






 SEPTEMBRE 2003

## Les emballages actifs

Rédigée par CRIF-WTCM, Fabienne Monfort-Windels



### SOMMAIRE

-  *Contrôle de l'humidité (p1)*
-  *Contrôle d'atmosphère(p2)*
-  *Biodégradabilité(p7)*
-  *Emballages intelligents(p7)*

On parle d'emballages actifs en Europe depuis plus de 10 ans et au Japon depuis plus de 25 ans. De nombreux colloques et séminaires traitent de ces sujets. Mais à côté de l'intense activité de recherche, peu de réalisations sont réellement disponibles sur les marchés européens.

Il est bon de préciser les notions d'emballage actif, passif et intelligent.

La fonction de l'emballage passif est de protéger le contenu contre les altérations de l'environnement, sans modifier la composition et les propriétés des produits emballés. C'est le rôle assigné à l'emballage à la fois par la législation européenne et par l'habitude. D'une manière générale, la loi européenne enferme l'emballage dans cette unique fonction de protection.

La définition d'un emballage actif commence à rencontrer un consensus (c'est surtout l'alimentaire qui est concerné). Il s'agit de systèmes qui modifient les conditions du produit emballé (par un dégagement de substances, un piégeage, une neutralisation...) pour augmenter sa durée de vie et/ou préserver ses propriétés organoleptiques.

Si l'emballage actif interagit avec le contenu, l'emballage dit intelligent fournit des informations sur les conditions présentes et passées du produit et permet de vérifier s'il a

subi des altérations ou si des événements indésirables ont eu lieu (comme une rupture dans la chaîne du froid).

En Europe, un emballage capable de réagir au contenu, ou de répondre à des changements du milieu environnant ou du produit lui-même, va à l'encontre des textes. Aux USA et au Japon, les règles sont moins restrictives. De nouvelles directives européennes sont cependant en vue. Quelques éléments de changements sont déjà apparus puisque la directive 2002/72/CE autorise les antibactériens dans les emballages en contact avec l'alimentaire (la tolérance s'arrête à une action de contact).

### I Contrôle de l'humidité :

#### Absorbants d'humidité et inhibiteurs de corrosions

La technique classique pour absorber l'humidité à l'intérieur de l'emballage est d'utiliser de petits sachets de sels anhydres qui la piègent en s'hydratant ou de molécules comme des silicagels, des amidons ou

des argiles qui agissent comme dessiccants physiques en l'attirant le long de fins canaux capillaires.

Il existe déjà sur les marchés américains et japonais des films complexes dont une des couches est un absorbeur d'humidité. D'autres solutions plus complexes sont à l'étude, comme des alliages polymères dont une des phases est un dessiccant (Techniwatch 10/02 : Emballages: des additifs dessiccants).

En éliminant l'humidité de l'emballage, les produits de dessiccation ont une influence anticorrosion. Mais plus efficace est l'action exercée par des substances volatiles spécifiques, les VCI (Volatile Corrosion Inhibitors).

Ils se subliment à partir d'une source disposée dans l'emballage et saturent l'atmosphère environnante. Grâce aux forces physiques (physiosorption, dissociation), ils se déposent sous forme de films monomoléculaires sur les surfaces métalliques nues, inhibent le film d'humidité qui s'y trouve et interrompent, par un effet de saturation anodique ou cathodique, le processus de corrosion.

Il s'agit plus d'une passivation de surface que d'une absorption d'oxygène ou d'autres gaz.

Certains produits, destinés à protéger l'argent et les métaux précieux, neutralisent le sulfure d'hydrogène responsable du noircissement des surfaces.

L'application de la protection par VCI est simple, puisqu'elle est intégrée dans les emballages : il existe des papiers et cartons imprégnés, des plastiques extrudés avec les additifs nécessaires : films rétractables, étirables, intercalaires, caisses, films à bulles... Sont commercialisés aussi des poudres, sachets, pastilles, solutions... qui sont introduits dans les emballages.

(Voir Techniwatch 10/02 Protection temporaire contre la corrosion : les VCI)

## 2. Contrôle de l'atmosphère

Les conditions atmosphériques affectent directement la qualité et la durée de vie des produits emballés. Le contrôle actif de l'atmosphère va au-delà des simples systèmes à atmosphère modifiée.

