



# Nanotechnologies et sécurité des emballages alimentaires

Stéphane Peyron  
[peyron@um2.fr](mailto:peyron@um2.fr)

• **Déclaration d'intérêts de Mme/M.** : .....

➤ **Activités de conseil, fonctions de gouvernance, rédaction de rapports**

*Non*

*Société(s) : .....*

➤ **Essais cliniques, autres travaux, communications de promotion**

*Non*

*Société(s) : .....*

➤ **Intérêts financiers (actions, obligations)**

*Non*

*Société(s) : .....*

➤ **Liens avec des personnes ayant des intérêts financiers ou impliquées dans la gouvernance**

*Non*

*Société(s) : .....*

➤ **Réception de dons sur une association dont je suis responsable**

*Non*

*Société(s) : .....*

➤ **Perception de fonds d'une association dont je suis responsable et qui a reçu un don**

*Non*

*Société(s) : .....*

➤ **Détention d'un brevet, rédaction d'un ouvrage utilisé par l'industrie**

*Non*

*Société(s) : .....*

\* *Effacer l'option inadéquate*

# Qu'est-ce qu'un nanomatériau ?

---

RECOMMANDATION DE LA COMMISSION EU  
du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux

On entend par «nanomatériau» un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins **50 % des particules**, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant **entre 1 nm et 100 nm**.

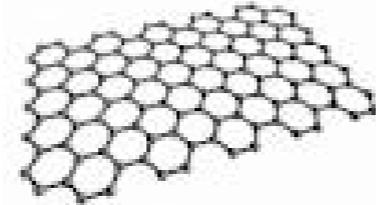
Tout matériau est à considérer comme relevant de cette définition dès lors qu'il présente une **surface spécifique en volume supérieure à 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>**

# Qu'est-ce qu'un nanomatériau ?

---

## Les trois catégories de nano-charges :

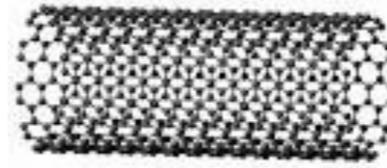
### 1 nano-dim



Feuillets

- argiles lamellaires
- etc.

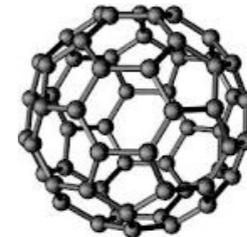
### 2 nano-dim



Tubes/fibres/fils

- nanotubes de carbones
- argiles circulaires
- nanocristaux de cellulose
- etc.

### 3 nano-dim



Sphères

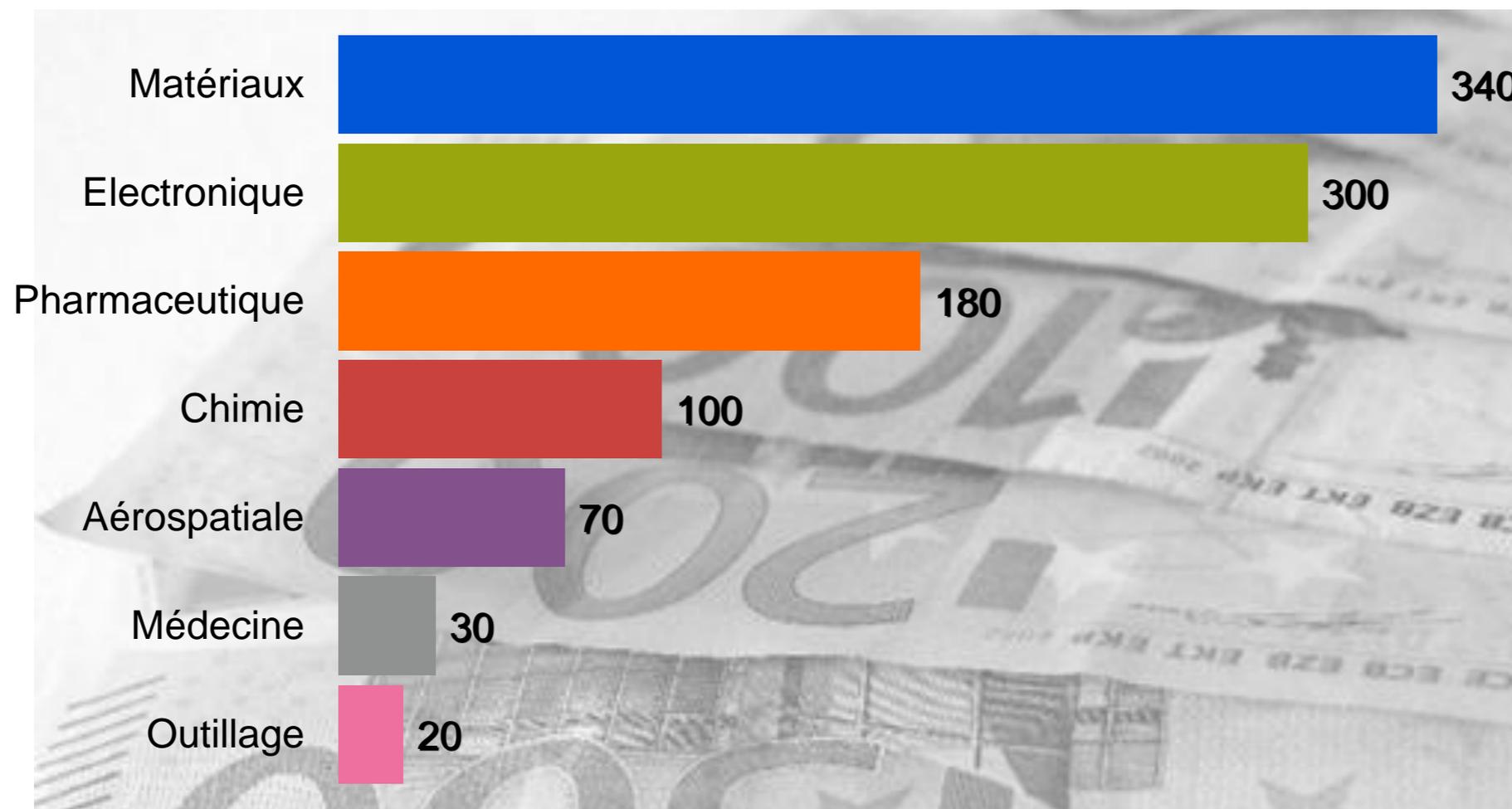
- billes de silice
- cyclodextrines
- etc.

fraction volumique	30 %	3%
nombre de particules /cm <sup>3</sup>	~ 10 <sup>10</sup>	~ 10 <sup>15</sup>
interface /cm <sup>3</sup>	~ 1 m <sup>2</sup>	~ 100 m <sup>2</sup>
facteur de forme	~ 100	> 1000

# Nanotechnologie et emballage

---

## Prévision du marché des nanotechnologies en 2020 (billion€)



Cientifica Report, 2006. « Nanotechnologies in the Food Industry »  
published August 2006. ([www.cientifica.com/www/details.php](http://www.cientifica.com/www/details.php))

# Nanotechnologie et emballage

---

## Les perspectives de développement :

- (1) **Emballages aux propriétés « renforcées »** : renforcer les propriétés barrière, mécaniques, optiques, thermiques
- (2) **Emballages actifs et intelligents** : modifier/contrôler les conditions de conservation
- (3) **Emballages bio-sourcés** : améliorer les propriétés des bio-polymères et diminuer leur sensibilité à l'eau

# Nanotechnologies et emballages

---

## (1) Les nanocomposés pour les matériaux plastiques

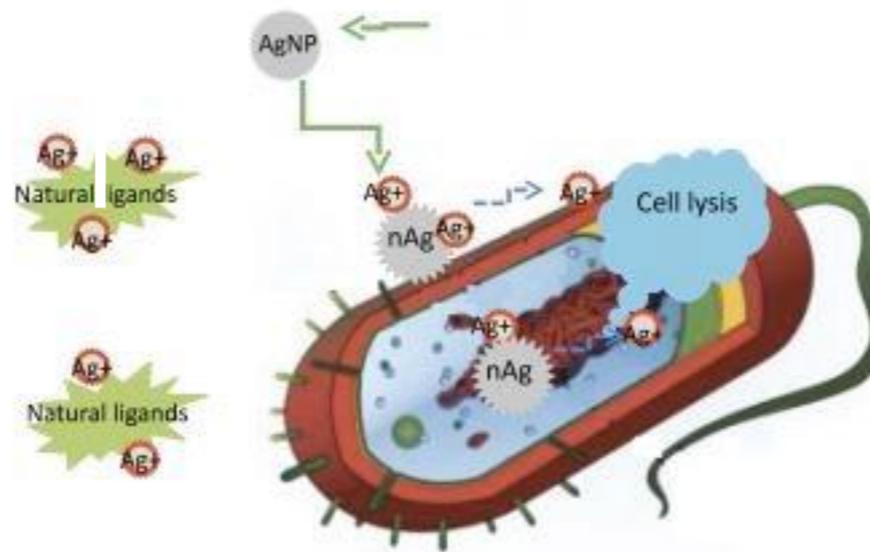
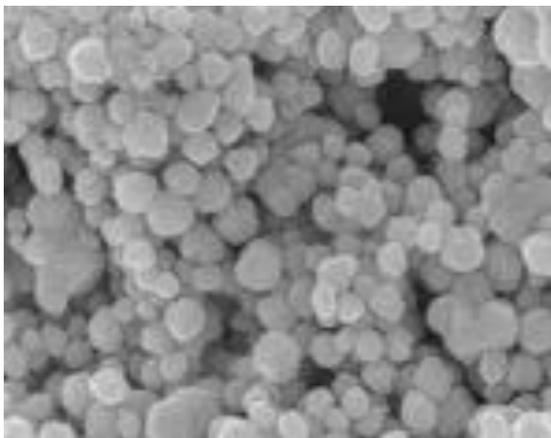
nanoparticules	propriétés	Applications	Producteurs
nano-argiles lamellaires (Montmorillonite)	- amélioration des propriétés mécaniques	- bouteille de bière & soda (réduction perte de CO <sub>2</sub> )	Honeywell (Aegis™)
dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> )	- amélioration des propriétés thermiques	- Film d'emballage viande & charcuterie (réduction perméabilité eau)	Bayer AG (Durethan©)
oxyde de Silicium (SiO <sub>2</sub> )	- amélioration des propriétés barrière	- Standing pack	Nanocor Inc (Imperm©)
	- amélioration de la transparence	- Bol-in-pack	Polyone (Nanoblend™)



# Nanotechnologies et emballages

## (2) Nanomatériaux actifs et applications

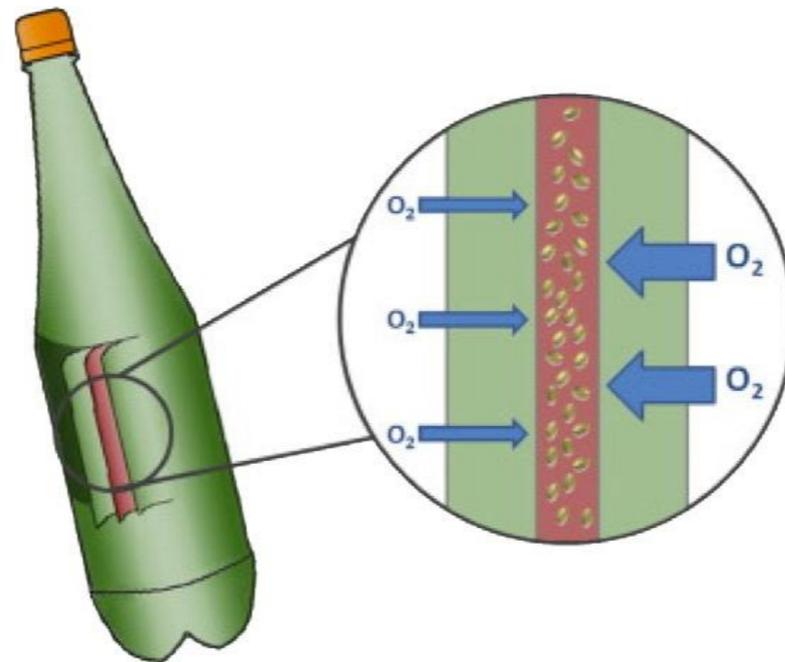
nanoparticules	propriétés particulières	Applications
nanoparticules d'argent / Zinc	<ul style="list-style-type: none"><li>- propriétés antibactériennes</li><li>- <i>propriétés antioxydantes</i></li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- films alimentaires</li><li>- adhésifs</li></ul>



# Nanotechnologies et emballages

## (2) Nanomatériaux actifs et applications

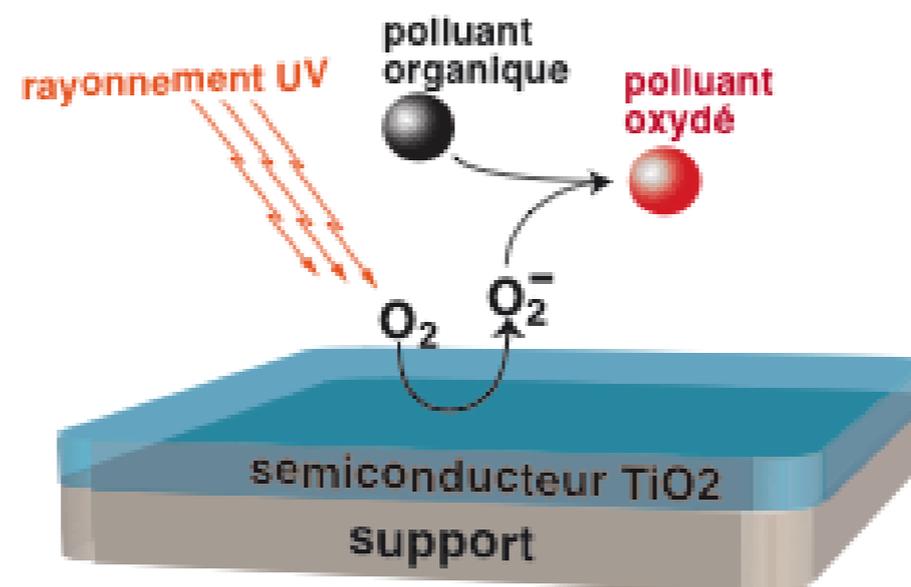
nanoparticules	propriétés particulières	Applications
nanoparticules d'argent / Zinc	- propriétés antibactériennes - <i>propriétés antioxydantes</i>	- films alimentaires - adhésifs
nanoparticules de fer	piégeur d'O <sub>2</sub>	- bouteille



