

How much boost does nano make ?

Nanotechnology, the wildest imaginable stories circulate in the media! Immortality, self-reproducing nano-computers, swarms of nanobots swimming through our veins, repairing damaged cells and attacking viruses, ... Will it all be possible in the near future? Nanotechnology is seen as the driving force behind a new industrial revolution; these days, the science of the very small is big business. It has become a huge part of multiple sectors.

Nanotechnology involves the fabrication, manipulation and characterisation of structures, devices and materials in nanosize (less than 100 nanometer¹). Because of their significantly larger surface-area-to-mass ratio, nanoparticles can be more chemically reactive, and change their strength or other properties. That is the big advantage of nanoscale materials compared to chemically identical materials in larger form.

Scientists, engineers, and clinicians, who endeavor to better understand how nanotechnology can impact biological systems through the use of biosensors, biopharmaceuticals, and biomaterials, will find abundant opportunities to pursue their investigations in multiple application fields. Nanotechnology promises a better life; it can improve human health, wealth, products and quality of life and, moreover, it reduces the impact on the environment [Kuswandi 2016, 2017]. However, food nano-packaging is still poorly developed despite numerous opportunities to improve both the packaging materials as well as the packaging functions. Examples are the barrier properties, strength, flexibility and stability of these packagings.

Three packaging applications of nanomaterials become prominent [Kuswandi 2016, 2017]. First, one distinguishes the improved packaging. Primarily, this relates to packagings that are characterized by better barrier performance pertaining to the permeability of oxygen (O₂) and carbon dioxide, or that have improved ultraviolet as well as heat resistance, strength, stiffness, and dimensional stability. Secondly, the author refers to active packagings, intentionally releasing chemicals into the packaged food and, hence, affecting taste, freshness and shelf-life. And, finally, we come to the smart or intelligent packagings; they are often equipped with nanosize O₂ and freshness indicators.

A variety of nanoparticle-reinforced polymers, termed as nanocomposites, have been developed to improve packaging materials. In improved packaging development, nanomaterials are mixed into the polymer matrix to improve the gas barrier properties, as well as the temperature and humidity resistance of the packaging. Typically, nanoparticle reinforced polymers or nanocomposites such as clay nanoparticle composites with improved barrier properties (80 – 90 % reduction in gas permeability) have been developed for the manufacture of food packagings [Brody 2007; Chaudhry et al. 2008]. Examples are food packaging films and trays as well as bottles for beer, edible oils and carbonated drinks.

¹ One nanometer (nm) is one billionth of a meter

Coatings on food can be defined as single, thin films of edible material placed on top of food components to provide a barrier to mass transfer. Nanolaminates, on the other hand, consists of two or more layers of materials with nanometer dimensions that are physically or chemically bonded to each other [Kuswandi et al. 2017]. Edible coatings are currently extensively used on a wide variety of foods, including fruits, vegetables, meats, chocolate, cheese, candies, bakery products and French fries. However, only few works reported the incorporation of nanoparticles to improve the physical properties of coating films. In order to lower the diffusion of O₂, clay montmorillonite could be added into pectins [Mangiacapra et al. 2005]. Nanolaminates, on the other hand, offer some advantages for the preparation of edible coatings and films over conventional technologies and may thus have a number of important applications within the food and dairy industry [Weiss et al. 2006]. A large variety of different adsorbing substances could be used to create the different layers, including natural polyelectrolytes (proteins, polysaccharides), charged lipids (phospholipids, surfactants) and colloidal particles (micelles, vesicles, droplets).

Nanoclays can be used to improve barrier properties of the food packaging materials by incorporating and embedding them. The layered silicates commonly used in nanocomposites consist of two-dimensional layers, which are 1 nm thick and several microns² long depending on the particular silicate. Its presence in polymer formulations increases the tortuosity of the diffusive path for a penetrated molecule, which in turn, provides excellent barrier properties [Bharadwaj et al. 2002; Cabedo et al. 2004; Mirzadeh & Kokabi 2007]. The most widely studied type of clay fillers is montmorillonite [Weiss et al. 2006]. A minor disadvantage of the use of nanoclays is the decreased transparency of the polymers [Yu et al. 2003].

Nanomaterials are also profitably used in active packagings to interact directly with the food or its environment, and to allow for a better protection. Silver exerts antimicrobial activity at very low concentrations [Goeyens 2014a]; its incorporation into food packaging materials has now received considerable attention. Films with antimicrobial activity could e.g. help control the growth of pathogenic and spoilage microorganisms: obviously, nanocomposites with low content of silver nanoparticles presented a better efficacy against *E. coli* than microcomposites with higher silver content [Damm et al. 2008].

Silver ions can be adsorbed on nano-structured calcium silicate, the resulting silver composites show excellent antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus* down to very low silver levels of 1 mg kg⁻¹. Moreover, the silver does not leach out easily. These composite particles can be incorporated into food packagings as an easily useable, effective and sustainable antimicrobial agent [Johnston et al. 2008]. Other materials that have been used as antimicrobial materials are titanium dioxide (TiO₂), carbon nanotubes, nisin and chitosan [Goeyens 2014b].