Ils impliquent l'absorption (scavengers) ou l'émission (releasers) des gaz spécifiques par/à partir du matériau d'emballage et éventuellement le contrôle de la concentration en gaz.

## Absorbeurs d'oxygène

La présence d'oxygène est le plus souvent néfaste dans un emballage, que ce soit dans le domaine de l'alimentaire, du médical, de l'électronique ou d'autres.

Dans le domaine de l'emballage alimentaire, l'oxygène est un réactif pour toutes sortes de réactions d'oxydation qui détériorent la qualité et l'hygiène des produits.

Le maîtriser, c'est prévenir le rancissement, la perte de vitamines, la décoloration, la croissance de micro-organismes, les mauvaises odeurs, l'éclosion d'insectes, la perte des arômes etc.

La solution classique consiste à utiliser des matériaux barrières en combinaison avec le vide ou une atmosphère modifiée. Mais elle ne permet pas d'éliminer l'oxygène inclus dans ou adsorbé sur les aliments emballés.

De plus, les matériaux à effet barrière fort coûtent cher et ne sont pas simples à mettre en oeuvre. Les recherches portent sur la combinaison entre les films moyenne barrière et les absorbeurs d'oxygène.

Ces derniers composants devraient à la fois piéger l'oxygène initialement présent et les petites quantités limitées qui pénétreraient par migration à travers l'emballage.

Des absorbeurs d'oxygène à introduire sous forme de sachets dans les emballages pour ralentir les altérations chimiques et biochimiques du contenu existent depuis des années et ont débouché sur de nombreuses applications commerciales.

Il s'agit de poudres de fer ou de composés de fer. Ces composants sont très utilisés, notamment au Japon. Les applications principales concernent la protection des pâtisseries contre le rancissement ou la préservation des viandes séchées.

Des essais ont été réalisés pour introduire les composés de fer dans le film lui-même, mais ces particules infondues se dispersent mal et le plastique perd ses propriétés optiques.

De plus, la plus grande partie de l'activité d'absorption d'oxygène est consommée par l'air à la mise en oeuvre.

Enfin, le stockage des bobines de film peut aussi épuiser l'absorbeur et il faut mettre en oeuvre des solutions coûteuses comme des enveloppes étanches (laminats papier/alu) dont le risque de détérioration n'est pas nul.

| <b>Croissance des absorbeurs d'oxygène par technologie et par forme (CA/an)</b> |             |
|---|-------------|
| Ferrous   | 2 %         |
| Ascorbates  | 21 %        |
| MXD6 Nylon/Cobalt   | 10 %        |
| Ethylenically unsaturated polymer   | -3 %        |
| Benzo-acrylate  |             |
| DarEVAL™ EVOH   |             |
| Other   |             |
| <b>Total</b>  | <b>19 %</b> |
| Sachet  | - 8 %       |
| Capliner  | 24 %        |
| Embedded  | 24 %        |

Packaging Strategies – BRG Townsend

Les absorbeurs d'oxygène les plus intéressants sont donc ceux qui sont déclenchés par une phase d'activation. Plusieurs mécanismes se rencontrent :

✓ Activation par l'humidité du produit, ou par une combinaison humidité/température lors de la pasteurisation : Shelfplus O2 de Ciba ;

✓ Système enzymatique activé par l'humidité : Bioka (Finlande). Il est plutôt destiné à être mis en oeuvre par revêtement d'une des couches du film d'emballage, à partir d'une suspension ou d'un liquide.

✓ Activation par UV : OSP de CPCChem (précédemment Chevron-Phillips) (voir Techniwatch 12/2001 - Les OSP - Oxygen Scavenger Polymers).

Il s'agit d'un nouveau type de polymère oxydable, qui absorbe l'oxygène sans libérer de produit d'oxydation.

La fonction de piège est assurée par un copolymère spécial, un EMCM (éthylène methacrylate plus cyclohexène methacrylate) qui fournit un groupe cyclique réagissant à l'oxygène activé par une combinaison de lumière et de catalyseur

Celui-ci est un photoinitiateur et un sel de cobalt qui transmet l'énergie UV aux molécules EMCM. Les effets sont limités aux groupes cycliques EMCM de la chaîne moléculaire principale.

