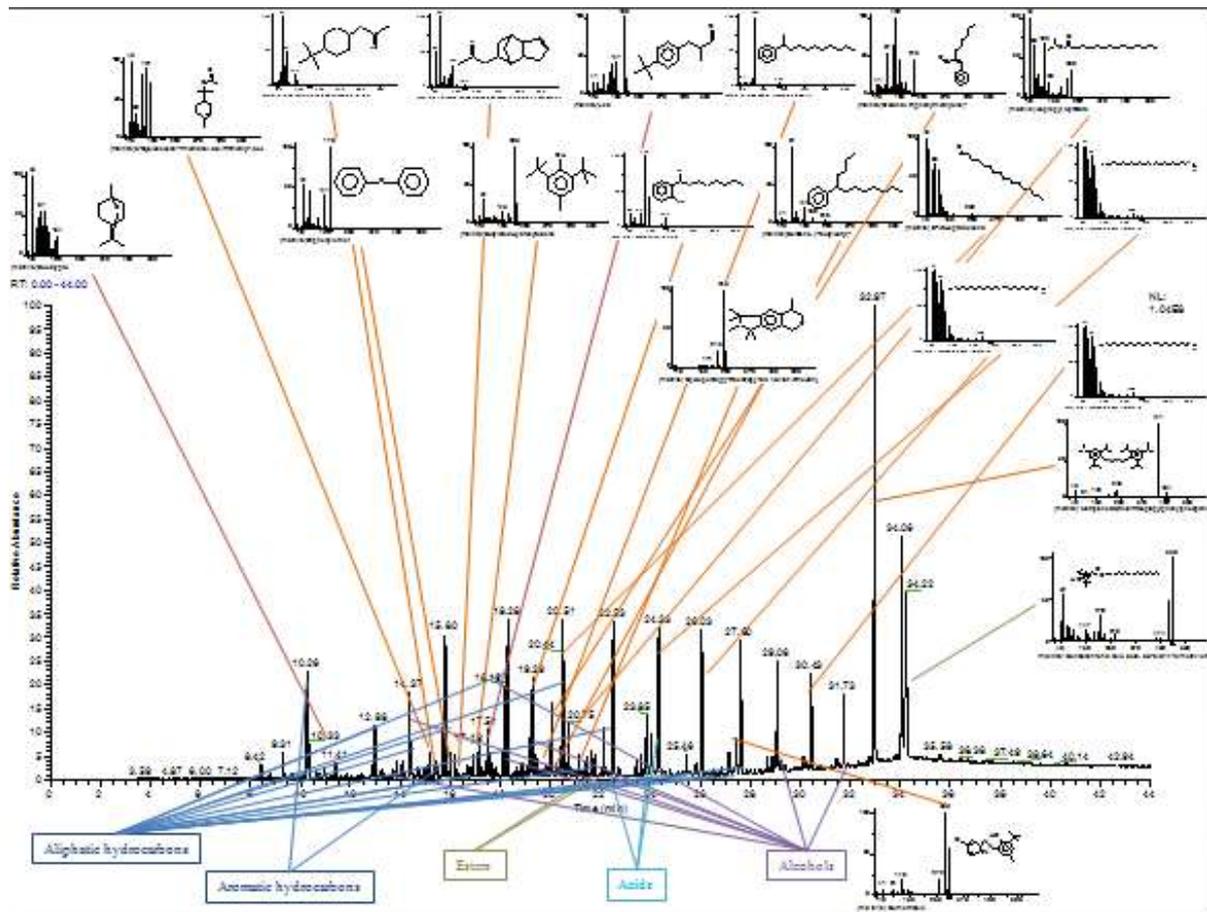


Chromatogrammes GC/FID d'extraits solvants de morceaux de corps creux de PE et de PP.

