



HAL
open science

La conception d’emballages sûrs est à portée de main

Olivier Vitrac, Mai Nguyen, Mario Jopha, Wafa Guiga

► **To cite this version:**

Olivier Vitrac, Mai Nguyen, Mario Jopha, Wafa Guiga. La conception d’emballages sûrs est à portée de main. *Innovations Agronomiques*, 2017, 58, pp.45-60. 10.15454/1.513783598443995E12 . hal-01668189

HAL Id: hal-01668189

<https://hal.science/hal-01668189>

Submitted on 19 Dec 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L’archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d’enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

La conception d'emballages sûrs est à portée de main

Vitrac O.¹, Nguyen M.¹, Mario J.², Guiga W.³

¹INRA, UMR 1145 « Ingénierie Procédés Aliments », Equipe « Interactions entre Matériaux et Milieux au Contact » ; UMT SafeMat « Matériaux Sûrs » entre AgroParisTech/INRA et le LNE ; AgroParisTech site de Massy, 1 rue des Olympiades, F-91300 Massy

²Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE), Pôle Chimie et Physico-Chimie des Matériaux; UMT SafeMat « Matériaux Sûrs » entre AgroParisTech/INRA et le LNE ; 29 avenue Roger Hennequin, F-78197 Trappes Cedex

³CNAM, UMR 1145 « Ingénierie Procédés Aliments », Equipe « Interactions entre Matériaux et Milieux au Contact » ; UMT SafeMat « Matériaux Sûrs » entre AgroParisTech/INRA et le LNE; AgroParisTech site de Massy, 1 rue des Olympiades, F-91300 Massy

Correspondance : olivier.vitrac@agroparistech.fr

Résumé

Les crises sanitaires associant les matériaux au contact des aliments se sont amplifiées durant la dernière décennie. Elles ne révèlent pas une exposition plus grande aux substances chimiques, mais, au contraire, une meilleure compréhension et caractérisation des phénomènes de transferts de l'emballage vers l'aliment. Les phénomènes sont suffisamment prévisibles pour envisager des développements innovants et des méthodes systématiques de conception sûre. Cet article fait le point sur les derniers résultats de recherche obtenus dans le domaine et illustre comment les transferts entre l'emballage et son contenu peuvent être très fortement ralentis. La clé est la mise en place de méthodes préventives de type safe-by-design et l'utilisation massive d'outils de calcul, qui permettent d'aborder toutes les facettes du problème : choix de substances, mécanismes de transfert dans les matériaux, simulation des transferts à l'échelle de l'aliment emballé, calculs à l'échelle de la filière, recherche d'étapes/de composants/substances critiques. Ces méthodes sont aujourd'hui étendues et proposées à l'industrie dans le cadre d'une nouvelle unité mixte technologique SafeMat entre AgroParisTech/INRA et le LNE. Elles permettent notamment d'aborder les cas des multimatériaux, des contaminations croisées et des substances non intentionnellement ajoutées indépendamment de l'absence de réglementation européenne harmonisée pour les 17 groupes de matériaux au contact des aliments.

Mots-clés : Emballage, Sécurité sanitaire, Conception sûre, Innovation, Modélisation

Abstract: The design of safe packaging is within reach

The sanitary crises associating food contact materials became more frequent during the past decade. They do not reveal more exposure to chemical substances, but, on the contrary, a better understanding and characterization of mass transfer phenomena between packaging materials and the food. The phenomena are predictable enough to consider innovative developments and the systematic use of safety engineering methodologies. This paper reviews the latest research results in the field and shows how mass transfer between the packaging and its content can be slowed down significantly.

The key feature is the establishment of preventive methods of type-safe-by-design and the massive use of computational power, which enables to address all facets of the problem: the choice of substances, the mechanisms of mass transfer in the considered materials, simulation of mass transfers at the scale of the packaged food, calculations at the scale of the supply chain, identification of critical steps/components/substances. Nowadays, these methods are developed and proposed to the industry within the framework of a new Joint Technological Unit SafeMat between AgroParisTech/INRA and the LNE. They allow, in particular, to address the cases of multi-materials, of cross-contamination and of non-intentionally added substances regardless the lack of harmonized European regulation for the 17 groups of materials in contact with food.

Keywords: Packaging, Food safety, Safe-by-design, Innovation, Modeling

Introduction

Les matériaux polymères sont nécessaires à la production, distribution, conservation, préparation et consommation des aliments. Ils sont aujourd'hui et beaucoup plus qu'hier omniprésents dans les emballages. Les substances des matériaux polymères, monomères et oligomères, additifs, impuretés et produits de dégradation peuvent être transférés aux aliments. Au début du vingtième siècle, la fraude sur le lait et le vin est à l'origine des premières réglementations sur le commerce des denrées alimentaires. Le règlement en date de 1908 (Flourou, 1913) régit l'inspection des conserves alimentaires et définit qu'« aucune substance alimentaire ne doit contenir de produit nuisible, produits chimiques [...] Il sera fourni aux inspecteurs [...] les noms des antiseptiques et colorants inoffensifs ». Des principes équivalents prévalent toujours aujourd'hui pour les matériaux au contact des aliments. Ils sont aujourd'hui gérés pour les dix-sept groupes de matériaux au contact des aliments par le règlement-cadre 1935/2004/EC (EC, 2004) : « Les matériaux et objets [...] sont fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne cèdent pas aux denrées alimentaires des constituants en une quantité susceptible a) de présenter un danger pour la santé humaine, b) d'entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées... ». Seuls les additifs et monomères appartenant à une liste positive d'additifs peuvent entrer la composition des matières plastiques (EC, 2011). Depuis la directive 2002/72/CE (EC, 2002), la migration de ces substances peut être testée par le calcul sans utiliser la moindre expérience. C'est par ce moyen qu'approximativement les deux tiers des matériaux polymères simples ou composites sont gérés par l'industrie chimique et de l'emballage (Gillet *et al.*, 2009). La veille sanitaire de ces mêmes substances peut être réalisée de la même manière (Vitrac *et al.*, 2007a ; Vitrac et Hayert, 2005) ; les valeurs de référence d'exposition au styrène à partir des seuls pots de yaourt ont été établies par ce moyen (Vitrac et Leblanc, 2007).

Paradoxalement, ces nombreux développements se sont accompagnés d'une multiplication des crises sanitaires lors de la dernière décennie. Elles ont des origines multiples. Les progrès en chimie analytique (Bolgar *et al.*, 2015) ont permis de mettre en évidence de nombreux cas de contaminations systématiques, notamment par les huiles de soja époxydées, l'agent gonflant semicarbazide, les photoinitiateurs des encres d'impression, les huiles minérales, etc. Mais, c'est l'absence de réglementation harmonisée pour toutes les classes de matériaux, qui en complexifie la gestion. Par ailleurs, les concepts de toxicologie sont en pleine évolution. Les composés aromatiques dans les huiles minérales sont gérés dans le cadre classique par les concepts de toxicité aiguë, mais pas les photoinitiateurs, qui appartiennent à la catégorie des perturbateurs endocriniens (Kabir *et al.*, 2015). Les effets cocktails et les effets faibles doses prédominent dans cette catégorie (Vandenberg *et al.*, 2012).

Ces effets ont été popularisés par la crise du bisphénol A, mais les concepts sous-jacents d'analyse des dangers ont été brouillés par l'origine ubiquitaire des bisphénols : monomère du polycarbonate, agent réticulant et antioxydant des vernis époxyphénoliques, mais également présent dans les prothèses dentaires, encre d'impression (Geens *et al.*, 2012 ; Rochester, 2013 ; Teeguarden et Hanson-Drury, 2013). En conclusion, de nouvelles procédures d'analyses des dangers pourraient être attendues pour l'emballage, mais il n'y a pas de consensus.

