

Conference Paper

Evaluación de la migración de bromuro de cetilpiridinio desde nanocompuestos activos hacia un simulante graso de alimentos

Cetylpyridinium bromide migration assessment from active nanocomposites to a fatty food simulant

C. Muñoz-Shugulí¹, F.J. Rodríguez¹, E. Muñoz², and M.J. Galotto¹

¹Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Facultad Tecnológica, Edificio de Alimentos, Estación Central, Santiago, Chile, Código postal: CL9170201

²Facultad de Recursos Naturales, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Panamericana Sur Km 1,5. Riobamba, Ecuador, Código postal EC060155

Resumen

En los últimos años, el desarrollo de nanocompuestos poliméricos se plantea como una interesante alternativa para el diseño de nuevos materiales para el envasado activo de alimentos. A pesar de esto, existe constante preocupación relacionada a la migración de los componentes activos incorporados en el material ya que, un material de envasado destinado a entrar en contacto con un alimento debe presentar valores de migración bajo los límites establecidos en regulaciones internacionales. En este sentido, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la migración del surfactante bromuro de cetilpiridinio (CPB) desde nanocompuestos activos de polietileno de baja densidad y montmorillonita modificada con CPB, hacia un simulante graso de alimentos (etanol 95 %). El seguimiento de la migración del componente se realizó a través de la medición de la conductividad eléctrica del simulante en contacto con los nanocompuestos. Se determinó que la presencia del 3,0 % de organoarcilla permite una mayor migración del CPB debido a la presencia del surfactante libre en la matriz y al hinchamiento de la organoarcilla superficial por hidratación. Además, se observó que la migración es prolongada en el tiempo y está por debajo de los límites permitidos por la legislación estadounidense, lo que permitiría la generación de materiales novedosos que podrían ser empleados en el diseño de envases activos de alimentos.

Abstract: In the last years, the development of polymeric nanocomposites is presented as an interesting alternative for the design of new materials for active food packaging. Despite this, there are concerns regarding the migration of the components incorporated in the material since a packaging material intended to come into contact with food must have migration values under the limits established in international regulations. In this sense, the aim in this work was to evaluate the migration of the surfactant cetylpyridinium bromide (CPB) from active nanocomposites of low density polyethylene and montmorillonite modified with CPB to a fatty food simulant (ethanol 95 %). The migration of the component was followed by fat simulant

Corresponding Author:

C. Muñoz-Shugulí

cristina.munoz.s@usach.cl

Received: 10 January 2020

Accepted: 17 January 2020

Published: 26 January 2020

Publishing services provided by
Knowledge E

© C. Muñoz-Shugulí et al. This article is distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License](#), which permits unrestricted use and redistribution provided that the original author and source are credited.

Selection and Peer-review under the responsibility of the VI Congreso Internacional Sectei 2019 Conference Committee.

 OPEN ACCESS

electrical conductivity measurements during the contact with the nanocomposites. It was determined that materials with 3,0 % of organoclay allowed a higher migration of CPB due to the presence of free surfactant in the matrix and swelling of the superficial organoclay. In addition, it was observed that the migration is prolonged in time and it is below the limits allowed by US legislation, which would enable the generation of novel materials that could be used in the design of active food packaging.

Palabras clave: surfactante, conductividad eléctrica, polietileno de baja densidad, organoarcilla, envase activo de alimentos.

Keywords: surfactant, electrical conductivity, low density polyethylene, organoclay, food active packaging.

1. Introducción

El desarrollo de envases activos ha sido importante tanto en el ámbito académico como industrial con el fin de responder a la alta demanda de los consumidores sobre recibir sus productos de una manera más segura y saludable. En este sentido, los envases se han tomado de la mano de la nanotecnología enfocándose entre otros asuntos en mejorar la calidad, seguridad y extender la vida útil de los alimentos (1,2), reduciendo además los niveles de preservantes en la formulación de los mismos (3,4).

Durante los últimos años se ha reportado ampliamente el desarrollo y aplicación de nanocompósitos en el diseño de envases activos (5--11). Al respecto, la utilización de nanorellenos ha dado lugar a materiales con propiedades mejoradas en comparación con matrices poliméricas comunes e incluso su empleo ha permitido la generación de otras funcionalidades, tales como, actividad antimicrobiana (12,13).