PP



PE



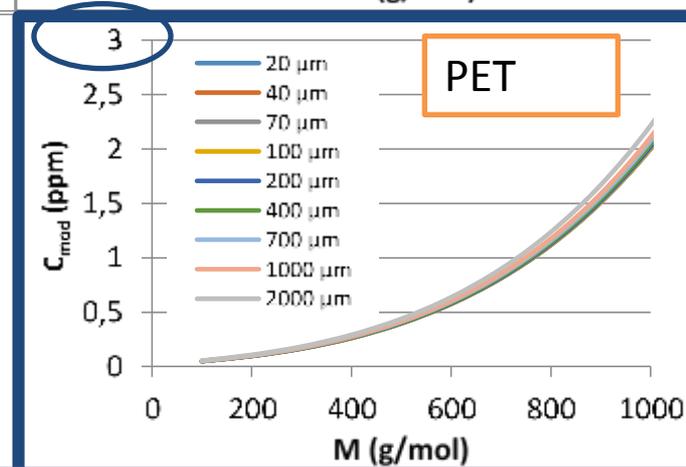
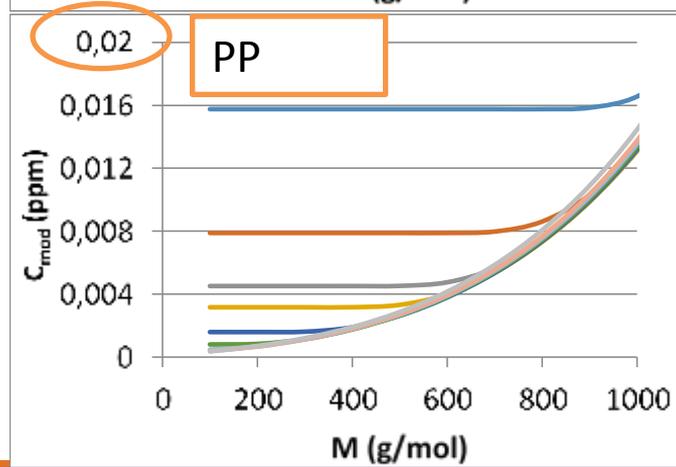
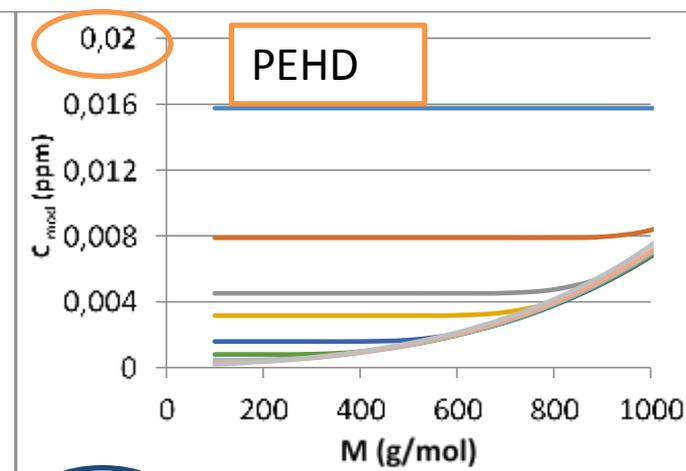
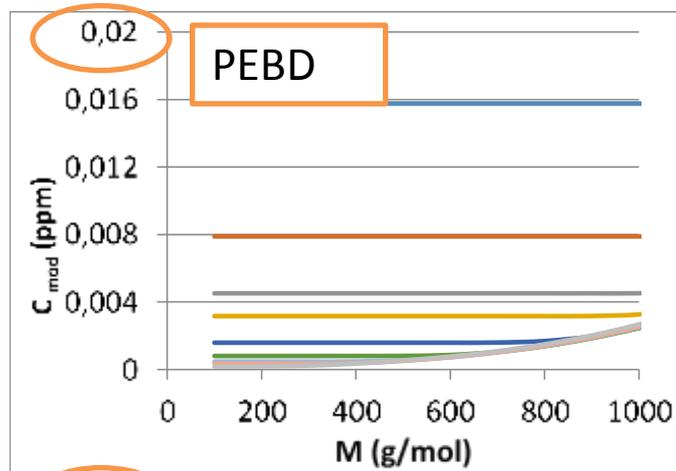
- Haut niveau de formulation : Les gisements PO-corps creux sont des mélanges complexes de différentes formulations de PO (des “blends de blends”)