O₂ scavenging is another valuable characteristic of active packagings. O₂ is either directly or indirectly responsible for the deterioration of many foods. Direct oxidation reactions result in browning of fruits and rancidity of vegetable oils; food deterioration by indirect action of O₂ includes e.g. food spoilage by aerobic microorganisms. Yet, the incorporation of scavengers into

² One micrometer, also commonly known as one micron, is one millionth of a meter

food packagings can maintain very low O₂ levels, which is useful for multiple applications, since it substantially enhances the food's shelf-life. Oxygen scavenger films were successfully developed by adding TiO₂ nanoparticles to different polymers [Xiao-e et al. 2004].

Nanomaterials can be used in smart or intelligent food packagings for sensing biochemical and microbial changes. Obvious examples are: the detection of specific pathogens developing in the food, and the detection of specific gases given off by the food when it spoils. For example, the packaging itself changes color to alert you, when nanoparticles are applied as reactive particles in packaging materials to inform manufacturers, consumers and others about the state of the packaged product. These so-called nanosensors, when integrated into food packagings, are able to respond to all kinds of external stimuli changes [Bouwmeester et al. 2009] in order to communicate, inform and identify the products in view of assuring their quality and safety. Most recent nanomaterial developments for smart food packagings include spoilage indicators, oxygen indicators, product identification, and traceability.

Nowadays, halal³ verification and authentication of food products are issues of huge concern; one important aspect concerns the verification of the alcohol content in foods, more particularly in fermented beverages [Kuswandi et al. 2014]. From an Islamic point of view, foods containing alcohol are haram (prohibited or unlawful) for Muslim consumption. Alcoholic drinks are totally prohibited in Islam, and even adding a small amount into foods or drinks will render the products haram. However, trace amounts of ethanol, that are naturally present in fermented beverages, are allowed if the amount is insufficient to cause intoxication, usually less than 1 %.

Hence, the development of a method that can easily, and rapidly detect the presence of alcohol would be very useful to the Muslim community. Kuswandi et al. [2014] developed a simple visual ethanol biosensor based on the enzyme alcohol oxidase, immobilised onto polyaniline (PANI). This biosensor responds to ethanol via a colour change from green to blue, due to the enzymatic reaction of ethanol that produces acetaldehyde and hydrogen peroxide, when the latter oxidizes the PANI film.

The latter biosensor was constructed as a dip stick for visual and simple use. Similar recent developments are directly incorporated into the packaging object or attached upon. A chemical sensor for real-time monitoring of the microbial breakdown products in the headspace of packaged fish was developed by Kuswandi et al. [2012]. This on-package indicator contains a PANI film, that responds through a visible color change to a variety of basic volatile amines, specifically known as total volatile basic nitrogen released during fish spoilage period.

A perfect illustration of how PANI films are new, low cost sensors, suitable for smart packaging applications! A tiny amount of nanoparticles can produce a big boost in packaging performance. Yes, it can indeed improve human health, and wealth.

³ Halāl (permissible) refers to what is permissible or lawful in traditional Islamic law. It is frequently applied to permissible food and drinks. In the Quran, the word halal is contrasted with haram (forbidden) [Wikipedia]

References

- Bharadwaj et al. [2002]. Structure–property relationships in cross-linked polyester–clay nanocomposites, *Polymer* 43, 13, 3699 - 3705
- Bouwmeester et al. [2009]. Review of health safety aspects of nanotechnologies in food production, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 53, 1, 52 – 62
- Brody [2007]. Case studies on nanotechnologies for food packaging, *Food Technology* 07, 102 – 107
- Cabedo et al. [2004]. Development of EVOH-kaolinite nanocomposites, *Polymer* 45, 15, 5233 - 5238
- Chaudhry et al. [2008]. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector, *Food Additives & Contaminants: Part A* 25, 3, 241 – 258
- Damm et al. [2008]. The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano-and microcomposites, *Materials Chemistry and Physics* 108, 1, 61 - 66
- Goeyens [2014a]. Silver, the newest weapon against antibiotic resistance?, in *Food and Packaging: a chemical spark*, ACCO, Belgium, 101 – 108
- Goeyens [2014b]. Do natural antimicrobial agents lead the way?, in *Food and Packaging: a chemical spark*, ACCO, Belgium, 94 - 100
- Johnston et al. [2008]. Nano-structured composite calcium silicate and some novel applications, *Current Applied Physics* 8, 3–4, 504 – 507
- Kuswandi et al. [2012]. A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film, *Food Control* 25, 1, 184 - 189
- Kuswandi et al. [2014]. A Simple Visual Ethanol Biosensor Based on Alcohol Oxidase Immobilized onto Polyaniline Film for Halal Verification of Fermented Beverage Samples, *Sensors* 14, 2135 - 2149
- Kuswandi [2016]. Nanotechnology in Food Packaging, in Ranjan et al. (eds.) *Nanoscience in Food and Agriculture 1*, Springer International, Switzerland
- Kuswandi [2017]. Environmental friendly food nano-packaging, Kuswandi, *Environmental Chemistry Letters* 15, 2, 205 - 221
- Mangiacapra et al. [2005]. Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites, *Carbohydrate Polymers* 64, 516 – 523
- Mirzadeh & Kokabi [2007]. The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films, *European Polymer Journal* 43, 9, 3757 - 3765
- Weiss et al. [2006]. Functional materials in food nanotechnology, *Journal of food science* 71, 9, R107 - R116

