

Encapsulation de matériaux à changement de phase dans un emballage alimentaire

Hong-Minh HOANG^{1*}, Anthony DELAHAYE¹, Stéphanie LACOUR¹, Isabelle CAPRON², Jean-Eudes MAIGRET², Denis LOURDIN², Sebastien SAAVEDRA¹, Alain DENIS¹, Daniel BAGHERI¹, Laurence FOURNAISON¹

¹Université Paris-Saclay, INRAE, FRISE, 92761, Antony, France

²UR1268 Biopolymères Interactions Assemblages, INRAE, 44316, Nantes, France

* (auteur correspondant : hong-minh.hoang@inrae.fr)

Résumé - La rupture de la chaîne du froid est responsable de pertes alimentaires qui génèrent un coût économique et environnemental non négligeable. Une solution pour ralentir le réchauffement consiste à utiliser des matériaux à changement de phase (MCP) dans des emballages ; ces matériaux lors de leur fusion deviennent une source de production de froid et permettent de maintenir pendant un certain temps le produit dans les bonnes conditions de conservation (température réglementaire). Dans ce travail, un dispositif expérimental et un modèle dynamique ont été développés afin d'étudier 2 configurations d'emballages contenant des MCP: les films biosourcés (amidon) intégrant des MCP et un système dans lequel les MCP (tétradécane et hexadécane) ont été déposés en son état naturel (bulk). Une simulation d'une rupture de la chaîne du froid, représentée par un réchauffement de 0 °C à 30 °C, a été considérée dans cette étude.

Nomenclature

C_p	Capacité thermique, $J.kg^{-1}.°C^{-1}$	λ	conductivité thermique, $W.m^{-1}.°C^{-1}$
h	coefficient d'échange, $W.m^{-2}.°C^{-1}$	ρ	masse volumique, $kg.m^{-3}$
HD	Hexadécane	<i>Indices et exposants</i>	
L_f	enthalpie de fusion du MCP, $kJ.kg^{-1}$	ae	l'air extérieure de la boîte test
m	masse, kg	ai	l'air intérieure de la boîte test
S	surface d'échange, m^2	f	fusion du MCP
t	temps, s	i	indice de discrétisation spatiale
T	température, °C	j	indice de discrétisation temporelle
<i>Symboles grecs</i>		l	liquide
Δt	pas de temps (modèle), s	pe	paroi extérieure
Δx	pas de discrétisation (modèle), m	pr	produit test
		s	solide

1. Introduction

Pour conserver les qualités gustatives et nutritionnelles des aliments tout en protégeant la santé du consommateur, il est nécessaire de maintenir les produits alimentaires sous une température seuil fixée par la réglementation (8 °C pour les denrées alimentaires périssables). Cela est réalisé par une chaîne du froid maîtrisée ; cette chaîne du froid est constituée de l'ensemble des opérations logistiques (transport, stockage) depuis l'usine jusqu'au consommateur. Lorsqu'un produit n'a pas été conservé à sa température réglementaire pendant un temps donné, il y a rupture de la chaîne du froid [1]. Cette rupture peut rendre impropre à la consommation des aliments, ce qui a pour conséquence des problèmes sanitaires et du gaspillage alimentaire avec des impacts économiques et environnementaux importants.

Une solution pour ralentir le réchauffement des produits est d'utiliser des matériaux à changement de phase (MCP) capables de changer d'état physique liquide / solide dans une plage de température restreinte permettant une atténuation de la variation de température. Des

études expérimentales et de modélisation de maintien en température de produits placés dans une boîte isotherme contenant du MCP ont permis d'étudier l'influence du matériau et de sa géométrie [2]. De nombreux travaux portent sur l'intérêt des MCP pour allonger la durée de conservation à température réglementaire [2-5].