Es bien conocido que los nanocompósitos son polímeros híbridos con rellenos orgánicos e inorgánicos de dimensiones nano (14). Entre estos últimos, las nanoarcillas, en especial la montmorillonita (Mt) ha sido ampliamente utilizada en estos materiales (15--17). Disponibilidad, bajo costo y sobre todo su capacidad de modificación son las principales características que la han transformado en uno de los nanorellenos más utilizados en el último tiempo. Sin embargo, debido a que la montmorillonita tiene un alto carácter hidrofílico, situación que impide su afinidad con la mayoría de las matrices poliméricas comerciales (18), ésta puede ser modificada a través de una reacción de intercambio iónico con compatibilizantes. En esta reacción una sustancia provista de una larga cadena alquílica (mayor a 12 carbonos) ingresa a la estructura de

la arcilla, aumentando la distancia interlamina (19,20), resultando en la formación de una organoarcilla (Fig. 1). Esta última por su naturaleza ya es capaz de interactuar positivamente con una matriz polimérica orgánica como el polietileno, favoreciendo con ello la formación de nanocompuestos.

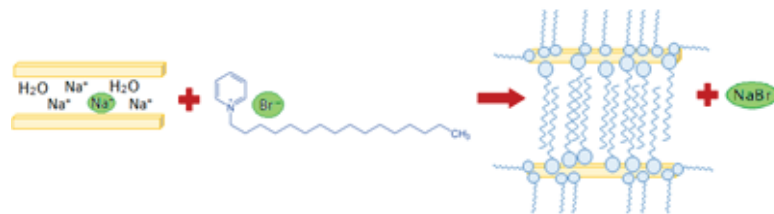


Figure 1: Mecanismo de modificación de montmorillonita (19).

Estudios recientes han reportado que el empleo del surfactante bromuro de cetilpiridinio (CPB) permite la modificación química de la estructura de la montmorillonita (21–24). El CPB es un surfactante cuaternario de amonio generalmente utilizado en desinfección y tratamientos, principalmente bucales (25). Se ha observado que éste al ser absorbido en arcillas, tales como caolinita o montmorillonita, no sólo aumenta la distancia interlamina como se mencionó anteriormente, sino que además proporciona sobre la superficie de la arcilla una capa rica en compuestos orgánicos que favorece la formación de los nanocompuestos, y que puede resultar posteriormente en procesos de transferencia de masa hacia determinados alimentos. Además, es preciso indicar que el CPB es aceptado por la legislación estadounidense como una sustancia permitida para la desinfección de productos avícolas (26). Adicionalmente, distintos estudios han reportado la acción antimicrobiana que imparte la montmorillonita modificada con CPB al ser empleado en diversas aplicaciones cárnicas (6,23,27).

Desde el punto de vista de inocuidad alimentaria, la aplicabilidad de los nanocompuestos como materiales para envasado de alimentos ha sido cuestionada (28). A pesar de que estudios sobre la migración de las nanopartículas han mostrado niveles bajo el límite permitido, existe un gran vacío e inseguridad sobre el tema (1), esto ha provocado una baja cantidad de productos aplicados en el mercado respecto al número de publicaciones relacionadas al desarrollo de nanocompuestos activos (29). Claramente, la migración es un fenómeno que preocupa a los consumidores por estar expuestos indirectamente a las nanopartículas al ingerir alimentos empacados en materiales que las contienen (30). De este modo, su estudio es de suma importancia en el desarrollo de un nuevo material de envasado de alimentos, y depende de su comportamiento respecto a este fenómeno para permitir, desde el punto de vista de regulaciones, su empleo con estos fines (31).

De acuerdo a los antecedentes descritos, en este trabajo se evalúa la migración de bromuro de cetilpiridinio desde nanocompuestos de polietileno y montmorillonita modificada con el surfactante. La evaluación de la migración de componentes desde estos sistemas permitiría la generación de nuevos materiales de envasado activo antimicrobiano de alimentos.

2. Metodología

2.1. Localización

La investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Envases (LABEN -- Chile) del Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos de la Universidad de Santiago de Chile (Santiago -- Chile).