# Nanotechnologies et emballages

## (2) Nanomatériaux actifs et applications

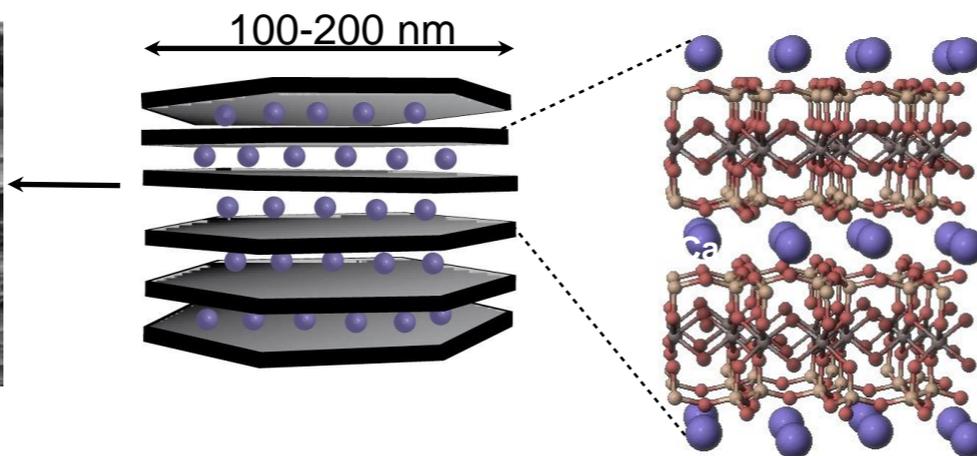
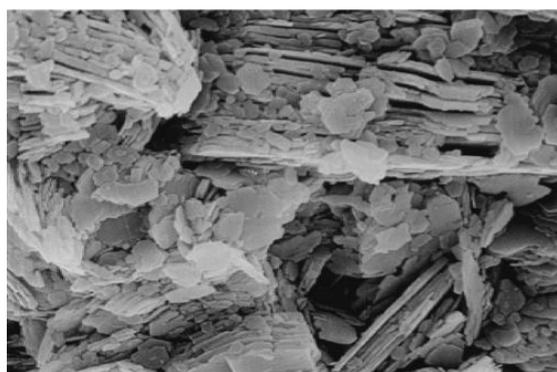
nanoparticules	propriétés particulières	Applications
nanoparticules d'argent / Zinc	- propriétés antibactériennes - <i>propriétés antioxydantes</i>	- films alimentaires - adhésifs
nanoparticules de fer	piégeur d'O <sub>2</sub>	- bouteille
nanoparticules de dioxyde de Titane	- abs UV/depollution par photocatalyse	



# Nanotechnologies et emballages

## (2) Nanomatériaux actifs et applications

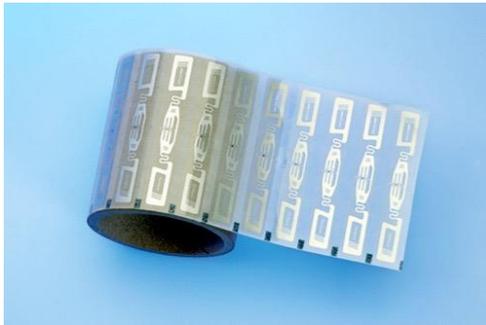
nanoparticules	propriétés particulières	Applications
nanoparticules d'argent / Zinc	- propriétés antibactériennes - <i>propriétés antioxydantes</i>	- films alimentaires - adhésifs
nanoparticules de fer	piégeur d'O <sub>2</sub>	- bouteille
nanoparticules de dioxyde de Titane	- abs UV/depollution par photocatalyse	
nanocharges lamellaires : Smectite, Montmorillonite et Zeolites	- absorbeur H <sub>2</sub> O - absorbeur O <sub>2</sub> - absorbeur C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	- papier buvard



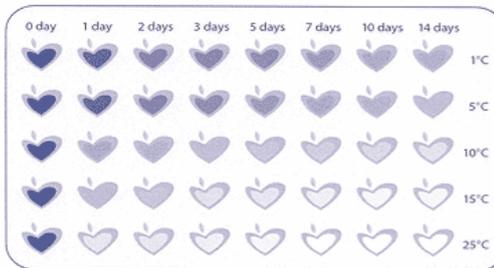
# Nanotechnologies et emballages

---

## (2) Les nanotechnologies dans les étiquettes intelligentes



Circuits imprimés RFID plastique utilisant l'impression de nanotubes de carbone (**Sunchon National University**)



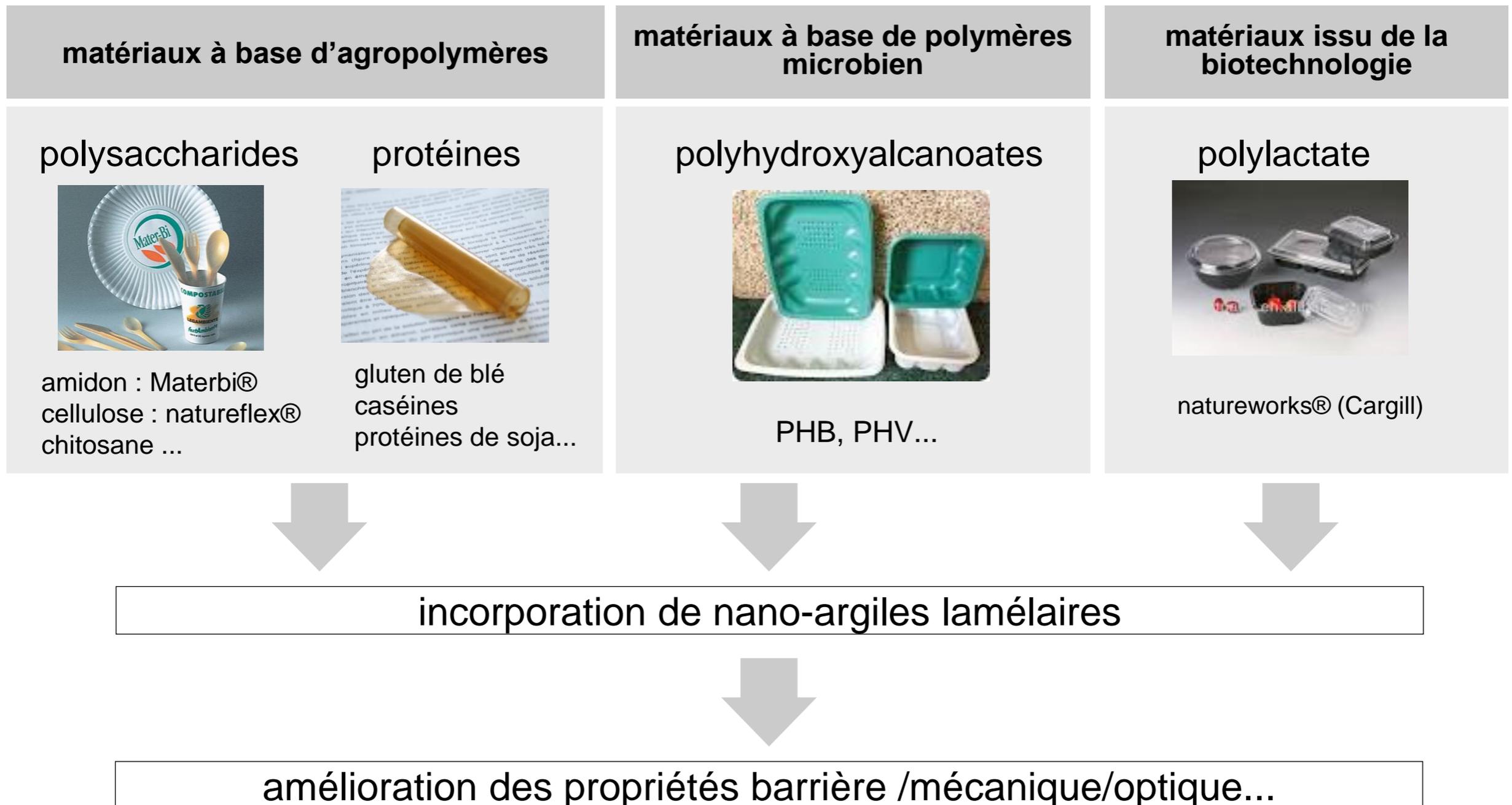
Indicateur de fraîcheur de la viande intégrant des nanopigments photochromes (**BASF, OnVu™**)



Encre «intelligente» intégrant des nanoparticules de titane comme indicateur de fuite (**VTT-Ciba**)

# Nanotechnologies et emballages

## (3) Les nano-biocomposites pour palier aux déficiences des matériaux bio-sourcés



# Réglementation des Matériaux au Contact

---

## Réglementation cadre (EC) 1935/2004 :

**Les matériaux** et objets, y compris les matériaux et objets actifs et intelligents, 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,**

*ou*

b) d'entraîner une **modification inacceptable** de la composition des denrées,

*ou*

c) d'entraîner une **altération des caractères organoleptiques** de celles-ci.



# Réglementation des Matériaux au Contact

---

Matériaux et articles susceptibles d'être soumis à des mesures spécifiques :

1.Colles	
<b>2.Céramiques</b>	directives 84/500/EEC
3.Liège	
<b>4.Caoutchoucs</b>	directives 93/11/EEC
5.Verre	
6.Résines échangeuses d'ions	
7.Métaux et alliages	
8.Papier et carton	
<b>9.Matières plastiques</b>	Règlement (EC) 10/2011
10.Encre d'imprimerie	
<b>11.Celluloses régénérées</b>	directives 94/10/EEC
12.Silicones	
13.Textiles	
<b>14.Vernis et revêtements</b>	Règlement (EC) 1895/2005
15.Cires	
16.Bois	
<b>17.Matériaux et objets actifs et intelligents</b>	Règlement (EC) 450/2009

et les nanomatériaux.... ?

# Réglementation des Matériaux au Contact

---

Matériaux et articles susceptibles d'être soumis à des mesures spécifiques :

1.Colles	
<b>2.Céramiques</b>	Directive 84/500/EEC
3.Liège	
<b>4.Caoutchoucs</b>	Directive 93/11/EEC
5.Verre	
6.Résines échangeuses d'ions	
7.Métaux et alliages	
8.Papier et carton	
<b>9.Matières plastiques</b>	Règlement (EC) 10/2011
10.Encres d'imprimerie	
<b>11.Celluloses régénérées</b>	Directive 94/10/EEC
12.Silicones	
13.Textiles	
<b>14.Vernis et revêtements</b>	Règlement (EC) 1895/2005
15.Cires	
16.Bois	
<b>17.Matériaux et objets actifs et intelligents</b>	Règlement (EC) 450/2009

et les nanomatériaux.... ?

# Réglementation des Nanomateriaux

---

## Règlement 10/2011

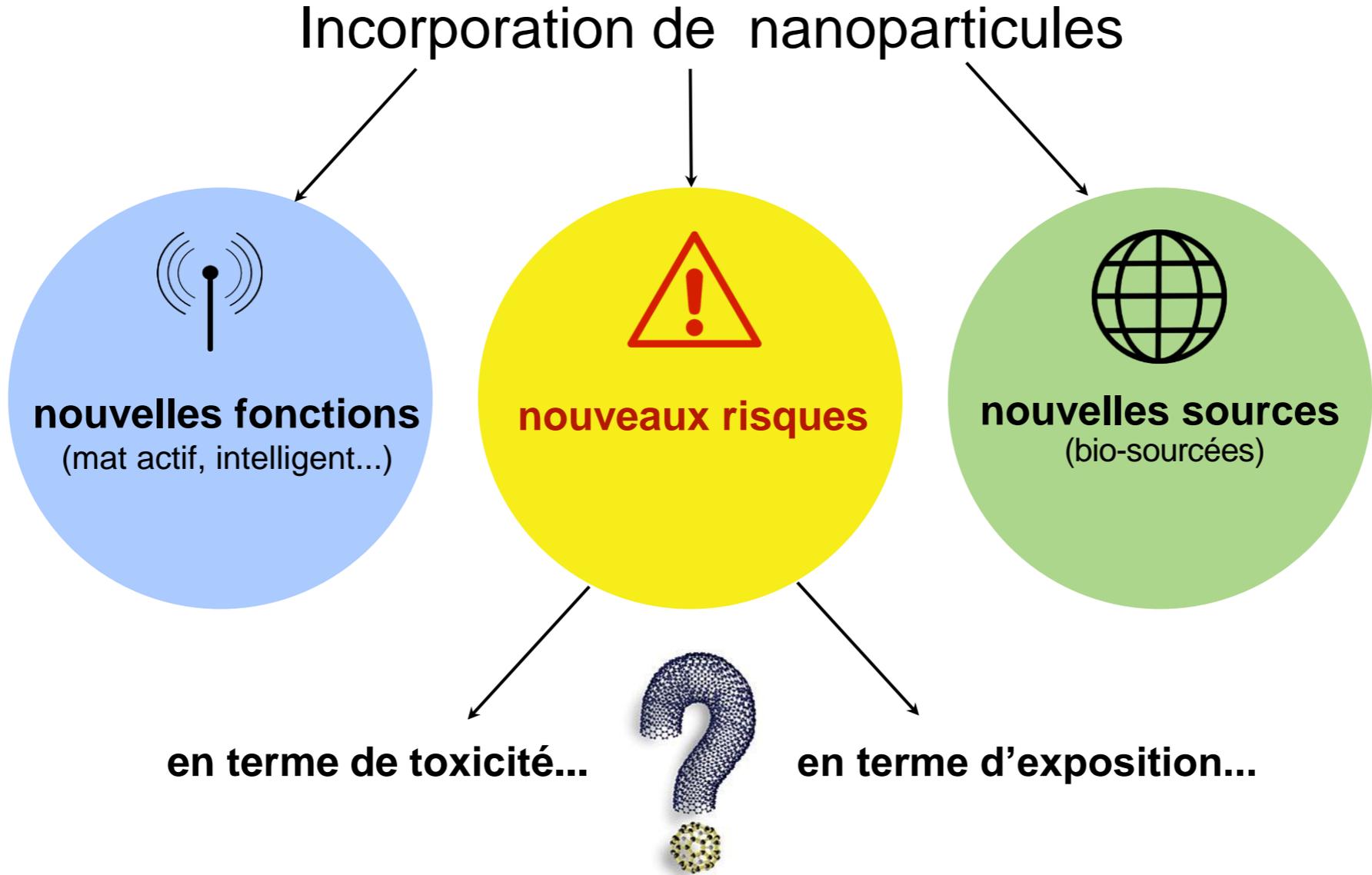
Les nouvelles technologies qui produisent des substances à une dimension particulière présentant des propriétés chimiques et physiques sensiblement différentes de celles de particules plus grandes, par exemple sous la forme de **nanoparticules**, doivent être évaluées **au cas par cas** pour ce qui est des risques, jusqu'à ce que l'on dispose de davantage d'informations à leur sujet

## Règlement 450/2009

Des substances non autorisées peuvent être séparées des denrées alimentaires par une barrière fonctionnelle. Les substances sous la forme de nanoparticules, doivent être évaluées **au cas par cas** pour ce qui est des risques, jusqu'à ce que l'on dispose de davantage d'informations à leur sujet.

