





SUJET DE THÈSE CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la Recherche).

Évaluation des barrières fonctionnelles pour l'utilisation généralisée des matériaux plastiques recyclés pour le contact alimentaire.

LIEUX DES TRAVAUX

¹INRAe, Université Paris-Saclay, UMR 0782 SayFood «*Paris-Saclay Food and Bioproduct Engineering Research Unit*» (anciennement UMR 1145 GENIAL) – AgroParisTech site de Massy, 1 rue des Olympiades, 91300 Massy (avant déménagement sur le plateau de Saclay)

²Centre technique Industriel de la Plasturgie et des Composites de Clermont Ferrand – Biopole Clermont-Limagne - 2 rue Michel Renaud - 63360 Saint Beauzire.

DESCRIPTION DES TRAVAUX

Contexte. Les politiques de protection environnementales européenne et nationale ont programmé la fin prochaine des plastiques à usage unique y compris pour les usages alimentaires. Parce que les matériaux plastiques sont très largement utilisés pour des applications non durables comme les emballages (36 % des usages, avec une durée de vie de 6 mois en moyenne), les emballages alimentaires représentent 50 % des déchets en plastique. La réutilisation des matériaux plastiques pour un même usage est logique, mais elle ne peut être envisagée pour le contact alimentaire que dans un cadre très strict défini par le règlement (CE) n° 282/2008. Le danger principal vient de la contamination secondaire des déchets et d'éventuels actes malveillants avant d'entrer dans la boucle de recyclage. Les emballages peuvent, en effet, avoir été mélangés avec des matériaux qui n'étaient pas aptes au contact alimentaire ou déviés de leur usage premier pour nettoyer des pinceaux de peinture, par exemple. Actuellement, seul le polyéthylène téréphtalate recyclé (rPET) est autorisé pour le contact alimentaire par l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA). D'autres matrices polymères (polyoléfines, polyamides et éventuellement les polyvinyles) et d'autres matériaux (papiers et cartons) pourraient être autorisés pour le contact direct avec l'aliment si l'absence de molécules cancérigènes et reprotoxiques est démontrée et si le risque de transfert de substances vers l'aliment est inférieur aux seuils préalablement définis par l'EFSA. Le risque de contamination de l'aliment (boissons, plats cuisinés, etc.) par les matières recyclées peut être réduit si une couche barrière, dite fonctionnelle, car non absolue, sépare la matière recyclée de l'aliment.

Objectif de la thèse. La thèse a pour objectif la caractérisation des propriétés barrières aux contaminants organiques (produits de dégradation des polymères et des additifs, solvants, substances pesticides...) de différents types de barrière fonctionnelle organique (polymère vierge) ou minérale (dépôt de silice ou carbone amorphe) ne nuisant pas au recyclage du matériau recyclé. L'objectif final est d'obtenir une approche prédictive du risque de contamination qui prenne en compte l'histoire du matériau et de l'aliment. Les conclusions de ces travaux pourront alimenter les futures évolutions de la règlementation européenne.

Hypothèses des travaux. Les concepts de perméabilité des polymères et des dépôts sous vide sont bien connus pour les gaz, mais insuffisamment caractérisés pour les molécules organiques. Deux effets sont recherchés : l'effet barrière à la diffusion (retard de la contamination) et la faible affinité chimique pour la couche en contact. Dans le cas des polymères thermoplastiques, les polymères polaires semi-cristallins comme l'EVOH (éthylène alcool vinylique) sont les meilleurs candidats pour limiter le transfert de substances aromatiques et/ou oligomériques hydrophobes. Les travaux antérieurs de l'équipe d'accueil ont toutefois montré que la sélectivité des barrières fonctionnelles variait de manière très importante entre les conditions de mise en forme (à l'état fondu) et d'utilisation finale (à l'état semicristallin caoutchoutique ou vitreux), et étaient perdus avec l'action plastifiante de l'humidité de l'aliment ou du procédé de traitement de l'aliment [1, 2]. Le concept de barrière de solubilité est également sensible à l'humidité locale et dépend fortement du contaminant [3]. Malgré la complexité apparente, couplage entre transferts de chaleur de matière [4, 5], diffusion et sorption mutuelle de plusieurs substances, ces phénomènes peuvent être décrits en 1D ou 3D à l'aide des multiples approches déjà développées par l'INRAe [6-8]. Les effets de vieillissement (physique ou chimique) et l'application aux barrières minérales ont en revanche été peu étudiés dans la littérature.

Démarche et méthodologie proposée. Les propriétés thermodynamiques de sorption (eau, solutés organiques modèles reproduisant des contaminants et les constituants de l'aliment), de diffusion (binaire ou mutuel) et leurs activations par la température seront étudiées simultanément à l'aide d'expériences dédiées (microbalance de sorption et cosorption, cellules de diffusion et de perméation) et de simulation de dynamique moléculaire (tout atome ou gros grain) permettant de garantir l'extrapolation des résultats à une grande gamme de conditions et de contaminants. L'approche complète sera intégrée au projet open source FMECAengine (https://github.com/ovitrac/FMECAengine) et ses évolutions pour permettre un dimensionnement des barrières fonctionnelles adapté aux conditions d'usage (possiblement variables) des matériaux recyclés considérés (plastiques, cartons, etc.). Une validation expérimentale pour quelques applications typiques pourra être envisagée.