Toutefois, cette solution nécessite d'une part de trouver le(s) « bons » MCP avec les propriétés convenables à l'application « emballage » (i.e. risque alimentaire lié au contact avec des aliments à considérer) et d'autre part une mise en forme adéquate de ces matériaux permettant de supporter le changement de phase solide/liquide. En effet, le MCP doit à la fois apporter une inertie thermique dans la gamme de température de conservation (0-8 °C, au voisinage du produit) et limiter le flux de chaleur entrant dans l'emballage depuis l'ambiance (en ajoutant une résistance thermique supplémentaire à l'emballage). Si un seul MCP est utilisé, se pose alors la question du choix de sa température de fusion : doit-elle être inférieure à la température de conservation (au risque de congeler le produit), ou un peu plus élevée pour mieux résister aux apports thermiques extérieurs ? Quelques travaux ont exploré la possibilité d'inclure dans un emballage sous forme de film un MCP pour assurer une protection thermique [5, 6]. Le procédé utilisé était basé sur de l'électrospinning qui permet de piéger du MCP (jusqu'à 40 % de fraction massique) dans une matrice polymère. Cependant, d'autres questions se posent sur la quantité « optimale » du MCP à incorporer et sur l'impact environnemental de l'utilisation de ces nouveaux emballages.

Certaines études récentes ont exploré la possibilité d'incorporer sous forme de microgouttes dans un film d'amidon une fraction volumique importante de MCP (eicosane, jusqu'à 45%) [7]. Ce MCP qui peut être sous forme liquide ou solide est ainsi encapsulé dans un système stable sur de nombreux mois. La fusion de l'eicosane se produit vers 37 °C avec une enthalpie de l'ordre de 72 J/g de film, de façon parfaitement réversible, sans altérer la tenue mécanique des films. Ces premiers travaux montrent l'intérêt théorique d'un tel matériau composite, modulable en température de fusion par le choix du MCP.

L'objectif de ce travail est, d'abord, d'étudier différentes configurations expérimentales permettant d'évaluer le potentiel d'utilisation de ce type de matériau, soit un film d'amidon (sans et avec MCP - hexadécane), pour une application d'emballage alimentaire. Les performances (maintien de température d'un produit test) des configurations « film » ont été comparées avec celles des configurations « bulk » (100% MCP non encapsulé). Les résultats expérimentaux ont permis de valider un modèle dynamique. Ce dernier pourrait être utilisé pour prédire les comportements d'autres configurations en vue de futures validations expérimentales.

2. Matériels et méthodes

2.1. Dispositif expérimental

Un dispositif expérimental a été développé et composé des éléments suivants :

- Boîtes test à MCP permettant d'intégrer les films d'amidon ou de contenir du MCP en bulk (Cf. Figures 3 et 4)
- Une chambre thermique permettant de produire des cycles de température (Cf. Figure 6): refroidissement - réchauffement
- Une centrale de mesures avec des thermocouples étalonnés (incertitude $\pm 0,1$ °C)

2.1.1. Choix de MCP

- a) MCP en bulk

Le choix de MCP en bulk s'est porté sur deux paraffines : le tétradécane et l'hexadécane. La température de fusion du tétradécane ($T_f = 7\text{ °C}$, $L_f = 237\text{ J/g}$) correspond à la température moyenne de conservation de produits alimentaires. L'hexadécane ($T_f = 17,5\text{ °C}$, $L_f = 159,8\text{ J/g}$) permettrait d'assurer une résistance thermique au milieu extérieur en limitant le flux de chaleur entrant.

b) Films d'amidon

Les films d'amidon seul ou incorporé d'hexadécane ont été produits à l'UR1268 Biopolymères Interactions Assemblages – BIA. Afin d'être introduits dans la boîte test, ils ont été coupés en carrés (43 mm x 43 mm x 2mm, Figure 1). La procédure de fabrication de ces films a été décrite dans Jiménez-Saelices et al. [7]. Quatre types de film ont été testés dans cette étude : amidon seul (AHD0) et amidon avec hexadécane à 5%, 10% et 20% fraction massique (AHD5, AHD10 et AHD20).

Le tableau 1 présente les propriétés des matériaux utilisés. La température T_f et l'enthalpie de fusion L_f ont été obtenues par les mesures par DSC (Differential Scanning Calorimetry). Un exemple de résultat du DSC montrant l'enthalpie de fusion et le pic de changement de phase obtenu pour le film AHD5 est présenté dans la Figure 2.

