



Facultad de Veterinaria
Universidad Zaragoza



Trabajo Fin de Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos

Estudio organoléptico del material reciclado para uso en envase alimentario

Organoleptic study of recycled material intended to food contact

Autor

Lorena Iranzo Monsalve

Directores

Margarita Aznar Ramos

Celia Domeño Recalde

Facultad de
Veterinaria

2018

Índice

1.	Resumen.....	4
2.	Abstract.....	5
3.	Introducción	6
3.1.	Tipos de plástico.....	7
3.2.	PET reciclado.....	7
3.3.	Envasado de alimentos	9
3.4.	Migración.....	9
3.5.	Técnicas analíticas	11
3.6.	Legislación.....	13
4.	Justificación y objetivos.....	15
5.	Metodología	16
5.1.	Materiales	16
5.2.	Reactivos.....	16
5.3.	Análisis instrumental	17
5.3.1.	Cromatografía de gases	17
5.3.2.	Espectrometría de masas	17
5.3.3.	Olfatometría	17
5.4.	Diseño experimental.....	19
5.4.1.	Ensayos de migración.....	19
5.4.2.	Determinación del perfil aromático en muestras de PET reciclado	20
5.4.2.1.	Optimización de la temperatura de extracción.....	20
5.4.2.2.	Determinación y comparación del perfil aromático en botellas... ..	20
5.4.2.3.	Migración de compuestos volátiles de PETr en simulantes.....	21
5.4.3.	Identificación de los compuestos presentes en PET reciclado	21
5.4.3.1.	Identificación y comparación de compuestos en botellas	21
5.4.3.2.	Identificación y comparación de compuestos en granzas	21
5.4.3.3.	Identificación de compuestos de PETr en simulantes.....	21
6.	Resultados y discusión.....	22
6.1.	Determinación del perfil aromático en muestras de PET reciclado	22
6.1.1.	Optimización de la temperatura de extracción.....	22
6.1.2.	Determinación y comparación del perfil aromático en botellas.....	24
6.1.3.	Migración de compuestos volátiles de PET reciclado en simulantes	25

6.2.	Identificación de los compuestos presentes en PET reciclado	27
6.2.1.	Identificación y comparación de compuestos en botellas	27
6.2.2.	Identificación y comparación de compuestos en granzas	28
6.2.3.	Comparación de compuestos identificados en granzas y botellas.....	29
6.2.4.	Identificación y comparación de compuestos en simulantes	30
7.	Conclusiones	32
8.	Conclusions	34
9.	Valoración personal	36
10.	Bibliografía	37

1. Resumen

La preocupación por conservar el medio ambiente ha crecido notablemente en los últimos años. Como resultado, se recicla más plástico y se le intenta dar diferentes usos, entre los que se encuentra el envasado de alimentos. Sin embargo, dicho material puede llegar a causar cambios organolépticos o transmitir sustancias que supongan un riesgo en la salud del consumidor.

El objetivo del presente estudio consistió en diseñar un método de análisis para muestras de PET, uno de los plásticos más utilizados en envasado de alimentos, e identificar los compuestos con mayor impacto en muestras elaboradas con distinta proporción de reciclado. Para ello se utilizó cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y a olfatometría, y se optimizó el tratamiento de muestra en función de la temperatura. Se evaluaron las modificaciones que se producen entre botellas y granzas con diferente proporción de reciclado, y se estudiaron posibles migraciones de compuestos mediante la utilización de simulantes alimentarios.

Los resultados mostraron un aumento de compuestos, volátiles y no volátiles, en muestras que contenían una mayor proporción de PET reciclado. Muchos de estos compuestos fueron aldehídos, compuestos capaces de producir variaciones en las propiedades sensoriales de los alimentos. Sin embargo, su migración fue escasa, por lo que no debería afectar a la seguridad del alimento.

2. Abstract

The concern to conserve the environment has grown remarkably in recent years. As a result, more plastic is recycled and it is tried to give it different uses, among which is the food packaging. However, this material can cause organoleptic changes or transmit substances that pose a risk to the health of the consumer.

The objective of this study was to design an analysis method for PET samples, one of the most used plastics in food packaging, and to identify the compounds with the greatest impact on samples made with different recycling proportions. For this, gas chromatography coupled with mass spectrometry and olfactometry was used, and the sample treatment was optimized as a function of temperature. The modifications that occurred between bottles and pellets with a different proportion of recycling were evaluated, and possible migrations of compounds were studied by the use of food simulants.

The results showed an increase of compounds, volatile and nonvolatile, in samples that contained a higher proportion of recycled PET. Many of these compounds were aldehydes, compounds capable of producing variations in the sensory properties of food. However, their migration was limited, so it should not affect the safety of the food.

3. Introducción

Hoy en día, la contaminación por plásticos constituye un problema que recibe atención en todo el mundo. Los plásticos son diversos, versátiles y prácticos, por lo que se han vuelto indispensables en la vida moderna, ya que son capaces de cubrir una amplia gama de aplicaciones en la vida cotidiana, tanto en los hogares como en la industria. (Milios *et al.*, 2018)

La producción anual de plástico ha aumentado significativamente, pasando de 1.5 millones de toneladas en la década de 1950 a un estimado de 299 millones de toneladas en 2013 (Li *et al.*, 2016), de donde se calcula que un 39% se utiliza para envasado (Luijsterburg and Goossens, 2014). Sin embargo, el modelo de consumo actual da lugar a grandes cantidades de desechos con consecuencias ambientales, sociales y económicas. (Monteiro *et al.*, 2018)

La eliminación de estos residuos de plástico del medio ambiente supone un gran inconveniente, debido a su baja biodegradabilidad y a su presencia en grandes cantidades. (Jassim, 2017)

El ser humano lleva mucho tiempo produciendo basura y eliminándola de diferentes formas, por lo que el problema del manejo de desechos sólidos no es nada nuevo. Sin embargo, sí que han cambiado los tipos y cantidades de desechos producidos, los métodos de eliminación, y las preocupaciones y valores humanos respecto a lo que se debe hacer con ello (Jassim, 2017), por lo que la búsqueda de métodos alternativos para eliminar desechos se está convirtiendo en un importante tema de investigación.