Des réponses technologiques efficaces peuvent être toutefois construites dans un autre cadre. Tous les contaminants issus des emballages ne peuvent pas être listés et faire l'objet d'une analyse stricte des dangers et des risques. Il s'agit, en particulier, des substances non intentionnellement ajoutées (Barlow, 2009; Nerin *et al.*, 2013), dont la nature (impuretés, contaminations croisées entre matériaux, produits de dégradation), l'occurrence et les quantités ne peuvent être complètement déterminées. Dans ce cas, des seuils de préoccupation toxicologique, révisables et calculables à partir des seules structures chimiques pourraient être utilisés. Ils ont été initialement proposés par Munro *et al.* (2008) et permettent aujourd'hui de compléter la palette des outils disponibles pour développer des approches préventives du risque de contamination : ce qui est potentiellement dangereux doit être évité indépendamment de l'évaluation des risques. Dans le cas des matériaux au contact des aliments, les approches préventives sont incitatives et non obligatoires, elles trouvent toutefois un cadre légal dans le cadre du règlement 2023/2006/EC (EC, 2006), qui encourage la définition et la construction de bonnes pratiques industrielles à la charge de chaque filière de matériaux. Cet effort est complémentaire des normes ISO 22000:2005, BRC-IoP 3 et EN 15593 utilisées par l'industrie agroalimentaire et la grande distribution (voir la discussion dans (de la Cruz Garcia *et al.*, 2013)). La démarche globale s'appuie sur les principes de la méthode systématique « Hazard Analysis, Control and Critical Points ». Cette méthode est toutefois limitée à l'échelle d'un atelier de production et ne peut être déployée le long de la filière d'emballage de la substance à l'aliment emballé. Dans le cadre d'un projet collaboratif financé par l'Agence Nationale de la Recherche SAFEFOODPACK DESIGN « Conception raisonnée d'emballages plastiques sûrs » (2011-2014), nous avons repoussé les limites précédentes en développant les concepts d'emballages sûrs compatibles avec la méthodologie générale « Failure Mode Effects and Criticality Analysis » (FMECA) et la représentation des phénomènes de transferts et réactions (Nguyen *et al.*, 2013). Combinées avec des méthodes de déformulation semi-automatisées (Gillet *et al.*, 2011; Nguyen *et al.*, 2015) et des méthodes de calculs à l'échelle moléculaire hauts débits (Fang et Vitrac, 2017 ; Nguyen *et al.*, 2017b), l'ensemble des outils permet de revisiter tous les aspects de la conception d'un emballage :

- Choix des matériaux et des assemblages ;
- Choix de la structure chimique des substances de type additifs ;
- Identification des étapes et des composants critiques pour la sécurité du produit fini ;
- Évaluation des réponses, scénarios et les ramifications associées à des phénomènes de transferts prévisibles ou non.

L'offre « emballages sûrs », sans équivalent aujourd'hui, s'appuie sur l'open data et les projets open source afin d'encourager la coopération des acteurs. Elle a servi de fondement à la création en 2017 d'une nouvelle Unité Mixte Technologique « SafeMat » associant AgroParisTech/INRA et le Laboratoire National de métrologie d'Essais. Elle a pour but l'appui technologique des industries (agroalimentaire, emballage, chimie, mais aussi pharmaceutique/médical, biotechnologique, agricole), requérant des migrations maîtrisées des substances chimiques. Les derniers résultats issus de la recherche permettent d'envisager d'aller plus loin en proposant des alternatives technologiques qui permettent de réduire le risque de contamination aussi faible que nécessaire pour les matériaux actuels ou ceux du futur, préférentiellement issus de sources de carbone renouvelables. Cet article a pour objectif d'esquisser les voies que nous utiliserons très probablement dans les prochaines années pour concevoir des matériaux et des emballages alimentaires sûrs.

Le lecteur intéressé par des approfondissements en langue française pourra se référer à trois chapitres des techniques de l'ingénieur dans les sections « Chimie des Milieux Complexes » (Vitrac et Joly, 2008, 2009) et « Mathématiques Appliquées » (Vitrac et Joly, 2011).

1. Le problème de contamination par les substances des emballages

1.1 Présentation générale

La contamination a pour origine un transfert de matière entre une source (généralement un matériau) et une phase réceptrice (l'aliment). Les contaminants sont toute substance non liée de manière covalente avec la matrice polymère. La source peut-être un matériau directement en contact avec l'aliment ou un composant loin de l'emballage primaire (ex. caisse de surconditionnement). Dans ce dernier cas, la contamination a lieu en traversant plusieurs couches ou matériaux, voire même en traversant une atmosphère gazeuse. Même s'ils sont eux-mêmes source de contaminants potentiels, seuls le verre et la feuille d'aluminium sont des barrières absolues aux contaminants extérieurs. Les niveaux des transferts de matière varient de manière considérable avec la taille du réservoir de contaminants, la température, la configuration géométrique des transferts (épaisseurs traversées, surfaces d'échanges, rapports de volumes) et la nature chimique des espèces, des matériaux et de l'aliment.

Les interactions entre le contenant et son contenu sont résumées sur la Figure 1. Il est important de noter que la sorption des constituants de l'aliment dans le matériau d'emballage peut être un facteur aggravant de la contamination. Il s'agit notamment de l'absorption des matières grasses, pigments et arômes pour les matrices plastiques hydrophobes mais aussi de l'eau et de l'éthanol pour les matrices polaires (ex. polyamides, polyesters).

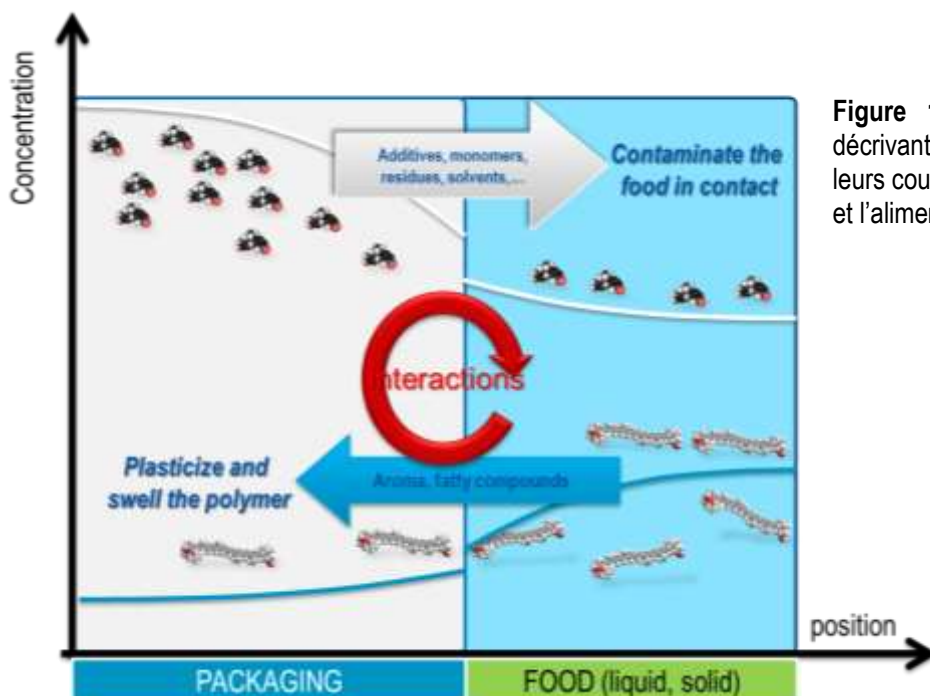


Figure 1 : Schéma de principe décrivant des transferts croisés et leurs couplages entre un emballage et l'aliment en contact.

Des cas réels de contamination sont présentés sur la Figure 2. Les exemples choisis mettent en évidence des transferts dans les matériaux composites avec redistribution des contaminants lors du stockage (Figure 2a-b), des transferts sans contact via la phase gazeuse (Figures 2c-d) et suite à une interaction avec l'aliment (Figure 2e).