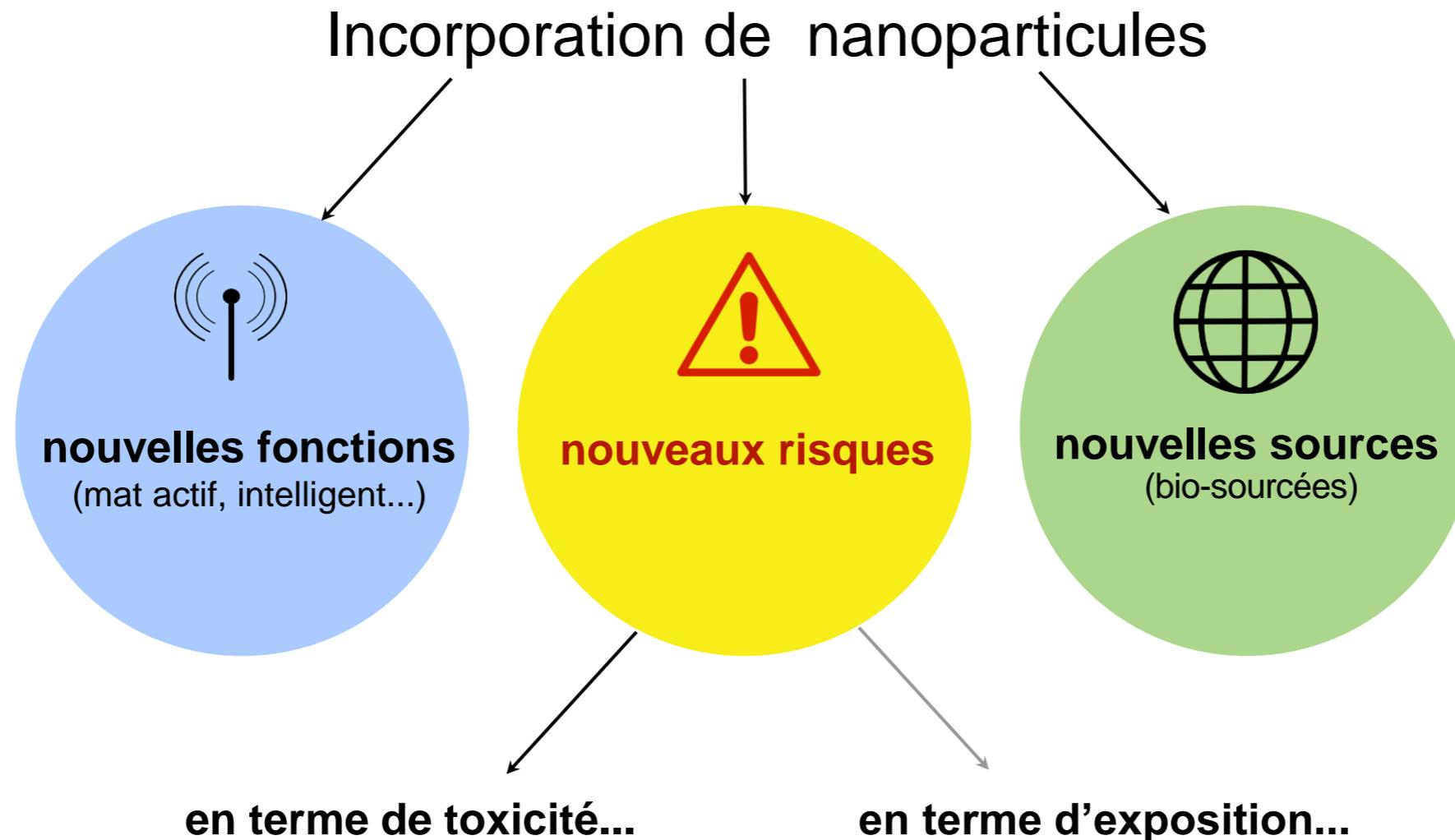
# Nanotechnologies et emballages

---



# Nanotechnologies et emballages

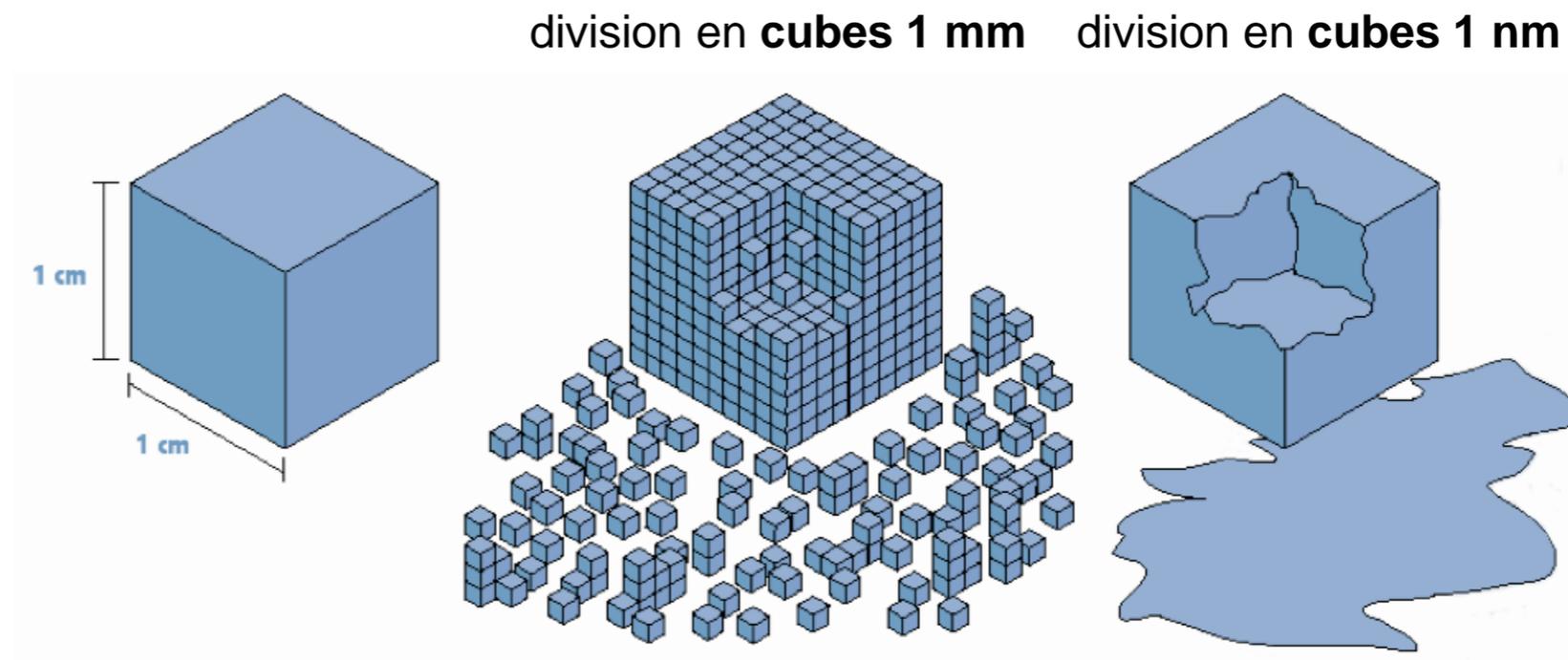
---



- perméabilité intestinale ?
- translocation ?
- biopersistence ?
- effet cellulaire, humoraux,
- génotoxicité...

# Propriétés des nanoparticules

**petites mais toxiques ?**



surface d'échange = **6 cm<sup>2</sup>**

**60 cm<sup>2</sup>**

**60 000 cm<sup>2</sup>**

**forte capacité d'interaction,  
d'adsorption, d'agrégation**

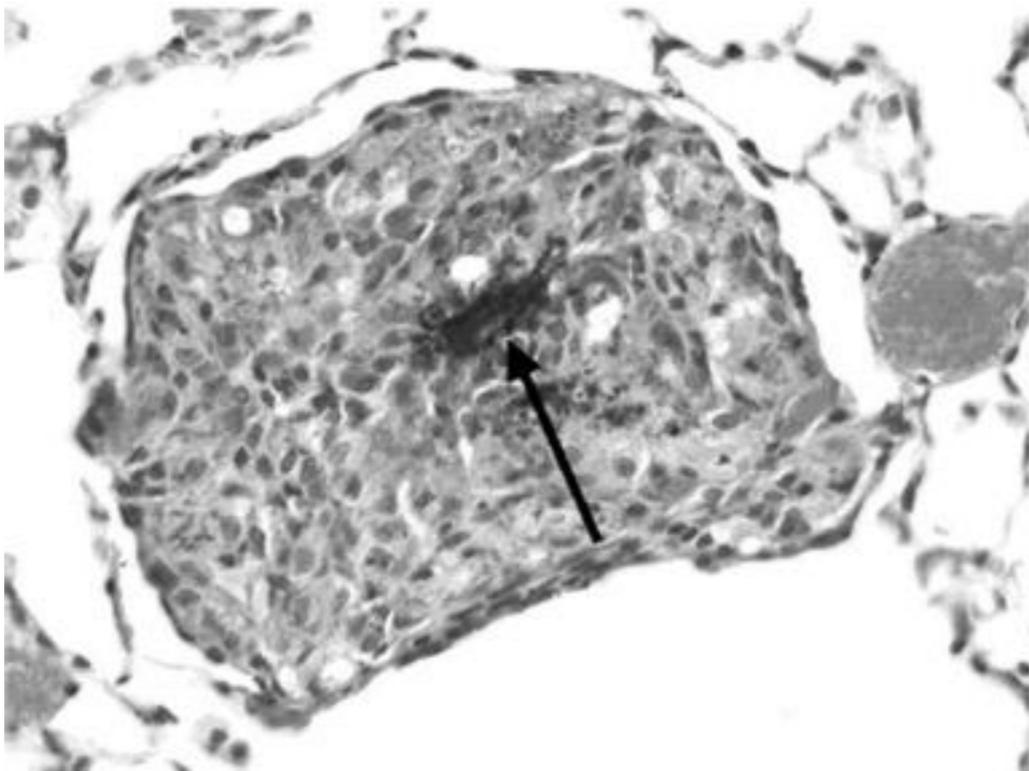
**forte capacité  
d'incorporation aux  
cellules**

**forte capacité à  
synthétiser des radicaux  
libres**

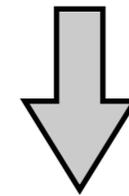
# Propriétés des nanoparticules

---

Une toxicité liée aux dimensions  
et aux facteurs de forme :



exposition à des nano-tubes de  
carbone de dimensions  
identiques aux fibres d'amiante

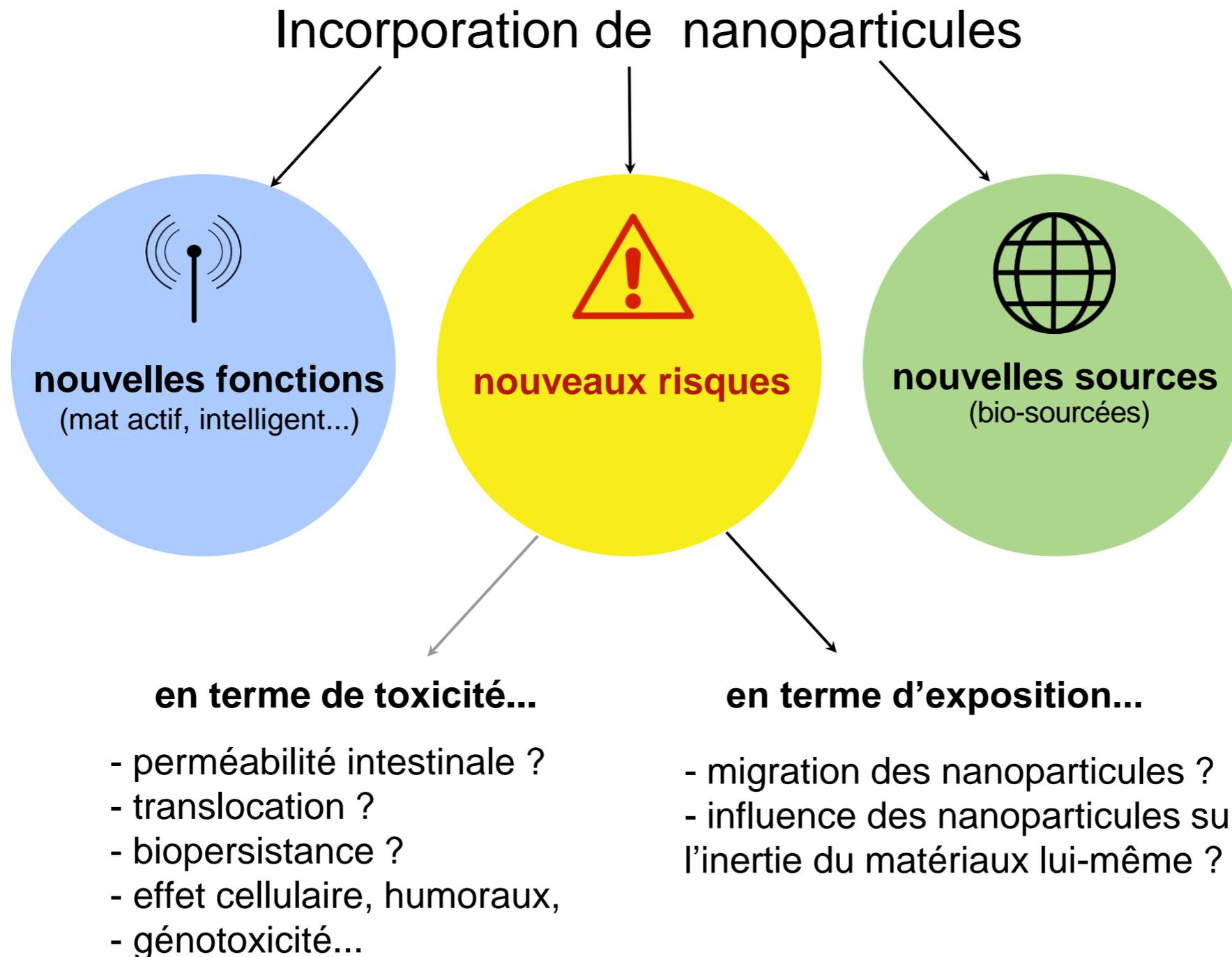


effet cellulaire identique

Comparative Pulmonary Toxicity Assessment of Single-wall Carbon Nanotubes in Rats. D. B. Warheit,<sup>1</sup> B. R. Laurence, K. L. Reed, D. H. Roach, G. A. M. Reynolds and T. R. Webb, *Toxicological Sciences*, (2004) 77, 117–125

# Nanotechnologies et emballages

---

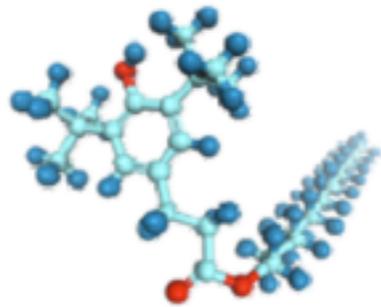


# Migration des nanoparticules

---

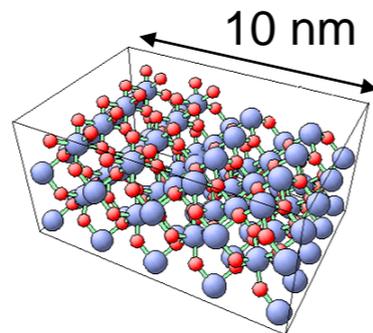
les nanoparticules incorporées dans les matériaux plastiques ont-elles la mobilité suffisante pour permettre leur migration ?