El bajo precio que tiene el plástico hace que la gente se deshaga rápidamente de él, y su larga existencia hace que perdure en el medio ambiente largos periodos de tiempo, ya que tarda mucho tiempo en descomponerse y se necesita una alta energía de rayos ultravioleta para acabar con él. Por otro lado, la cantidad de plástico que contamina los océanos es cada vez mayor. (Rekondo, 2018)

En el año 2014 se estimó que 5.25 billones de partículas plásticas se encontraban flotando en el mar, lo que equivale a 269.000 toneladas de plástico. Ello supone varios desafíos que obstaculizan el desarrollo económico: el plástico varado en las costas crea un problema estético que tiene impactos negativos en el turismo. A su vez, aporta desventajas en los recursos de envío, producción de energía, pesca y acuicultura.

Además, promueve el deterioro de ambientes marinos, el transporte de especies invasoras y el daño a la salud pública. (Milios *et al.*, 2018)

Las recomendaciones para reducir la contaminación plástica incluyen investigación para evaluar la efectividad de prohibiciones que aseguran que las políticas tengan impactos positivos en los ambientes, así como la educación y divulgación para reducir el consumo. (Milios *et al.*, 2018)

3.1. Tipos de plástico

Los polímeros más utilizados y abundantes son el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE), cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), polipropileno (PP) y tereftalato de polietileno (PET), que en conjunto representan aproximadamente el 90% de la producción total de plástico en el mundo (Andrady and Neal, 2009). Entre ellos, el tereftalato de etileno (PET) es ampliamente utilizado en botellas para bebidas desde 1973. Este material es el más común para este tipo de producto, ya que es liviano y resistente a la rotura (Pandey and Kim, 2011). Además, destaca el bajo peso de sus botellas en comparación con botellas de vidrio del mismo volumen de llenado. Este plástico se encuentra constituido por petróleo crudo (64%), derivados líquidos del gas natural (23%) y aire (13%) (Jimenez *et al.*, 2016).

Actualmente, estas botellas de PET se utilizan para refrescos, agua mineral, bebidas energéticas, infusiones, e incluso en bebidas más sensibles como la cerveza, el vino o los jugos. (Welle, 2011)

3.2. PET reciclado

No fue hasta 1991 cuando se aprobó por primera vez el contacto de PET post-consumo con alimentos. Durante mucho tiempo no fue posible reciclar este tipo de botellas debido a la falta de conocimiento sobre la contaminación de los polímeros de envasado durante el primer uso o recolección. Sin embargo, en los últimos 25 años, la recolección de PET y los procesos de reciclaje han aumentado bastante, de manera que se han desarrollado procesos de descontaminación sofisticados, los denominados procesos de reciclado súper limpio, que son capaces de descontaminar contaminantes post-consumo a niveles de concentración de materiales de PET vírgenes. (Welle, 2011)

En una gran cantidad de países, los sistemas de recolección de botellas de PET post-consumo se encuentran establecidos (Welle, 2011). En Europa, la recuperación de este

tipo de botellas crece de forma continua, y se espera que esta tendencia continúe en los próximos años (García-Echave *et al.*, 2007). Las previsiones de esta recuperación se basan en países como Francia, Alemania e Italia, que representan un 47.9% del volumen total.

De todas las botellas y envases de PET comercializados en el mercado europeo en 2016, un 59.8% fue reciclado., según un estudio realizado por PCI Wood Mackenzie para Europa Occidental, encargada por Petcore Europe. Además, se comprobó que las tasas de recolección han aumentado en un 7.4%, mientras que las tasas de reciclaje han crecido también un 7.3%.

El plástico que se va a reciclar se suele recibir en pacas o fardos, aunque también a granel. El primer paso para su recuperación es la selección manual de las botellas en una banda transportadora. Tras ello, el material se lleva a un rascador capaz de eliminar etiquetas y adhesivos, y se lava para conseguir un mayor grado de limpieza. Pasa entonces a una nueva banda transportadora, que permite su inspección y eventual selección, así como su trituración en hojuelas, acoplada a un nuevo lavado. Tras realizar un secado, las hojuelas son trituradas en trozos más pequeños, aptos para su extrusión. (Real, 2009)

De esta manera, es posible obtener una granza de PET con alta calidad, la cual se utiliza como materia prima para fabricación de envases alimentarios.

A partir de la granza es posible obtener una botella de plástico mediante tres métodos:

1. Extrusión-soplado: la granza se vuelca en una tolva que desemboca en un tornillo sin fin, el cual gira con la finalidad de calentar y unir el plástico. Cuando llega a la boquilla, se realiza una fase de inyección con aire comprimido que lo expande hasta tomar la forma de un molde de dos piezas. Una vez enfriado, el envase permanece estable y sólo resta cortar las rebabas.
2. Inyección-soplado: en primer lugar, se realiza la inyección del material en un molde como preforma. Posteriormente, se transfiere ésta al molde final y se procede al soplado con aire comprimido. En el momento que se enfría, se retira el envase extrayendo el molde.
3. Inyección-soplado-estirado: el primer paso es el acondicionamiento de una preforma. Luego se introduce en el molde y se pasa a la fase de soplado y

estiramiento secuencial. Una vez enfriado se retira el molde. (Martinez *et al.*, 2009)

Sin embargo, los materiales plásticos reciclados presentan propiedades físico-mecánicas y ópticas inferiores a las de los materiales vírgenes (Vermeiren *et al.*, 1997). Por ello, el material reciclado se mezcla con material virgen en determinadas proporciones. (Catalá & Gavara, 2002)

3.3. Envasado de alimentos

En la actualidad se dispone de una amplia gama de envases con características adecuadas, capaces de cubrir la gran diversidad de demandas específicas que plantea el envasado de alimentos. El envase, que se interpone entre el producto envasado y su entorno, tiene como misión fundamental reducir al mínimo la incidencia de los factores externos, protegiendo por tanto la integridad del producto, y conservando su calidad y características nutritivas, sensoriales y sanitarias. Cualquiera que sea la forma de conservación de los alimentos, el envase es siempre un elemento imprescindible, cuya efectividad determina el control del deterioro bioquímico y microbiológico del producto, así como los cambios físico-químicos que determinan su calidad sensorial (Catalá & Gavara, 2002).

