



Les perspectives de développement des nanotechnologies liées aux matériaux d'emballage

Séminaire d'information

« MATERIAUX ET OBJETS DESTINES AU CONTACT DES DENREES
ALIMENTAIRES »

15 Décembre 2009-Paris

Alain MIMOUNI

CTCPA – Paris



INTRODUCTION

En une vingtaine d'année, grâce aux nanotechnologies et aux nanosciences, l'Homme s'est donné les moyens de manipuler les constituants élémentaires de la matière à une échelle de plus en plus réduite, couramment de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Un nanomètre (nm)=un milliardième de mètre (10^{-9} m).

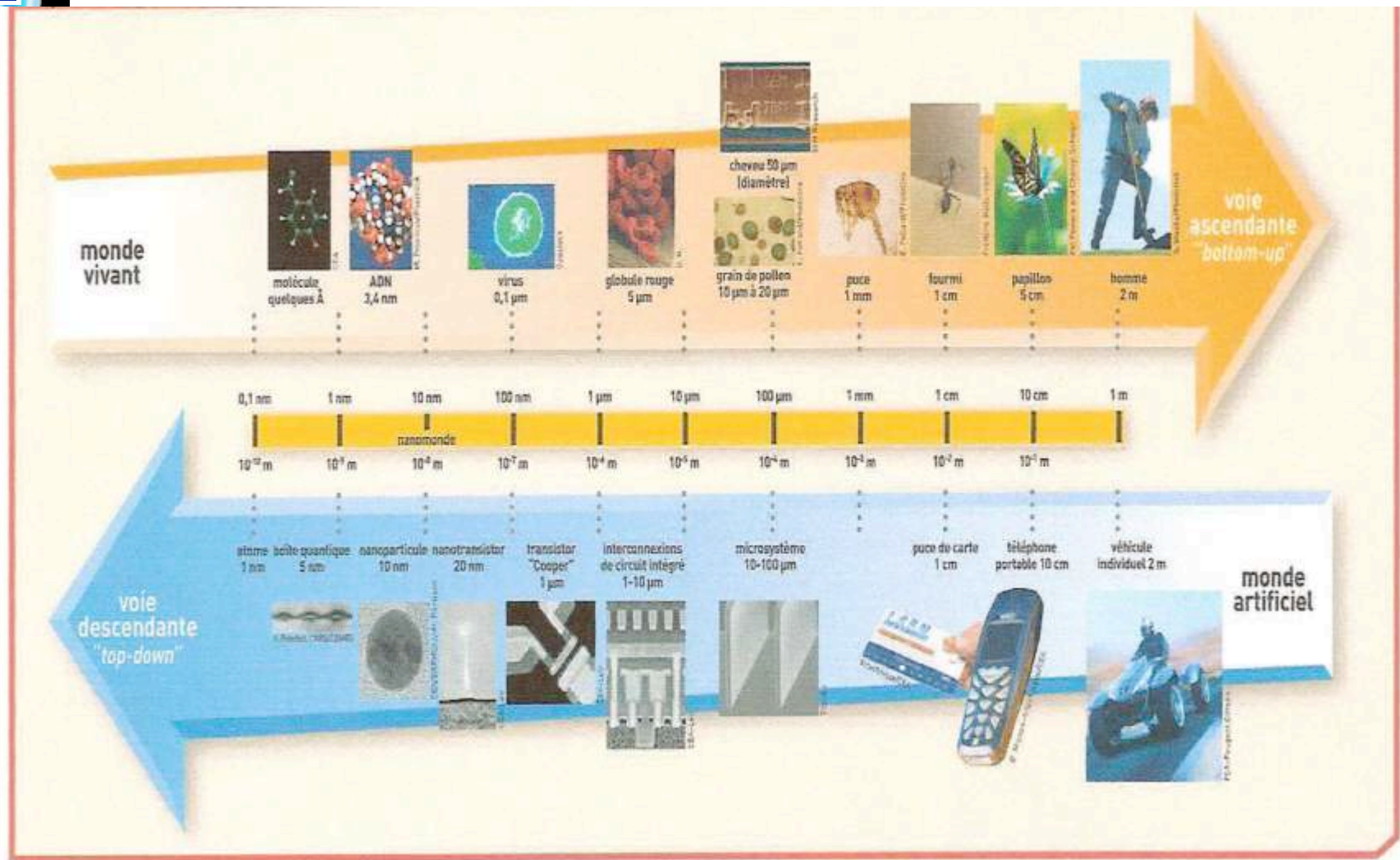
Il s'agit donc de travailler directement sur des molécules voire des atomes.

On a découvert qu'une des caractéristiques de la nanoparticule est l'apparition, pour certaines substances, de propriétés nouvelles, à mesure que leur taille diminue.