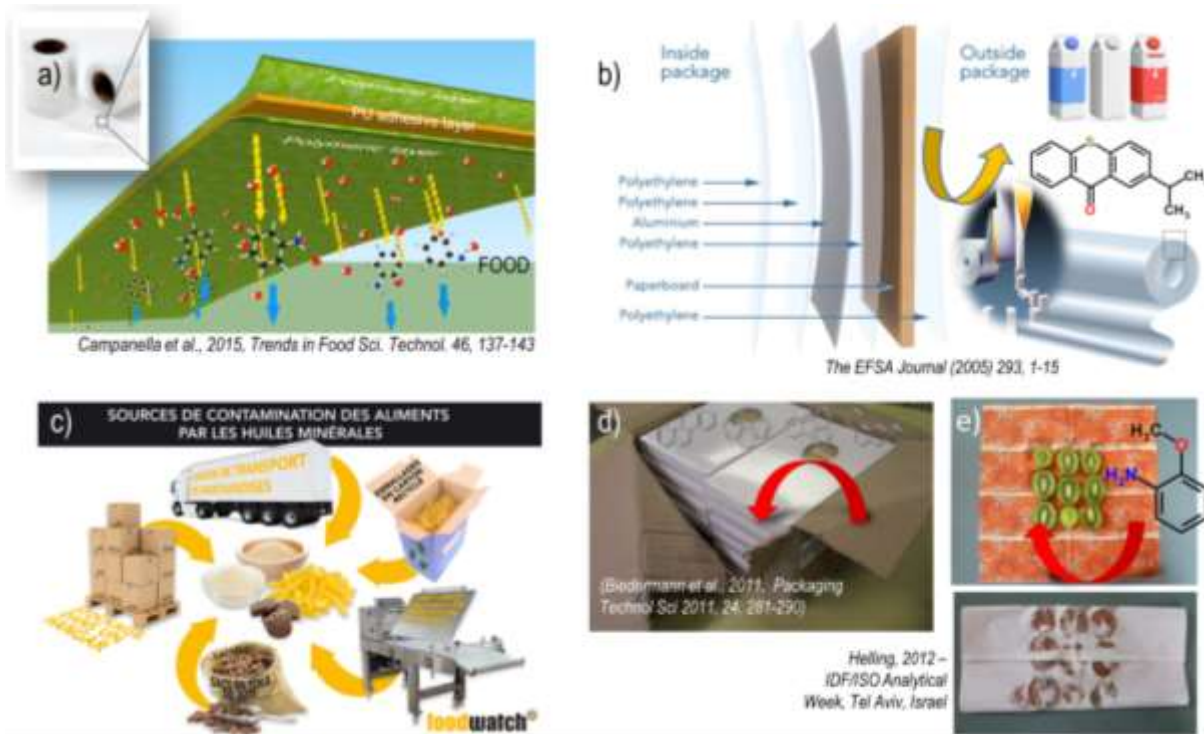


Figure 2 : Exemples de voies de contamination : (a) migration des constituants des adhésifs à base de polyuréthane (eau, urée, résidus isocyanates et amines aromatiques) ; (b) décalque du photoinitiateur (2-isopropylthioxanthone) dans les contenants de type « brique » lors du stockage en rouleau (avant mise en forme et remplissage) ; (c) principale sources d’huiles minérales pouvant être transférées avec ou sans contact, (d) transferts sans contact des huiles minérales contenues dans les fibres recyclées de la caisse américaine vers les pâtes alimentaires (contenues dans boîtes en carton en fibres vierges recouvertes d’un film en polyéthylène basse densité) ; (e) contamination de fruits coupés par un résidu d’encre (o-anisidine).

1.2 La nécessité d’une bonne description des phénomènes de transferts

De nombreuses crises sanitaires (phtalates, bisphénols, photoinitiateurs, huiles minérales, etc.) auraient pu être évitées à partir d’une représentation adaptée des phénomènes de transferts. Avant 1971, le relargage des substances par les matériaux n’est pas reconnu par la communauté. Jusqu’il y a quelques années, la priorité portait les aliments liquides ou semi-liquides et les aliments gras (ex. chocolat) et privilégiait une contamination par contact direct. Pour ces cas, il a été proposé de substituer l’étude des transferts sur aliment réels par des essais accélérés mettant en contact les matériaux à étudier avec des liquides simulateurs de l’aliment.

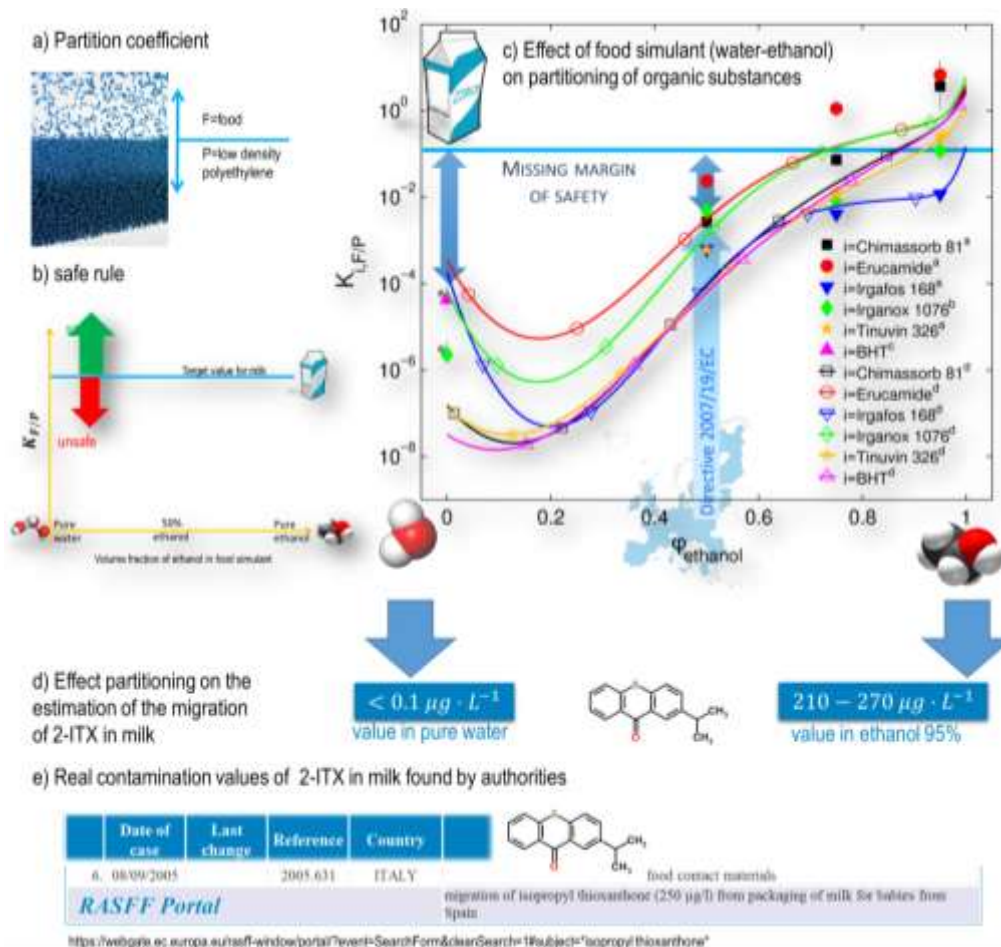


Figure 3 : Évaluation du risque de la contamination d’une brique de lait infantile par la 2-ITX et impact du choix du coefficient de partage sur la valeur de la concentration finale dans l’aliment : (a) interprétation du coefficient de partage, (b) choix du simulant (mélange eau-éthanol), (c) coefficients de partage d’additifs typiques des plastiques entre un mélange eau-éthanol et le polyéthylène en fonction de la fraction volumique en éthanol ; (d) valeurs de la migration calculées avec le logiciel SFPP3 ; (e) valeurs réelles mesurées par les autorités.

Les transferts indirects, les usages répétés, les temps de contact longs, les conditions de transport maritime, les contaminations croisées, les aliments solides... n’étaient pas couverts. Le règlement « plastique » 10/2011/EC (EC, 2011) et ses amendements successifs ont comblé de nombreuses lacunes, mais la démarche est peu proactive et reste le plus souvent postérieure à une crise. Seul le recyclage du polyéthylène téréphtalate pour contact alimentaire a fait l’objet d’une analyse intensive avant autorisation. Au travers de plusieurs études, nous avons illustré l’anatomie d’une crise en prenant l’exemple de la contamination des briques de lait infantiles par la 2-isopropylthioxanthone (2-ITX) de septembre 2005 (voir Figure 2b).