La protección ejercida por los envases puede ser pasiva o activa (Risch, 2009). La protección pasiva evita el deterioro físico y/o químico o microbiológico, proporcionando una barrera frente a distintos parámetros que merman la calidad del producto. Por otro lado, la protección activa ayuda a mantener una atmósfera favorable al alimento que evita el deterioro químico y/o microbiológico.

Las industrias alimentarias ofrecen al consumidor productos de calidad nutritiva y sensorial, en los cuales, el envase juega un papel fundamental para el logro de este objetivo; pero también puede convertirse en un serio problema si no se controlan algunos aspectos, como por ejemplo, la transferencia de materia a través de este, conocida como “migración”. (Vera, 2013)

3.4. Migración

A pesar de los continuos avances producidos en envasado de alimentos, siempre se produce una interacción entre el alimento, el envase y el entorno, que condiciona la conservación del producto envasado. De los diferentes fenómenos de interacción que se

desarrollan, la migración de componentes y residuos de los materiales de envase alcanza particular relevancia práctica, ya que da lugar a la incorporación de sustancias no deseadas en el alimento. Ello se traduce en ocasiones, en la incorporación de residuos tóxicos que pueden hacerlos rechazables para su consumo, o bien, en alteraciones de las características sensoriales y nutritivas de los alimentos (Catalá & Gavara, 2002) (Nerin *et al.*, 2016). La magnitud, velocidad e intensidad de migración se ve afectada por varios factores, entre los que destacan el tiempo de contacto y la temperatura (Watson & Meah, 1995) (Aznar *et al.*, 2015).

En los últimos años se ha producido un incremento en la preocupación sobre la aptitud y seguridad de los alimentos envasados. La principal razón es la gran variedad de aditivos, (por ejemplo, estabilizadores o antioxidantes) que se utilizan en las diferentes formulaciones preparadas para alimentos y bebidas. Existe una posibilidad razonable de que estas sustancias puedan migrar desde los materiales de envasado a los alimentos, lo que en última instancia puede conducir a problemas de salud en su consumo. (Pandey & Kim, 2011) (Domeno *et al.*, 2017).

El proceso de migración se desarrolla en tres etapas: difusión del migrante en la matriz polimérica (1), solvatación o disolución en la interfase alimento-envase (2), y dispersión del alimento (3). Dicho proceso no se produce por igual en todos los materiales o envases en contacto con alimentos. En el caso de los plásticos, la interacción se produce mediante un mecanismo de transferencia de masa a través de la matriz polimérica por el que los componentes, aditivos y residuos presentes en el material se incorporarían al producto envasado (Catalá & Gavara, 2002).

En la práctica, se distinguen dos tipos de migración: global y específica. La migración global se refiere a la cantidad total de componentes del material de envase que se transfieren al alimento en condiciones de preparación y almacenamiento menos favorables, sean conocidos o no estos componentes. La migración específica, en cambio, representa la cantidad de una sustancia concreta e identificable que es transferida al alimento.

La migración puede producir modificaciones sensoriales, dando lugar a olores y sabores extraños. Ello puede alterar también la calidad sensorial del alimento, aún cuando se

encuentra en condiciones por debajo de los límites establecidos. Por esta razón, la utilización de técnicas sensoriales es una opción adecuada para determinar compuestos responsables de cambios organolépticos. Para identificar estos compuestos, es necesario el análisis instrumental. (Monteiro *et al.*, 1999) (Canellas *et al.*, 2015b)

El análisis de migración a los alimentos es complejo, y requiere la utilización de sustancias simples –. simulantes .-, que se caracterizan por poseer un poder extractivo similar a los alimentos. Mediante la utilización de estas sustancias es posible imitar la migración a partir de materiales en contacto con los alimentos. Los simulantes alimentarios que se deben utilizar para cada alimento se encuentran descritos en el Reglamento EU/10/2011.

Para poder realizar un ensayo de migración, es necesario poner en contacto una superficie conocida del material de envase a evaluar con un simulante alimentario o un alimento, en unas condiciones determinadas de tiempo y temperatura, capaces de reproducir las condiciones de uso real en las situaciones más extremas. Posteriormente, se determina el contenido de los compuestos presentes en el (Catalá & Gavara, 2002) (Canellas *et al.*, 2015). Las condiciones para dichos ensayos se encuentran definidas en el Reglamento EU/10/2011.

3.5. Técnicas analíticas

Para el estudio de migración, se utiliza cromatografía acoplada a espectrometría de masas. La cromatografía es una técnica de separación dinámica, en la que los analitos se distribuyen en dos fases: una estacionaria, que se mantiene fija; y una móvil, que se desplaza por la estacionaria. Los analitos se encuentran en la fase móvil, y se mueven en continuo por la estacionaria, estableciendo así, procesos de distribución, y por lo tanto de separación. Además pueden distinguirse dos tipos de cromatografía: de gases, donde la fase móvil es un gas; y líquida, donde la fase móvil es un líquido. Por otro lado, la espectrometría de masas es una técnica de detección que permite obtener información de la masa molecular de un compuesto, así como información estructural del mismo. (Monteiro *et al.*, 1998)

La cromatografía gaseosa constituye la técnica analítica instrumental más importante para el análisis de las sustancias volátiles, ya que permite su detección, separación y

cuantificación, pero es importante destacar que la señal cromatográfica no permite reconocer o describir el olor. Por este motivo, el desarrollo de una técnica analítica combinada, en la cual se complementa la señal cromatográfica con el detector de aromas (que es la nariz del analista), es la mejor posibilidad (Catalá & Gavara, 2002) (Felix *et al.*, 2011).