Xiao-e et al. [2004]. Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposite films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162, 2–3, 253 – 259

Yu et al. [2003]. Preparation and properties of poly (vinyl alcohol)–clay nanocomposite materials, *Polymer* 44, 12, 3553 - 3560

Voor hoeveel boost zorgt nano ?

Nanotechnologie, de wildste geruchten doen de ronde in de media! Onsterfelijkheid, nanocomputers die zichzelf voortplanten, nanorobots die in zwermen door onze aders zwemmen en er beschadigde cellen herstellen en virussen aanvallen ... Zal dat allemaal mogelijk worden in de nabije toekomst? Men ziet nanotechnologie als de drijvende kracht van een nieuwe industriële revolutie; vandaag is de wetenschap van het zeer kleine big business. Het is een belangrijk onderdeel van heel wat sectoren geworden.

Nanotechnologie betreft de fabricage, bewerking en karakterisatie van structuren, toestellen en materialen in nanodimensies (kleiner dan 100 nanometer⁴). Omwille van hun aanzienlijk hogere oppervlakte-versus-massa verhouding kunnen nanodeeltjes chemisch reactiever zijn en kunnen ze hun sterkte en andere eigenschappen wijzigen. Dat is het grote voordeel van nanomaterialen in vergelijking met chemisch identieke materialen in een grotere vorm.

Wetenschappers, ingenieurs en medici, die trachten beter te begrijpen hoe de nanotechnologie biologische systemen kan beïnvloeden door middel van biosensoren, biofarmaceutica en biomaterialen, zullen ongetwijfeld massa's opportuniteiten vinden om in meerdere toepassingsgebieden hun onderzoek verder te verrichten. De nanotechnologie belooft een beter leven; ze helpt om de gezondheid, de welstand, en ook de producten en kwaliteit van het leven te verbeteren; ze vermindert ook de impact op het milieu [Kuswandi 2016, 2017]. Nochtans is nanoverpakking voor voeding nog maar weinig ontwikkeld, ondanks heel wat opportuniteiten om zowel de verpakkingsmaterialen als de verpakkingsfuncties te verbeteren. Voorbeelden hiervan zijn de barrière-eigenschappen, sterkte, soepelheid en stabiliteit van de verpakkingen.

Drie toepassingen van nanomaterialen treden prominent op de voorgrond [Kuswandi 2016, 2017]. Eerst is er de verbeterde verpakking. Dit betekent hoofdzakelijk een betere barrièreperformantie inzake permeabiliteit van zuurstof en koolstofdioxide, ofwel een hogere bestendigheid tegen ultraviolette straling en hitte, betere sterkte, stijfheid en dimensionele stabiliteit. Ten tweede verwijst de auteur naar de actieve verpakkingen, die met opzet chemische verbindingen afgeven aan de verpakte voeding en daardoor zowel de smaak, als de versheid en de levensduur beïnvloeden. En, tenslotte, komen we bij de intelligente verpakkingen, die vaak worden uitgerust met nano zuurstof- en versheidindicatoren.

Om de verpakkingsmaterialen te verbeteren werden er heel wat met nanodeeltjes versterkte polymeren ontwikkeld; men noemt ze nanocomposieten. Bij de ontwikkeling van verbeterde verpakkingen worden nanomaterialen gemengd met de polymeermatrix. Dit doet men om de gasdoorlaatbaarheid maar ook om de temperatuurs- en vochtbestendigheid van de verpakkingen te verbeteren. Vaak werden er met nanodeeltjes verstevigde polymeren of nanocomposieten, zoals de composieten met kleideeltjes, ontwikkeld om de barrière-eigenschappen van voedingsverpakkingen te verbeteren [Brody 2007; Chaudhry et al. 2008]. De doorlaatbaarheid kon op die manier met 80 à 90 % naar beneden gehaald worden. Dit, bij

² Eén nanometer (nm) is een miljardste deel van een meter

voorbeeld, bij folies voor voedingsverpakkingen, schotels en flessen voor bier, consumptieolie en koolzuurhoudende dranken.