Irganox 1076

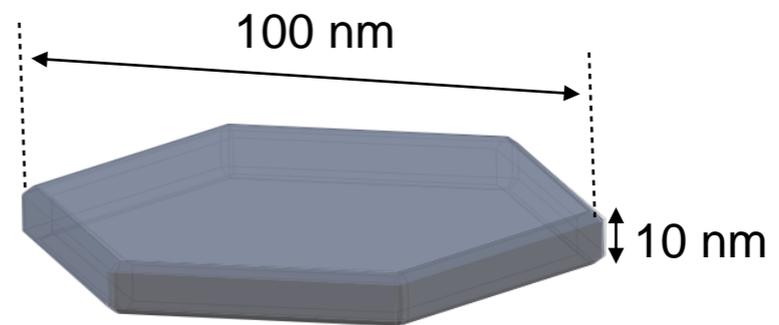


$M = 539 \text{ g.mol}^{-1}$

nanoparticule  $\text{TiO}_2$

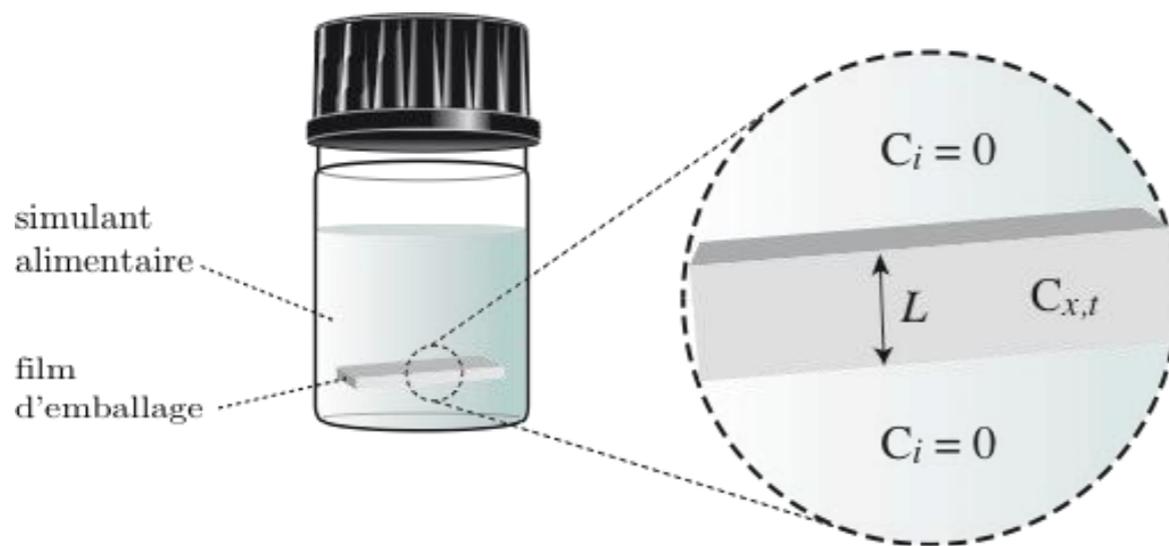


nanofeuillet d'argile



# Simulation de la migration des nanoparticules

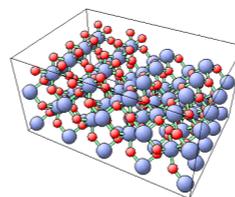
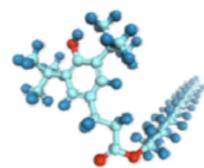
les nanoparticules incorporées dans les matériaux plastiques ont-elles la mobilité suffisante pour permettre leur migration ?



$L = 100 \mu\text{m}$   
 $C_0 = 500 \text{ ppm}$   
 $T = 40^\circ\text{C}$

$$\forall x, 0 < x < l, \forall t \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} D t\right]$$



coefficient de diffusion  
 $D \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$

$1.2 \times 10^{-14}$

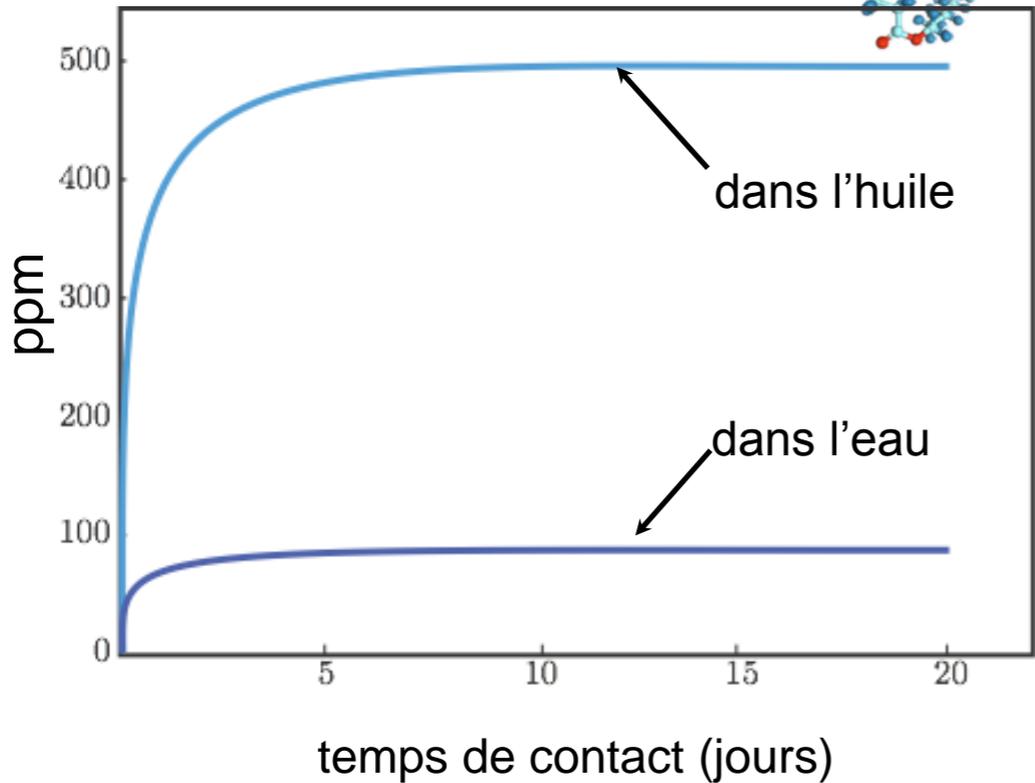
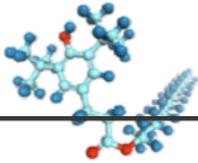
$8.4 \times 10^{-22}$

$2.2 \times 10^{-23}$

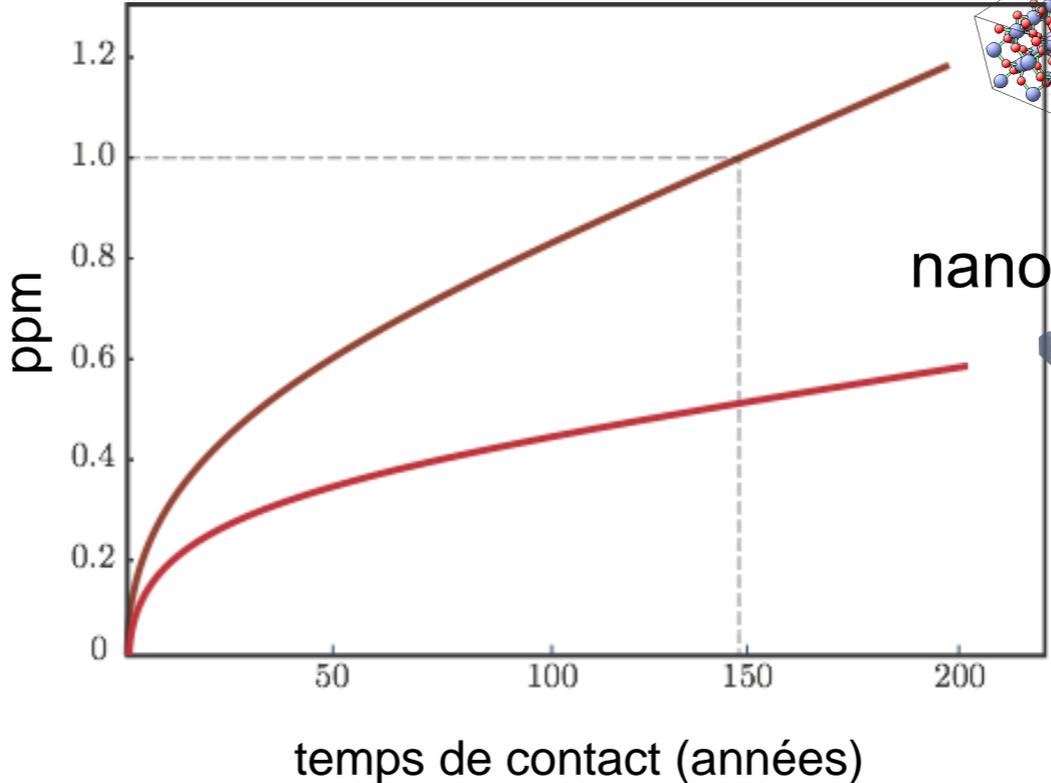
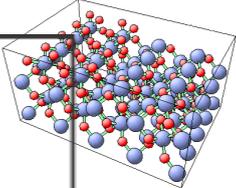
# Simulation de la migration des nanoparticules

simulation des cinétiques de migration

Irganox 1076



nanoparticule TiO<sub>2</sub>



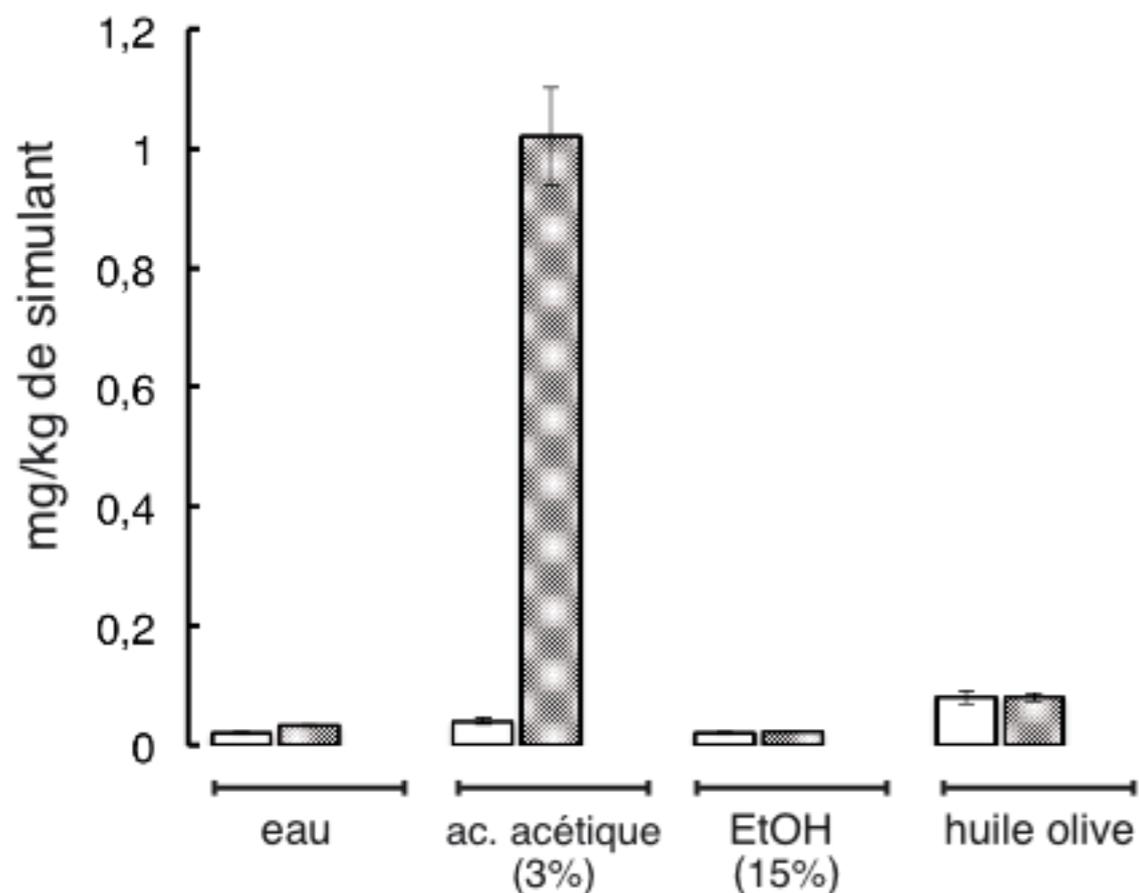
nanofeuillets d'argile



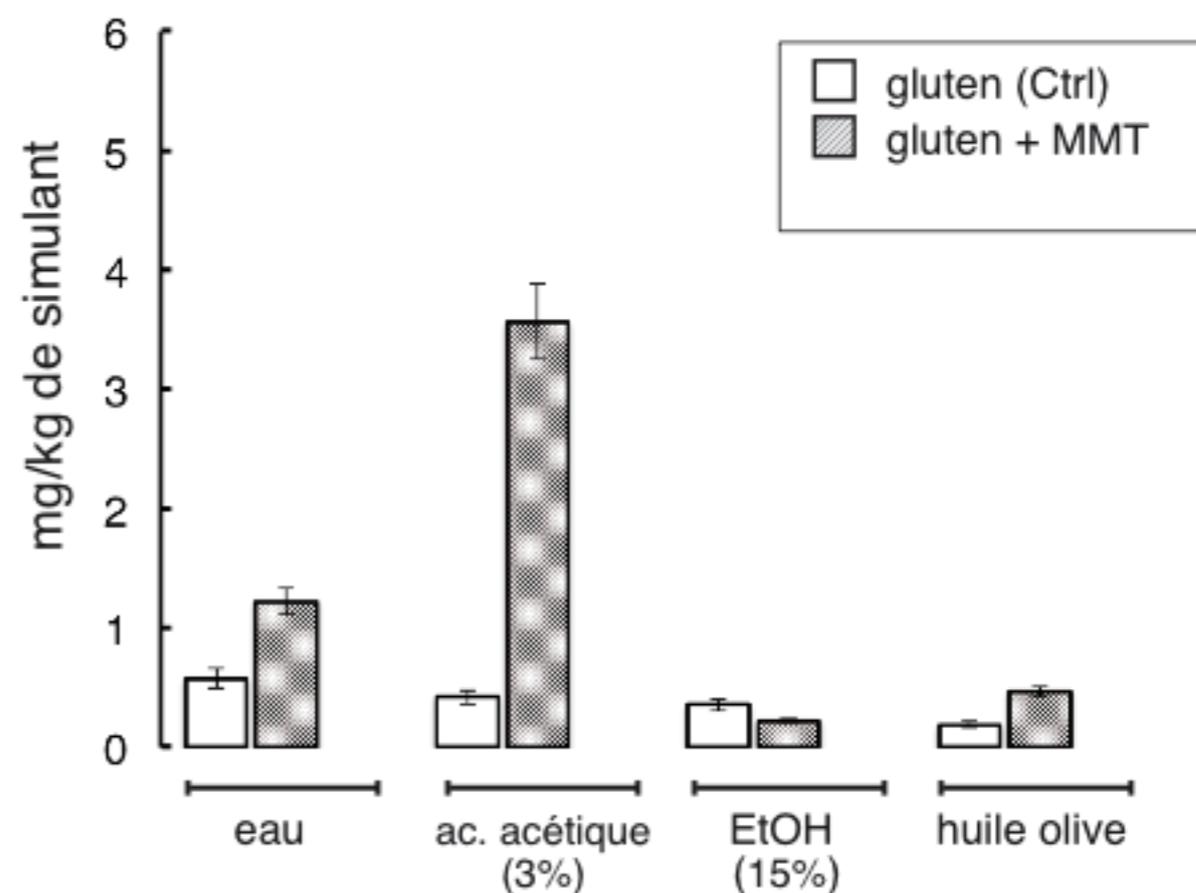
# Mesure expérimentale de la migration de nanoparticules