De ces nanosciences et de leurs applications physiques, chimiques, électroniques et biologiques sont issus beaucoup de progrès récents.



DEUX VOIES POUR CRÉER UN MATERIAU NANOMETRIQUE





SOMMAIRE

- ! DEFINITION
- ! NANOTECHNOLOGIE ET EMBALLAGE ALIMENTAIRE
 - ▣! INTERET TECHNOLOGIQUE
- ! EVALUATION DES RISQUES EVENTUELS DES NANOTECHNOLOGIES SUR LA SANTE DE L'HOMME
- ! INTERROGATION SUR LA MIGRATION DES COMPOSES DES NANOMATERIAUX
- ! PAS DE METROLOGIE ADAPTEE
- ! INTERROGATION SUR LE SUIVI DU CYCLE DE VIE
- ! CONCLUSIONS
- ! RECOMMANDATIONS



DEFINITION

- ! **NANOPARTICULE:** Particule, dont l'une des dimensions au moins est inférieure à 100 nm.

Une nanoparticule (nanocomposite ou nanocharge) pourra être de dimension sensiblement supérieure à 100 nm, si ses caractéristiques structurelles peuvent influencer ses propriétés physiques, chimiques et/ou biologiques d'une manière « inattendue » (non linéaire),
(Définition ISO Comité Nanotechnology TC229)

- ! **LES NANOTECHNOLOGIES**

- ! **LES NANOSCIENCES**



DEFINITION

INTERROGATION:

- ! PAS DE DEFINITION PRECISE POUR UNE EVALUATION ET UNE REGLEMENTATION ADAPTEE.
- ! LA DEFINITION NE PEUT PAS REPOSER UNIQUEMENT SUR LA TAILLE DES PARTICULES (moins de 100 nm sur au moins une dimension) Ex: Micelle de caseine de taille nanoparticulaire
- ! LE PRODUIT FINAL EST LE PLUS SOUVENT UN AGLOMERAT DE NANOPARTICULES (500 à 700nm), CONSIDERE COMME UNE PARTICULE NANOSTRUCTUREE
- ! LA TAILLE NANO INDUIT DE NOUVELLES PROPRIETES DES PARTICULES (surface de réactivité) QUI EST AU CŒUR DE L'EVALUATION BENEFICE/ RISQUES
- ! CES PROPRIETES DEPENDENT AUSSI DE LA FORME DES NANOPARTICULES



NANOTECHNOLOGIES ET EMBALLAGE ALIMENTAIRE

C'est principalement via les emballages «intelligents» que les nanoparticules pénétreront sur le marché, que ce soit au niveau de l'éco-conception (poids, résistance physique), de la sécurité et de la conservation des aliments (perméabilité variable aux gaz, bactéricides...) ou bien de la nano-détection (microorganismes pathogènes, niveau de fraîcheur...).



LES TENDANCES MAJEURES

- !Amélioration des propriétés des polymères pour augmenter la durée de vie des produits
- !Incorporer les fonctions antibactériennes
- !Créer des emballages interactifs
- !Créer de nouvelles propriétés fonctionnelles (revêtement, enrobage, détecteurs, encre intelligente....)
- !Fabriquer des capteurs intelligents imprimés et des indicateurs pour les emballages flexibles



LES APPLICATIONS

REVETEMENTS INTERIEURS A EFFET « BARRIERES »:
Allongement de la durée de conservation des produits alimentaires en améliorant les propriétés barrières

- ! aux gaz (O_2 & CO_2) et à la vapeur d'eau
- ! Nano-emballages utilisant des nanotubes de carbone ayant la capacité de pomper l' O_2 ou le CO_2
- ! A l'exposition UV (DUPONT commercialise un film plastique contenant du TiO_2 , le light stabilizer 210.



LES APPLICATIONS

- ! REVETEMENTS INTERIEURS « ANTI-BACTERIENS ET ANTI-OXYDANTS»:

Nanoparticules d'argents, d'oxyde de Zinc , nitrure de titane, ClO_2 dans les formulations de polymères comme le PVC, PE et PET



LES APPLICATIONS

REVETEMENTS AMELIORANT LES PROPRIETES MECANIQUES ET THERMIQUES

- ! Les nanotubes de carbone sont utilisés comme additifs dans les matériaux.
- ! Nanotubes Naturels d'argile , augmentent la résistance mécanique et à la température , sur PA et PP. (Etudes en cours au CTCPA).