	L_f kJ.kg ⁻¹	T_f °C	ρ kg.m ⁻³	C_p J.kg ⁻¹ .°C ⁻¹	λ W.m ⁻¹ .°C ⁻¹
AHD0 (amidon seul)	-	-	875	1505	0,075
AHD5	13,49	18,61	870	1555(HDliq) 1540(HDsol)	0,078(HDliq) 0,082(HDsol)
AHD10	25,47	18,45	865	1604(HDliq) 1575(HDsol)	0,081(HDliq) 0,089(HDsol)
AHD20	42,4	18,45	854	1704(HDliq) 1644(HDsol)	0,087(HDliq) 0,103(HDsol)
Tetradecane	237,0	7,09	760 (liq) 880 (sol)	2180 (liq) 1680 (sol)	0,15 (liq) 0,28 (sol)
Hexadecane	159,8	17,51	769 (liq) 773 (sol)	2150 (liq) 1900 (sol)	0,14 (liq) 0,28 (sol)
Paroi (PLA)	-	-	1250	1800	0,13

Tableau 1 : Propriétés des matériaux utilisés

2.1.2. Boîtes test à MCP et instrumentation

Plusieurs boîtes test de forme cubique, 5 cm de côté, ont été fabriquées par l'impression 3D. Elles permettent d'intégrer, soit les films dans les 4 parois latérales, soit du MCP en bulk (sous forme liquide) dans l'entrefer (3 mm ou 6 mm d'épaisseur). Les Figures 3 et 4 présentent les vues de dessus de ces boîtes. Un produit test a été placé au centre de la boîte. Il s'agit d'un parallélépipède de méthylcellulose de dimensions (3cm × 3cm × 2cm) ; ce matériau a été choisi car il a des propriétés thermiques proches de celles des aliments. Des couvercles ont été utilisés pour limiter les transferts thermiques au travers des parois supérieure et inférieure de la boîte.

Six thermocouples ont été utilisés pour suivre l'évolution de la température de différentes parties de la boîte : produit test (centre T1, surface T2), paroi (intérieure T3, extérieure T5), dans le MCP (bulk) ou sur la surface du film (T4) et l'air dans la chambre thermique (T6). Les positions de ces thermocouples sont présentées dans la Figure 5.

2.1.3. Protocole expérimental

Chaque expérience est composée de trois phases :

- Stabilisation : la boîte test instrumentée est placée dans la chambre thermique réglée à 30 °C suffisamment long temps pour que le produit test (T1) atteigne 30 °C.
- Refroidissement : ensuite, la chambre thermique est réglée à -0,5 °C pour refroidir la boîte. Cette phase est arrêtée quand T1 atteint 0,1 °C.
- Réchauffement : la chambre thermique est réglée à 30 °C afin d'observer les évolutions des températures de différentes parties de la boîte lors d'un réchauffement

Ces trois phases sont présentées dans la Figure 6. Pour la suite, nous nous intéressons seulement la 3^{ème} phase (réchauffement) afin d'analyser le comportement de la boîte pendant une simulation de rupture de la chaîne du froid.

2.2. Modélisation

Un système d'équations a été établi, composé des équations de bilan thermique sur le produit et sur les différentes parties de la paroi (paroi intérieure, film/MCP en bulk et paroi extérieure). Par exemple, l'équation 1 représente le bilan thermique sur le produit test :

$$m_{pr} C_{p,pr} \frac{dT_{pr}}{dt} = h_i S_{pr,ai} (T_{ai} - T_{pr}) \quad (1)$$

Le bilan sur la paroi extérieure est décrit par l'équation 2 : les échanges par convection avec l'air à l'extérieur de la boîte et par conduction avec le MCP sont pris en compte :

$$m_{pe} C_{p,pe} \frac{dT_{pe}}{dt} = h_{ext} S_{pe,ae} (T_{ae} - T_{pe}) + h_{MCP,pe} S_{MCP,pe} (T_{MCP,1} - T_{pe}) \quad (2)$$