Il n'y a donc pas d'altération physique ou mécanique induite par oxydation. Le photoinitiateur ne peut migrer, et donc le goût ni la chimie du produit emballé ne sont pas affectés.

L'OSP peut être utilisé comme film barrière dans un emballage en PE classique (une épaisseur de quelques micromètres suffit), ou encore être mélangé à une autre polyoléfine.

Ce système est efficace même aux températures de congélation et son effet est complet au bout de quelques jours.

La couche absorbante doit être protégée du contact direct avec les aliments ainsi que de l'atmosphère extérieure, pour ne pas épuiser sa capacité.

C'est pourquoi ces systèmes se combinent avec des matériaux barrières pour former des multicouches de type : polymère moyenne à haute barrière (ex PA) + absorbeur d'oxygène + polymère à faible effet barrière (PE ou EVA).

Un tel film est proposé par exemple par Wipak Walsrode (Combitherm) sur base du Shelfplus de Ciba.

Cryovac utilise un système OSP et Nestlé Buitoni a été primé en 2002 pour un emballage basé sur ce matériau capable de réduire l'oxygène en dessous de 0.1% et d'augmenter la durée de vie du produit de 50%.

Seule la partie supérieure de la barquette est réalisée dans ce matériau; la base est une structure EVOH classique.

Ces solutions, dont les applications commerciales ne font que démarrer, devraient permettre au plastique d'empiéter un peu plus sur les marchés du métal et du verre.

Ainsi, par exemple, Bericap (Amcor PET) développe un bouchon de bouteilles de bière contenant un absorbeur d'oxygène. Cette solution permet de préserver les qualités de la bière pendant 9 mois.

| <b>Absorbours d'oxygène</b> |                        |   |
|-----------------------------|------------------------|---|
| <b>Fournisseur</b>          | <b>Marque</b>          | <b>Principe</b>                                     |
| Bioka Oy.                   | Bioka                  | Oxydation de glucose par glucose oxydase            |
| CPChem                      | OSP                    | Ethylène methacrylate plus cyclohexène methacrylate |
| Mitsubishi Gas Chemical Co  | Ageless                | Oxydation du fer                                    |
| Carnaud-Metal Box           | Oxbar                  | Oxydation catalysée par cobalt d'un polymère nylon  |
| Darex                       | DarExtend, DarEVal     | Oxydation d'acide ascorbique                        |
| Ciba (BP Amoco)             | ShelfPlus O2 (Amosorb) | Activation par l'humidité                           |
| CSIRO and Southcorp         | Zero2                  | Activation par la lumière                           |
| Cryovac Sealed Air          | OS1000                 |   |
| Standa Industrie            | ATCO                   | Oxydation du fer                                    |
| Toyo Seikan Group           | Oxyguard               |   |
| Multisorb                   | Freshpax               | Oxydation du fer                                    |
| The Pillsbury Co            | Oxysorb                | Oxydation d'acide ascorbique                        |

J.H. Han – University of Manitoba; Food Juin 2003

### Absorbours d'éthylène

L'éthylène est produit par le métabolisme végétal et est un agent de stimulation de la maturation des fruits, et donc de leur sur-maturation et de leur ramollissement.

La détérioration rapide des fruits et légumes frais vendus dans des enveloppes fermées est due à l'accumulation d'éthylène dans l'emballage.

Une première solution est l'utilisation de permanganate de potassium. Cette substance est fort efficace, mais nocive : elle ne peut donc rentrer en contact direct avec l'aliment emballé. D'autres agents couramment utilisés sont les zéolites, la cristobalite, les argiles, les alumino-silicates et le carbone actif.

Certains minéraux peuvent être incorporés dans les compounds. Ainsi, on trouve des zéolites dans la formulation des additifs Profresh de EIA Warenhandels, additifs approuvés FDA. Malheureusement ces charges nuisent à l'esthétique de l'emballage, qui s'opacifie.

### Absorption des odeurs

L'absorption des odeurs, qui peut avoir un effet négatif sur le développement des arômes, peut être nécessaire pour éliminer certaines émanations, comme l'odeur de rance. Celle-ci provient de la dégradation des lipides lors de l'exposition à l'air de produits riches en graisses.