La combinación de cromatografía de gases con olfatometría (CG-O) permite separar de forma individual los componentes presentes en la mezcla, y asignar a su vez, descriptores olfativos a los picos del cromatograma. Ello se consigue de la siguiente forma: a la salida de la columna cromatográfica, una parte va hacia el detector y otra al puerto de olfatometría, donde la nariz humana evalúa el aroma de los compuestos. Al mismo tiempo, el detector instrumental construye un cromatograma. Esta es una metodología precisa para caracterizar compuestos volátiles olorosos o compuestos odorantes. (Leland *et al.*, 2001)

Durante la caracterización del olor, cada individuo anota el tiempo de retención al que se detectan los olores, su descripción y su intensidad, la cual se valora en una escala del 1 al 3, siendo 1 la valoración más baja y 3 la más alta. De esta manera, el analista puede asignar olores a cada pico, y/o determinar a qué tiempos de retención se detectan determinados olores. (Maroto & Coello, 2006)

Hay dos opciones para realizar la inyección de muestras por CG-O: por inyección líquida de un extracto de muestra, o a través del análisis por microextracción en fase sólida (SPME). Este último permite una preconcentración de los analitos, y por tanto, una mayor sensibilidad. (Wrona *et al.*, 2017)

La SPME tiene dos etapas principales. La primera de ellas, llamada etapa de extracción, consiste en una fibra revestida que se expone a la muestra o a su espacio de cabeza; los analitos migran hacia la fibra hasta que se alcanza el estado de equilibrio. En la segunda etapa, llamada etapa de desorción, la fibra que lleva los analitos concentrados se transfiere al instrumento analítico (cromatógrafo de gases), donde tiene lugar la desorción, separación y cuantificación de los analitos. La cantidad de analito extraído es directamente proporcional a la concentración de analito en la muestra, y es independiente de la ubicación de la fibra. (Alpendurada, 2000) (Bascón, 2016)

3.6. Legislación

1. Reglamento (CE) N° 1935/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo del 27 de octubre de 2004, sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos.

Dicho reglamento tiene como finalidad garantizar el correcto funcionamiento del mercado interior, en relación con la comercialización en la Comunidad de los materiales y objetos destinados a entrar en contacto directo o indirecto con el alimento, proporcionando al mismo tiempo, la base para garantizar un elevado nivel de protección de la salud humana y de los intereses de los consumidores.

El presente reglamento se aplica a los materiales y objetos terminados que estén destinados a entrar en contacto con los alimentos, a aquellos que ya se encuentren en contacto con alimentos y estén destinado a tal efecto, y aquellos que quepa esperar razonablemente que entrarán en contacto con alimentos o que transferirán sus componentes a los alimentos en condiciones normales o previsibles de empleo.

Los materiales y objetos deberán estar fabricados en conformidad con las buenas prácticas de fabricación para que, en condiciones normales o previsibles de empleo, no transfieran sus componentes a alimentos en cantidades que puedan representar un peligro para la salud humana, provocar una modificación inaceptable de la composición de los alimentos, o provocar una alteración de sus características organolépticas.

2. Reglamento (CE) N° 2023/2006, de la Comisión del 22 de diciembre de 2006 sobre buenas prácticas de fabricación de materiales y objetos destinados a entrar en contacto con los alimentos.

Este reglamento establece las normas sobre buenas prácticas de fabricación para los grupos de materiales y objetos destinados a entrar en contacto con los alimentos. Se aplica a todos los sectores y etapas de fabricación, procesamiento y distribución de los materiales y objetos, hasta la producción de sustancias primas, ésta no inclusive.

3. Reglamento (CE) N° 10/2011 de la Comisión del 14 de enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con los alimentos.

El presente reglamento establece requisitos específicos para la fabricación y comercialización de materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto

con alimentos, ya en contacto con alimentos, o que es razonable suponer que entren en contacto con alimentos.

Dicha norma establece límites que deben cumplir los materiales y objetos plásticos destinados a contacto con alimentos, tanto para migración global como para migración específica.

4. Real Decreto 846/2011, de 17 de junio, por el que se establecen las condiciones que deben cumplir las materias primas a base de materiales poliméricos reciclados para su utilización en materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos. Este Real Decreto tiene por objeto establecer, de manera transitoria, las condiciones que deben cumplir las materias primas a base de polietilentereftalato reciclado (PETr) obtenido en España para su utilización en materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos.

4. Justificación y objetivos

La creciente preocupación por la conservación del medio ambiente ha hecho que el uso de plástico reciclado aumente de forma considerable en las últimas décadas. Uno de los usos que se le da a este material es el envasado de alimentos. Para poder ser utilizado como tal, el material destinado a entrar en contacto con alimentos no debe modificar las propiedades sensoriales del alimento, ni debe cederle sustancias que puedan suponer un riesgo para la salud del consumidor. Dentro de los polímeros empleados en envasado de alimentos, el PET (polietilentereftalato) es uno de los más utilizados, debido al pequeño número de aditivos añadidos en su fabricación, entre otros factores.

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- Diseñar un método de análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y olfatometría (GC-O-MS) para el estudio de muestras de PET reciclado (PETr).
- Identificar mediante GC-O-MS los compuestos con mayor impacto aromático en muestras de PET con distinta proporción de reciclado.
- Identificar mediante GC-MS los compuestos que generen mayor respuesta cromatográfica en la composición de muestras de PET con distinta proporción de reciclado.
- Determinar la presencia de compuestos identificados en muestras de agua y zumo en contacto con botellas fabricadas con PET reciclado (PETr).