Comme dans le cas du crash d’un avion, l’analyse des causes a permis de mettre en évidence que la crise sanitaire était associée à la coïncidence malheureuse de plusieurs mauvaises décisions ou évaluations :

- Utilisation d’une substance non autorisée (et non évaluée) comme photoinitiateur ;
- L’industriel de l’emballage n’a pas communiqué la modification de la formulation à son client (industriel de l’agroalimentaire : IAA) ;
- Le séchage de l’encre UV est variable et n’est pas identifié comme une étape critique ;
- Les industriels pensent à tort que la seule voie de communication serait de traverser la couche d’aluminium et celle-ci est une barrière absolue ;

- Les rouleaux de cartons sont conditionnés en rouleau et mettent en contact le liner interne en polyéthylène basse densité avec la couche imprimée ;
- Le plan de surveillance de l'IAA n'est pas mutualisé à l'échelle européenne ;
- Les industriels n'utilisent pas d'outils de simulation ;
- Les outils de simulation de l'époque ne gèrent pas les phénomènes de décalque (du moins pas simplement) ;
- Les essais ont été réalisés en remplaçant le lait par de l'eau distillée.

Le dernier point fait l'objet d'une responsabilité collective, car la réglementation de l'époque néglige la matière grasse (3 % approximativement) dans les produits laitiers. Nous avons montré (Gillet *et al.*, 2009) que les calculs disponibles au moment des faits auraient pu permettre aisément de prévenir la crise. Il aurait suffi de considérer que le lait est un aliment gras et non de l'eau pure. Les prédictions du logiciel INRA SFFP3 sont présentées sur les Figures 3 en relation avec le choix du simulant alimentaire. Elles conduisent à des valeurs qui sont comparables aux valeurs identifiées par les autorités sur aliments réels (Figure 3d-e). Suite à cette crise, la directive 2007/19/EC (EC, 2007) a remplacé le lait par un mélange eau-éthanol 50 % v/v. Une fois encore, il n'y a pas de fondement à ce choix, autre qu'une plus grande facilité analytique à réaliser des essais. Nos mesures expérimentales et nos calculs (Gillet *et al.*, 2010) ont montré qu'il y avait bien une meilleure prise en compte du risque de contamination, mais que la marge de sécurité restait insuffisante. À choisir un simulant simple, l'éthanol à 95 % serait préférable. Les marges de sécurité sont présentées sur la Figure 3c. On remarquera que l'affinité non linéaire des additifs avec la fraction en éthanol est du fait de la complexation des mélanges eau-éthanol. À faible teneur en éthanol, le réseau des liaisons hydrogène est extrêmement coopératif et tend à exclure toute molécule hydrophobe.

1.3 Bonnes pratiques pour l'évaluation du risque de contamination/migration

Afin d'orienter la construction de scénarios réalistes de contamination et les moyens pour les évaluer, le projet SAFEFOODPACK DESIGN propose une méthodologie en cinq étapes, comprenant à chaque fois, un volet inventaire et un autre hiérarchisant les différents éléments vis-à-vis du risque de migration. La démarche procédurale est esquissée sur la Figure 4 dans le cas d'une brique de lait infantile. Elle se résume ainsi :

- Identification des substances pouvant migrer (la liste doit être la plus exhaustive possible) et les propriétés associées (identité chimique, taille de la molécule, volatilité, affinité pour les aliments gras ou aqueux...);
- Décomposition de l'emballage en composants (corps, bouchon...) et en matériaux ;
- Décomposition des étapes de fabrication, de stockage et d'utilisation de chaque élément/composant (avec ou sans aliment) ;
- Lister les informations disponibles réglementaires, techniques et toxicologiques, en provenance des fournisseurs, des agences, des centres techniques et de la littérature scientifique ;
- Lister tous mécanismes de contamination identifiés ou pouvant raisonnablement être imaginés.

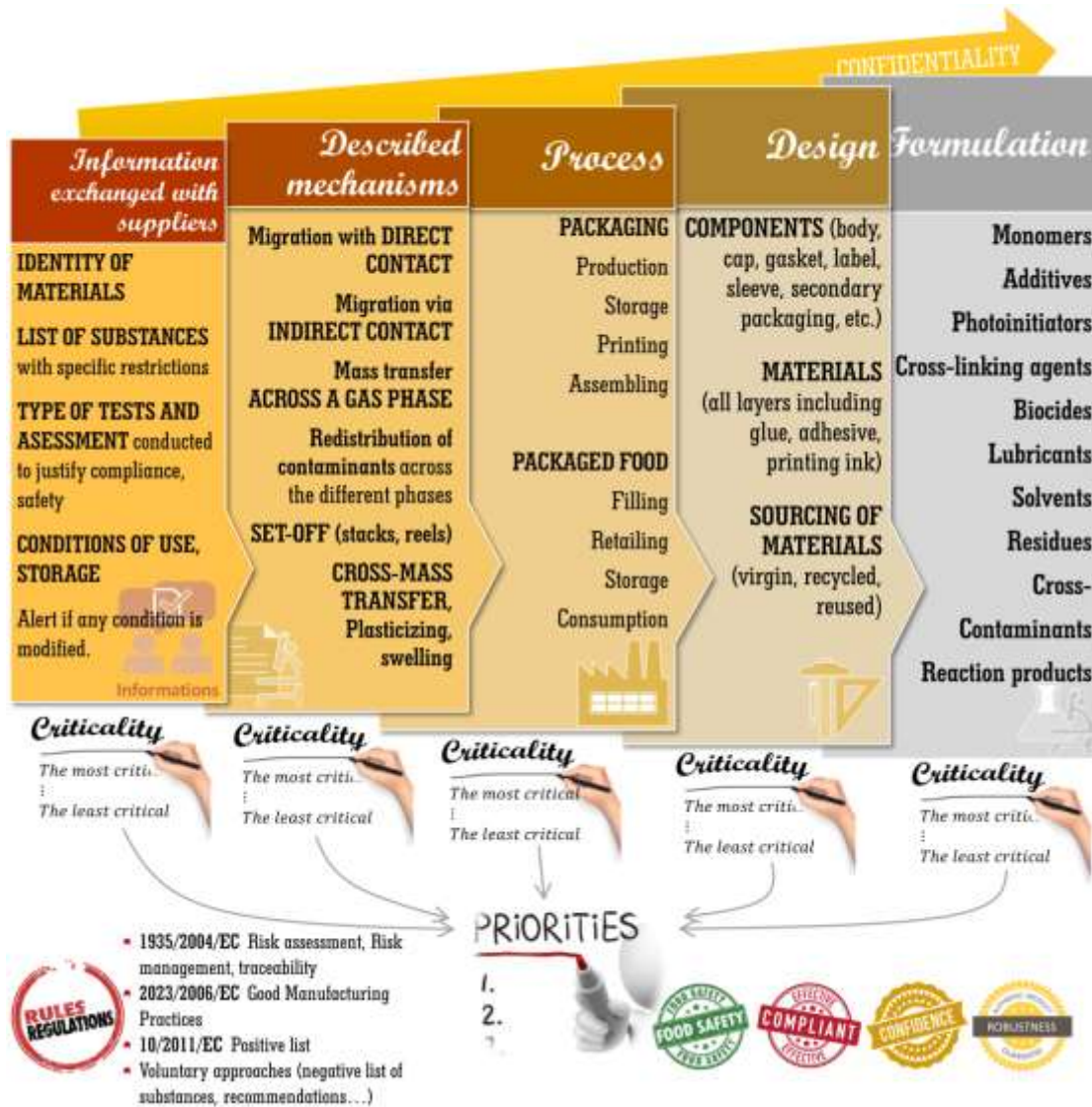


Figure 4 : Les cinq étapes d'inventaire à l'initiation de la démarche FMECA (Failure Mode Effects and Criticality Analysis). Chaque étape doit conduire à l'identification des étapes/éléments les plus critiques pour la sécurité. Ces classements sont ensuite repris pour définir des priorités de conception et de gestion des risques.

Sur la base de l'analyse précédente, il est relativement aisé d'identifier un petit nombre de situations prioritaires pour lesquelles une analyse du risque est requise. Cette démarche s'applique aussi bien à un emballage déjà sur le marché, à un nouvel emballage, ou encore à toute modification du design ou de l'utilisation finale (nouveau contact, réchauffage microondes). Finalement, les priorités doivent être définies d'abord en fonction des obligations réglementaires puis en intégrant les éléments de démarche volontaire. L'approche permet d'éviter des erreurs grossières de conception et justifie de manière raisonnée des standards plus élevés que ceux généralement pratiqués : liste d'exclusion/liste négative, additifs recommandés, concentrations maximales dans les matériaux pour les substances non évaluées, type de résidus non acceptables dans les matériaux non réglementés spécifiquement, couple temps × température maximal pour une application donnée, ventilation des locaux, réduction des suremballages, généralisation des sacs internes dans les caisses de stockage, suivi des conditions de stockage, etc.