LES APPLICATIONS

REVETEMENTS AMELIORANT LA RESISTANCE DES EMBALLAGES BIODEGRADABLES

- ! **Emploi de nanomatériaux pour renforcer la résistance des emballages biodégradables (bioplastiques).**

-Cas du PLA (Rohm and Hass)



EMBALLAGES INTELLIGENTS NANO-IMPRIMES

- ! Indicateurs imprimés ou attachés sur l'emballage à lecture visuelle ou optique
- ! Composants intégrés à l'emballage en utilisant des techniques d'impression existantes
- ! Nouvelles fonctionnalités, créer des emballages:
 - o Pour conseiller, divertir et impressionner
 - o Pour informer
 - o Pour établir un lien entre le produit et son environnement



EMBALLAGES INTELLIGENTS NANO-IMPRIMES: APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES

- !Nano-capteurs pour la détection de pathogènes et de contaminants
- !Indicateurs de fraîcheur à l'échelle nanométrique
- !Nano-particules pour encres intelligentes
- !Nano-code barres pour le suivi et la traçabilité



NANOCAPTEURS

- ! Les capteurs à échelle nanométrique semblent s'imposer comme une des applications privilégiées pour la sécurité alimentaire et la mesure de la qualité
- ! Les nanocapteurs intégrés à l'emballage alimentaire peuvent détecter les composés chimiques, les pathogènes et les toxines dans l'aliment
- ! Les nanocapteurs peuvent aussi détecter les protéines allergéniques pour prévenir les réactions dues aux aliments comme la cacahuète, le gluten, les noix....
- ! Les capteurs nanométriques peuvent être imprimés sur l'emballage



NANOCAPTEURS

- **! Les nanocapteurs peuvent être placés directement dans le matériau ou ils serviront de « langue ou de nez » électronique en détectant les composés chimiques libérés au cours de la dégradation de l'aliment**
- **! Les capteurs peuvent détecter les substances à l'échelle du ppb et déclencher un changement de couleur dans l'emballage pour alerter le consommateur si un aliment devient contaminé ou si il commence à se dégrader**



LE SYSTÈME FOOD SENTINEL TM(FSS)

- ! FSS est un système de biocapteur capable de détecter en continu les pathogènes dans les emballages alimentaires
- ! Un anticorps spécifique à un pathogène donné est attaché à une membrane formant ainsi une partie du code barre
- ! La présence de bactéries contaminantes provoque la formation d'une barre noire au niveau du code barre ce qui rend la lecture impossible lors du scan en caisse



INDICATEUR D'OXYGENE IMPRIME

- ! De nombreux aliments sont emballés sous atmosphère modifiée
- ! Une encre sensible à l'oxygène pourrait être utilisée pour mettre en évidence si l'atmosphère modifiée reste intact dans l'emballage au cours de la chaîne de distribution
- ! L'« encre intelligente» a été créée utilisant la sensibilité des nanoparticules à la lumière (exemple nanoparticules de titane)
 - ! L'encre est bleue au contact de la lumière et de l'air ambiants. Quand l'encre subit une irradiation UV pulsée la couleur change et devient blanche mais vire à nouveau au bleu à la lumière ambiante. Dans une atmosphère sans oxygène l'encre reste blanche après l'irradiation aux UV pulsés



NANOTECHNOLOGIES ET MARQUAGE RFID

- ! Les circuits imprimés RFID issus des nanotechnologies pourraient permettre d'éliminer l'utilisation de puces en silicium
- ! Le marquage RFID intégrant des composants nanométriques sont beaucoup plus petits, ils peuvent être flexibles et sont imprimés sur fine étiquette
- ! L'augmentation de la versatilité du marquage RFID permettrait de produire à moindre coût
- ! Les nanotechnologies permettraient de produire un marquage RFID à 0.03€
- ! Les nanotechnologies peuvent également permettre d'améliorer la fiabilité des marquages RFID



NANO-CODE BARRES

- ! Les nano-code barres fluorescent sous lumière UV quand la cible est détectée
- ! Amélioration de la sécurité des emballages : sécurise la marque et l'authenticité du produit
- ! Cette technologie a un certain nombre d'avantages compétitifs :
 - ! Nombres uniques illimités, code lisible par les machines
 - ! Faible cout de fabrication et de mise en œuvre
 - ! Excellente compatibilité et durabilité
 - ! Difficile à contrefaire



- **La nano-impimpression intelligente peut grandement influencer le secteur de l'emballage car cela répond parfaitement à la stratégie de sécurité alimentaire et protection des marques et de l'authenticité des produits**



EVALUATION DES RISQUES EVENTUELS DES NANOTECHNOLOGIES POUR LA SANTE DE L'HOMME



EVALUATION DES RISQUES EVENTUELS

Il appartient aux agences AFSSA, AFSSET, AFSSAPS, Académie de médecine,... de se préoccuper aussi bien des risques environnementaux potentiels auxquels la population pourrait être exposée, que des risques professionnels éventuels encourus par le personnel des entreprises, qui fabrique ou utilise des nanoparticules dans leur procédure industrielle.