Les substances gênantes sont des aldéhydes, et spécialement l'aldéhyde capronique. L'absorption ne stoppe pas la réaction mais permet quand même d'augmenter la durée de vie du produit parce que l'odeur de rance est perçue bien avant que les propriétés nutritives ne soient dégradées de manière significative.

DuPont par exemple développe des applications commerciales à base de polyéthylèneimine. Les mécanismes de réaction ne sont pas encore bien connus et de nombreux groupes de recherche travaillent sur ce sujet.

Plus classiquement, les additifs utilisés contre les odeurs sont le charbon actif, les zéolites, les catalyseurs métalliques etc.

| <b>Absorbours d'éthylène</b> |                        |                       |
|------------------------------|------------------------|-----------------------|
| <b>Fournisseur</b>           | <b>Marque</b>          | <b>Principe</b>       |
| Rengo                        | Green Pack             | Oxydation KMnO4       |
| Dennis Green                 | Mrs Green's Extra Life | Oxydation KMnO4       |
| Ethylene Control             | Fridge Friend          | Oxydation KMnO4       |
| Evert-Fresh                  | Evert-Fresh            | Minéraux dans le film |
| Peakfresh Products           | Peakfresh              | Minéraux dans le film |
| EIA Warenhandels             | Profresh               | Minéraux dans le film |

Food Juin 2003

Sont en développement également des films capables de piéger d'autres mauvaises odeurs comme les amines dégagées par le poisson.

| <b>Action vis-à-vis des odeurs</b> |   |   |   |
|------------------------------------|---|---|---|
| <b>Effet</b>                       | <b>Fournisseur</b>  | <b>Marque</b>                                   | <b>Principe</b>   |
| Absorption d'odeur                 | Anico Co Ltd<br>DuPont Polymers<br>Multisorb Technologies | Anico Bag<br>Bynel IXP101<br>Minipax – Strippax | Elimination d'amines<br>Elimination d'aldéhydes<br>Elimination de mercaptans et de H <sub>2</sub> S |
| <b>Dégagement d'odeurs</b>         | EIA Warenhandels<br>Tetrapak                              | Profresh<br>Flavourcoat                         | Préserver la fraîcheur du produit   |

### Action vis-à-vis du CO<sub>2</sub>

Il est nécessaire d'absorber d'autres gaz, comme le CO<sub>2</sub> produit par le processus de respiration ou de décomposition des légumes frais ou du café, mais il n'y a pas encore d'applications commerciales.

Il faut remarquer qu'un taux élevé de dioxyde de carbone peut être souhaitable dans certains emballages parce qu'il inhibe la croissance de moisissures en surface de la viande, du poisson, de fromage ou de fraises. On peut modifier en conséquence l'atmosphère à l'intérieur de l'emballage. Mais comme les films plastiques sont plus perméables au CO<sub>2</sub> qu'à l'O<sub>2</sub>, du CO<sub>2</sub> doit être produit en continu pour maintenir la teneur désirée. Ce problème fait l'objet de nombreuses recherches.

| <b>Action vis-à-vis du CO<sub>2</sub></b> |   |                         |                                       |
|---|---|-------------------------|---------------------------------------|
| <b>Effet</b>                              | <b>Fournisseur</b>                            | <b>Marque</b>           | <b>Principe</b>                       |
| Absorption                                | Mitsubishi Gas Chemical Co                    | Ageless E               | Ca(OH) <sub>2</sub>                   |
| <b>Génération</b>                         | Mitsubishi Gas Chemical Co                    | Ageless G               | Carbonate de fer                      |
| <b>Absorption</b>                         | Multisorb Technologies<br>Toagosei Chem. Ind. | Freshpax M<br>Vitalon G |                                       |
| <b>Génération</b>                         | Codimer                                       | Verifrais               | Acide ascorbique/bicarbonate de soude |

Food Juin 2003

### Agents bactéricides

Les micro-organismes sont les principaux responsables de l'altération des aliments. Dès lors, maîtriser leur prolifération par l'emballage permet d'augmenter la durée de vie de l'aliment et, grâce à un apport localisé, de diminuer les conservateurs inclus.