1.4 Les outils pour évaluer la contamination d'un aliment par les substances des emballages

Les outils d'évaluation de la contamination sont très développés et permettent de couvrir un grand nombre d'échelles. Les principes généraux de la modélisation multi-échelle et imbriquée sont résumés sur la Figure 5. Trois échelles indépendantes sont particulièrement importantes:

- L'échelle moléculaire pour le calcul des propriétés de transport (ex. coefficients de diffusion et leurs activations par la température) et thermodynamiques (ex. coefficients d'activité et/ou de partage) ;
- L'échelle de l'emballage pour le calcul du niveau de contamination ;
- L'échelle de la population et/ou de la filière pour le calcul de l'exposition du consommateur et/ou des étapes critiques à l'échelle de la chaîne d'approvisionnement.

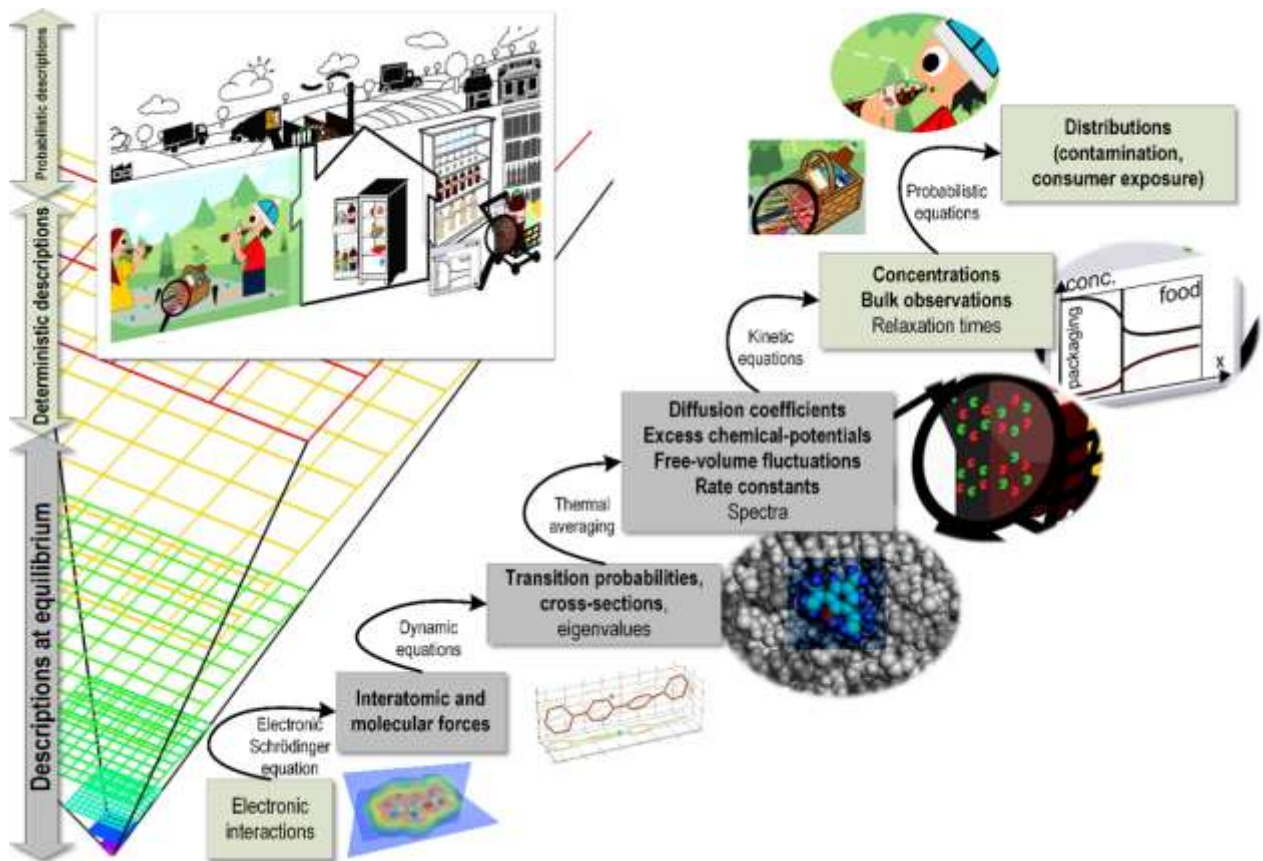


Figure 5 : Modélisation hiérarchique du risque de contamination d'un emballage ou du risque associé aux pratiques de la filière. Les méthodes ont été développées à l'INRA au cours essentiellement de la dernière décennie.

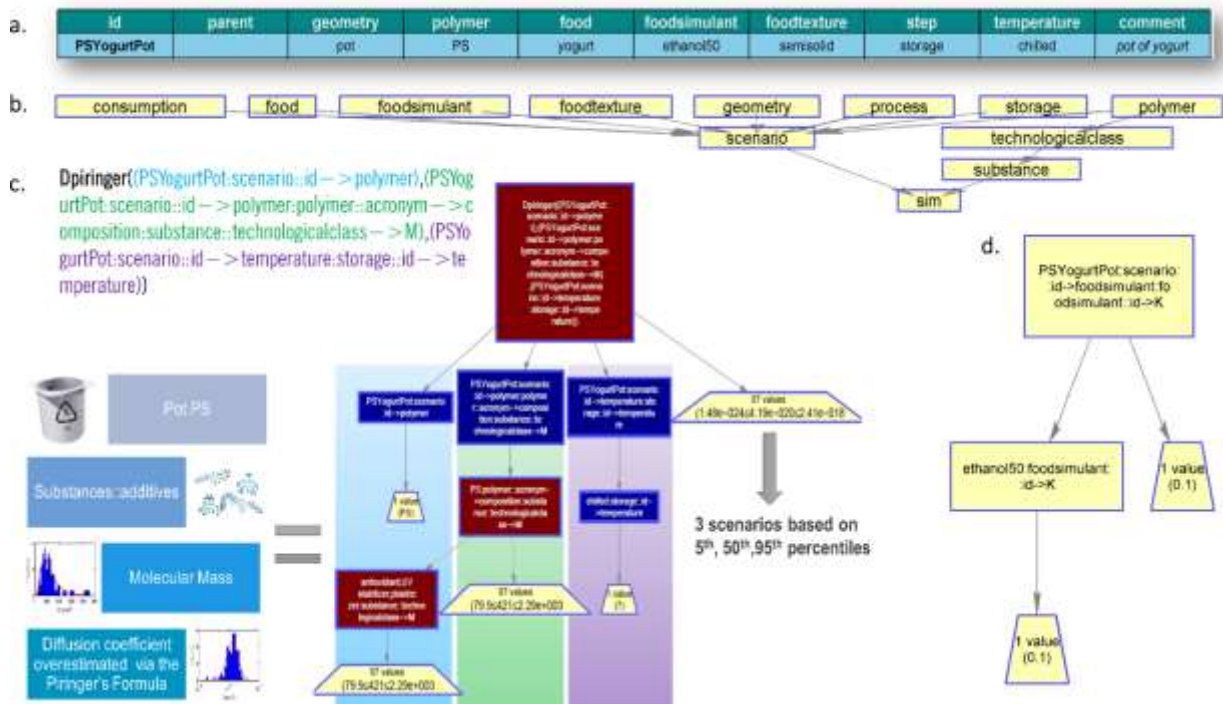


Figure 6: Principes de l'intelligence artificielle implémentée dans le système expert FMECAEngine pour traduire des requêtes formulées en langage naturel en scénarios pouvant être simulés numériquement (Nguyen *et al.*, 2013). Les applications spécifiques sont développées à l'aide d'un langage (dialecte), appelé `key2key()`, qui code des règles expertes sous la forme de prédicats (relations logiques) ou de fonctions plus ou moins complexes. (a) Exemple de données d'entrées de l'utilisateur (entrées conceptuelles non numériques) : yaourt réfrigéré. (b) Liens fonctionnels entre les bases de données et la table finale 'sim' contenant le scénario qui sera finalement simulé. (c) Exemple de syntaxe fonctionnelle : la fonction `Dpiringer` produit ici un surestimateur des coefficients de diffusion des migrants potentiels du polystyrène dans les conditions précisées par l'utilisateur ; les paramètres internes sont : le nom du polymère (fournit par l'utilisateur « polystyene »), les masses moléculaires des substances possibles (dédit par l'outil : 87 cas possibles), la température (fournit indirectement par l'utilisateur via le mot clé « chilling »). (d) Exemple de syntaxe équivalente pour la définition du coefficient de partage.