5. Metodología

5.1. Materiales

Para la realización de los ensayos se utilizaron dos clases de botellas, elaboradas con un 25% y 100% de PET reciclado. Dichas botellas se cortaron en pequeños trozos de tamaño similar, se pesaron 2.5 g y se introdujeron en viales de 20 mL.



Figura 1. Botellas elaboradas con un 25% (izda) y 100% de PET reciclado.

A su vez, se trabajó con dos tipos de granza: virgen y compuesta en su totalidad por PET reciclado. Se pesaron 2.5 g de cada una de ellas y se introdujeron en viales de 20 mL.



Figura 2. Granza de PET reciclado (100%) y granza virgen

5.2. Reactivos

Para desarrollar el método se trabajó con disoluciones de diferentes patrones agrupadas en dos mezclas.

Los compuestos enumerados a continuación integraron la Mezcla 1, elaborada con el fin de conocer su comportamiento en el cromatógrafo: benzaldehído, octanal, 1-octanol, nonanal, decanal, dodecanal, hexanal, 1-heptanol y citronella.

Los compuestos enumerados a continuación integraron la Mezcla 2, elaborada con el fin de conocer su comportamiento en el cromatógrafo: T-2-decenal, heptanal, 1-nonanol, undecanal, T-2-dodecenal, y 2-4-dodecadenal, que fueron los integrantes de la Mezcla 2.

Los compuestos utilizados en la realización de simulantes fueron ácido acético 3% (w/v) y etanol 20% (v/v), según lo exigido por la legislación para botellas de plástico que van a contener bebidas.

Todos ellos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich Química (Barcelona, España).

5.3. Análisis instrumental

5.3.1. Cromatografía de gases

Se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas 5977BMSD de Agilent Technologies acoplado a un inyector automático 7693 de Agilent Technologies. La columna que utiliza es HP-5MS (DB-5) de 30 metros de longitud, 0.25 milímetros de diámetro exterior, y 0.25 micrómetros de diámetro interior de Agilent Technologies.

El programa del horno trabajó con una temperatura inicial de 40°C, que se mantuvo durante cinco minutos. A continuación comenzó un ascenso de 10°C por minuto hasta alcanzar los 300°C. El gas portador utilizado fue helio, con un caudal de 1 mL/min.

Los viales con las muestras se pre-acondicionaron a 80°C durante 20 minutos. Tras ello, se introdujo una fibra DVB/CAR/PDMS en el espacio de cabeza y se mantuvo durante otros 20 minutos a 80°C para facilitar la adsorción de los compuestos volátiles en la misma. Pasado este tiempo se retiró la fibra y se procedió a su desorción térmica en el inyector a 250°C durante dos minutos.

5.3.2. Espectrometría de masas

Se utilizó un detector de masas de Agilent Technologies con un intervalo de detección de 50-450 m/z e identificación por base de datos de referencia NIST.

5.3.3. Olfatometría

Se utilizó un olfatómetro de la marca Phraser con humidificador. El puerto olfatométrico se acondicionó a 170°C y se utilizó helio como gas auxiliar.

Los viales con las muestras se pre-acondicionaron a 80°C durante 20 minutos. Tras ello, se introdujo la fibra en el espacio de cabeza y se mantuvo durante otros 20 minutos a 80°C para facilitar la adsorción de los compuestos volátiles en la misma. Pasado este tiempo se retiró la fibra y se procedió a su desorción térmica en el inyector a 250°C durante dos minutos.

El análisis olfatométrico se realizó con un panel de cuatro catadores. Se les entrenó con varias disoluciones de diferentes descriptores. Tras ello, se les administró una disolución de entrenamiento con varios compuestos de distinta naturaleza química y diferentes descriptores a una concentración de 20 ppm.

Para la realización de la olfatometría, los catadores se situaron en el puerto olfatométrico y anotaron los aromas percibidos. Para ello utilizaron los descriptores que consideraron adecuados, el tiempo en el que se percibieron y su intensidad en una escala del 1 al 3, siendo 1 la valoración más baja y 3 la más alta.

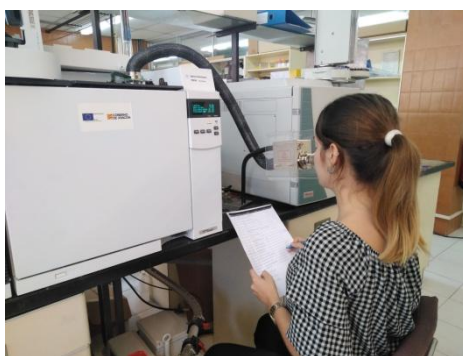


Figura 3. Catador realizando una olfatometría

El análisis de datos se realizó utilizando una hoja de cálculo, en la que se ordenaron los descriptores de todos los catadores en función del tiempo en el que se percibieron. Una vez ordenados, se procedió a su agrupación en función de los distintos descriptores. Tras ello, se estimó un tiempo medio y se calculó la frecuencia modificada en función de la frecuencia y la intensidad percibida de la siguiente forma:

$$FM (\%) = \sqrt{F (\%) \cdot I (\%)}$$

Donde F es la frecuencia detectada en porcentaje e I es la media de la intensidad en porcentaje de la máxima intensidad (Cullere *et al.*, 2004).

Una vez calculada la frecuencia modificada, se seleccionaron aquellos compuestos cuya FM era mayor o igual a 50%. El índice de retención para dichos compuestos se calculó inyectando una disolución de alcanos en las mismas condiciones cromatográficas de las muestras.

Para calcular el índice de retención de un compuesto fue necesario saber el tiempo de retención del propio compuesto y de los alcanos entre los que se encuentra el compuesto desconocido. Para su determinación se utiliza la siguiente fórmula:

$$IR = 100 n + 100 \frac{tr - tr (n)}{tr (N) - tr (n)}$$

Donde n es el número de carbonos del alcano menor, tr es el tiempo de retención del compuesto desconocido, tr (n) es el tiempo de retención del alcano mayor y tr (N) es el tiempo de retención del alcano mayor.