A partir de ce système d'équation, un modèle 1D de transfert thermique a été développé : la paroi est discrétisée en N nœuds (Figure 7). Les nœuds entre 1 et i_{ex} correspondent à la paroi extérieure, ceux entre $i_{ex}+1$ et $i_{ex}+i_p$ correspondent à la partie film ou MCP en bulk et ceux entre $i_{ex}+i_p+1$ et N correspondent à la paroi intérieure. Chaque nœud est attribué une température T_i et des propriétés thermiques en fonction de son type de matériau (capacité thermique C_{pi} , masse volumique ρ_i et conductivité thermique λ_i , cf. Tableau 1) et associé à une équation de bilan suivante :

$$\frac{T_i(j+1) - T_i(j)}{\Delta t} = \left(\frac{\lambda_i(T)}{\rho_i(T) C_{p,i}(T)} \right) \frac{1}{\Delta x^2} (T_{i-1}(j+1) - 2T_i(j+1) + T_{i+1}(j+1)) \quad (3)$$

Il est à noter que pour la couche film / MCP en bulk, un traitement supplémentaire a été appliqué afin de modéliser le changement de phase. L'approche utilisant la capacité thermique apparente ou « Cp apparent », une des variantes de la méthode enthalpique, a été choisie par sa simplicité [8]. Il est considéré que le changement d'état se produit sur une plage de température $[T_f - dT, T_f + dT]$ et correspond à une augmentation importante de la capacité thermique (Cf. Figure 2). Contrairement aux méthodes de suivi à l'interface où la détermination de la position de l'interface est nécessaire, la méthode du C_p apparent utilise la variation en fonction de la température des propriétés thermo-physiques ($\rho(T)$, $\lambda(T)$, et $C_p(T)$) ; ces variations sont prises en compte dans l'équation (3). Les équations 4 et 5 décrivent la variation de la capacité thermique massique en fonction de la température, $C_p(T)$, pendant le changement de phase.

- Pour $T > T_f - dT$ et $T < T_f$

$$C_p(T) = C_{p,s} + \left(\frac{4}{3} L_f - C_{p,s} \right) \left(\sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{(T - (T_f - dT))}{dT} \right) \right)^4 \quad (4)$$

- Pour $T > T_f$ et $T < T_f + dT$

$$C_p(T) = C_{p,l} + \left(\frac{4}{3} L_f - C_{p,l} \right) \left(\sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{(T_f + dT) - T}{dT} \right) \right)^4 \quad (5)$$

L'utilisation de ces fonctions \sin^4 permet d'avoir une variation de C_p proche de celle observée par la mesure DSC (Figure 2).

Au final, un système de $N+2$ équations a été obtenu (N nœuds de paroi et 2 équations supplémentaires pour produit test et l'air à l'intérieur de la boîte). Il a été résolu en utilisant la formulation implicite pour la discrétisation temporelle (Eq. 3). L'incident du pas de calcul sur la simulation a été testé en utilisant un pas de calcul de plus en plus petit, et un pas de temps de 0,5 s a été choisi.

3. Résultat et discussion

3.1. Configurations MCP en bulk – résultats expérimentaux

La Figure 8 présente l'évolution de température de différents éléments pendant un réchauffement avec le tétradécane comme MCP. Au début de cette phase, la température de consigne de la chambre thermique est changée de $-0,5$ °C à 30 °C et une augmentation rapide de température de l'air dans la chambre (T6, courbe noire) est constatée. Un plateau de changement de phase autour de 6 °C peut être observé (courbe verte T4). Ce changement de phase influence le comportement des autres éléments : parois (T3 & T5) et produit test (T1 et T2) en atténuant leur augmentation de température pendant les premières 20 minutes. Afin d'évaluer les performances des différents essais, plusieurs repères seront utilisés pour mesurer les temps avec lesquels le centre du produit test (T1) atteint 5 °C, 8 °C et 20 °C (Figure 8).