Coatings op voeding kan men definiëren als enkelvoudige, dunne filmen van eetbaar materiaal dat men op de voeding aanbrengt om zo een barrière tegen massaoverdracht te creëren. Nanolaminaten bestaan uit twee of meer materiaallagen met nanometer afmetingen, die fysisch of chemisch met elkaar verbonden zijn [Kuswandi et al. 2017]. Eetbare coatings worden vandaag erg veel gebruikt op een hele gamma voedingsproducten, waaronder fruit, groenten, vlees, chocolade, kaas, suikergoed, bakkerijproducten en frietjes. Nochtans zijn er slechts enkele verwijzingen naar de vermenging van nanodeeltjes in coatings met de bedoeling de fysische eigenschappen ervan te verbeteren. Er kan montmorillonietklei worden toegevoegd aan pectines om de zuurstofdiffusie te verlagen [Mangiacapra et al. 2005]. Anderzijds, bieden de nanolaminaten enkele voordelen voor de bereiding van eetbare coatings in vergelijking met de conventionele technologieën; daardoor hebben zij een aantal belangrijke toepassingen in de voedings- en zuivelindustrie [Weiss et al. 2006]. En er is bovendien een grote verscheidenheid aan absorptiemiddelen om de verschillende lagen te vormen, zoals natuurlijke polyelectrolyten (zoals eiwitten en polysacchariden), vetten met een lading (zoals fosfolipiden en oppervlakte-actieve stoffen) en colloïdale deeltjes (zoals micellen, blaasjes en druppels).

Nanoklei kan men in de voedingsverpakkingen aanbrengen om de barrière-eigenschappen ervan te verbeteren. De gelaagde silicaten die men vaak gebruikt in nanocomposieten bestaan uit twee-dimensionele lagen, die 1 nm dik zijn en enkele microns⁵ lang al naar gelang het gebruikte silicaat. Hun aanwezigheid in de polymeerformulering maakt het diffusiepad van de indringende molecule veel kronkeliger en daardoor krijgt het polymeer excellente barrière-eigenschappen [Bharadwaj et al. 2002; Cabedo et al. 2004; Mirzadeh & Kokabi 2007]. Heel vaak wordt montmorillonietklei gebruikt [Weiss et al. 2006]. Maar nanoklei heeft wel een klein nadeel, namelijk de verminderde transparantie [Yu et al. 2003].

Ook in actieve verpakkingen worden nanomaterialen op een nuttige manier gebruikt om direct te interageren met de voeding of haar omgeving en om een betere bescherming te bieden. Zilver vertoont reeds antimicrobiële eigenschappen bij zeer lage concentraties [Goeyens 2014a]; men besteedt nu volop aandacht aan de verwerking ervan in materialen voor verpakkingen van voedsel. Folies met antimicrobiële activiteit kunnen b.v. de groei van ziekteverwekkers of van bederforganismen tegengaan: nanocomposieten met een zeer laag gehalte aan zilver nanodeeltjes zijn efficiënter tegen *E. Coli* dan microcomposieten met een hoger gehalte [Damm et al. 2008].

Zilverionen kunnen adsorberen op nanogestructureerd calciumsilicaat; de zilvercomposieten die op die manier ontstaan vertonen een excellente antimicrobiële activiteit tegen *Staphylococcus aureus*, zelfs bij zilverconcentraties van 1 mg kg⁻¹. En bovendien lekt het zilver niet snel weg. Deze composieten kan men heel gemakkelijk verwerken in een antimicrobiële voedingsverpakking, die bruikbaar, efficiënt en duurzaam is [Johnston et al. 2008]. Andere

⁵ Eén micrometer of één micron is een miljoenste deel van een meter

materialen, die men eveneens kan gebruiken, als antimicrobiële materialen zijn titaniumdioxide (TiO_2), koolstofnanotubes, nisine en chitosan [Goeyens 2014b].

O_2 verwijdering is een ander nuttig kenmerk van actieve verpakkingen. O_2 is direct of indirect verantwoordelijk voor het bederf van heel wat voedingsproducten. Directe oxidatiereacties resulteren in bruinvorming van vruchten of in ranzigheid van consumptieolie. Anderzijds, is voedselbederf door indirecte actie van O_2 b.v. te wijten aan aerobe micro-organismen. Nu is het zo dat het gehalte aan O_2 laag gehouden wordt door verwijderstoffen in de voedselverpakkingen aan te brengen. Dat is uiteraard heel nuttig in een aantal toepassingen omdat daardoor de levensduur van de voeding stijgt. Men is er trouwens in geslaagd opkuisfolies succesvol te ontwikkelen door TiO_2 nanodeeltjes toe te voegen aan meerdere verschillende polymeren [Xiao-e et al. 2004].