Una vez calculado el índice de retención y comparando los espectros de masas de los compuestos detectados con los de la librería NIST se identificaron los compuestos responsables de los olores. También se consultó la base de datos *Flavornet*, que proporciona índices de retención en diferentes columnas cromatográficas, así como el aroma de una gran cantidad de compuestos volátiles.

5.4. Diseño experimental

5.4.1. Ensayos de migración

Para la realización de los test de migración, se utilizaron soluciones de Etanol 20% (v/v) y Ácido acético 3% (w/v) como simulantes, ambos establecidos por el Reglamento (UE) N°10/2011 de la Comisión de 14 de enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con los alimentos. Según establece dicha norma, la solución de Etanol 20% (v/v) y de Ácido acético 3% (w/v) debe ser utilizada para estudios de migración que traten de simular las siguientes bebidas: aguas, sidras, zumos de frutas, néctares de frutas, limonadas, jarabes, bítter, infusiones, café, té, cervezas, bebidas sin alcohol, bebidas energéticas y similares.

De esta manera, el ensayo se realizó con dos simulantes distintos, realizando cada uno de sus ensayos por triplicado.

Las botellas de PET reciclado en un porcentaje de 25%, 50% y 100% se recortaron en trozos de tamaño 4x1 cm y se introdujeron en viales de vidrio de 20 mL que se rellenaron con 20 mL de simulantes.

Cada una de las muestras fue incubada durante 10 días a 60°C, simulando las peores condiciones posibles. Pasados 10 días a dicha temperatura, se retiraron los trozos de plástico de los viales y se repartieron 4 mL en nuevos viales, los cuales fueron inyectados por GC-O-MS.

5.4.2. Determinación del perfil aromático en muestras de PET reciclado

3.4.2.1. Optimización de la temperatura de extracción

Con el fin de optimizar la temperatura de extracción de compuestos volátiles previa a la inyección en GC-O-MS, se realizó un ensayo de olfatometría con extracción a diferentes temperaturas: 50°C y 80°C.

Para ello se prepararon ocho muestras con 2.5 g de PET reciclado al 100%, y se incubaron durante 20 minutos, cuatro de ellas a 50°C y las otras cuatro a 80°C. Pasados 20 minutos se introdujo la fibra en el espacio de cabeza y se mantuvo 20 minutos más, a 50°C y 80°C respectivamente. Se inyectaron entonces en CG-O-MS y se realizó un panel de olfatometría compuesto por cinco catadores para cada una de las muestras. Los resultados del ensayo en cuestión permitieron obtener una temperatura óptima de pre-acondicionamiento y adsorción de compuestos volátiles.

5.4.2.2. Determinación y comparación del perfil aromático entre botellas elaboradas con un 25% y 100% de PET reciclado

Con el objetivo de determinar las diferencias de perfil aromático en botellas elaboradas con distinta proporción de material reciclado, se realizó un ensayo de olfatometría con botellas compuestas por un 25% y 100% de material reciclado. Una vez troceadas las botellas, se introdujeron 2.5 g en viales de 20 mL y se inyectaron en CG-O-MS tras 20 minutos de pre-acondicionamiento a 80°C y 20 minutos de extracción de compuestos volátiles a 80°C.

Se realizaron cuatro copias de cada muestra, y un panel formado por cuatro catadores se encargó de realizar un análisis olfatométrico de cada muestra.

3.4.2.3. Migración de compuestos volátiles de PET reciclado en simulantes

Con el objetivo de conocer la migración de compuestos volátiles de las botellas de plástico a las diferentes bebidas, se realizó un panel de olfatometría con las muestras de 4 mL de PET reciclado al 25% y al 100%, las cuales habían estado en contacto con los simulantes tras 10 días de incubación a 60°C. Las olfatometrías se realizaron tras pre-acondicionar a 80°C durante 20 minutos y extraer los compuestos volátiles con fibra durante otros 20 minutos a 80°C. El panel estuvo formado por cuatro catadores.

5.4.3. Identificación de los compuestos presentes en PET reciclado

5.4.3.1. Identificación y comparación de compuestos en PET con distinta proporción de reciclado

Con el propósito de identificar los compuestos presentes en el material reciclado y estudiar su variación dependiendo del grado de reciclaje, se realizó un ensayo con botellas elaboradas con un 25% y 100% de PET reciclado. En ambos tipos se utilizaron muestras de 2.5 g de los distintos tipos de plástico, las cuales se sometieron a una temperatura de pre-acondicionamiento y extracción de 80°C durante 20 minutos cada una de ellas.

El ensayo en cuestión permitió analizar la variación de compuestos extraídos en función del grado de reciclado y de la temperatura de extracción.

5.4.3.2. Identificación y comparación de compuestos entre granzas de PET virgen y PET reciclado

Se realizó también una identificación de muestras formadas por granza virgen y por granza de PET reciclado al 100%, a partir de las cuales se fabrican las botellas de PET. Dicho ensayo se realizó con el objetivo de observar las diferencias de compuestos presentes en granzas con distinto porcentaje de material reciclado.

Para ello se pesaron 2.5 g de granzas vírgenes y de PET reciclado al 100% y se sometieron a pre-acondicionamiento y extracción a 80°C durante 20 minutos cada una.

5.4.3.3. Identificación de compuestos de PET reciclado en simulantes

Con el objetivo de identificar compuestos que migran de las botellas de plástico a las diferentes bebidas, se realizó un estudio con las muestras de 4 mL de PET reciclado al 25% y al 100%, las cuales estuvieron en contacto con los simulantes tras 10 días de incubación a 60°C. Las inyecciones en el cromatógrafo se realizaron tras pre-acondicionar a 80°C durante 20 minutos y extraer los compuestos volátiles con fibra durante otros 20 minutos a 80°C.