1^{ère} ≠ par rapport au PET qui est par nature peu formulé

- Large plage de M (300 à ~ 1000g/mol) et pas de décroissance en quantité quand la masse moléculaire augmente

2^e ≠ par rapport au PET qui n’absorbe que les faibles masses

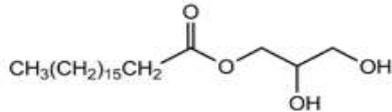
- Concentration initiale de référence ? *a minima* 100* celle du PET ? 300ppm



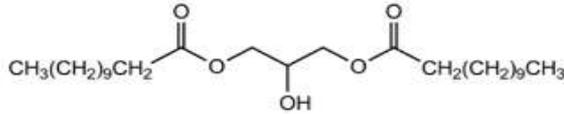
- Concentrations acceptables calculées dans les PO \ll à celles calculées pour le PET (rapport de 10^4 sur les D soit 10^2 sur la migration (Fick aux temps courts)
 - Influence de l'épaisseur et de la masse du contaminant

Procédé de décontamination ET contaminants modèles (Challenge test) ?

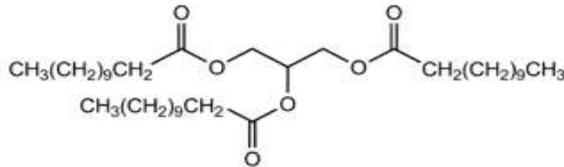
- Oligomères de PO : mais generation pendant ré-extrusion
- Série homologue acides gras et glycérol pour moduler polarité et masse



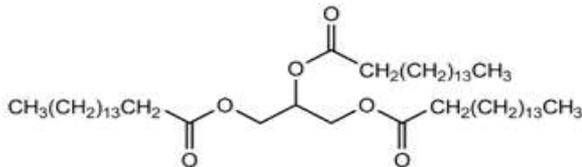
Stearin ($M_w=358.56$ g/mol)



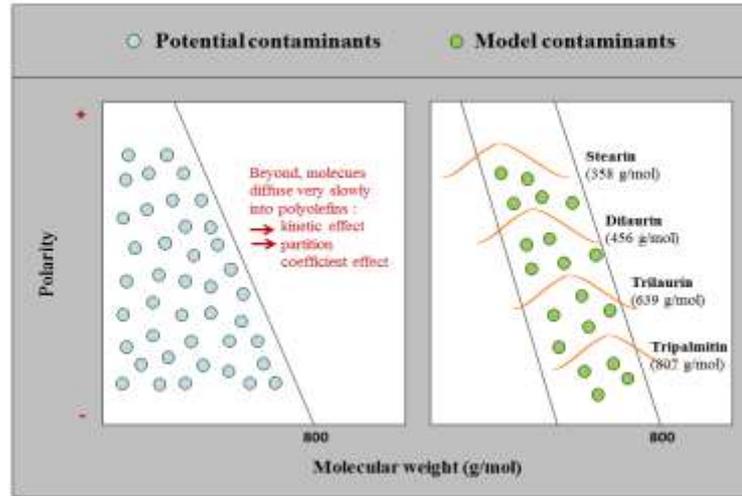
Dilaurin ($M_w=456.70$ g/mol)



Trilaurin ($M_w=639.00$ g/mol)



Tripalmitin ($M_w=807.32$ g/mol)



Ester de faible masse = Methyl stearate (298 g/mol)

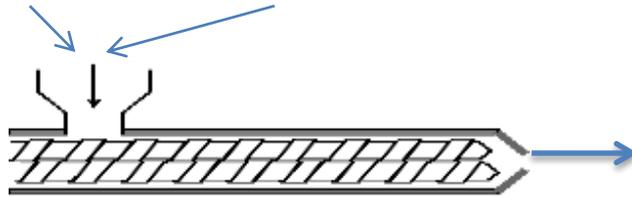
Uvitex OB (430 g/mol)