Nanomaterialen kunnen in intelligente voedselverpakkingen worden gebruikt om biochemische en microbiële wijzigingen te detecteren. Voorbeelden, die meteen opvallen, zijn de detectie van specifieke ziekteverwekkers, die zich in de voeding ontwikkelen, of de detectie van specifieke gassen die ontstaan bij voedselbederf. Zo verandert de verpakking bij voorbeeld van kleur wanneer nanodeeltjes in het verpakkingsmateriaal zijn gebruikt om de producenten, consumenten en anderen te informeren over de toestand van het verpakte product. Dergelijke zo genoemde nanosensoren kunnen reageren op allerhande externe stimuli [Bouwmeester et al. 2009] om te communiceren, te informeren en te identificeren met de bedoeling de kwaliteit en veiligheid van de producten te garanderen. De meest recente ontwikkelingen in nanomaterialen voor intelligente voedselverpakkingen betreffen bederfindicatoren, zuurstofindicatoren, productidentificatie en traceerbaarheid.

Zo is tegenwoordig de verificatie van authentieke halal-voedingsmiddelen een speciaal aandachtspunt⁶; een belangrijk aspect betreft de verificatie van het alcoholgehalte in voedingsmiddelen, meer bepaald in gefermenteerde dranken [Kuswandi et al. 2014]. Vanuit islamitisch oogpunt is alcoholhoudende voeding haram voor moslims (verboden of onwettig). Alcoholische dranken zijn volledig verboden in de islam, en zelfs het toevoegen van een kleine hoeveelheid in voedsel of dranken zal de producten haram maken. Sporenhoeveelheden ethanol, die natuurlijk aanwezig zijn in gefermenteerde dranken, zijn echter toegestaan indien het gehalte onvoldoende is om intoxicatie te veroorzaken, meestal minder dan 1 % is.

Vandaar dat de ontwikkeling van een methode, die gemakkelijk de aanwezigheid van alcohol kan detecteren, zeer nuttig zou zijn voor de moslimgemeenschap. Kuswandi et al. [2014] ontwikkelden een eenvoudige, visuele ethanolbiosensor op basis van het enzyme alcoholoxidase, dat vast zit op polyaniline (PANI). Deze biosensor reageert op ethanol via een kleurverandering van groen naar blauw, ten gevolge van de enzymatische reactie van ethanol die acetaldehyde en waterstofperoxide produceert, en dat laatste oxideert de PANI-film.

Deze biosensor werd geconstrueerd als een dip stick voor visueel en eenvoudig gebruik. Soortgelijke recente ontwikkelingen kunnen ook direct in het verpakkingsobject geïncorporeerd

⁶ Halāl (toelaatbaar) verwijst naar wat in de traditionele islamitische wet aanvaardbaar of wettig is. Het wordt vaak toegepast op toegestane levensmiddelen en dranken. In de Koran wordt het woord halal in tegenstelling tot Haram (verboden) [Wikipedia]

worden of erop aangebracht worden. Zo hebben Kuswandi et al. [2012] een chemische sensor voor real-time monitoring van de microbiële afbraakproducten in de vrije ruimte van verpakte vis ontwikkeld. Deze indicator op de verpakking bevat een PANI-film, die reageert door een zichtbare kleurverandering op een aantal basisvriendelijke aminen, specifiek bekend als de totale vluchtige basische stikstof, die tijdens het bederf van de vis vrijkomt.

Een perfecte illustratie van hoe PANI-films nieuwe, goedkope sensoren zijn, geschikt voor intelligente verpakkingstoepassingen! Een kleine hoeveelheid nanodeeltjes kan een grote impuls in verpakkingsefficiëntie bieden. Ja, ze kan inderdaad de menselijke gezondheid en rijkdom verbeteren.

Referenties

Bharadwaj et al. [2002]. Structure–property relationships in cross-linked polyester–clay nanocomposites, *Polymer* 43, 13, 3699 - 3705

Bouwmeester et al. [2009]. Review of health safety aspects of nanotechnologies in food production, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 53, 1, 52 – 62

Brody [2007]. Case studies on nanotechnologies for food packaging, *Food Technology* 07, 102 – 107

Cabedo et al. [2004]. Development of EVOH-kaolinite nanocomposites, *Polymer* 45, 15, 5233 - 5238

Chaudhry et al. [2008]. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector, *Food Additives & Contaminants: Part A* 25, 3, 241 – 258

Damm et al. [2008]. The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano-and microcomposites, *Materials Chemistry and Physics* 108, 1, 61 - 66

Goeyens [2014a]. Silver, the newest weapon against antibiotic resistance?, in *Food and Packaging: a chemical spark*, ACCO, Belgium, 101 – 108

Goeyens [2014b]. Do natural antimicrobial agents lead the way?, in *Food and Packaging: a chemical spark*, ACCO, Belgium, 94 - 100

Johnston et al. [2008]. Nano-structured composite calcium silicate and some novel applications, *Current Applied Physics* 8, 3–4, 504 – 507

Kuswandi et al. [2012]. A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film, *Food Control* 25, 1, 184 - 189

Kuswandi et al. [2014]. A Simple Visual Ethanol Biosensor Based on Alcohol Oxidase Immobilized onto Polyaniline Film for Halal Verification of Fermented Beverage Samples, *Sensors* 14, 2135 - 2149