Migration des nano-argiles (Montmorillonites) d'un film de Gluten de blé au contact de différents simulants alimentaires (10j/ 40°C)

Migration de l'aluminium  
mesurée dans les simulants



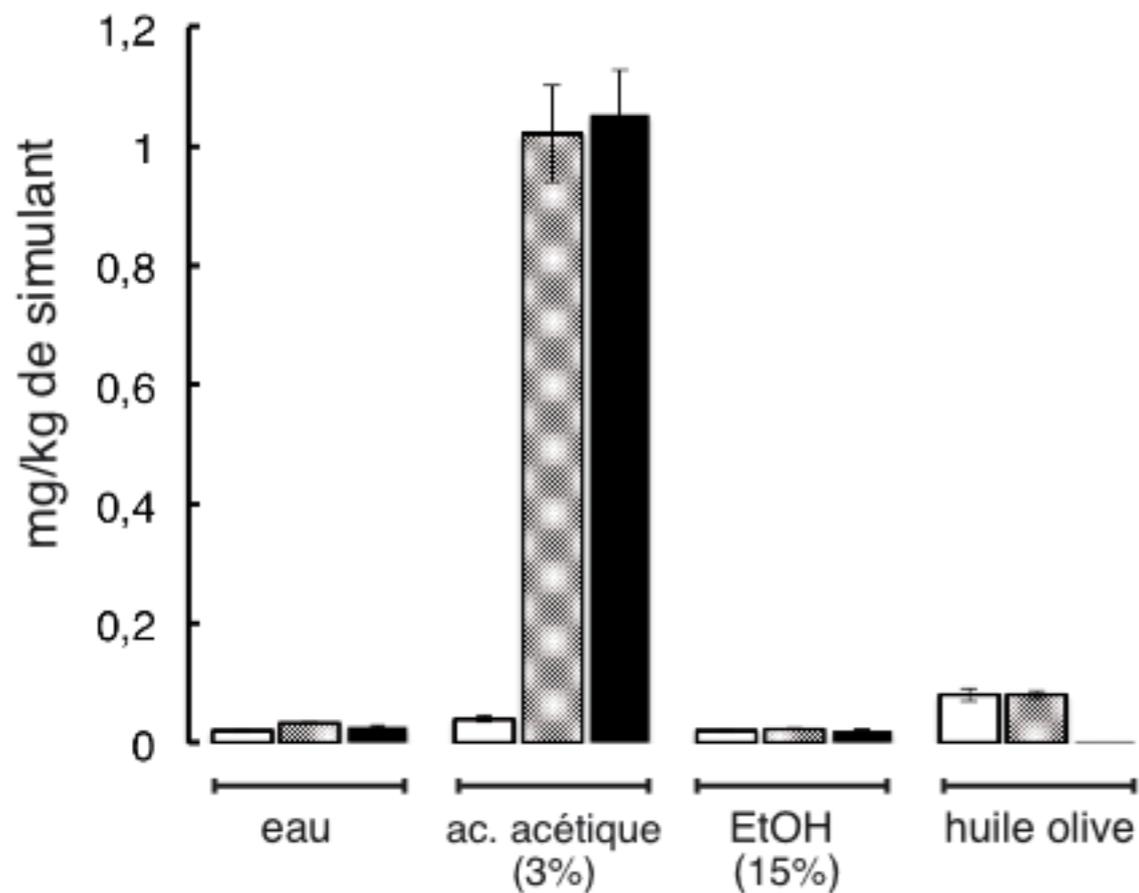
Migration du silicium  
mesurée dans les simulants



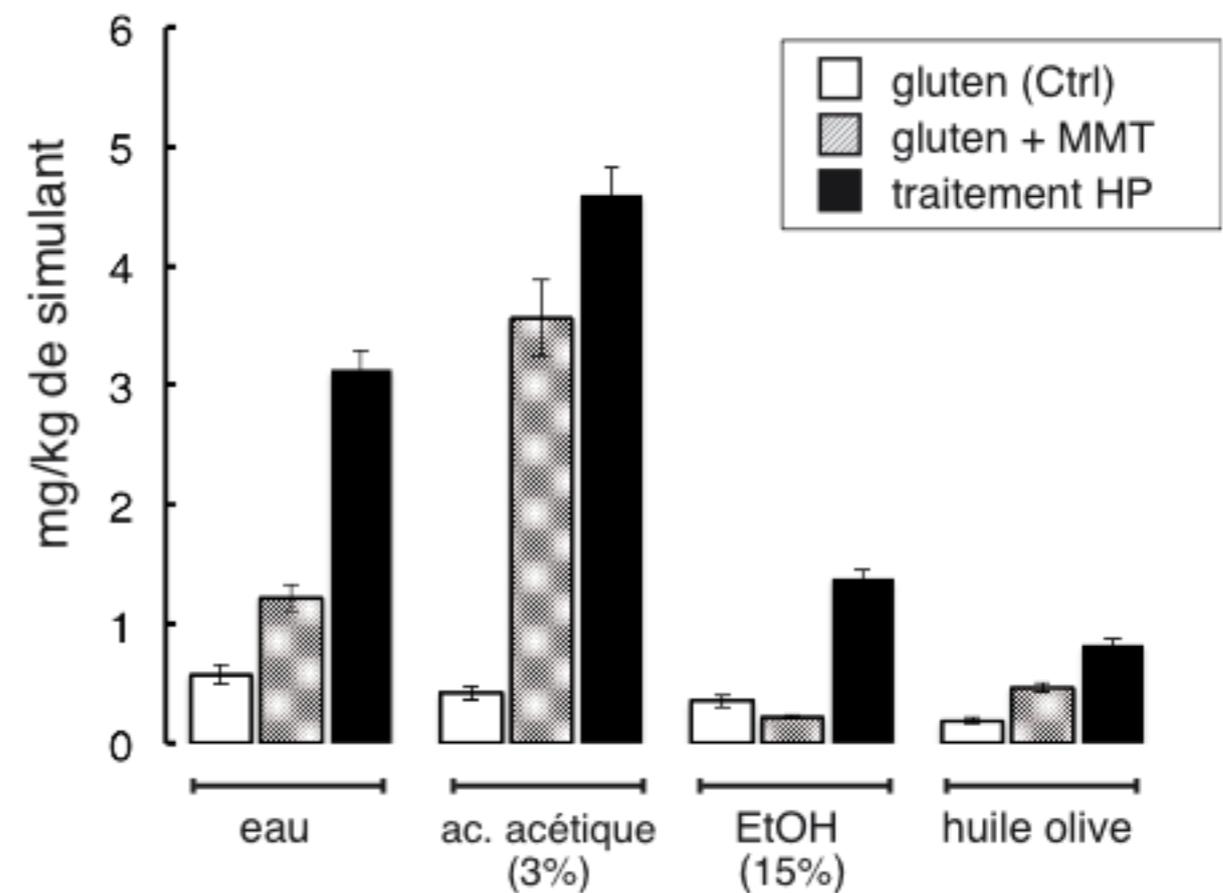
# Mesure expérimentale de la migration de nanoparticules

Migration des nano-argiles (Montmorillonites) d'un film de Gluten de blé au contact de différents simulants alimentaires (10j/ 40°C)

Migration de l'aluminium  
mesurée dans les simulants

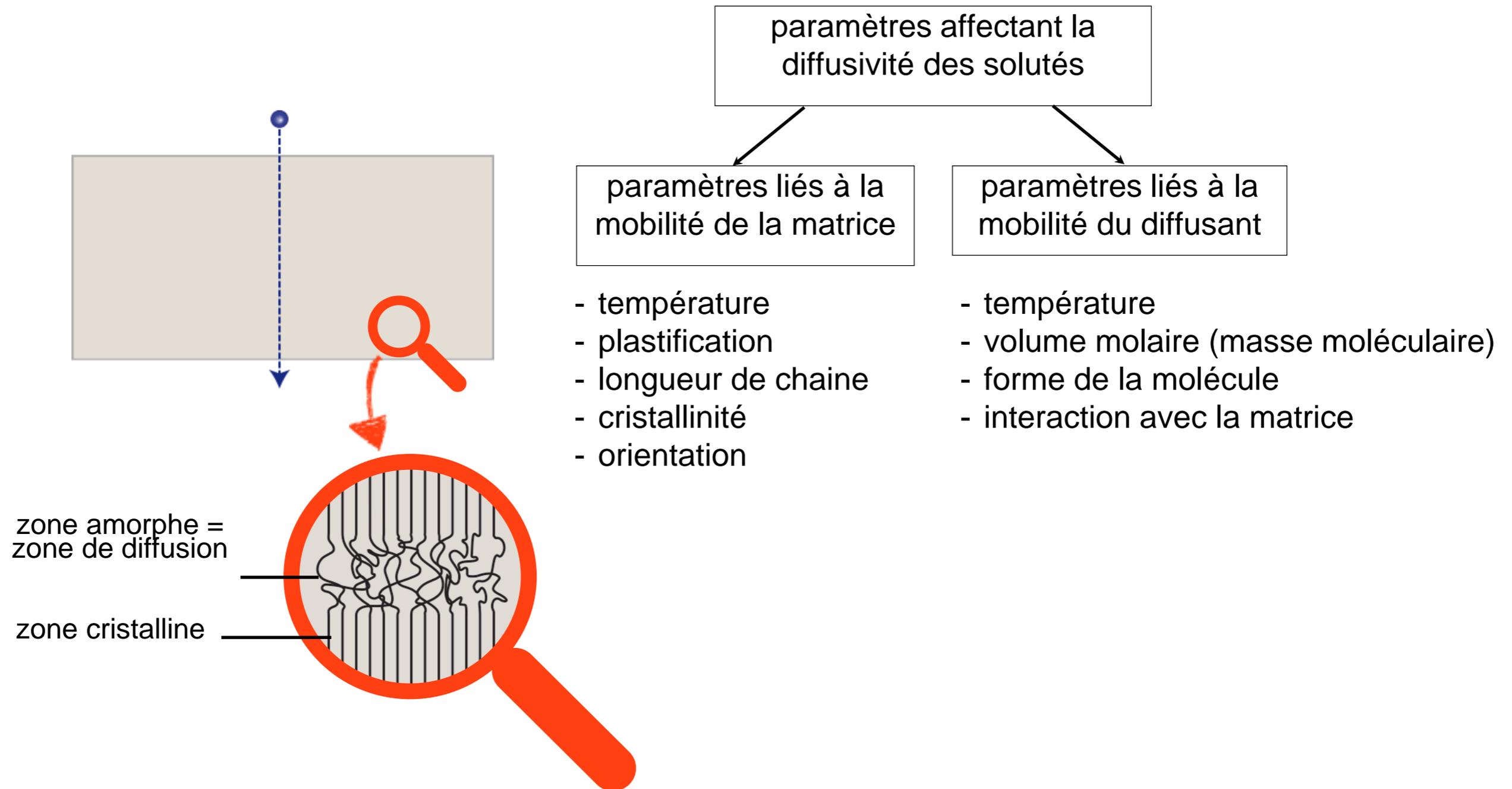


Migration du silicium  
mesurée dans les simulants



# Impact des NP sur l'inertie des polymères

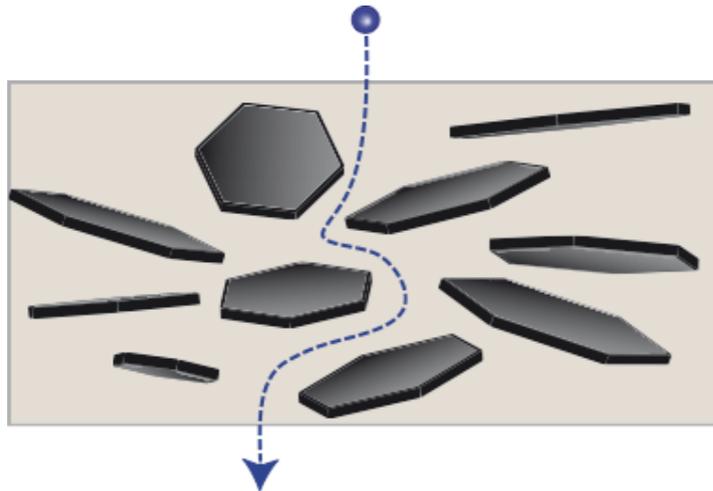
## La diffusion dans les polymères : milieu homogène continu