Ester lourd = tripalmitine (807g/mol)

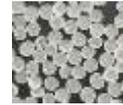
Préparation des échantillons: *CONTAMINATION ARTIFICIELLE*

PO granulés

Set de contaminants



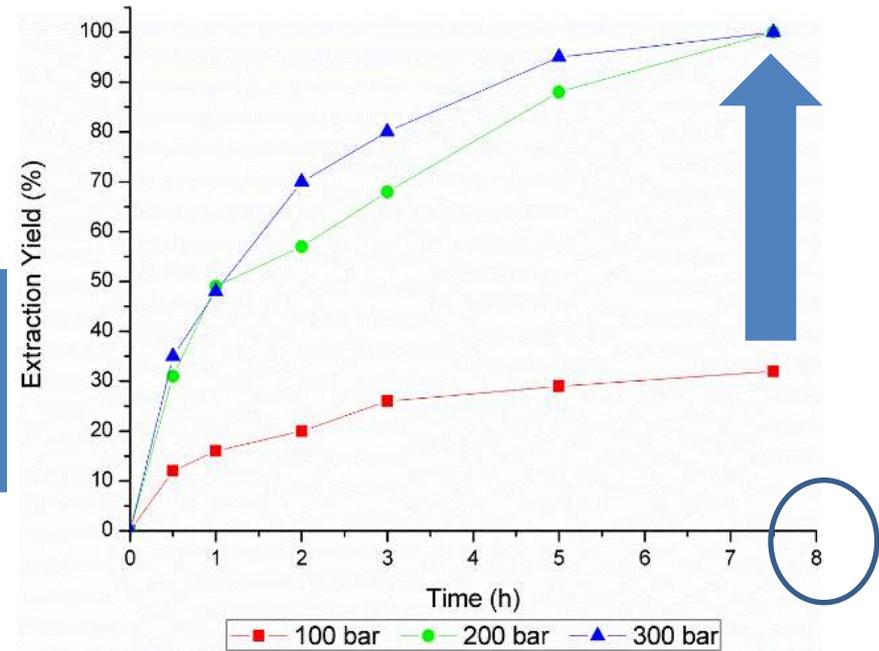
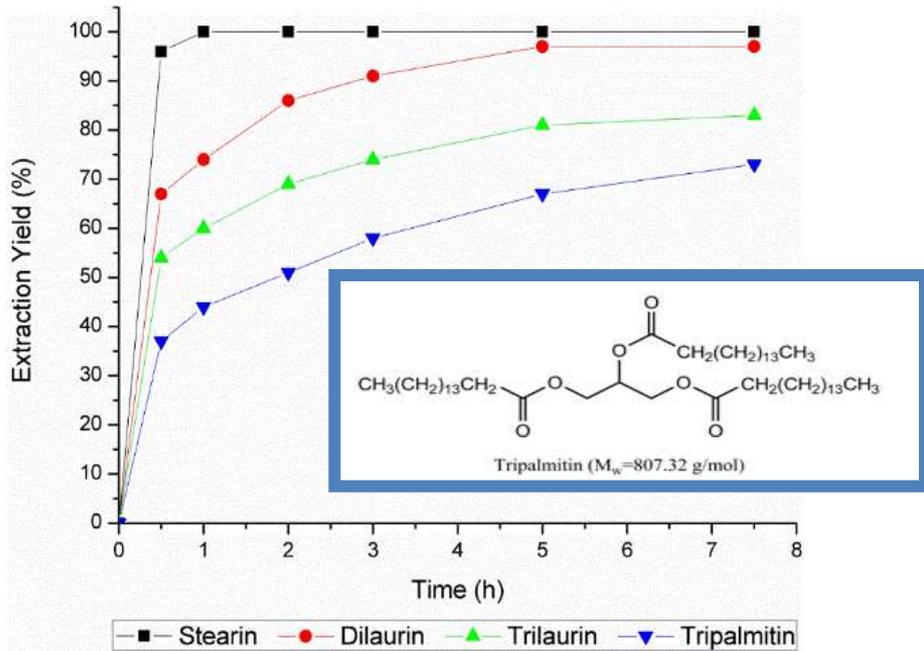
PO contaminé
 $C_0=300$ ppm