Kuswandi [2016]. Nanotechnology in Food Packaging, in Ranjan et al. (eds.) *Nanoscience in Food and Agriculture 1*, Springer International, Switzerland

Kuswandi [2017]. Environmental friendly food nano-packaging, Kuswandi, *Environmental Chemistry Letters* 15, 2, 205 - 221

Mangiacapra et al. [2005]. Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites, *Carbohydrate Polymers* 64, 516 – 523

Mirzadeh & Kokabi [2007]. The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films, *European Polymer Journal* 43, 9, 3757 - 3765

Weiss et al. [2006]. Functional materials in food nanotechnology, *Journal of food science* 71, 9, R107 - R116

Xiao-e et al. [2004]. Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposite films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162, 2–3, 253 – 259

Yu et al. [2003]. Preparation and properties of poly (vinyl alcohol)–clay nanocomposite materials, *Polymer* 44, 12, 3553 - 3560

Le nano, combien de boost peut-il générer ?

La nanotechnologie, les rumeurs les plus folles circulent dans les médias! L'immortalité, les nano-ordinateurs auto-reproductibles, des essaims de nanobots, qui nagent dans nos veines, pour y réparer les cellules endommagées et attaquer les virus ... Tout cela serait-ce possible dans un avenir proche? La nanotechnologie est considérée comme la force motrice d'une nouvelle révolution industrielle; ces jours-ci, la science du très petit rapporte gros. C'est devenu un élément important dans plusieurs secteurs.

La nanotechnologie implique la fabrication, la manipulation et la caractérisation de structures, de dispositifs et de matériaux de dimensions nano (moins de 100 nanomètres⁷). En raison d'un rapport surface-masse significativement plus élevé, les nanoparticules peuvent être chimiquement plus réactives. Elles peuvent modifier leur résistance ou d'autres propriétés. C'est le grand avantage des matériaux à l'échelle nanométrique par rapport aux matériaux chimiquement identiques, plus grands.

Les scientifiques, ingénieurs et cliniciens, qui s'efforcent à mieux comprendre comment les nanotechnologies peuvent avoir un impact sur les systèmes biologiques grâce à l'utilisation de biosensors, biopharmaceutiques et biomatériaux, trouveront de nombreuses opportunités de poursuivre leurs recherches dans de multiples champs d'application. La nanotechnologie promet une vie meilleure; elle peut améliorer la santé humaine, la richesse, les produits et la qualité de vie et, en outre, elle réduit l'impact sur l'environnement [Kuswandi 2016, 2017]. Cependant, le nano-emballage alimentaire est toujours peu développé malgré de nombreuses occasions pour améliorer à la fois les matériaux d'emballage et les fonctions d'emballage. Quelques exemples sont les caractéristiques de barrière, la résistance, la flexibilité et la stabilité de ces emballages.

Trois applications de nanomatériaux deviennent importantes [Kuswandi 2016, 2017]. Tout d'abord, on distingue l'emballage amélioré. Principalement, cela concerne les emballages, qui se caractérisent par une meilleure performance de barrière, liée à la perméabilité de l'oxygène (O₂) et du dioxyde de carbone, par une résistance améliorée aux rayons ultraviolets ou à la chaleur, par une meilleure robustesse, rigidité ou stabilité dimensionnelle. Deuxièmement, l'auteur réfère aux emballages actifs, libérant intentionnellement des produits chimiques dans les aliments emballés et, par conséquent, affectent le goût, la fraîcheur et la durée de conservation. Et enfin, nous arrivons aux emballages intelligents; ils sont souvent équipés d'indicateurs nano pour O₂ et fraîcheur.

⁷ Un nanomètre (nm) est un milliardième de mètre

Plusieurs polymères renforcés par des nanoparticules, et appelés nanocomposites, ont été développés pour améliorer les matériaux d'emballage. Dans le développement de l'emballage amélioré, les nanomatériaux sont mélangés dans la matrice de polymère pour améliorer les propriétés de barrière aux gaz, ainsi que la résistance de l'emballage à la température et à l'humidité. Typiquement, on a développé des polymères renforcés par les nanoparticules ou des nanocomposites, tels les composites à nanoparticules d'argile. Ils montrent des propriétés de barrière améliorées (réduction de 80 à 90 % de la perméabilité aux gaz) pour la fabrication d'emballages alimentaires [Brody 2007; Chaudhry et al. 2008]. Comme exemples on peut citer les films et plateaux alimentaires et les bouteilles pour la bière, les huiles comestibles et les boissons gazeuses.