# Impact des NP sur l'inertie des polymères

---

## La diffusion dans les polymères : milieu hétérogène composite



paramètres affectant la diffusivité des solutés

paramètres liés à la mobilité de la matrice

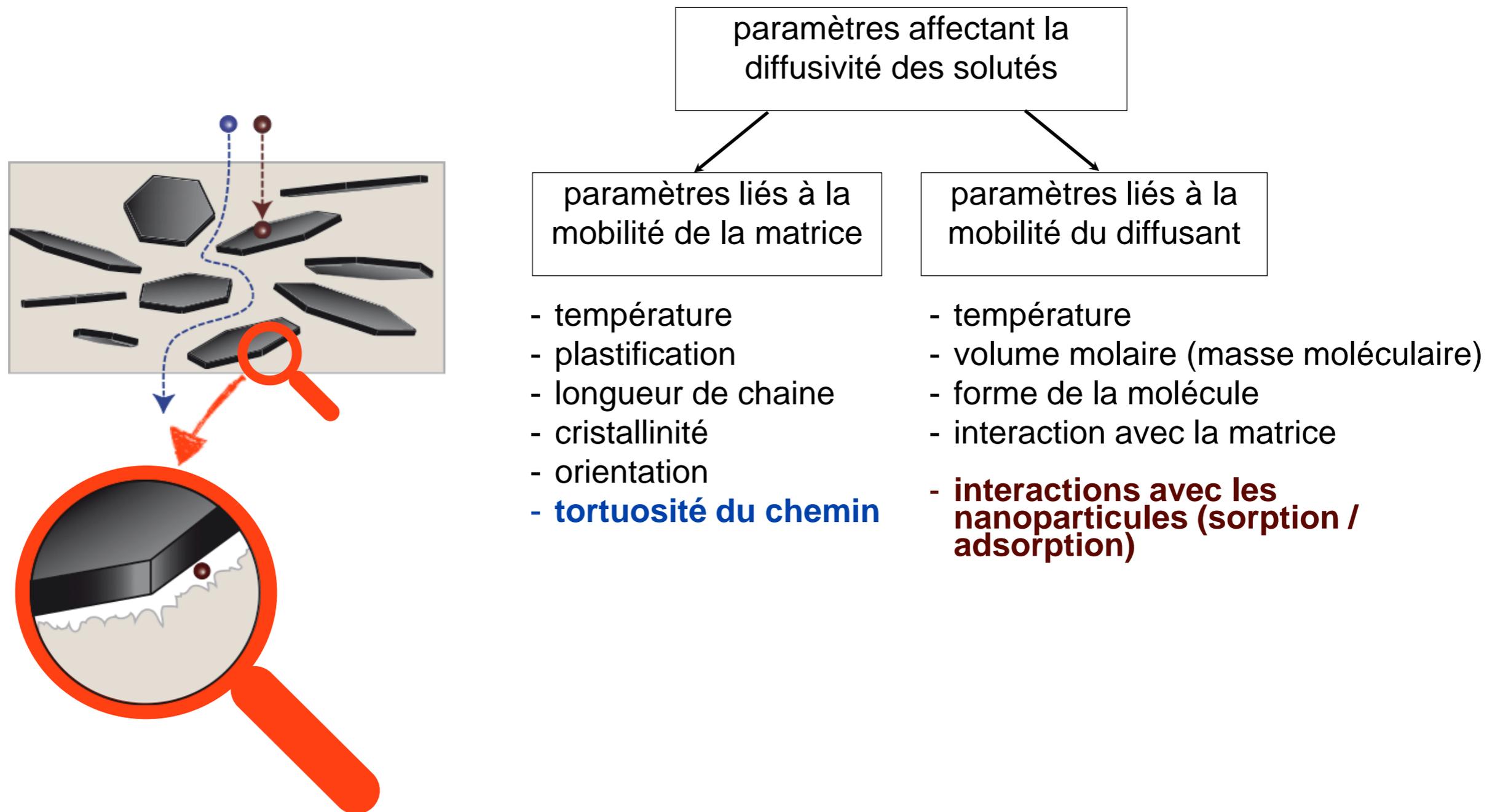
- température
- plastification
- longueur de chaîne
- cristallinité
- orientation
- **tortuosité du chemin**

paramètres liés à la mobilité du diffusant

- température
- volume molaire (masse moléculaire)
- forme de la molécule
- interaction avec la matrice

# Impact des NP sur l'inertie des polymères

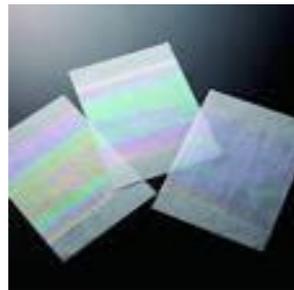
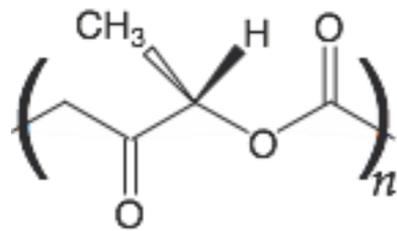
## La diffusion dans les polymères : milieu hétérogène composite



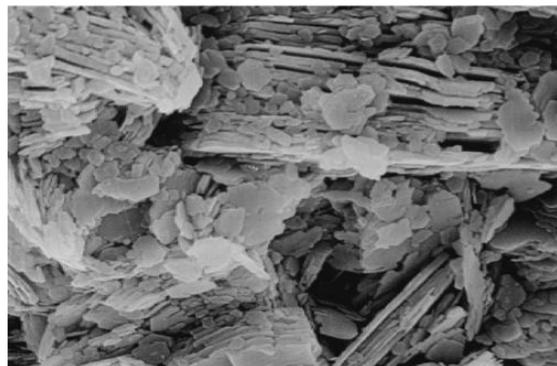
# Impact des NP sur la structure des polymères

Etude des modifications structurales d'un polymère : Le polylactate

polylactate



+



Montmorillonite

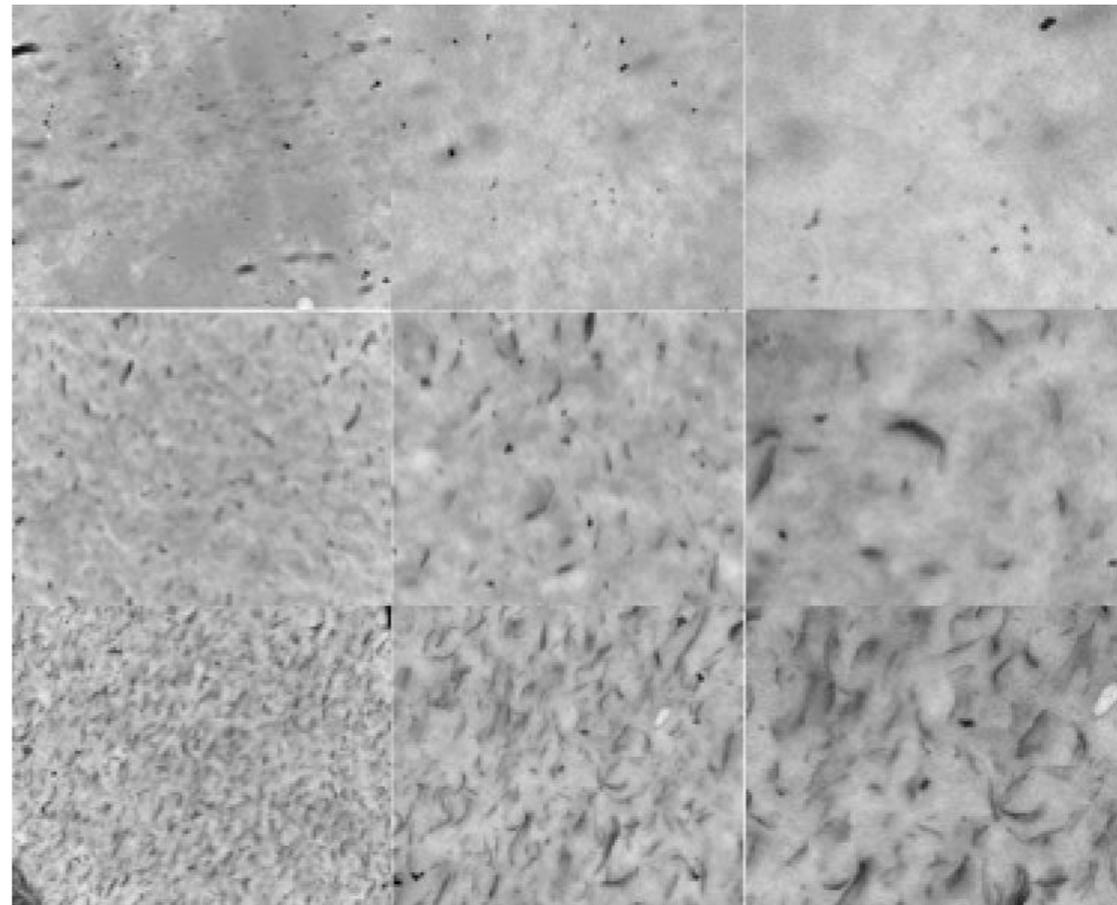


PLA-MMT

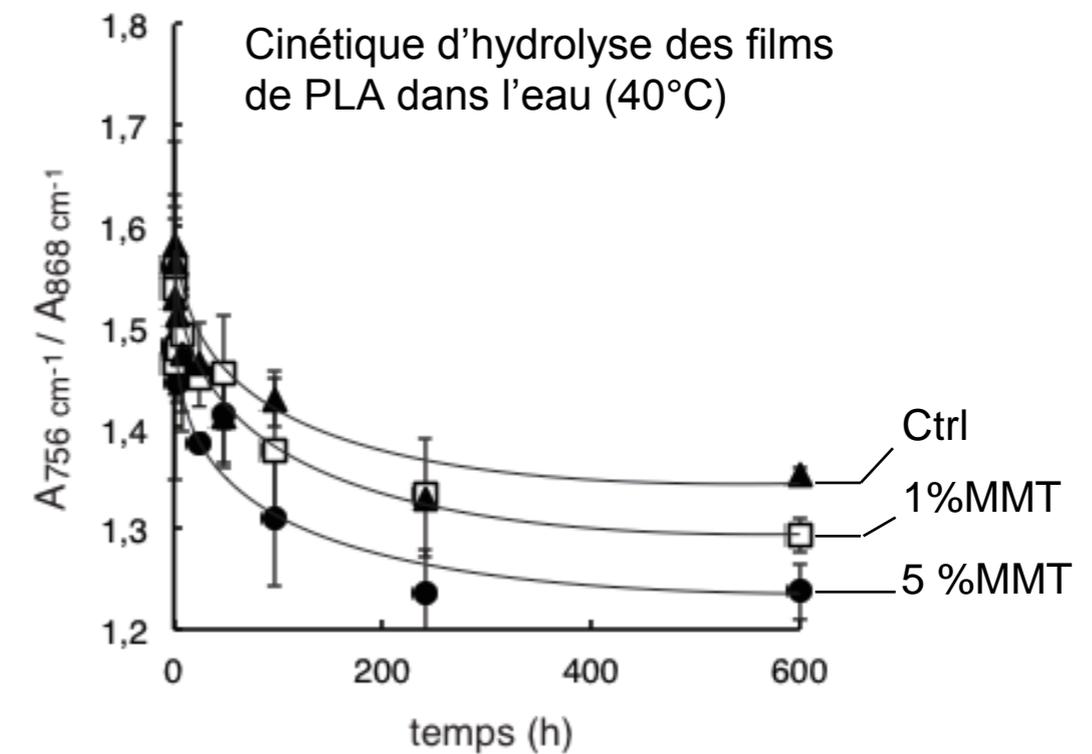
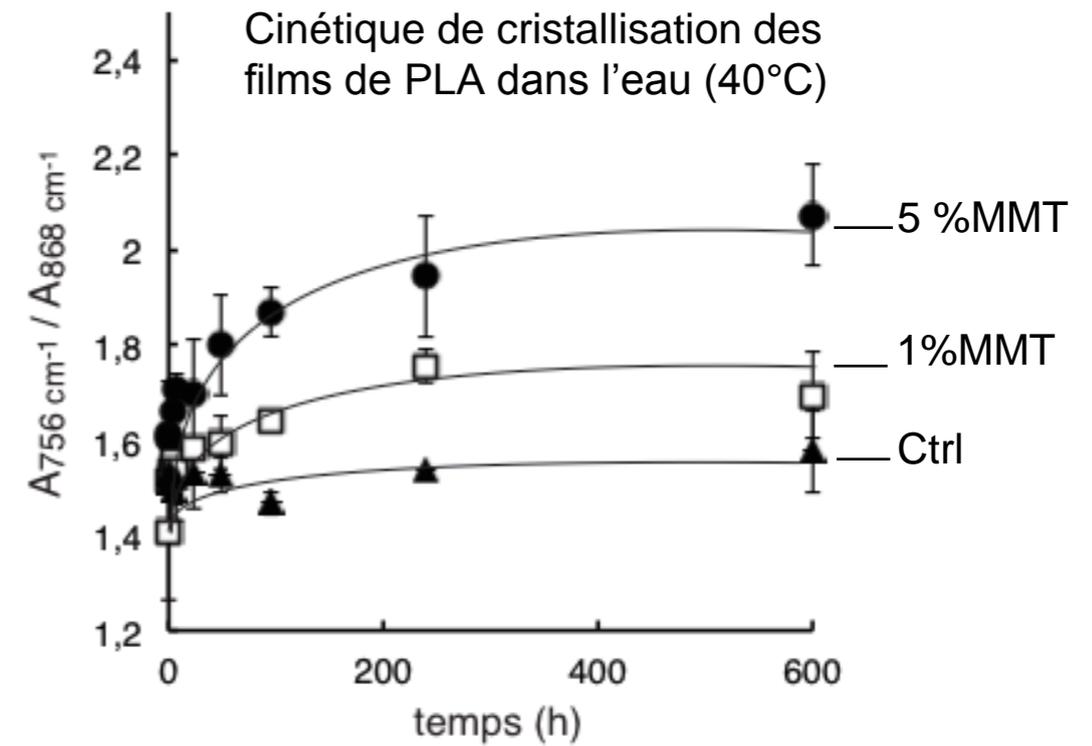
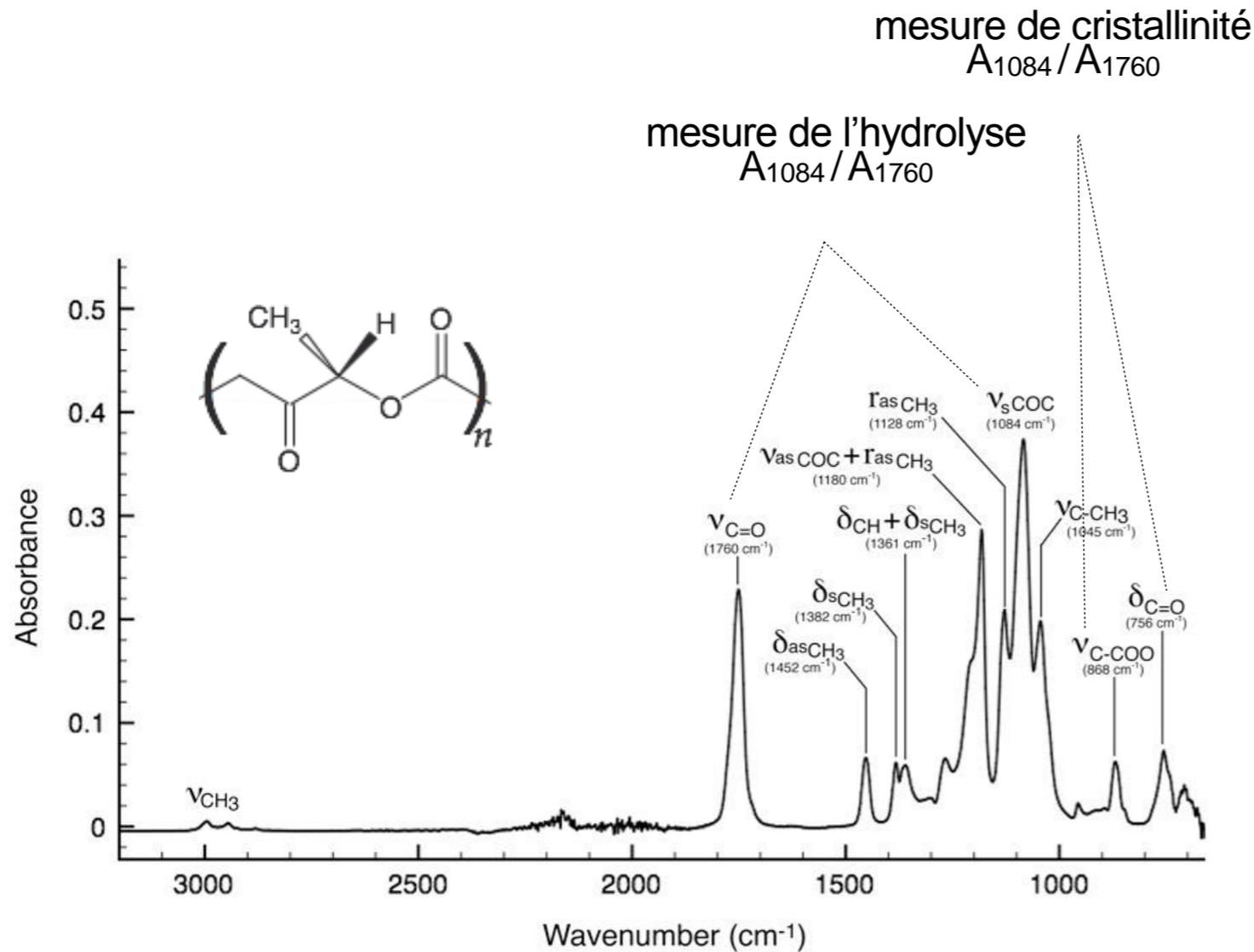
0%