6. Resultados y discusión

6.1. Determinación del perfil aromático en muestras de PET reciclado

Los resultados obtenidos en las olfatometrías realizadas con botellas de PET reciclado en distinta proporción permitieron observar las claras diferencias de extracción que se producen en función de la temperatura de extracción, de la proporción de plástico reciclado que contienen las botellas y de los simulantes utilizados en el estudio de migración.

Para analizar los datos recogidos se agruparon los descriptores obtenidos por los catadores en los paneles de olfatometría. A cada uno de ellos se añadió su tiempo de retención, y se calcularon su IK y su frecuencia modificada. Se seleccionaron aquellos con %FM>50, así como aquellos en los que se producían diferencias significativas en sus resultados de %FM.

Además, los diferentes olores fueron identificados con el compuesto que lo produce mediante librería NIST. Posteriormente, se confirmó cada uno de ellos mediante bibliografía, comprobando el compuesto, el IK y el aroma producido.

6.1.1. Optimización de la temperatura de extracción

Los resultados obtenidos en el panel de olfatometría de botellas de PET reciclado a diferente temperatura permitieron comprobar las grandes diferencias que se producen en la detección e intensidad de aromas cuando las muestras se pre-acondicionan y se extraen con fibra a diferente temperatura.

La detección e intensidad de aromas obtenidos en las olfatometrías de PET reciclado al 100% a 80°C fue mucho mayor que la de aquellas muestras que habían sido acondicionadas a 50°C.

Tal y como se observa en la Tabla 1, hubo descriptores identificados en las muestras tratadas a 80°C que no se percibieron en aquellas que se habían tratado a 50°C. En los casos en los que los descriptores se identificaron en ambas muestras, la frecuencia modificada fue bastante mayor en las muestras acondicionadas a 80°C.

Tabla 1. Comparación de %FM obtenida en los paneles de olfatometría de botellas de PET reciclado en un 100% en muestras tratadas a 80°C y 50°C. Rt es tiempo de retención e IK a Índice de Kovats.

N ^o	IK	rt	Descriptor	%FM		Compuestos candidatos	Bibliografía	
				PETr 100% 80°C	PETr 100% 50°C		Aroma	IK
1	872	9	Fritos	73,03	8,3	Furfuryl alcohol	Tostado	885
2	926	10,13	Hierba	60,55	-	Heptanol	Champiñón	925
3	982	11,21	Seta	87,56	-	2-octanol	Musgo, seta, nuez	981
4	991	11,44	Cítrico	34,6	-	2-3-Dehydro-1,8-cineole	Cítrico, menta	992
5	1003	11,67	Limón	50,99	38,1	Octanal	Limón, grasa, jabón, verde	1006
6	1084	13,01	Champiñón	61,1	20,41	3-5-Octadiona	Seta, champiñón	1095
7	1102	13,35	Aldehído	83,67	55,9	Nonanal	Aldehído, piel de naranja, cera	1104
8	1164	14,31	Aldehído	69,28	14,4	T-2-nonanal	Grasa, pepino, verde, cítrico	1162
9	1176	14,49	Floral	67,33	65,24	T-linalool-oxide	Floral	1172
10	1262	15,74	Dulce	37,42	25	p-anisaldehído	Dulce, menta	1263
11	1268	15,82	Coco	48,99	-	y-octalactona	Coco	1261
12	1312	16,37	Aldehído	48,99	12,5	Undecanal	Aceite, dulce	1291
13	1342	16,81	Hierba	48,99	-	α -cubebeno	Hierba, cera	1345
14	1409	17,69	Carmín	30,55	14,5	Dodecanal	Jabonoso de cera con matices florales	1420

Dicha diferencia puede observarse claramente en el perfil de la Figura 4.

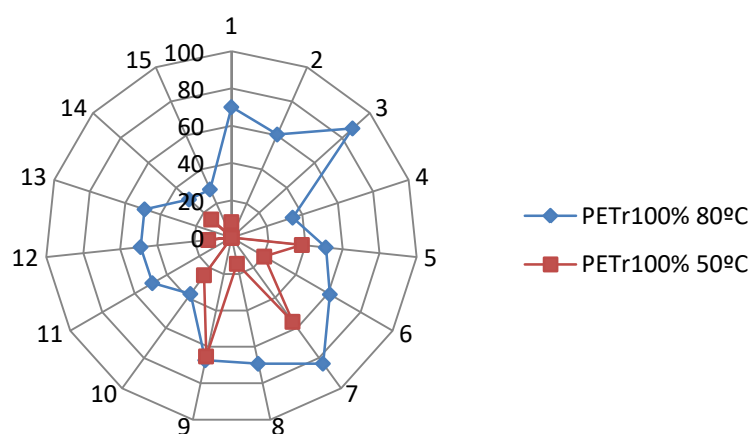


Figura 4. Comparación de %FM obtenida en los paneles de olfatometría de botellas de PET reciclado en un 100% en muestras tratadas a 80°C y 50°C.

Por estos motivos, las muestras posteriores se trataron siempre a 80°C, para conseguir así una mayor extracción.

6.1.2. Determinación y comparación del perfil aromático entre botellas elaboradas con un 25% y 100% de PET reciclado

Los datos recogidos del panel de olfatometría de botellas de PET reciclado con un porcentaje de 25 y 100% permitieron observar las diferencias de aromas que se producen al cambiar la proporción de reciclaje.

Tal y como se observa en la Tabla 2, la detección de compuestos fue bastante similar entre ambos tipos. Sin embargo, se observaron diferencias relevantes en sus %FM. Por lo general se observan resultados mayores en las muestras de botellas con un porcentaje total de PET reciclado, lo que indicaría una mayor intensidad de aromas cuando el porcentaje de reciclado es mayor. Al contrario, se recogieron varios compuestos (heptanol, 2-octanol, 3-5-octadiona, t-2 nonenal, T-linalool-oxide y p-anisaldehído) en los que la FM fue mayor en las botellas de 25%, por lo que se puede concluir que los aromas que producen dichos compuestos no proceden del reciclado del material.