Les revêtements alimentaires peuvent être définis comme un film comestible et mince, placé sur les composants alimentaires afin d'empêcher tout transfert de masse. Par contre, les nanolaminés se composent de deux ou plusieurs couches de matériaux aux dimensions nanométriques, liées physiquement ou chimiquement [Kuswandi et al. 2017]. Les revêtements comestibles sont actuellement largement utilisés dans une grande variété d'aliments, y compris les fruits, les légumes, les viandes, le chocolat, le fromage, les bonbons, les produits de boulangerie et les frites. Cependant, seulement quelques recherches discutent l'incorporation de nanoparticules en vue d'une amélioration des propriétés physiques des films de revêtement. Pour faire baisser la diffusion d'O₂, on peut ajouter l'argile montmorillonite dans les pectines [Mangiacapra et al. 2005]. En outre, les nanolaminés offrent certains avantages pour la préparation de revêtements comestibles et de films sur les technologies classiques et peuvent avoir un grand nombre d'applications importantes dans l'industrie alimentaire et laitière [Weiss et al. 2006]. Une grande variété de substances adsorbantes pourrait être utilisée pour créer les couches, y compris les polyélectrolytes naturels (protéines, polysaccharides), les lipides chargés (phospholipides, tensioactifs) et les particules colloïdales (micelles, vésicules, gouttelettes).

Le nano-argile peut être utilisé pour améliorer les propriétés de barrière en l'incorporant dans les matériaux d'emballage alimentaire. Les silicates stratifiés couramment utilisés dans les nanocomposites se composent de couches bidimensionnelles, d'une épaisseur de 1 nm et de plusieurs microns⁸ de long selon le silicate particulier. Sa présence dans les formulations de polymères augmente la tortuosité du chemin diffusif pour une molécule pénétrée, ce qui à son tour offre d'excellentes propriétés de barrière [Bharadwaj et al. 2002; Cabedo et al. 2004; Mirzadeh & Kokabi 2007]. Le type de produit de charge argileux le plus largement étudié est l'argile montmorillonite [Weiss et al. 2006]. Un inconvénient mineur de l'utilisation de nano-argiles est la diminution de la transparence des polymères [Yu et al. 2003].

Les nanomatériaux sont également utiles dans les emballages actifs pour interagir directement avec la nourriture ou son environnement et pour permettre une meilleure protection. L'argent exerce une activité antimicrobienne à de très faibles concentrations [Goeyens 2014a]; son incorporation dans les matériaux d'emballage alimentaire a maintenant reçu une attention considérable. Les films à activité antimicrobienne pourraient par exemple

⁸ Un micromètre, communément connu sous le nom d'un micron, est un milliardième de mètre

aider à contrôler la croissance des microorganismes pathogènes et de détérioration: manifestement, les nanocomposites à faible teneur en nanoparticules d'argent présentaient une meilleure efficacité contre *E. coli* que les microcomposites à teneur en argent plus élevée [Damm et al. 2008].

Les ions d'argent peuvent être adsorbés sur le silicate de calcium nano-structuré, les composites d'argent, qui en résultent, montrent une excellente activité antimicrobienne contre *Staphylococcus aureus* à des niveaux d'argent aussi faibles que 1 mg kg^{-1} . En outre, l'argent ne se libère pas facilement. Ces particules composites peuvent être incorporées dans des emballages alimentaires comme un agent antimicrobien facilement utilisable, efficace et durable [Johnston et al. 2008]. D'autres matériaux déjà utilisés comme matériaux antimicrobiens sont le dioxyde de titane (TiO_2), les nanotubes de carbone, la nisine et le chitosane [Goeyens 2014b].

L'élimination d' O_2 est une autre caractéristique précieuse des emballages actifs. L' O_2 est directement ou indirectement responsable de la détérioration de nombreux aliments. Les réactions d'oxydation directes entraînent un brunissement des fruits et la rancidité des huiles végétales. La détérioration des aliments par action indirecte d' O_2 comprend par exemple le gaspillage alimentaire par microorganismes aérobies. Pourtant, l'incorporation de fixateurs dans les emballages alimentaires peut maintenir des niveaux d' O_2 très faibles, ce qui est utile pour de multiples applications, car cela améliore considérablement la durée de conservation de la nourriture. Les films de piégeage d'oxygène ont été développés avec succès en ajoutant des nanoparticules de TiO_2 à différents polymères [Xiao-e et al. 2004].

Les nanomatériaux peuvent être utilisés dans des emballages alimentaires intelligents pour détecter des changements biochimiques ou microbiens. Des exemples évidents sont la détection de pathogènes spécifiques en cours de développement, et la détection de gaz spécifiques dégagés lors de la corruption des denrées. Par exemple, l'emballage même change de couleur pour vous alerter, lorsque des nanoparticules sont appliquées en tant que particules réactives dans les matériaux d'emballage pour informer les fabricants, les consommateurs et autres de l'état du produit emballé. Ces nanosensors, lorsqu'ils sont intégrés dans des emballages alimentaires, peuvent répondre à toutes sortes de changements de stimuli externes [Bouwmeester et al. 2009] afin de communiquer, d'informer et d'identifier les produits pour assurer leur qualité et leur sécurité. Les développements de nanomatériaux les plus récents pour les emballages alimentaires intelligents comprennent les indicateurs de détérioration, les indicateurs d'oxygène, l'identification du produit et la traçabilité.