Granulés



Films



a

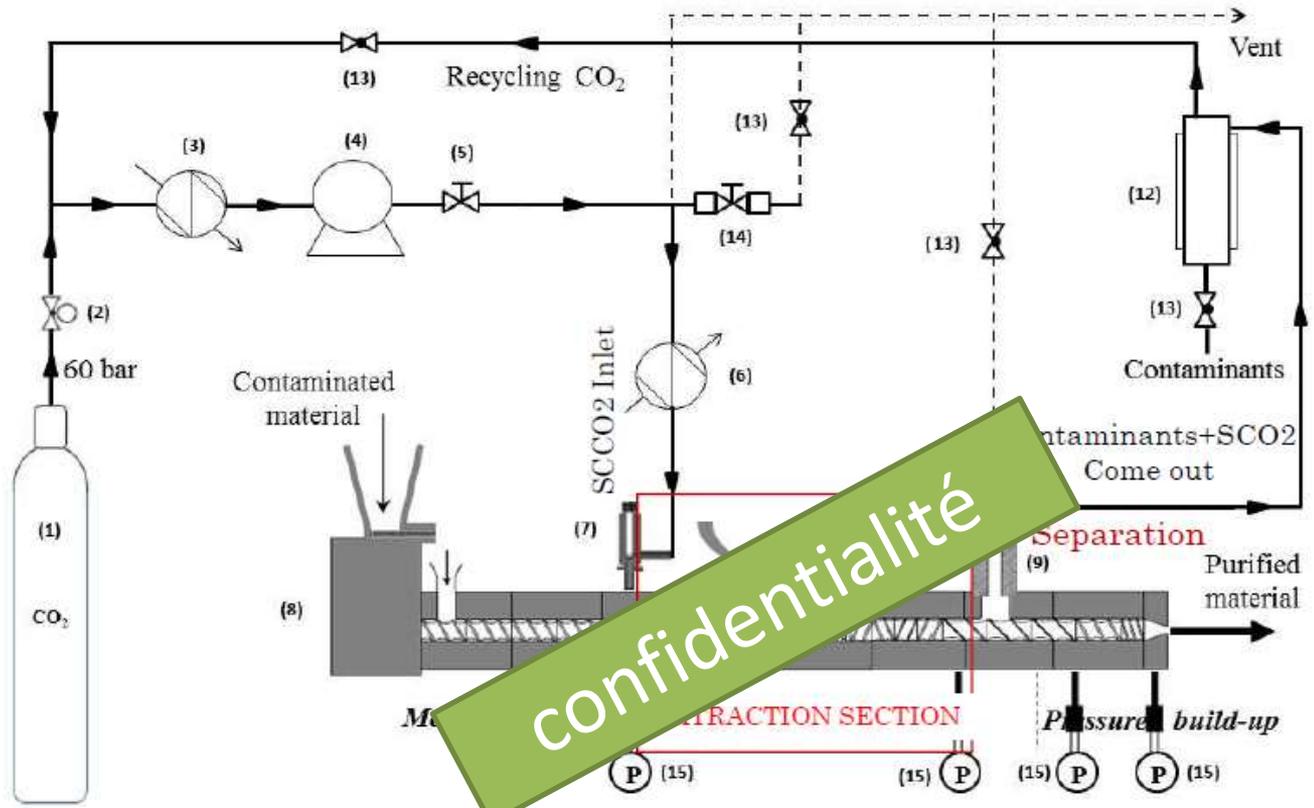
Extraction sous CO_2SC de granulés de PE, **a** : en autoclave sur granulés à 300 bars et 70 °C. **b** : influence de la pression et suivi du contaminant de plus forte masse tripalmitine 807 g/mol à 90 °C

b

Décontamination en batch très efficace...long (si épais) et discontinu

➤ En continu ?