1%

5%

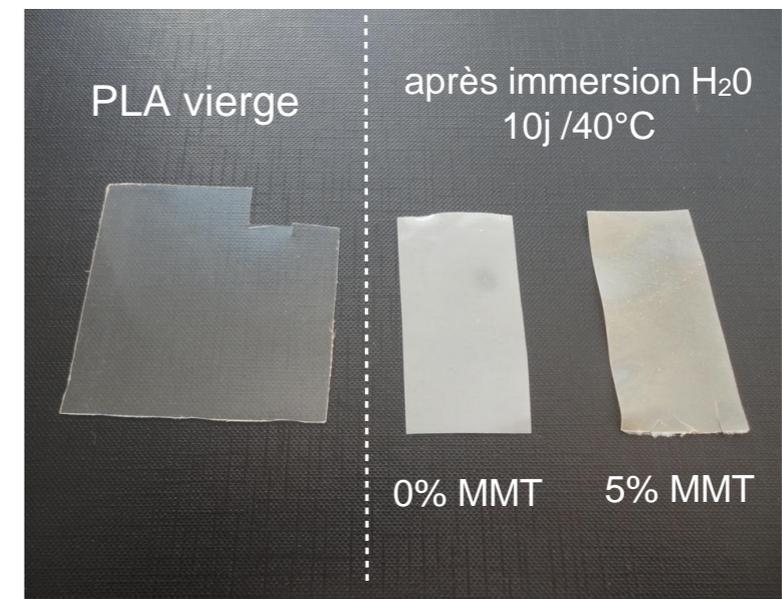
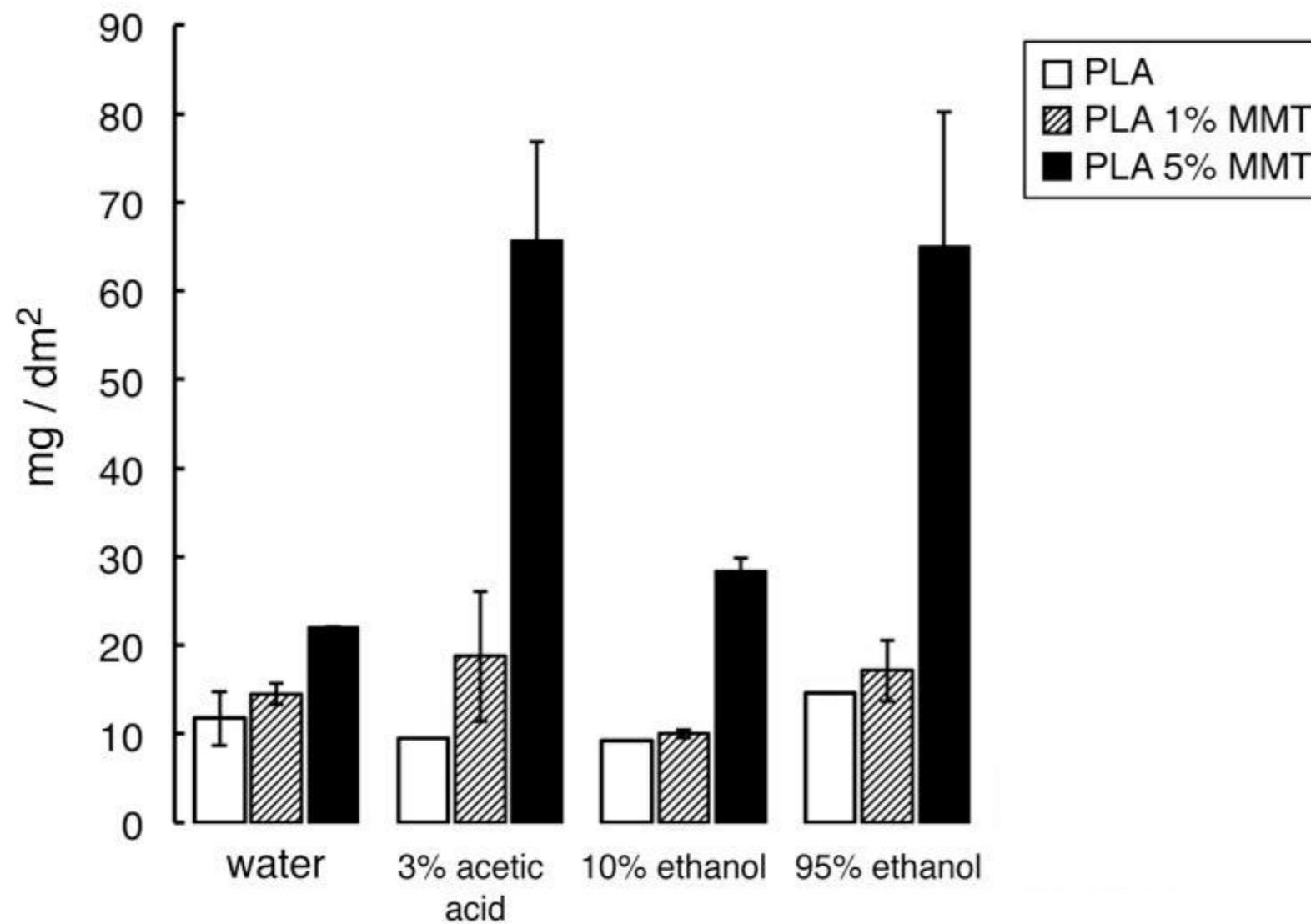


# Impact des NP sur la structure des polymères



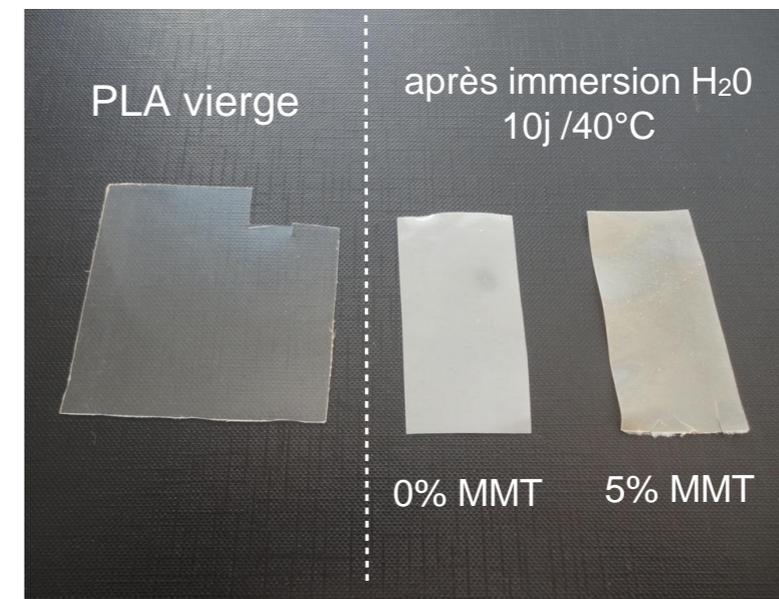
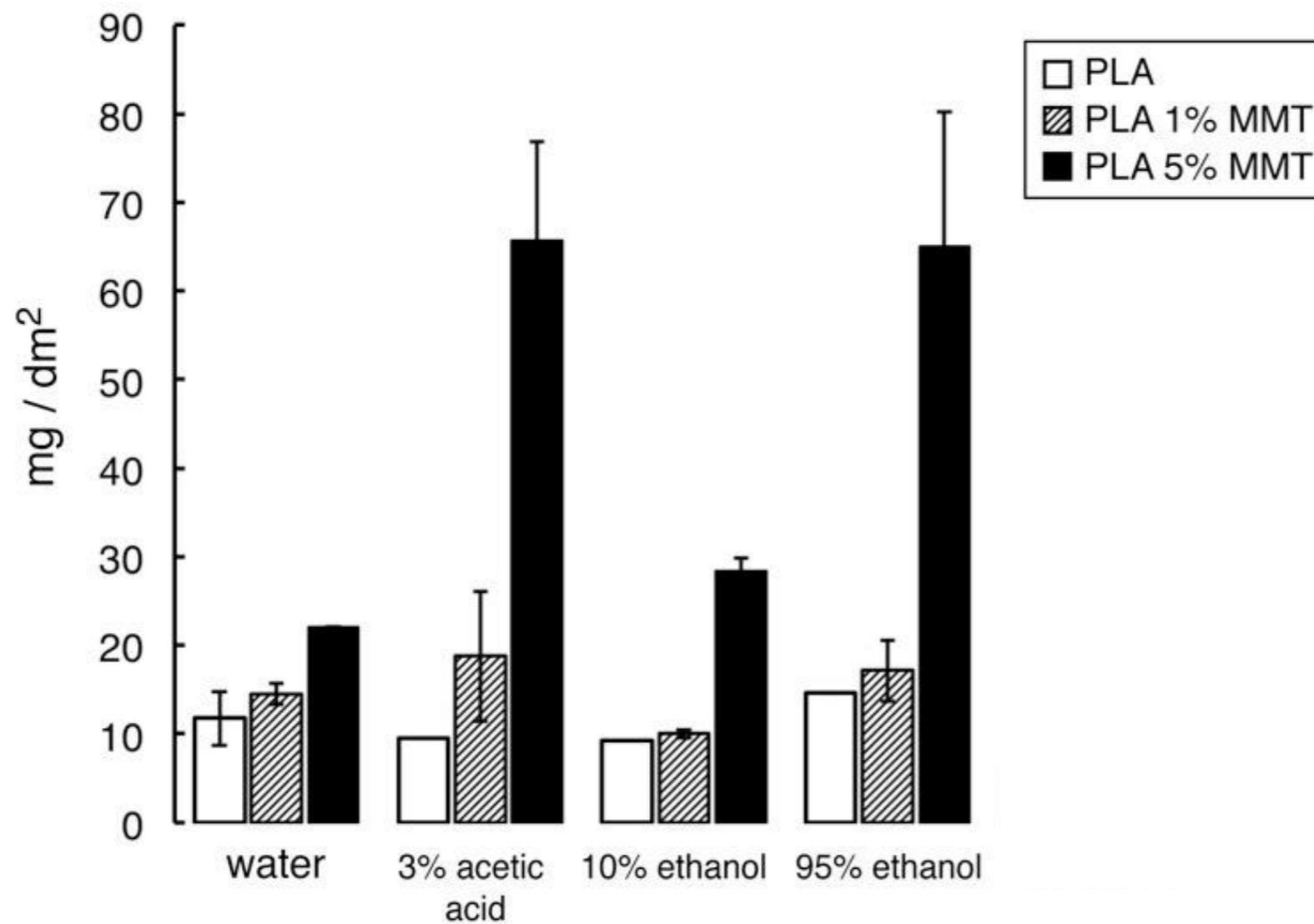
# Impact des NP sur l'inertie des polymères

Mesures de migrations globales de films de PLA intégrant 0, 1, 5% de MMT (cloisite 30B)



# Impact des NP sur l'inertie des polymères

Mesures de migrations globales de films de PLA intégrant 0, 1, 5% de MMT (cloisite 30B)



# Impact des NP sur les propriétés de transfert des matériaux

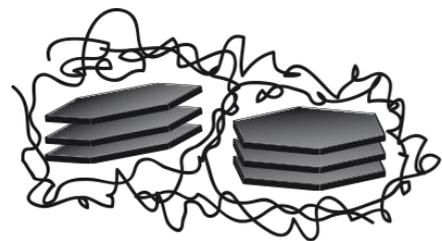
gluten de blé



+

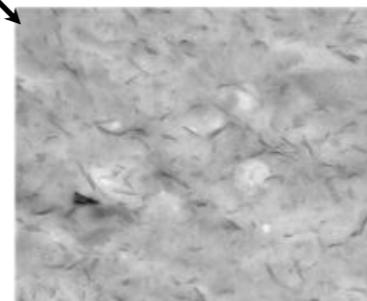
Montmorillonites modifiées

HPS



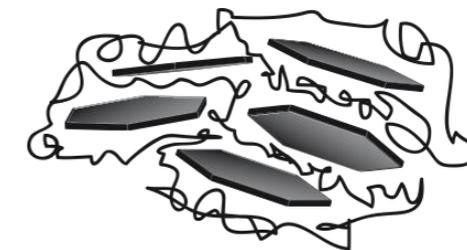
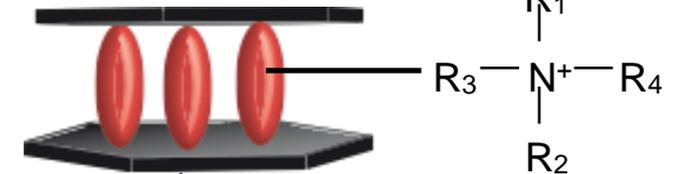
séparation de phase  
(microcomposite)