La comparaison entre les 2 MCP tétradécane (lignes continues) et hexadécane (lignes discontinues) est présentée dans la Figure 9 en deux points ; T1 (courbe orange, température du produit) et T4 (courbe verte, température du MCP). Le changement de phase autour de 16 °C arrive plus tardivement pour la configuration hexadécane mais le plateau est plus long : comme la différence entre la température ambiante (30 °C) et T_f est moins importante pour l'hexadécane ($17,5$ °C) que pour le tétradécane (6 °C), le flux thermique est aussi moins fort pour cette configuration. Des légers changements de courbure sont observés sur les courbes de température de produit pendant ces changements de phase (Figure 9).

3.2. Configurations film – résultats expérimentaux

Les Figures 10 et 11 présentent les évolutions de température du film (T4) et du produit (T1) des configurations utilisant les films AHD0, AHD5, AHD10 et AHD20. Les plateaux de changement de phase sont visibles sur la Figure 10 : plus la fraction massique d'hexadécane est importante, plus ce plateau est long. La Figure 11 montre que l'augmentation de température du produit test (T1) est plus rapide et plus importante avec les films d'amidon incorporés d'hexadécane. Comme montré dans le Tableau 1, la conductivité thermique de l'amidon est nettement plus faible que celle de l'hexadécane, surtout à l'état solide. Cela explique une augmentation plus rapide des films composites avec hexadécane dès le début des expériences. Toutefois, à partir du début du changement de phase (vers 16 °C), l'augmentation est moins rapide avec les films de fraction massique d'hexadécane plus importante (AHD10 et AHD20, Figures 10 et 11).

La comparaison des performances de l'ensemble des configurations expérimentales (en termes de maintien en température du produit test) est présentée dans le Tableau 2. Le film d'amidon seul AHD0 présente une meilleure performance que les films composites (AHD5, AHD10 et AHD20). La performance d'AHD0 est aussi au même niveau que celle de la configuration MCP bulk tétradécane - entrefer 3mm. La comparaison entre les performances des configurations bulk de tétradécane, 3 et 6 mm d'entrefer, a montré que l'augmentation de la quantité de MCP permet d'accroître le temps de maintien. La même conclusion peut être obtenue avec AHD5, AHD10 et AHD20 en utilisant le critère de Δt de 0 °C à 20 °C.

Ces résultats ont montré l'intérêt d'utilisation de MCP, notamment le tétradécane, pour augmenter la durée de conservation d'un produit pendant un réchauffement. Toutefois,

l'utilisation d'un film amidon seul (sans MCP) apporte également de résultat intéressant. Il est à noter que dans le cadre de cet article, seul les films d'amidon incorporés d'hexadécane ont été étudiés et les films d'amidons incorporés de tétradécane seront étudiés dans les prochains mois.

Configuration	Δt de 0°C à 5°C	Δt de 0°C à 8°C	Δt de 0°C à 20°C
	min	min	min
AHD0	25	32	68
AHD5	19	24	53
AHD10	19	25	57
AHD20	18	24	59
Tetradecane – entrefer 3mm	25	32	67
Tetradecane – entrefer 6mm	31	41	76
Hexadecane – entrefer 6mm	24	34	84

Tableau 2 : Comparaison des performances des configurations expérimentales

3.3. Utilisation du modèle numérique

La Figure 12 présente une comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques obtenus pour la configuration AHD10 pour les températures du MCP (T4) et du produit (T1). Certaines différences entre les résultats numériques et expérimentaux ont été observées, en particulier en ce qui concerne l'évolution de la température du produit. Ces différences peuvent être expliquées par à la fois par des incertitudes sur les propriétés thermo-physiques utilisées dans le modèle et par des incertitudes de la mesure. Toutefois, le modèle permet de prédire les comportements du film et du produit pendant le réchauffement. Ce modèle a été utilisé pour prédire le comportement d'un matériau imaginaire : film d'amidon avec 40 % de tétradécane ce qui permettrait d'avoir un ralentissement plus important de l'augmentation de température au début du réchauffement.