à optimiser



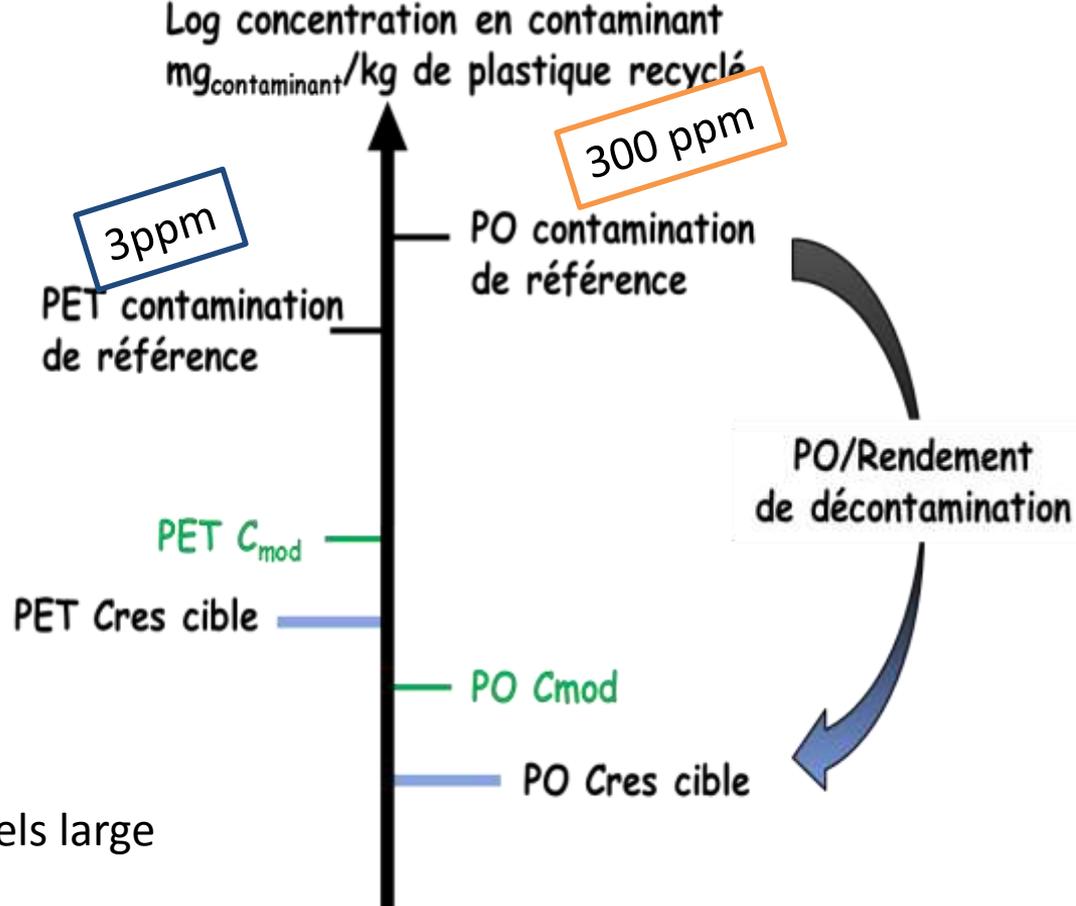
confidentialité

Twin screw extruder

Conclusion faisabilité recyclage PO

- Détection de contaminants de masse entre 300 et 1000 g/mol
- Contamination : 100* plus élevée : 300 ppm
- c_{mod} : 100* moins élevée

Procédé de décontamination
Beaucoup plus efficace que pour PET
ET sur une gamme de masse mol. beaucoup plus large



CDC challenge test : contaminants artificiels large gamme de M