En fait, l'importance accrue accordée aux problèmes de sécurité et d'hygiène dans tous les secteurs débouche sur une utilisation croissante de produits antibactériens ou antimicrobiens sous forme d'additifs dans les plastiques pour des applications qui dépassent l'emballage : comptoirs de magasins, brosses à dents, tapis de sol, articles pour bébés, jouets, équipements de sports, semelles de chaussures, taies d'oreillers, téléphones, stylos, sièges... L'addition d'agents bactériologiques est connue depuis longtemps dans le monde des plastiques notamment parce que le PVC contient des plastifiants sensibles à l'attaque bactérienne en milieu humide. Mais utiliser de tels agents dans l'emballage ali-

mentaire n'est pas évident. En effet, un agent qui ne migre pas aura au mieux une action à la surface de contact emballage/aliment. Un agent qui migre, lui, risque d'altérer le contenu.

Bernard Technologies a résolu le problème en proposant une technique basée sur la réaction chimique entre deux additifs incorporés au plastique. Il s'agit de sels de chlorure encapsulés dans une phase polymère.

Ce précurseur est converti en dioxyde de chlore, puissant oxydant, par réaction directe avec l'humidité et un acide. Ce gaz pénètre facilement la masse de l'aliment et tue bactéries, virus, champignons, moisissures. Il est efficace même à faible concentration. Il n'y a pas d'altération du produit emballé, si ce n'est un certain blanchiment.

Le relargage peut être contrôlé et la période d'action, en heures ou en mois peut être définie.

Le système BTI est cependant faiblement stable aux températures d'extrusion de la plupart des polymères. Son usage est limité au PE.

D'autre part, il faut envisager la possibilité de réactions entre le chlore et les matières organiques, réactions qui pourraient donner à long terme des substances cancérogène ou mutagènes. Mais les quantités générées ici sont faibles. Cependant, les autorisations d'utilisation ne sont données qu'au cas par cas et après que l'absence de nocivité ait été prouvée.

La FDA a donné son agrément pour plusieurs applications. En Europe, comme il y a interaction entre l'emballage et l'aliment et que les additifs pénètrent dans le contenu, ils sont considérés comme des ingrédients de l'aliment et donc sont soumis aux législations alimentaires et non aux réglementations sur les emballages. Les solutions apportées à la fonction antimicrobienne de l'emballage sont nombreuses.

Microban Int. (UK) et Ciba-Geigy (USA) proposent le composé triclosane. Ce produit traverse la membrane bactérienne et inactive une enzyme indispensable à la survie des microorganismes.

Des enzymes peuvent être incorporées dans l'emballage pour consommer l'oxygène nécessaire à la survie des bactéries aérobies, agir directement sur les microorganismes ou encore synthétiser des agents à activité microbienne.

Une autre technique utilisée en Europe est celle des ions métalliques. Sanitized Marketing (CH) ou RTP ont développé des mélanges-maîtres à base d'argent. Des ions argent actifs sont relargués à partir d'un substrat et réagissent avec certains acides aminés comme la lysine ou la cystéine, déplacent les cations essentiels tels que Ca et Zn et inhibent plusieurs enzymes microbiennes.

Ces produits, contrairement aux antimicrobiens organiques, peuvent être mis en œuvre à des températures jusqu'à 300 °C. Une autre approche consiste à insérer des bactériocines dans les emballages, ceux-ci étant créés à base de biopolymère.

Des nombreux travaux portent sur des méthodes naturelles, à base de composés aromatiques: extraits de girofle, de cyprès, de raifort... Ainsi, Lintec (JP) utilise le composé allylisothiocyanate du raifort pour des emballages.

Voir Techniwatch (04/2002) : [Additifs antibactériens et antimicrobiens](#)

| <b>Agents antibactériens</b> |   |
|------------------------------|---|
| Acides organiques            | Acides propionique, benzoïque, sorbique, acétique |
| Bactériocines                | Nisine  |
| Enzymes                      | Periodase, lysozyme                               |
| Protéines                    | Lactoferrine, conalbumine                         |
| Thiosulfates                 | Allicine  |
| Isothiocyanates              | Allyl isothiocyanate                              |
| Anitbiotiques                | Imazalil  |
| Agents chélatants            | Benomyl   |
| Fongicides                   | EDTA  |
| Métaux                       | Argent  |
| Parabens                     | Acide propyl para benzoïque                       |

J.H. Han – University of Manitoba

Naturellement, une action anti-microbienne peut aussi être obtenue par un balayage de gaz tels que du SO2 sur les baies et les raisins, ou par des techniques d'atmosphère contrôlée.