2.2. Materiales

2.2.1. Materiales de envasado activo

En un estudio previo (24) se modificó montmorillonita (Mt) con CPB, obteniéndose dos distintas organoarcillas: 11OMt y 21OMt. El contenido de CPB en la organoarcilla 21OMt corresponde al doble del contenido en 11OMt. En el mismo estudio, estas organoarcillas fueron utilizadas para la elaboración de nanocompuestos de polietileno de baja densidad (PE) en forma de películas mediante un proceso de extrusión (Tabla 1), los cuales serán utilizados en la presente investigación. Además, se consideró una película de polietileno de baja densidad sin nanorelleno como material control.

TABLE 1: Descripción de los nanocompuestos en forma de películas.

Codificación	Descripción del contenido
PE	Polietileno de baja densidad (control).
PE_11OMt1,5	Nanocompuesto de polietileno de baja densidad con 1,5 % (p/p) de 11OMt.
PE_11OMt3,0	Nanocompuesto de polietileno de baja densidad con 3,0 % (p/p) de 11OMt.
PE_21OMt1,5	Nanocompuesto de polietileno de baja densidad con 1,5 % (p/p) de 21OMt.
PE_21OMt3,0	Nanocompuesto de polietileno de baja densidad con 3,0 % (p/p) de 21OMt.

2.2.2. Simulante de migración

Con el fin de dar cumplimiento a las exigencias internacionales, en caso de que un producto alimentario fuese exportado, y considerando que los reglamentos relacionados a materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos en latinoamérica se basan en el Reglamento N° 10/2011 de la Unión Europea (32) se eligió etanol 95 % v/v (simulante D) como simulante graso para el ensayo de migración. A pesar de que el Reglamento indica utilizar aceite vegetal como simulante graso, el método de seguimiento de liberación del surfactante propuesto en el presente estudio impide trabajar con éste, por tanto, se utilizó etanol 95 % v/v como simulante graso alternativo de acuerdo con la Comisión Directiva 97/48 CE (33).

2.3. Migración del surfactante

La evaluación de migración específica de CPB se basó en estudios de conductividad eléctrica de arcillas modificadas con surfactantes y nanocompuestos descritos en estudios previos (7,24,34). Considerando que los materiales descritos en la Tabla 1 podrían ser aplicados en productos avícolas, y de acuerdo con el Reglamento N° 10/2011 (32), se evaluó la migración del surfactante hacia un simulante graso (etanol 95 % v/v). Para ello nanocompuestos de 4 cm x 3 cm se colocaron en 20 mL de simulante contenidos en viales de vidrio que se almacenaron en una estufa (Blinder, Tuttlingen, Alemania) a 40 °C. Para observar la cinética de migración del CPB se realizaron mediciones de conductividad eléctrica en tiempos determinados hasta obtener valores constantes, para esto se utilizó un conductímetro SevengGoTM SG3 (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Suiza) provisto de un electrodo InLab 741-ISM Mettler Toledo (Schwerzenbach, Suiza) que fue calibrado con una solución estándar de 84 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (Hanna Instrument, Woonsocket, Estados Unidos). Además, con el fin de cuantificar el CPB que migra desde los nanocompuestos se realizó una curva de calibración, con concentraciones de 0 a 6 ppm de CPB en el simulante a las mismas condiciones de temperatura del ensayo.

3. Desarrollo y discusión

3.1. Migración de CPB

Para estimar la migración del CPB se realizaron mediciones de conductividad eléctrica (CE) en un simulante graso en contacto con el nanocompuesto a prueba. En este ensayo se contó también con un blanco que consistió en simulante sin ninguna película. Cabe

señalar que el método utilizado en este estudio con el tipo de simulante evaluado no ha sido reportado previamente, situación por la cual probablemente no pueda ser comparado con resultados en literatura. Sin embargo, es importante destacar que el método propuesto será de gran utilidad para posteriores investigaciones que pretendan dar seguimiento a la migración en este tipo de sistemas debido a su factibilidad y facilidad de operación respecto a otros métodos tradicionales como el análisis por cromatografía líquida.