4. Conclusion

Ce travail permet d'évaluer le potentiel d'utilisation des films d'amidon avec et sans MCP– hexadécane pour une application d'emballage alimentaire. Les résultats expérimentaux ont montré l'importance du choix de MCP et de leurs propriétés thermophysiques (température et enthalpie de changement de phase, conductivité thermique...). Par la suite, un travail d'optimisation sera envisagé grâce à l'utilisation du modèle en vue de futures validations expérimentales (changement du MCP et variation de sa fraction volumique / massique à choisir).

Références

- [1] J. Loisel, S. Duret, A. Cornuéjols, D. Cagnon, M. Tardet, E. Derens-Bertheau, and O. Laguerre, Cold chain break detection and analysis: Can machine learning help? *Trends in Food Science & Technology*. **112**: p. 391-399, (2021).
- [2] D. Leducq, F.T. Ndoye, and G. Alvarez, Phase change material for the thermal protection of ice cream during storage and transportation. *International Journal of Refrigeration*. **52**: p. 133-139, (2015).
- [3] K. Azzouz, D. Leducq, and D. Gobin, Performance enhancement of a household refrigerator by addition of latent heat storage. *International Journal of Refrigeration*. **31**(5): p. 892-901, (2008).
- [4] R. Ben-Abdallah, D. Leducq, H.M. Hoang, L. Fournaison, O. Pateau, B. Ballot-Miguet, and A. Delahaye, Experimental investigation of the use of PCM in an open display cabinet for energy management purposes. *Energy Conversion and Management*. **198**: p. 111909, (2019).
- [5] H.M. Hoang, D. Leducq, R. Pérez-Masia, J.M. Lagaron, E. Gogou, P. Taoukis, and G. Alvarez, Heat transfer study of submicro-encapsulated PCM plate for food packaging application. *International Journal of Refrigeration*. **52**: p. 151-160, (2015).
- [6] R. Pérez-Masiá, A. López-Rubio, and J.M. Lagarón, Development of zein-based heat-management structures for smart food packaging. *Food Hydrocolloids*. **30**(1): p. 182-191, (2013).
- [7] C. Jiménez-Saelices, T. Trongsatitkul, D. Lourdin, and I. Capron, Chitin Pickering Emulsion for Oil Inclusion in Composite Films. *Carbohydrate Polymers*. **242**: p. 116366, (2020).

[8] T. Dufour, H.M. Hoang, J. Oignet, V. Osswald, P. Clain, L. Fournaison, and A. Delahaye, Impact of pressure on the dynamic behavior of CO₂ hydrate slurry in a stirred tank reactor applied to cold thermal energy storage. *Applied Energy*. **204**: p. 641-652, (2017).



Figure 1 : *Film amidon*

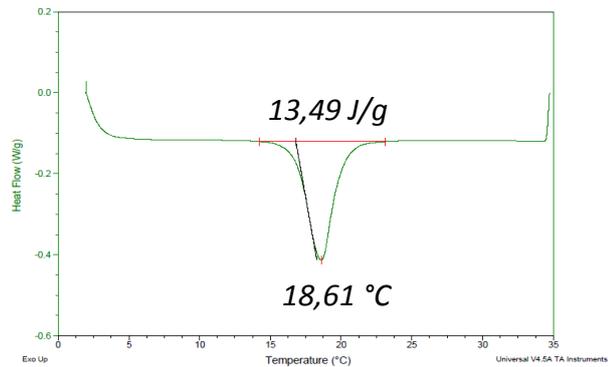


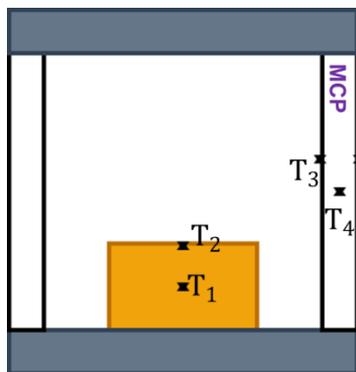
Figure 2 : *Résultat de DSC (AHD5)*



Figure 3 : *Boîte test – films introduits dans 4 parois latérales (vue de dessus)*