Seules les échelles de l'emballage voire de la filière requièrent d'être maîtrisées par l'industrie agroalimentaire. L'industrie chimique préférera, au contraire, l'échelle moléculaire parce qu'elle permet de mettre en relation les propriétés des molécules et la structure chimique. Plusieurs logiciels gratuits (en ligne) ou déployés sous la forme d'applications client-serveur (une installation pour une trentaine de postes simultanés) ont été développés par l'INRA. Le plus populaire est le logiciel SFPP3 (Vitrac, 2009-2015), développé dans le cadre du projet européen Migresives. Pour aider la construction de scénarios (ex. mise en œuvre de scénarios à l'échelle d'un ou plusieurs emballages, d'une filière, etc.), des outils d'intelligence artificielle ont été mis en place pour permettre la formulation d'un problème technologique en langage naturel. La Figure 6 présente comment ce nouveau type d'outils « intelligents » traduit des concepts génériques en scénarios de simulation très hauts débits. Ces potentialités sont intégrées dans des nouvelles applications métiers à destination des centres techniques. Les systèmes experts, ainsi développés, permettent d'hierarchiser les risques pour des centaines de références et des milliers de possibilités (formulation, conditions d'utilisation, design). Des applications particulières ont été développées pour gérer, par exemple, les risques associés aux encres d'impression en utilisant comme seule source d'information la déclaration de composition des fournisseurs. Des applications similaires sont en cours de consolidation pour gérer les risques associés aux papiers/cartons recyclés, aux colles et adhésifs, aux matériaux utilisés pour transporter les fluides par l'industrie agroalimentaire.

Dans chaque cas, l'étape clé est la construction de vastes bases de données et de conduits avec des bases de données en ligne (ex. la base Chemspider de la Royal Chemical Society). L'ère d'une intelligence collective non-distribuée a débuté, les développements de l'open source et de l'open-data permettront d'accélérer sa diffusion.

2. Les nouvelles stratégies issues de la recherche pour la conception d'emballages plus sûrs

2.1 L'idée générale

La Figure 4 laisserait penser que les problèmes de contamination pourraient être abordés par un schéma unique. Il s'agit d'un guide pour le diagnostic, mais il ne fournit pas de solutions. Ces dernières dépendent fortement de la physico-chimie des transferts (migrants, matériaux, température, interactions...) et du type de produit et d'applications considérées. Passer d'une sécurité sanitaire subie, évaluée sur le produit fini, à une sécurité construite impose de revenir au processus d'innovation et d'ingénierie du produit : l'additif, l'emballage, l'aliment emballé... suivant l'acteur concerné. La principale difficulté réside dans le fait que la sécurité sanitaire (faible toxicité, faible migration dans les conditions d'emploi) est un attribut de performance d'un produit chimique, compréhensible par le consommateur ou le client, mais n'est en rien un critère technique. La traduction entre le domaine profane (la perception que l'emballage est sûr) et le domaine technique (structure chimique des molécules, des polymères, des assemblages...) doit être bidirectionnelle, quantitative et non subjective pour pouvoir être adoptée par la filière : l'industrie chimique, les transformateurs de l'emballage, l'industrie agroalimentaire et la grande distribution.

Le cadre conceptuel existe et il a été formalisé par la communauté génie chimique sous l'intitulé « Chemical Product Design and Engineering » (lire par exemple : (Costa *et al.*, 2000 ; Cussler et Moggridge, 2011)). Ces concepts sont généralement utilisés pour concevoir des produits à très forte valeur ajoutée (additifs fonctionnels, matériaux avancés, systèmes médicaux à relargage contrôlé, etc.), mais sont très peu utilisés pour des produits de commodité comme les emballages. Leur généralisation à des produits de grande distribution, dont l'usage est le plus souvent unique et très variable, passe par une recherche d'efficacité. La généralisation des modèles de transferts de matière liant la structure chimique, les propriétés thermodynamiques (affinité chimique), les coefficients de diffusion au niveau de migration permet à l'ingénieur de construire relativement facilement des fonctions « objectifs » et de rechercher des compromis innovants. Il serait toutefois vain de réduire le problème de sécurité sanitaire au seul problème de minimisation mathématique de la contamination ou de son occurrence. En effet, la flexibilité et les délais de mise sur le marché sont aussi importants pour l'industrie de l'emballage. La sécurité doit être construite de manière robuste et réaliste (pas de surprotection inconsidérée) par rapport à solutions techniques du moment, aux évolutions des designs, des formats et des usages.

Les nouvelles facettes et potentialités de la conception d'emballages sûrs couvrent tous les aspects : la réingénierie des substances intentionnellement ajoutées, la conception de barrières innovantes et les stratégies d'évitement/substitution. Six stratégies ont été explorées et font l'objet de règles de calcul multi-échelles validées dans une logique d'ingénierie (sans facteur de surestimation excessif). Elles sont esquissées ci-après.

2.2 Stratégie 1 : choisir et concevoir des additifs avec des faibles coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion, $D(N, T)$, varient fortement avec la taille des additifs (Vitrac *et al.*, 2006). Pour les solutés comprenant des motifs rigides répétés, la loi d'échelle à la température T est de

type $\frac{D(N, T)}{D(N_0, T)} \propto \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-\alpha(T-T_g)}$, où N est le nombre de motifs (Durand *et al.*, 2010 ; Vitrac *et al.*, 2007b).

L'exposant α décroît rapidement avec l'écart à la température de transition vitreuse $T-T_g$ pour approcher l'unité à l'état fondu (von Meerwall *et al.*, 2007). Ces descriptions s'appliquent particulièrement bien aux additifs de type plastifiants, antioxydants, stabilisants UV, etc. (Fang et Vitrac, 2017). Une stratégie classique consiste donc à choisir des additifs « oligomériques » et présentant des mêmes unités fonctionnelles. Alternativement, nous avons montré qu'une réduction équivalente au doublement (ou plus) de la masse moléculaire des additifs pouvait être obtenue en ajoutant un seul carbone près de centre de masse. Les coefficients de diffusion des diphényles alcanes (molécules haltères) chutent ainsi d'un facteur 8 et 64 quand respectivement un et deux carbones sont ajoutés (Fang *et al.*, 2013). Ces effets sont indépendants du polymère et de la température. Ils ouvrent la perspective d'additifs efficaces (petites tailles et mobiles), mais présentant une faible capacité à translater et donc à diffuser. La théorie et l'expérience ont montré que les nombres pairs de motifs et la multiplication des axes de symétrie étaient d'autres facteurs également capables de limiter la diffusion et son activation par la température.

2.3 Stratégie 2 : les barrières de solubilité pour les substances apolaires ou peu polaires

Ajouter une charge électrique à un additif réduit son affinité chimique pour le polymère polaire, mais augmente son affinité pour les aliments aqueux. Cette stratégie n'a toutefois pas d'intérêt pratique au-delà des surfactants. Une barrière fonctionnelle aux substances apolaires ou faiblement polaires peut être construite en utilisant un polymère capable de créer un réseau coopératif de liaisons hydrogènes. Cette stratégie a été testée en comparant l'affinité chimique à l'échelle atomique pour plusieurs paires de polymères (avec ou sans liaisons hydrogènes) et de solutés (polaires ou non). Si la rétention de certaines doit être au contraire augmentée, des copolymères blocs avec des séquences optimisées peuvent être développés pour maximiser le nombre de liaisons hydrogène fortes ou faibles. Nos résultats récents (Nguyen *et al.*, 2017a) sur des petits phénols montrent que le nombre de liaisons hydrogène peut être augmenté jusqu'à quatre fois si le motif du soluté correspond à la périodicité du polymère.