C30B



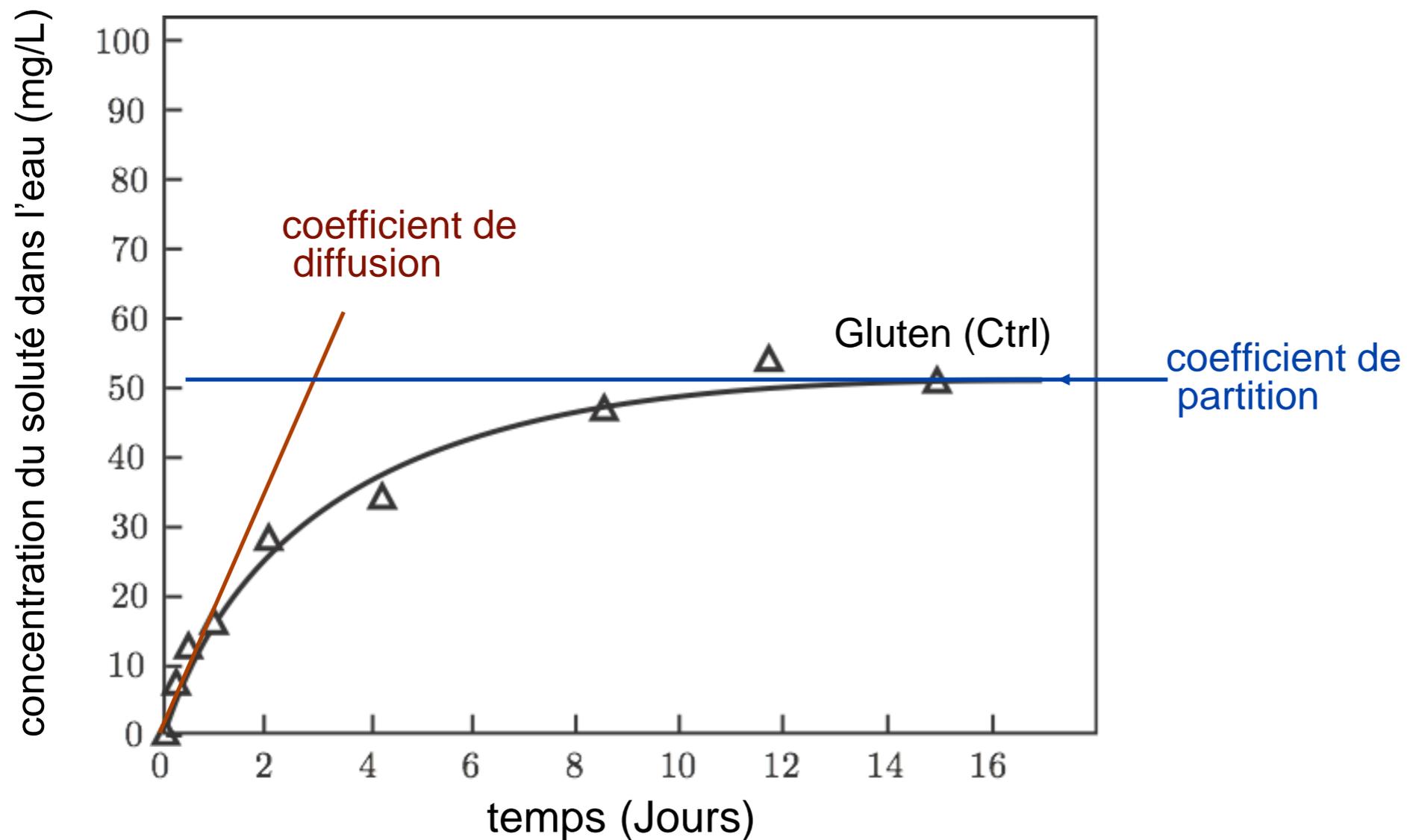
exfoliation  
(nanocomposite)

D72-T



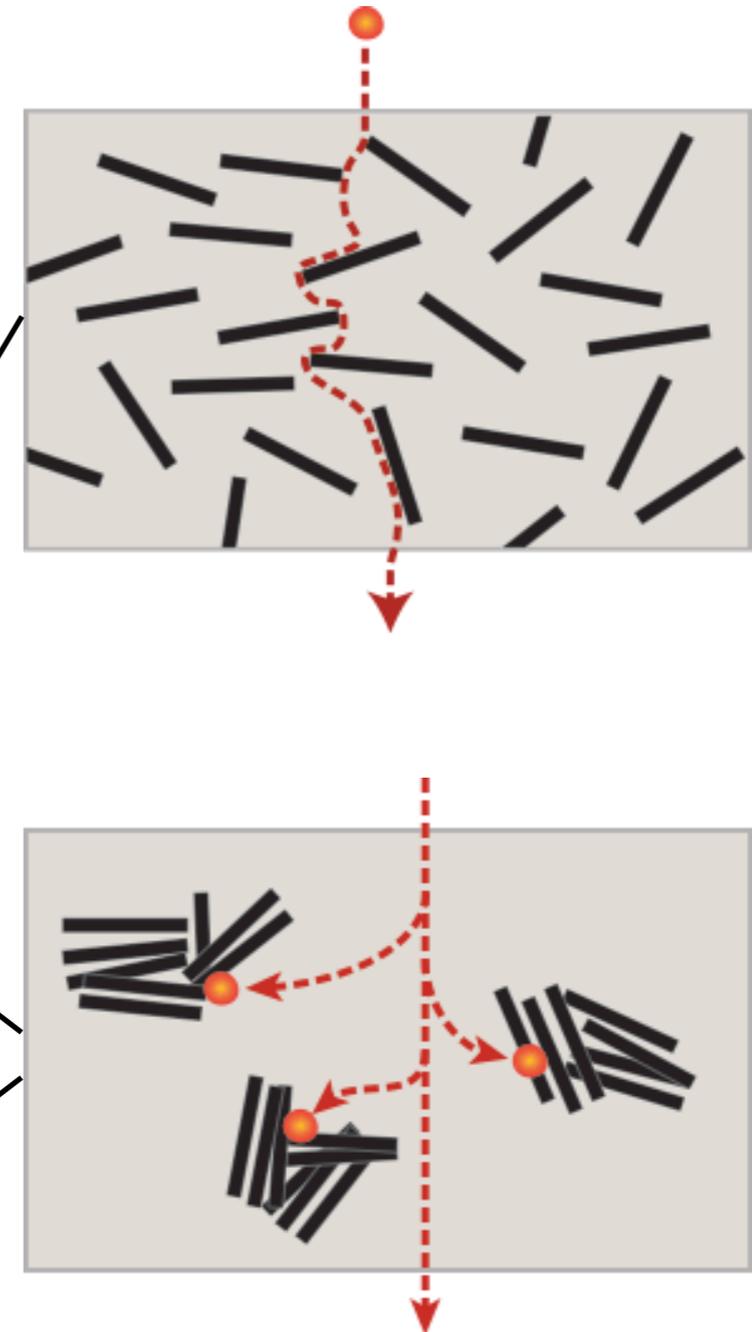
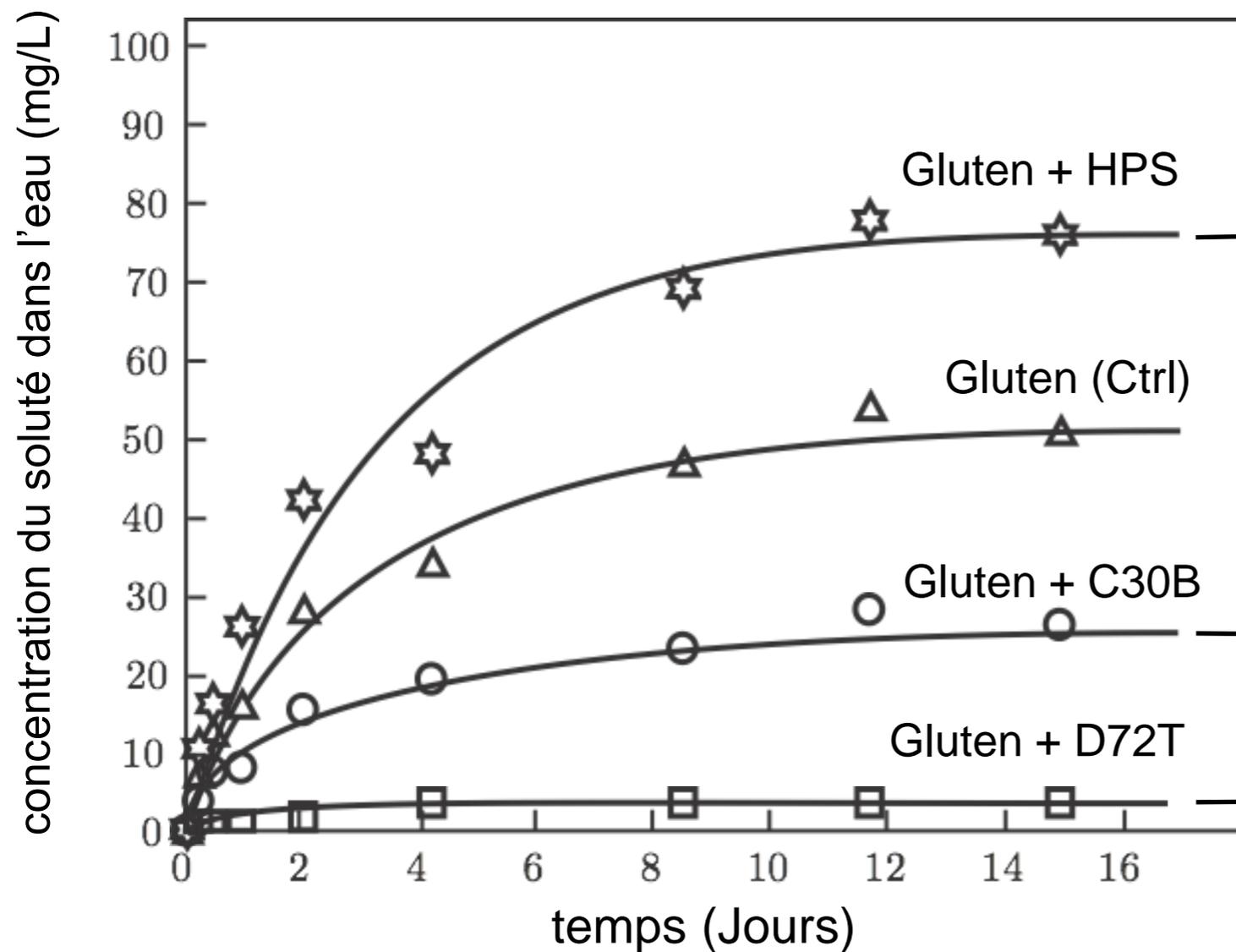
# Impact des NP sur les propriétés de transfert des matériaux

Cinétique de migration d'un additif dans l'eau (20°C)



# Impact des NP sur les propriétés de transfert des matériaux

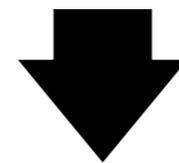
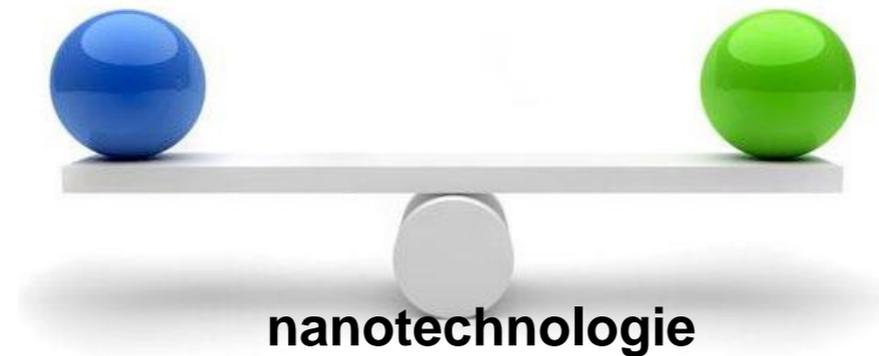
Cinétique de migration d'un additif dans l'eau (20°C)



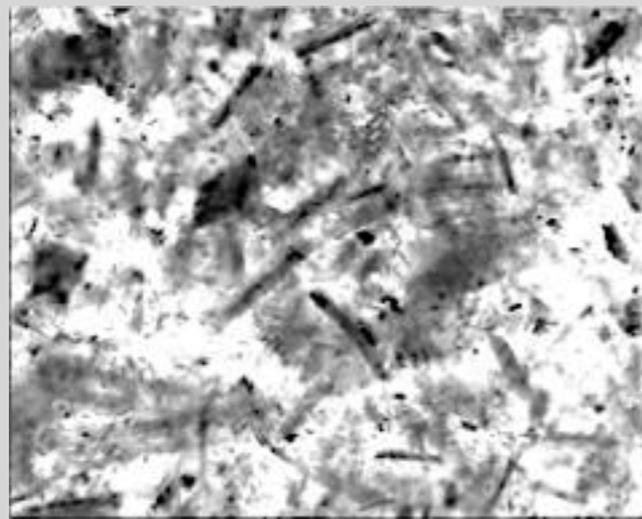
# Conclusion : la conception raisonnée de nanomatériaux

Risque pour la santé du consommateur ?

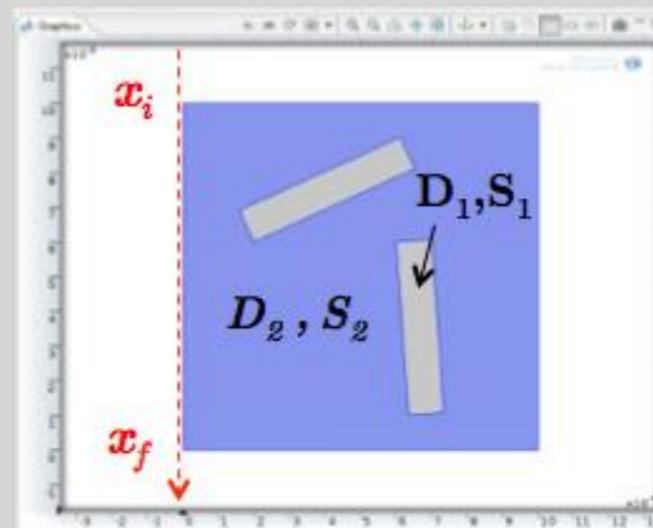
levier pour la conception de matériaux d'emballage sûrs ?



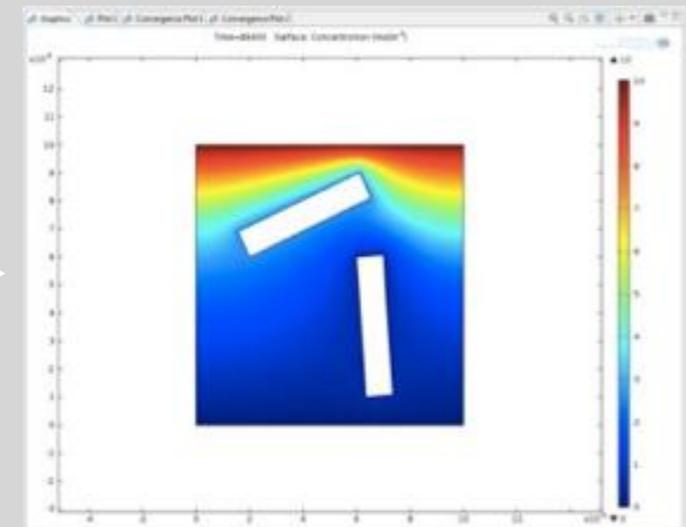
La mise en place d'une démarche d'ingénierie reverse



caractérisation structurale des matériaux



application des lois physiques de diffusion



modélisation des transferts de matière