Figure 4 : *Boîte test – MCP (en bulk) introduit dans l'entrefer (vue de dessus)*



Thermocouple	Position
T_1	Centre du produit test
T_2	Surface du produit test
T_3	Surface de la paroi intérieure
T_4	MCP
T_5	Surface de la paroi extérieure
T_6	Température de l'air dans la chambre thermique

Figure 5 : *Positions des thermocouples*

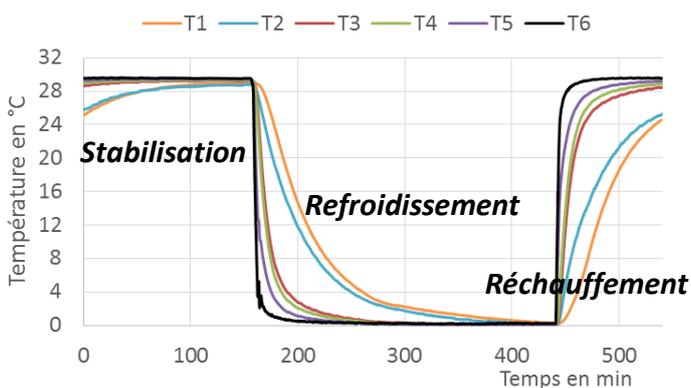


Figure 6 : *Protocole expérimental*

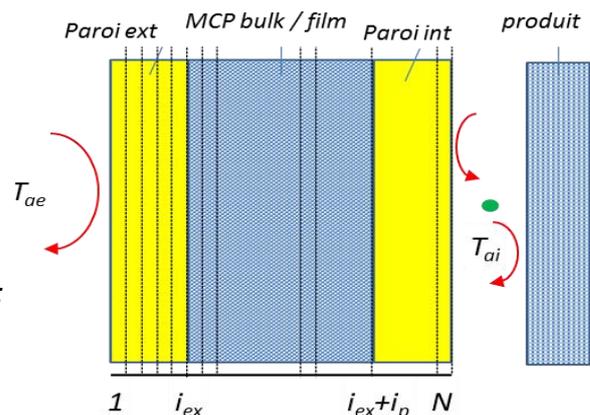


Figure 7 : *Schéma de discrétisation du modèle*

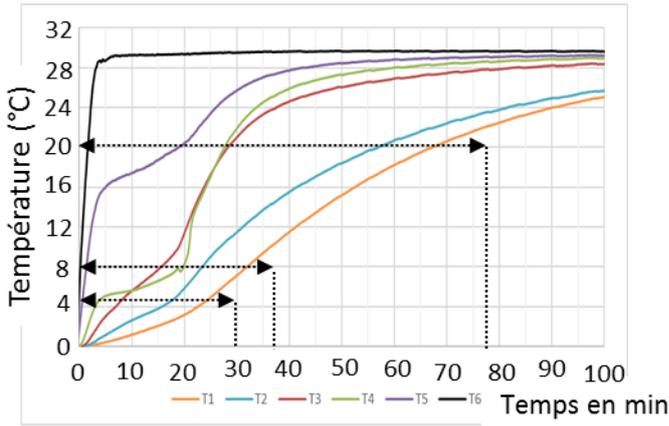


Figure 8 : Evolution de températures pendant un réchauffement avec tétradécane en bulk (entrefer 3 mm)

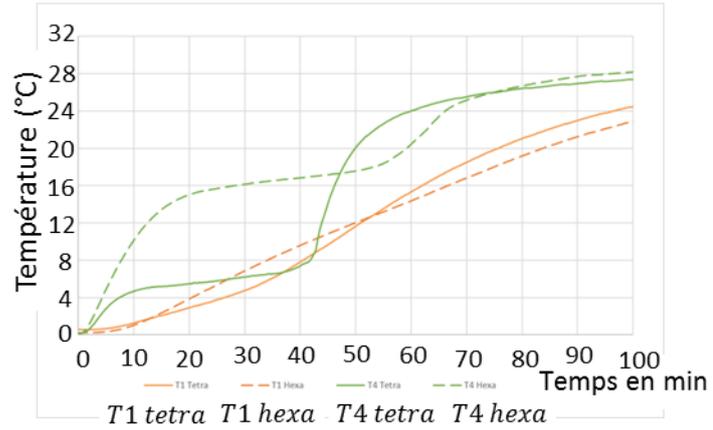


Figure 9 : Comparaison entre 2 MCP, tétradécane et hexadécane (entrefer 6 mm)