PROFIL & CONTACT

Profil recherché. Diplôme d'ingénieur généraliste ou master 2 en génie des procédés, physico-chimie des polymères ou chimie physique. Des compétences en chimie analytique, analyse numérique, modélisation et programmation seront appréciées.

Financement: Thèse CIFRE (https://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr/cid22130/les-cifre.html) en partenariat entre Centre technique Industriel de la Plasturgie et des Composites (IPC) et l'institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement (INRAE).

Contacts. Merci d'envoyer CV, lettre de motivation et un résumé des travaux de recherche précédents.

- Olivier Vitrac, Chercheur INRAe, HDR (Génie des Procédés, ENSIACET), ORCID: 0000-0001-7787-5962, Email: olivier.vitrac@agroparistech.fr.
- Jacques Thébault, Directeur d'IPC Clermont-Ferrand. E-mail: jacques.thebault@ct-ipc.com.

Ecole doctorale: ABIES (Université Paris-Saclay) – disciplines suggérées

- Food processing sciences, sanitary security and risk, animal health and public health,
- Engineering sciences applied to living matter and the environment.

PARTENARIAT INDUSTRIEL

Présentation du partenaire « industriel ». IPC (Centre technique Industriel de la Plasturgie et des Composites) est un centre technique de branche dont la tutelle gouvernementale est la DGE. Il réunit aujourd'hui près de 130 collaborateurs sur 5 sites en France. Le site de Clermont-Ferrand est dédié à l'emballage avec deux axes de développement : la sécurité liée au contact des matériaux, les impacts environnementaux. La thèse proposée s'inscrit dans un programme pluriannuel de développement intitulé DIS30 (Plasturgie Durable Intelligente et Sûre à l'horizon 2030) soutenu par la région Auvergne, Rhône-Alpes. Site : https://ct-ipc.com/

Collaborations. Les travaux s'inscrivent dans un accord-cadre avec quatre laboratoires et centres techniques sur l'alimentarité des matériaux recyclés : IPC, INRAe/AgroParisTech, Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE, UMT SafeMat, Trappes, Dr P.M. Nguyen), Centre Technique de la Conservation des Produits Agricoles (le laboratoire emballage du CTCPA, Bourg-en-Bresse, Dr. P. Dole).

REFERENCES

- [1] Fang X, Domenek S, Ducruet V, Refregiers M, Vitrac O. Diffusion of Aromatic Solutes in Aliphatic Polymers above Glass Transition Temperature. *Macromolecules*. 2013;**46**:874-88 https://doi.org/10.1021/ma3022103.
- [2] Zhu Y, Welle F, Vitrac O. A blob model to parameterize polymer hole free volumes and solute diffusion. *Soft-Matter*. 2019;**15**:8912-32 https://doi.org/10.1039/C9SM01556F.
- [3] Nguyen P-M, Guiga W, Dkhissi A, Vitrac O. Off-lattice Flory-Huggins approximations for the tailored calculation of activity coefficients of organic solutes in random and block copolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017;**56**:774–87 https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03683.
- [4] Dole P, Voulzatis Y, Vitrac O, Reynier A, Hankemeier T, Aucejo S, Feigenbaum A. Modelling of migration from multi-layers and functional barriers: Estimation of parameters. *Food Additives and Contaminants*. 2006;**23**:1038-52 https://doi.org/10.1080/02652030600658003.
- [5] Feigenbaum A, Dole P, Aucejo S, Dainelli D, Garcia CDC, Hankemeier T, N'Gono Y, Papaspyrides CD, Paseiro P, Pastorelli S, Pavlidou S, Pennarun PY, Saillard P, Vidal L, Vitrac O, Voulzatis Y. Functional barriers: Properties and evaluation. *Food Additives and Contaminants*. 2005;**22**:956-67 https://doi.org/10.1080/02652030500227776.
- [6] Nguyen P-M, Goujon A, Sauvegrain P, Vitrac O. A Computer-Aided Methodology to Design Safe Food Packaging and Related Systems. *AIChE Journal*. 2013;**59**:1183-212 https://doi.org/10.1002/aic.14056.
- [7] Vitrac O, Hayert M. Risk assessment of migration from packaging materials into foodstuffs. *AIChE Journal*. 2005;**51**:1080-95 https://doi.org/10.1002/aic.10462.
- [8] Zhu Y, Guillemat B, Vitrac O. Rational Design of Packaging: Toward Safer and Ecodesigned Food Packaging Systems. *Frontiers in Chemistry.* 2019;**7** https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00349.