Des sachets peuvent aussi être utilisés pour contrôler la composition du gaz. Par exemple, on dégage des vapeurs d'éthanol pour préserver les produits de boulangerie contre les moisissures.

Les absorbeurs d'oxygène ont également une action positive en prévenant le développement des organismes aérobies.

### 3. Biodégradabilité

Quelque part entre emballage passif, emballage actif et même emballage intelligent, se situe l'emballage biodégradable. Il conquiert doucement les marchés et les produits disponibles sont déjà nombreux. Sans entrer dans le détail, voici un tableau des principaux plastiques biodégradables commerciaux.

| Marque         | Producteur                    | Composition  |
|----------------|-------------------------------|--|
| Naturework     | Cargill Dow LLC (US)          | PLA (Polylactide)  |
| Biophan        | Trespaphan GmbH (D)           | PLA  |
| Biopol         | Metabolix Inc. (US)           | PHB-PHV (polyhydroxybutyrate-polyhydroxyvalérate)          |
| Mater-Bi       | Novamont S.p.A. (I)           | Amidon de maïs   |
| Biopar         | Biop Polymer GmbH (D)         | Jusqu'à 70% fécule de pomme de terre                       |
| Bioplast       | Biotec GmbH (D)               | Fécule + polycaprolactone                                  |
| Paragon        | AVEBE (NL)                    | fécule de pomme de terre                                   |
| Solanyl        | Rodenburg Biopolymers bv (NL) | fécule de pomme de terre                                   |
| Evercorn resin | Japan Corn Starch Co, Ltd (J) | Amidon de maïs modifié                                     |
| Supol          | Supol GmbH (D)                | Fécule et dérivés, renforcés de cellulose                  |
| Hydrolene      | Idroplast Srl (I)             | PVOH (polyvinylalcool)                                     |
| Sokufol PVOH   | Sokufol GmbH (D)              | PVOH (polyvinylalcool)                                     |
| Ecoflex        | BASF AG (D)                   | Butadiol, acide adipique, acide téréphtalique, acides gras |
| BAK            | BAYER AG (D)                  | Butadiol, acide adipique, caprolactame                     |
| Eastar Bio     | Eastman Chemical Co (US)      | Butadiol, acide adipique, acide téréphtalique, acides gras |
| CAPA           | Solvay Interlox (B)           | Polycaprolactone   |
| Biomax         | DuPont                        | PET modifié  |
| Natureflex     | UCB (B)                       | Cellulose  |
| Bioceta        | Mazzucchelli (I)              | Diacétate de cellulose                                     |

Food Juin 2003

### 4. Emballages intelligents

Un emballage intelligent est un emballage actif avec des fonctions de plus que les fonctions de protection ou de barrière. Une première famille comprend ceux qui contiennent un capteur ou un indicateur qui réagit aux changements de l'environnement et les signale. La seconde famille est celle des emballages interactifs qui détectent les changements mais y apportent aussi une réponse. On peut citer dans le premier cas les indicateurs chromatiques qui passent du blanc au bleu si l'oxygène pénètre dans l'emballage, ou de l'incolore au rouge si l'emballage dépasse une température de consigne. Dans le second cas, on peut citer les emballages qui réagissent au taux d'éclairement en changeant

de couleur pour filtrer la lumière. La traçabilité devenant toujours plus importante, les étiquettes à identification radio RFID (Radio Frequency Identification) commencent à se répandre. Les puces contiennent la date de production, le numéro du lot, la date de péremption etc.

Les emballages intelligents ne sont pas encore très présents sur le marché compte tenu de leur coût, des législations en vigueur et de certaines difficultés d'acceptation. Ils ne font pas l'objet de cet article.

**Contact:**  
Fabienne Monfort-Windels  
CRIF-WTCM,  
tél. +32 4 361 87 57,  
fax +32 4 361 87 02,  
e mail: fabienne.windels@crif.be