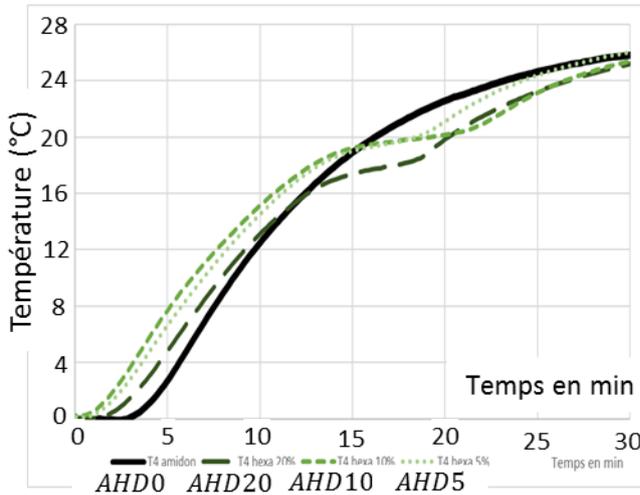


Figure 10 : Evolution de la température du film T4

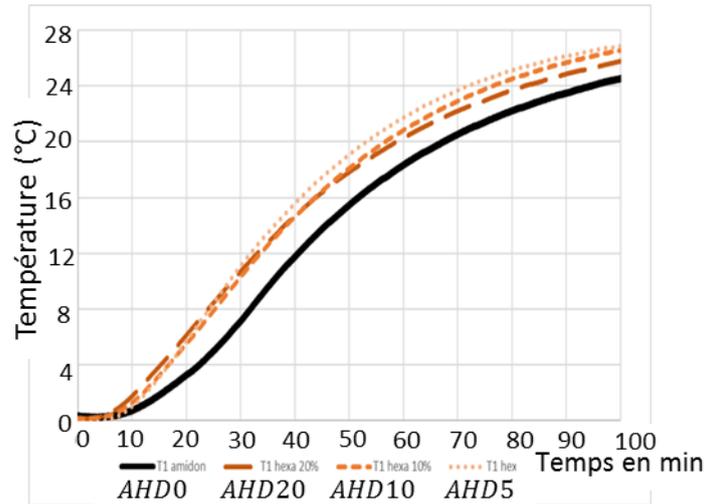


Figure 11 : Evolution de la température du produit T1

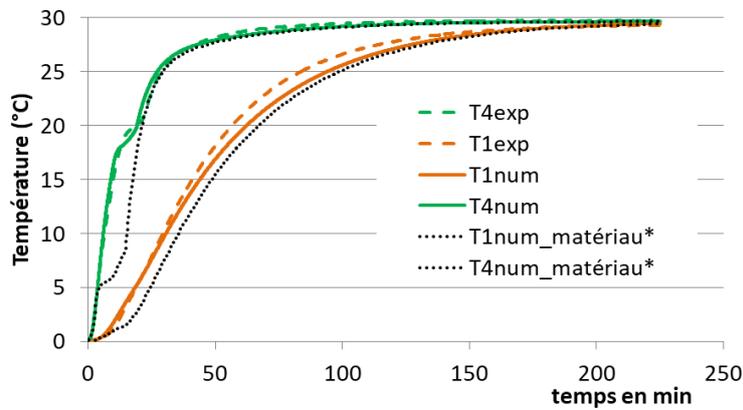


Figure 12 : Comparaison résultats numériques - expérimentaux (AHD10 et un matériau imaginaire*)