Dado que el CPB es un compuesto que forma soluciones iónicas, es posible asociar un aumento de CE a la presencia del surfactante en el simulante, es decir a la migración del compuesto desde las películas hacia el simulante. La Fig. 2 muestra un aumento significativo de la CE en el simulante graso en contacto con los nanocompuestos. Además, es posible observar que la concentración utilizada tiene una relación directa en la migración del CPB. Así, a mayor concentración de organoarcilla, independientemente de su tipo, existe un mayor valor de migración del surfactante.

Por otra parte, en cuanto al tipo de la organoarcilla, se observa que los nanocompuestos elaborados con la 21OMt permiten una mayor migración del surfactante respecto a los nanocompuestos con 11OMt. Según la caracterización de los materiales reportada en el estudio anterior (24), la estructura de la organoarcilla 21OMt permitía que cierta proporción del contenido de surfactante se libere desde la organoarcilla hacia la matriz polimérica durante la elaboración de los nanocompuestos, quedando surfactante libre en la matriz en forma de iones inestables, los cuales migrarían con mayor facilidad. Este hecho, explica el mayor aumento de la conductividad eléctrica y por tanto la migración del surfactante hacia el simulante desde los nanocompuestos PE_21OMt1,5 y PE_21OMt3,0. Adicionalmente, la montmorillonita es susceptible a hinchamiento por hidratación, lo cual permitiría la liberación del surfactante que se encuentra entre las capas de las organoarcillas contenidas en el nanocompuesto.

Por otro lado, en comparación con el estudio de Rodríguez y col. (7) la velocidad de liberación del surfactante es mucho mayor. Ellos obtuvieron un incremento significativo durante las 3 primeras horas, tiempo cercano para alcanzar el equilibrio, mientras que en este estudio el equilibrio fue hallado aproximadamente después de 20 días de ensayo, indicando la liberación más controlada del componente. Esto es atribuido a las características hidrofóbicas de la matriz de PE, lo que impide su interacción con el simulante, retardando el hinchamiento de la arcilla y con esto la liberación del surfactante hacia el simulante se controla en el tiempo, siendo favorable para la conservación de un producto envasado durante tiempos prolongados.

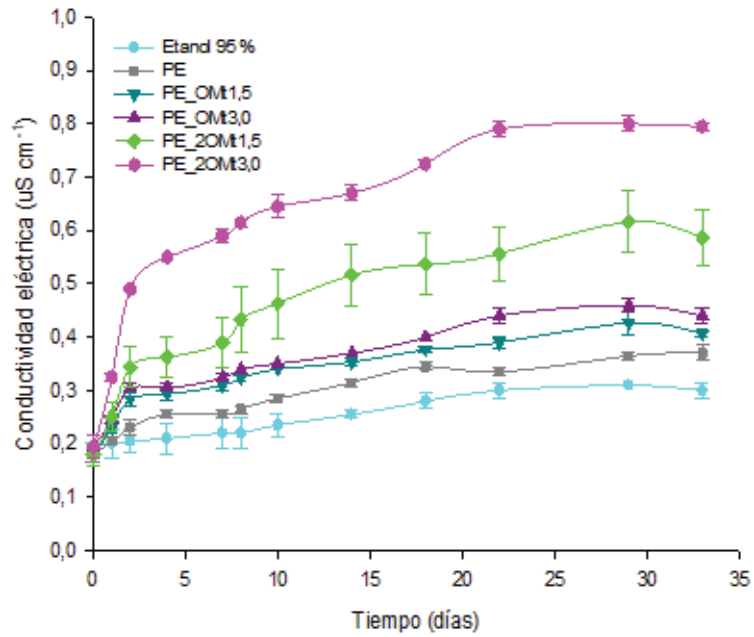


Figure 2: Cambio de la conductividad eléctrica del simulante en contacto con películas de nanocompuestos.

Finalmente, al cuantificar la concentración de CPB en el simulante luego de 35 días de contacto con el simulante (Tabla 2) es posible establecer que los nanocompuestos permiten la liberación entre 1,7 y 4,5 ppm de CPB. En este sentido, los materiales cumplen con el límite establecido en la legislación estadounidense para este compuesto (0,6 g/kg de producto) en productos avícolas (26).

TABLE 2: Concentración de CPB que migra desde los nanocompuestos hacia un simulante graso después de 35 días de contacto.