2.4 Stratégie 3 : barrière de diffusion avec des matériaux avec des températures de transition vitreuse élevées

Introduire des liaisons hydrogènes dans un polymère augmente l'énergie de cohésion du polymère, sa température de transition vitreuse, T_g , et dans une certaine mesure, sa cristallinité. Les effets de taille du soluté sont exacerbés suivant la relation $\alpha = 1 + \frac{K_\alpha}{r \cdot (T - T_g) + K_\beta}$, avec $K_\alpha \approx 150$ K et $K_\beta \approx 50$ K pour les alcanes linéaires dans la majorité des polymères (Fang *et al.*, 2013; Fang et Vitrac, 2017). Le coefficient r caractérise le degré de sous-refroidissement (rapport des coefficients d'expansion thermique de part et d'autre de T_g) du polymère, il est égal à l'unité à l'état caoutchoutique ($T \geq T_g$) et inférieur à l'unité à l'état vitreux.

2.5 Stratégie 4 : ajouter une fine couche de gaz pour arrêter la migration de substances avec faible volatilité

Les substances de masse moléculaire élevées ou très polaires ne gagnent pas assez d'énergie cinétique pour passer de manière significative dans la phase gaz. L'étude systématique des conditions de contamination sans contact, notamment pour les huiles minérales, a permis de démontrer qu'une couche d'air tout comme la circulation d'air entre la source de contaminants et l'aliment pouvaient limiter

le transfert (Nguyen *et al.*, 2017c). La couche d'air peut être localisée entre l'emballage et l'aliment ou au sein de l'emballage pour entraîner un effet retard. L'utilisation d'un milieu poreux peut également induire des effets similaires. Les effets barrière sont d'autant plus importants que l'état de référence de la substance pure est solide à la température considérée. Les règles de calcul ont été implémentées dans le logiciel open source FMECAengine (Vitrac, 2012-2017) et permettent de faire le dimensionnement.

2.6 Stratégie 5 : les matériaux « chaotiques » comme piègeurs et barrières des contaminants

Les travaux théoriques ont montré que diffusion et sorption pouvaient être liées à l'échelle moléculaire. La diffusion décrit la marche aléatoire des solutés/contaminants entre sites de sorption. Quand les énergies de sorption fluctuent entre sites au-delà d'une valeur critique, la marche aléatoire est affectée durablement et les puits énergétiques jouent le rôle d'attracteurs (Vitrac et Hayert, 2007). Les coefficients de diffusion sont affectés et décroissent sans que la tortuosité du matériau ou la solubilité de la substance ait été significativement modifiée. Ces résultats ont été confirmés par l'expérience sur des matériaux hybrides (organique-inorganique) (Fang *et al.*, 2011) et font l'objet de développements, qui bien que confidentiels à l'heure actuelle, devraient produire de nouveaux concepts de matériaux barrières ou sélectifs. Ces systèmes pourraient être proposés pour limiter la diffusion des plastifiants dans les matrices polymères (Courgneau *et al.*, 2013 ; Kadam *et al.*, 2014).

2.7 Stratégie 6 : les stratégies d'évitement, de substitution, de réduction des substances, composants et étapes critiques non décrites dans les stratégies 1 à 5

Les stratégies de remplacement des additifs et des polymères, tout comme les stratégies d'évitement (listes négatives, températures limites d'utilisation, absence de contact avec les aliments gras,...) sont bien connues de l'industrie. Les stratégies d'atténuation des risques en jouant sur la conception même de l'emballage sont bien moins connues. Les idées les plus évidentes consistent à réduire les surfaces d'échange ou à intercaler une barrière fonctionnelle entre l'aliment et le réservoir de contaminants (Dole *et al.*, 2006 ; Feigenbaum *et al.*, 2005). Elles sont traditionnellement utilisées avec les matériaux recyclés. Une stratégie similaire consisterait à augmenter la résistance au transfert du côté aliment. À discussion générale est donnée dans (Vitrac *et al.*, 2007b). Tout comme une couche d'air, la texturation de la surface en contact avec l'aliment à l'échelle microscopique ou son démouillage peuvent réduire la contamination.

Dans tous les cas, ces stratégies requièrent l'identification des composants/étapes critiques et la comparaison objective des alternatives. La démarche FMECA et les méthodes d'ingénierie concurrentes détaillées permettent d'explorer en quelques minutes les potentialités des choix techniques retenus. Ces outils et méthodes sont aujourd'hui déployés au sein de l'UMT SafeMat (Nguyen *et al.*, 2013).

3. Les recommandations

Les emballages sûrs ne peuvent être conçus que par une méthode de consensus, qui a conduit à examiner les alternatives disponibles. Sans épuiser les possibilités, cet article esquisse des pistes, encourage les analogies et démontre que la démarche de conception sûre est tout sauf empirique. Il n'y a pas de fatalité. Les lois, les mécanismes macroscopiques et les matériaux sont aujourd'hui bien connus. Les nouvelles connaissances des mécanismes moléculaires permettent d'imaginer des designs innovants, des nouveaux matériaux et substances « sûres », indépendamment de toute considération

toxicologique. La systématisation des bonnes pratiques de conception et la recherche de solutions innovantes doivent passer par une meilleure éducation/sensibilisation des techniciens et ingénieurs en agroalimentaire, chimie et matériaux. La thermodynamique des phénomènes de transfert dans les polymères, les principes de toxicologie, les méthodes de conception sûre (ou méthodes préventives) tout comme les techniques virtuelles de conception et les méthodes de calcul doivent être plus largement enseignés à la fois en formation initiale et en formation continue. Les reconversions thématiques et le rapprochement de domaines, qui s'ignorent (aliment-matériau, chimie-toxicologie, marketing-sécurité...), doivent être encouragés. Cet effort a pour objet de permettre l'introduction du critère « risque de migration/contamination » à tous les stades de la conception et de continuer les démarches de screening (ex. matrice de Pugh) avec les solutions restantes vérifiant le critère sécurité tout comme les critères de barrière/durée de vie, d'impacts environnementaux, de coûts...

La communication de la sécurité effective auprès du consommateur doit être également débattue et faire l'objet de discussions entre technologues et associations de consommateur. La mise en place de labels volontaires de sécu-conception, appuyée par des guides de bonnes pratiques, permettrait de rationaliser la démarche et encourager les démarches volontaires.

Références bibliographiques

- Barlow S.M., 2009. Risk assessment of food-contact materials: past experience and future challenges. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 26(12), 1526-1533.
- Bolgar M., Hubball J., Groeger J., Meronek S., 2015. *Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives*, Second Edition. Boca-Raton, FL, USA: CRC Press.
- Costa R., Gabriel R.G., Saraiva P.M., Cussler E., Moggridge G.D., 2000. *Chemical Product Design and Engineering Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*: John Wiley & Sons, Inc.
- Courgneau C., Vitrac O., Ducruet V., Riquet A.-M., 2013. Local demixion in plasticized polylactide probed by electron spin resonance. *Journal of Magnetic Resonance*, 233, 37-48.
- Cussler E.L., Moggridge G.D., 2011. *Chemical Product Design*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- de la Cruz Garcia C., Moragas G.S., Nordqvist D., 2013. Chapter 16. Food Contact Materials. In Y. Motarjemi et H. Lelieveld (Eds.), *Food Safety Management: A Practical Guide for the Food Industry* (pp. 397-419). Amsterdam, NL: Elsevier Science.
- Dole P., Voulzatis Y., Vitrac O., Reynier A., Hankemeier T., Aucejo S., Feigenbaum A., 2006. Modelling of migration from multi-layers and functional barriers: Estimation of parameters. *Food Additives and Contaminants*, 23(10), 1038-1052.
- Durand M., Meyer H., Benzerara O., Baschnagel J., Vitrac O., 2010. Molecular dynamics simulations of the chain dynamics in monodisperse oligomer melts and of the oligomer tracer diffusion in an entangled polymer matrix. *Journal of Chemical Physics*, 132(19), 194902.
- EC, 2002. COMMISSION DIRECTIVE 2002/72/EC of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official Journal of the European Communities*, L 220, 18-58.
- EC, 2004. REGULATION (EC) No 1935/2004 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. *Official Journal of the European Union*, L338, 4-17.
- EC, 2006. COMMISSION REGULATION (EC) No 2023/2006 of 22 December 2006 on good manufacturing practice for materials and articles intended to come into contact with food. *Official Journal of the European Communities*, L384 (22 December 2006), 75-78.
- EC, 2007. Commission Directive 2007/19/EC amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food. *Official Journal of the European Union*, L 91(31 March 2007), 17-36.
- EC, 2011. COMMISSION REGULATION (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. *Official Journal of the European Union*, L12, 1-89.