EVALUATION DES RISQUES EVENTUELS

La question des effets biologiques des nanomatériaux et en particulier celle de leur danger pour la santé, n'est pas entièrement résolue. Cette question se pose d'autant plus qu'en de ça d'une certaine taille, les propriétés physiques et chimiques des composés se modifient profondément.



EVALUATION DES RISQUES EVENTUELS

La toxicité des nanomatériaux dépend en grande partie de leurs concentrations, c'est pourquoi, à l'heure actuelle, les effets délétères de la Nanoindustrie, qui prend les plus grandes précautions, apparaissent moins probables que ceux des nanoparticules issues de la pollution environnementale



EVALUATION DES RISQUES EVENTUELS

- ! On dispose de travaux expérimentaux et épidémiologiques concernant les dangers des nanoparticules de la pollution environnementale
- ! On ne dispose que de peu d'études animales évaluant les dangers des nanoparticules manufacturés, notamment à long terme.



LA MIGRATION DES COMPOSES DES NANOMATERIAUX

INTERROGATION:

LES INTERACTIONS ENTRE MATERIAUX ET ALIMENTS
PEUVENT ENTRAINER UN PHENOMENE DE MIGRATION

- ❗ LES NANOPARTICULES INCORPOREES AU MATERIAU
PEUVENT MIGRER DANS L'ALIMENT
- ❗ Cas des nanoparticules d'argent (nanosilver)



METROLOGIE

- ! Il existe à l'heure actuelle un arsenal de méthode de détection et de caractérisation des nanomatériaux. Elles ont été développées pour les systèmes dispersés et en physicochimie macromoléculaire, pour déterminer des paramètres physiques (structure, taille, forme, dimensions, concentration en masse, nombre par unité de volume, surface spécifique, etc...)
- ! Mais ces appareils ne sont pas adaptés pour effectuer des mesures de routine et de surveillance sanitaire
- ! Une métrologie adaptée doit être définie, elle doit être appropriée à la toxicité effective des nanoparticules.



LA NANOCARACTERISATION

- ! ANALYSE D'IMAGE PAR MICROSCOPIE LASER HAUTE RESOLUTION ($>1\mu\text{m}$)
(Mode statique : ISO 13322-1 ou dynamique ISO 13322-2)
- ! DIFFRACTION LASER ($> 100\text{ nm}$) ISO 13320-1
- ! EXTINCTION ULTRASONIQUE (USE:10 nm– 1mm)
- ! SPECTROSCOPIE DE PHOTONS PAR CORRELATION CROISEE (PCCS:
1nm–10 μm)
- ! LE SPECTROMICROSCOPE DE PHOTO-ELECTRONS XPEEM
- ! LE MICROSCOPE A EFFET TUNNEL
- ! LE MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE (topographie de surface)
- ! LA CRYO-MET



LE SUIVI DU CYCLE DE VIE

INTERROGATION

- ! LES NANOPARTICULES MANUFACTUREES PAR L'HOMME OU PRODUITS DE LA POLLUTION, QU'ELLE SOIT NATURELLE OU HUMAINE, ONT EN COMMUN LES MEMES VOIES DE PENETRATION DANS L'ORGANISME
- ! LES NANOPARTICULES DE LA POLLUTION ENVIRONNEMENTALE SONT DES STRUCTURES SIMPLES, LEUR NATURE EST CONNUE
- ! LES NANOPARTICULES MANUFACTUREES ,AU CONTRAIRE, NE SONT FABRIQUES QUE DEPUIS 10 ANS. ILS DOIVENT BENEFICIER D'ETUDES DE LONGUES DUREE CHEZ L'ANIMAL



CONCLUSIONS

NANOTECHNOLOGIE DANS LE CHAMP ALIMENTAIRE:

- Essentiellement au stade recherche , mais des avancées plus concrètes dans les applications des matériaux
- Pas de donnée toxicologique fiable,
- Méthodes actuelles d'évaluation et de caractérisation à valider
- Pas de norme, de règlement ou de loi spécifique aux nanoparticules,
- En attendant, les règlements sur les produits chimiques, sur les particules ultrafines (amiante) et sur l'hygiène au travail s'appliquent
- En absence de données sur les nanoparticules, le principe de précaution s'applique dès la phase de conception (Hygiène,Santé et Environnement).



RECOMMANDATIONS

- QUE LA NOUVELLE REGLEMENTATION EUROPEENNE R.E.A.C.H SOIT ADAPTEE AUX INSTALLATIONS INDUSTRIELLES CONCERNEES PAR LES NANOPARTICULES ET LES NANOTECHNOLOGIES
- LA REGLEMENTATION DOIT TENIR COMPTE DE L'ACTUALISATION DES CONNAISSANCES