Muestra	Concentración de CPB* (mg/L** simulante)
Etanol 95 %	0
PE	1,5
PE_11OMt1,5	1,5
PE_11OMt3,0	1,7
PE_21OMt1,5	2,9
PE_21OMt3,0	4,5

*CPB: Bromuro de cetilpiridinio

**1 L de simulante corresponde a 1kg de alimento (32).

4. Conclusiones

Esta investigación pone en evidencia la migración del bromuro de cetilpiridinio desde nanocompósitos de polietileno de baja densidad con organoarcilla Mt/CPB hacia un simulante alimenticio graso. Existe un mayor valor de migración al incorporar 3,0 % de organoarcilla modificada con una relación 2:1 (Mt:CPB). Además, la migración es prolongada en el tiempo y está por debajo de los límites permitidos por legislación estadounidense lo que permitiría la generación de materiales novedosos que podrían ser empleados en el diseño de envases activos de alimentos luego de comprobar su actividad antimicrobiana.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

References

- [1] Mlalila N, Kadam DM, Swai H, Hilonga A. 2016. Transformation of food packaging from passive to innovative via nanotechnology: concepts and critiques. *J Food Sci Technol.* 53(9):3395--407.
- [2] Realini CE, Marcos B. 2014. Active and intelligent packaging systems for a modern society. *Meat Sci.* 98(3):404--19.
- [3] Bastarrachea L, Dhawan S, Sablani SS. 2011. Engineering Properties of Polymeric-Based Antimicrobial Films for Food Packaging: A Review. *Food Eng Rev.* 3(2):79--93.
- [4] De Jong AR, Boumans H, Slaghek T, Van Veen J, Rijk R, Van Zandvoort M. 2005. Active and intelligent packaging for food: Is it the future? *Food Addit Contam.* 22(10):975--9.
- [5] Majeed K, Hassan A, Bakar AA, Jawaid M. 2016. Effect of montmorillonite (MMT) content on the mechanical, oxygen barrier, and thermal properties of rice husk/MMT hybrid filler-filled low-density polyethylene nanocomposite blown films. *J Thermoplast Compos Mater.* 29(7):1003--19.
- [6] Rodríguez FJ, Torres A, Peñalosa Á, Sepúlveda H, Galotto MJ, Guarda A, et al. 2014. Development of an antimicrobial material based on a nanocomposite cellulose acetate film for active food packaging. *Food Addit Contam Part A.* 31(3):342--53.
- [7] Rodríguez FJ, Cortés LA, Guarda A, Galotto MJ, Bruna JE. 2015. Characterization of cetylpyridinium bromide-modified montmorillonite incorporated cellulose acetate

- nanocomposite films. *J Mater Sci.* 50(10):3772--80.
- [8] Seo J, Jeon G, Jang EuS, Bahadar Khan S, Han H. 2015. Preparation and properties of poly(propylene carbonate) and nanosized ZnO composite films for packaging applications. *J Appl Polym Sci.* 15;122(2):1101--8.
- [9] Shemesh R, Goldman D, Krepker M, Danin-Poleg Y, Kashi Y, Vaxman A, et al. 2015. LDPE/clay/carvacrol nanocomposites with prolonged antimicrobial activity. *J Appl Polym Sci.*10;132(2):41461.
- [10] Torres A, López de Dicastillo C, Ríos M, Bastias I, Guarda A, Galotto MJ. 2014. Effect of Organoclay Incorporation on Thermal, Physical and Morphological Properties of LLDPE Nanocomposites for Active Food Packaging Applications. *J Chil Chem Soc.* 59(4):2681--5.
- [11] Bruna JE, Peñaloza A, Guarda A, Rodríguez F, Galotto MJ. 2012. Development of MtCu²⁺/LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging. *Appl Clay Sci.* 58:79--87.
- [12] Lee SY, Lee SJ, Choi DS, Hur SJ. 2015. Current topics in active and intelligent food packaging for preservation of fresh foods. *J Sci Food Agric.* 95(14):2799--810.
- [13] Savas LA, Hancer M. 2015. Montmorillonite reinforced polymer nanocomposite antibacterial film. *Appl Clay Sci.* 108:40--4.
- [14] Nasiri A, Peyron S, Gastaldi E, Gontard N. 2016. Effect of nanoclay on the transfer properties of immanent additives in food packages. *J Mater Sci.* 51(21):9732--48.
- [15] Azeredo HMC. 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Res Int.* 42(9):1240--53.
- [16] Yildirim S, Röcker B, Rüegg N, Lohwasser W. 2015. Development of Palladium-based Oxygen Scavenger: Optimization of Substrate and Palladium Layer Thickness. *Packag Technol Sci.* 28(8):710--8.
- [17] Rodríguez FJ, Galotto MJ, Guarda A, Bruna JE. 2012. Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. *J Food Eng.* 110(2):262--8.
- [18] Khalil RKS. 2013. Selective removal and inactivation of bacteria by nanoparticle composites prepared by surface modification of montmorillonite with quaternary ammonium compounds. *World J Microbiol Biotechnol.* 29(10):1839--50.
- [19] Khan MS, Sultana S. 2015. Synthesis and Properties of High Strength Thin Film Composites of Poly(ethylene Oxide) and PEO-PMMA Blend with Cetylpyridinium Chloride Modified Clay. *Int J Polym Sci.* 2015:1--10.
- [20] Pavlidou S, Papaspyrides CD. 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog Polym Sci.* 33(12):1119--98.