- Fang X., Domenek S., Ducruet V., Refregiers M., Vitrac O., 2013. Diffusion of Aromatic Solutes in Aliphatic Polymers above Glass Transition Temperature. *Macromolecules*, 46(3), 874-888.
- Fang X., Vitrac O., 2017. Predicting diffusion coefficients of chemicals in and through packaging materials. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(2), 275-312.
- Fang X., Vitrac O., Domenek S., Ducruet V., 2011. Controlling the molecular interactions to improve the diffusion barrier of biosourced polymers to organic solutes. *Defect and Diffusion Forum, Diffusion in Materials - DIMAT 2011*, 269-274.
- Feigenbaum A., Dole P., Aucejo S., Dainelli D., Garcia C.D.C., Hankemeier T., N'Gono Y., Papaspyrides C.D., Paseiro P., Pastorelli S., Pavlidou S., Pennarun P.Y., Saillard P., Vidal L., Vitrac O., Voulzatis Y., 2005. Functional barriers: Properties and evaluation. *Food Additives and Contaminants*, 22(10), 956-967.
- Flourou A., 1913. GUIDE PRATIQUE indiquant aux commerçants leurs obligations et leurs garanties vis-à-vis de la loi sur la REPRESSION DES FRAUDES Denrées alimentaires et Produits Agricoles. Cahors, France: Imprimerie typographique A. Coueslant.
- Geens T., Aerts D., Berthot C., Bourguignon J.-P., Goeyens L., Lecomte P., Maghuin-Rogister G., Pironnet A.-M., Pussemier L., Scippo M.-L., Van Loco J., Covaci A., 2012. A review of dietary and non-dietary exposure to bisphenol-A. *Food and Chemical Toxicology*, 50(10), 3725-3740.
- Gillet G., Vitrac O., Desobry S., 2010. Prediction of Partition Coefficients of Plastic Additives between Packaging Materials and Food Simulants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(16), 7263-7280.
- Gillet G., Vitrac O., Desobry S., 2011. A Fast Method to Assess the Composition of a Polyolefin: An Application to Compliance Testing of Food Contact Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(3), 1492-1515.
- Gillet G., Vitrac O., Tissier D., Saillard P., Desobry S., 2009. Development of decision tools to assess migration from plastic materials in contact with food. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 26(12), 1556-1573.
- Kabir E.R., Rahman M.S., Rahman I., 2015. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40(1), 241-258.
- Kadam A., Karbowski T., Voilley A., Bellat J.-P., Vitrac O., Debeaufort F., 2014. Sorption of n-hexane in amorphous polystyrene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 52(19), 1252-1258.
- Munro I.C., Renwick A.G., Danielewska-Nikiel B., 2008. The Threshold of Toxicological Concern (TTC) in risk assessment. *Toxicology Letters*, 180(2), 151-156.
- Nerin C., Alfaro P., Aznar M., Domeño C., 2013. The challenge of identifying non-intentionally added substances from food packaging materials: A review. *Analytica Chimica Acta*, 775, 14-24.
- Nguyen P.-M., Goujon A., Sauvegrain P., Vitrac O., 2013. A Computer-Aided Methodology to Design Safe Food Packaging and Related Systems. *Aiche Journal*, 59(4), 1183-1212.
- Nguyen P.-M., Guiga W., Dkhissi A., Vitrac O., 2017a. Off-lattice Flory-Huggins approximations for the tailored calculation of activity coefficients of organic solutes in random and block copolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(3), 774-787.
- Nguyen P.-M., Guiga W., Vitrac O., 2017b. Molecular thermodynamics for food science and engineering. *Food Research International*, 88, Part A, 91-104.
- Nguyen P.-M., Julien J.-M., Breyse C., Lythaud C., Thébault J., Vitrac O., 2017c. Project SafeFoodPack Design: case study on indirect migration from paper and boards. *Food Additives and Contaminants*, Doi: 10.1080/19440049.2017.1315777.
- Nguyen P.-M., Lythaud C., Vitrac O., 2015. A two-scale pursuit method for the tailored identification and quantification of unknown polymer additives and contaminants by ¹H NMR. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(10), 2667-2681.
- Rochester J.R., 2013. Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reproductive Toxicology*, 42, 132-155.
- Teeguarden J.G., Hanson-Drury S., 2013. A systematic review of Bisphenol A "low dose" studies in the context of human exposure: A case for establishing standards for reporting "low-dose" effects of chemicals. *Food and Chemical Toxicology*, 62, 935-948.

Vandenberg L.N., Colborn T., Hayes T.B., Heindel J.J., Jacobs J.D.R., Lee D.-H., Shioda T., Soto A. M., vom Saal F.S., Welshons W.V., Zoeller R.T., Myers J.P., 2012. Hormones and Endocrine-Disrupting Chemicals: Low-Dose Effects and Nonmonotonic Dose Responses. *Endocrine Reviews*, 33(3), 378-455.

Vitrac O., 2009-2015. SFPP3 client/server - SafeFoodPackaging Portal version 3 - (includes Molecular Studio, QSPR-MS, diffusion FV all versions, databases etc.). <http://sfpp3.agroparistech.fr:443/cgi-bin/login.cgi> (deliverable of the project EU Migresives COLL-CT-2006-030309), Documentation: http://sfpp3.agroparistech.fr/SFPP3/SFPP3_migresives/.

Vitrac O., 2012-2017. FMECAENGINE: a seamless tool to chain migration simulations and perform related sensitivity analysis.

Vitrac O., Challe B., Leblanc J.-C., Feigenbaum A., 2007a. Contamination of packaged food by substances migrating from a direct-contact plastic layer: Assessment using a generic quantitative household scale methodology. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 24(1), 75-94.

Vitrac O., Hayert M., 2005. Risk assessment of migration from packaging materials into foodstuffs. *Aiche Journal*, 51(4), 1080-1095.

Vitrac O., Hayert M., 2007. Effect of the distribution of sorption sites on transport diffusivities: A contribution to the transport of medium-weight-molecules in polymeric materials. *Chemical Engineering Science*, 62(9), 2503-2521.

Vitrac O., Joly C., 2008. Contact alimentaire : évaluation de conformité. Partie 1 Vol. base documentaire : TIB529DUO. *Techniques de l'ingénieur Chimie des milieux complexes* Retrieved from <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/chimie-des-milieux-complexes-42529210/contact-alimentaire-evaluation-de-conformite-partie-1-af6930/>

Vitrac O., Joly C., 2009. Contact alimentaire : évaluation de conformité. Partie 2 Techniques de l'ingénieur Chimie des milieux complexes (Vol. base documentaire : TIB529DUO): Editions T.I. Retrieved from <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/chimie-des-milieux-complexes-42529210/contact-alimentaire-evaluation-de-conformite-partie-2-af6931/>.

Vitrac O., Joly C., 2011. Modélisation du risque de contamination d'un aliment par son emballage. *Techniques de l'ingénieur. Applications des mathématiques* (Vol. base documentaire : TIB102DUO): Editions T.I. Retrieved from <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/applications-des-mathematiques-42102210/modelisation-du-risque-de-contamination-d-un-aliment-par-son-emballage-af1446/>.

Vitrac O., Leblanc J.-C., 2007. Consumer exposure to substances in plastic packaging. I. Assessment of the contribution of styrene from yogurt pots. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 24(2), 194-215.

Vitrac O., Lezervant J., Feigenbaum A., 2006. Decision trees as applied to the robust estimation of diffusion coefficients in polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(4), 2167-2186.

Vitrac O., Mougharbel A., Feigenbaum A., 2007b. Interfacial mass transport properties which control the migration of packaging constituents into foodstuffs. *Journal of Food Engineering*, 79(3), 1048-1064.

Von Meerwall E.D., Lin H., Mattice W.L., 2007. Trace Diffusion of Alkanes in Polyethylene: Spin-Echo Experiment and Monte Carlo Simulation. *Macromolecules*, 40(6), 2002-2007.

Cet article est publié sous la licence Creative Commons (CC BY-NC-ND 3.0)



<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>

Pour la citation et la reproduction de cet article, mentionner obligatoirement le titre de l'article, le nom de tous les auteurs, la mention de sa publication dans la revue « *Innovations Agronomiques* », la date de sa publication, et son URL)