De nos jours, une vérification halal⁹ et l'authentification des produits alimentaires sont des questions d'une grande préoccupation; un aspect important concerne la vérification de la teneur en alcool dans les aliments, plus particulièrement dans les boissons fermentées [Kuswandi et al. 2014]. Du point de vue islamique, les aliments qui contiennent de l'alcool sont haram (interdits ou illégaux) pour la consommation musulmane. Les boissons alcoolisées sont

⁹ Halāl (autorisé) se réfère à ce qui est permis ou légal dans la loi islamique traditionnelle. Le mot est fréquemment appliqué aux aliments et aux boissons admissibles. Dans le Coran, le mot halal est contrasté avec haram (interdit) [Wikipédia]

totalement interdites dans l'islam, et même l'ajout d'une petite quantité dans les aliments ou les boissons rendra ces produits haram. Cependant, des quantités traces d'éthanol, qui sont naturellement présentes dans les boissons fermentées, sont autorisées à condition que la quantité reste insuffisante pour provoquer une intoxication, habituellement une concentration inférieure à 1 %.

Par conséquent, le développement d'une méthode qui peut facilement et rapidement détecter la présence d'alcool serait très utile pour la communauté musulmane. Kuswandi et al. [2014] ont développé un simple biosenseur visuel d'éthanol, basé sur l'enzyme alcool oxydase, immobilisé sur la polyaniline (PANI). Ce biosenseur répond à l'éthanol par un changement de couleur du vert au bleu, en raison de la réaction enzymatique de l'éthanol qui produit de l'acétaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène, qui à son tour oxyde le film PANI.

Ce dernier biocapteur a été construit comme une jauge (dip stick) pour une utilisation visuelle et simple. Des développements récents similaires sont directement intégrés dans l'objet d'emballage ou y sont attachés. Un capteur chimique pour la surveillance en temps réel des produits de dégradation microbienne dans l'espace de tête des poissons emballés a été développé par Kuswandi et al. [2012]. Cet indicateur placé sur l'emballage contient un film PANI, qui répond par un changement de couleur visible à une variété d'amines volatiles basiques, spécifiquement appelées azote basique volatil total, libérées pendant la période de détérioration du poisson.

Une illustration parfaite de la façon dont les films PANI sont des capteurs nouveaux et peu coûteux, adaptés aux applications d'emballages intelligents! Une petite quantité de nanoparticules peut générer une grande impulsion de performance des emballages. Oui, cela peut effectivement améliorer la santé humaine et la richesse.

Références

Bharadwaj et al. [2002]. Structure–property relationships in cross-linked polyester–clay nanocomposites, *Polymer* 43, 13, 3699 - 3705

Bouwmeester et al. [2009]. Review of health safety aspects of nanotechnologies in food production, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 53, 1, 52 – 62

Brody [2007]. Case studies on nanotechnologies for food packaging, *Food Technology* 07, 102 – 107

Cabedo et al. [2004]. Development of EVOH-kaolinite nanocomposites, *Polymer* 45, 15, 5233 - 5238

Chaudhry et al. [2008]. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector, *Food Additives & Contaminants: Part A* 25, 3, 241 – 258

Damm et al. [2008]. The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano-and microcomposites, *Materials Chemistry and Physics* 108, 1, 61 - 66

- Goeyens [2014a]. Silver, the newest weapon against antibiotic resistance?, in *Food and Packaging: a chemical spark*, ACCO, Belgium, 101 – 108
- Goeyens [2014b]. Do natural antimicrobial agents lead the way?, in *Food and Packaging: a chemical spark*, ACCO, Belgium, 94 - 100
- Johnston et al. [2008]. Nano-structured composite calcium silicate and some novel applications, *Current Applied Physics* 8, 3–4, 504 – 507
- Kuswandi et al. [2012]. A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film, *Food Control* 25, 1, 184 - 189
- Kuswandi et al. [2014]. A Simple Visual Ethanol Biosensor Based on Alcohol Oxidase Immobilized onto Polyaniline Film for Halal Verification of Fermented Beverage Samples, *Sensors* 14, 2135 - 2149
- Kuswandi [2016]. Nanotechnology in Food Packaging, in Ranjan et al. (eds.) *Nanoscience in Food and Agriculture 1*, Springer International, Switzerland
- Kuswandi [2017]. Environmental friendly food nano-packaging, Kuswandi, *Environmental Chemistry Letters* 15, 2, 205 - 221
- Mangiacapra et al. [2005]. Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites, *Carbohydrate Polymers* 64, 516 – 523
- Mirzadeh & Kokabi [2007]. The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films, *European Polymer Journal* 43, 9, 3757 - 3765
- Weiss et al. [2006]. Functional materials in food nanotechnology, *Journal of food science* 71, 9, R107 - R116
- Xiao-e et al. [2004]. Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposite films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162, 2–3, 253 – 259
- Yu et al. [2003]. Preparation and properties of poly (vinyl alcohol)–clay nanocomposite materials, *Polymer* 44, 12, 3553 - 3560