- [21] Ke YL, Jiao LF, Song ZH, Xiao K, Lai TM, Lu JJ, et al. 2014. Effects of cetylpyridinium-montmorillonite, as alternative to antibiotic, on the growth performance, intestinal microflora and mucosal architecture of weaned pigs. *Anim Feed Sci Technol.* 198:257--62.
- [22] Malachová K, Praus P, Pavlíčková Z, Turicová M. 2008. Activity of antibacterial compounds immobilised on montmorillonite. *Appl Clay Sci.* 43:364--8.
- [23] Özdemir G, Yapar S, Limoncu H. 2013. Preparation of cetylpyridinium montmorillonite for antibacterial applications. *Appl Clay Sci.* 72:201--5.
- [24] Muñoz-Shugulí C, Rodríguez FJ, Bruna JE, Galotto MJ, Sarantópoulos C, Favaro MA, et al. 2019. Cetylpyridinium bromide-modified montmorillonite as filler in low density polyethylene nanocomposite films. *Appl Clay Sci.* 168:203--10.
- [25] Malek NA, Ramli NI. 2015. Characterization and antibacterial activity of cetylpyridinium bromide (CPB) immobilized on kaolinite with different CPB loadings. *Appl Clay Sci.* 109--110:8--14.
- [26] US FDA. 2007. Part 173. Secondary direct food additives permitted in food human consumption. Code of Federal Regulations.
- [27] Banik N, Jahan S, Mostofa S, Kabir H, Sharmin N, Rahman M, et al. 2015. Synthesis and characterization of organoclay modified with cetylpyridinium chloride. *Bangladesh J Sci Ind Res.* 50(1):65.
- [28] Wang X, Du Y, Yang J, Wang X, Shi X, Hu Y. 2006. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan/layered silicate nanocomposites. *Polymer (Guildf).* 47(19):6738--44.
- [29] Wyrwa J, Barska A. 2017. Innovations in the food packaging market: active packaging. *Eur Food Res Technol.* 243(10):1681--92.
- [30] Youssef AM. 2013. Polymer Nanocomposites as a New Trend for Packaging Applications. *Polym Plast Technol Eng.* 52(7):635--60.
- [31] Cushen M, Kerry J, Morris M, Cruz-Romero M, Cummins E. 2014. Evaluation and Simulation of Silver and Copper Nanoparticle Migration from Polyethylene Nanocomposites to Food and an Associated Exposure Assessment. *J Agric Food Chem.* 62(6):1403--11.
- [32] European-Commission. 2011. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. *Off J Eur Union.*
- [33] European Commission. 1997. Commission Directive 97/48/EC of 29 July 1997 amending for the second time Council Directive 82/711/EEC laying down the basic

rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Off J Eur Communities

- [34] Nigmatullin R, Gao F, Konovalova V. 2008. Polymer-layered silicate nanocomposites in the design of antimicrobial materials. *J Mater Sci.* 43(17):5728--33.