Tabla 2. Comparación de %FM obtenida en los paneles de olfatometría de botellas de PET con un 25% y 100% de reciclado.

Nº	Compuestos candidatos	%FM PETr 100%	%FM PETr 25%
1	Furfuryl alcohol	73,03	70,7
2	Heptanol	60,55	79,1
3	2-octanol	87,56	89
4	2-3-Dehydro-1,8-cineole	34,6	30,6
5	Octanal	50,99	43,3
6	3-5-Octadiona	61,1	64,5
7	Nonanal	83,67	61,2
8	T-2-nonanal	69,28	93,5
9	T-linalool-oxide	67,33	81,6
10	p-anisaldehído	37,42	46,8
11	y-octalactona	48,99	46,8
12	Undecanal	49,99	50
13	α -cubebeno	48,99	35,4
14	Dodecanal	30,55	11,7

En la Figura 5, se representan las diferencias observadas en la Tabla 2 mediante un gráfico de barras.

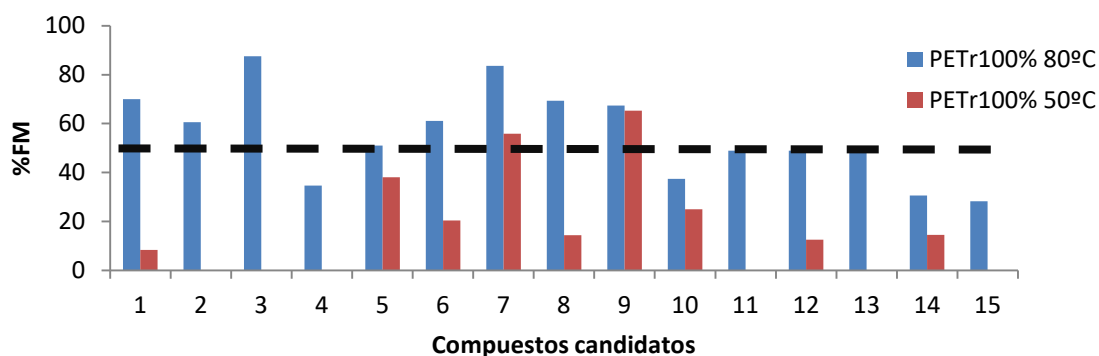


Figura 5. Comparación de %FM obtenida en los paneles de olfatometría de botellas de PET reciclado en un 100% y 25%.

6.1.3. Migración de compuestos volátiles de PET reciclado en simulantes

Los resultados que se obtuvieron en los paneles de olfatometría realizados en muestras con simulantes arrojaron resultados contundentes: aquellas botellas que contienen un mayor grado de material reciclado dan lugar a una mayor intensidad de aromas percibidos. Además, se comprobó que la detección tiende a ser menor utilizando Etanol 20% (v/v) en lugar de Acético 3% (w/v), ya que hay varios compuestos que no se perciben con el simulante de Etanol 20% (v/v). Dichos resultados pueden observarse en la Tabla 3.

Tabla 3. Comparación de %FM obtenida en paneles de olfatometría de migración de botellas PET con 25% y 100% de reciclado utilizando Etanol 20% (v/v) y Ácido acético 3% (w/v).

Nº	Compuestos candidatos	%FM en acético 3% (w/v)		% FM en etanol 20% (v/v)	
		PETr 25%	PETr 100%	PETr 25%	PETr 100%
1	Furfuryl alcohol	47,14	47,14	57,73	74,17
2	Heptanol	13,61	-	-	-
3	2-octanol	66,67	74,53	46,6	57,73
4	2-3-Dehydro-1,8-cineole	-	-	-	-
5	Octanal	27,22	27,22	-	-
6	3-5-Octadiona	38,49	52,7	-	57,73
7	Nonanal	27,22	44,72	-	-
8	T-2-nonanal	47,14	94,28	16,6	47,14
9	T-linalool-oxide	50,92	94,28	-	-
10	p-anisaldehído	38,49	78,17	64	64,14
11	y-octalactona	-	-	-	-
12	Undecanal	38,4	70,71	-	-
13	α -cubebeno	-	-	-	-
14	Dodecanal	-	-	-	28,86

En las Figuras 6 y 7 se muestran las diferencias producidas en la migración de botellas con distinta proporción de reciclado utilizando distintos simulantes. En ellas se puede observar el aumento de migración a medida que el porcentaje de reciclado aumenta.

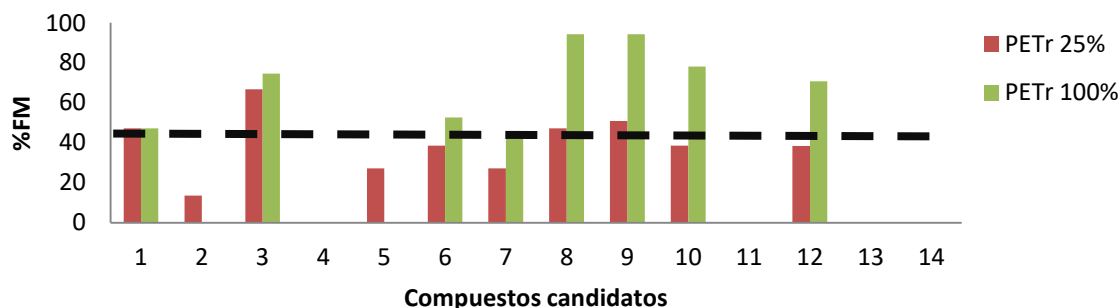


Figura 6. Comparación de %FM obtenida en los paneles de olfatometría de botellas de PET reciclado 25% y 100% utilizando Acético 3% (w/v) como simulante.

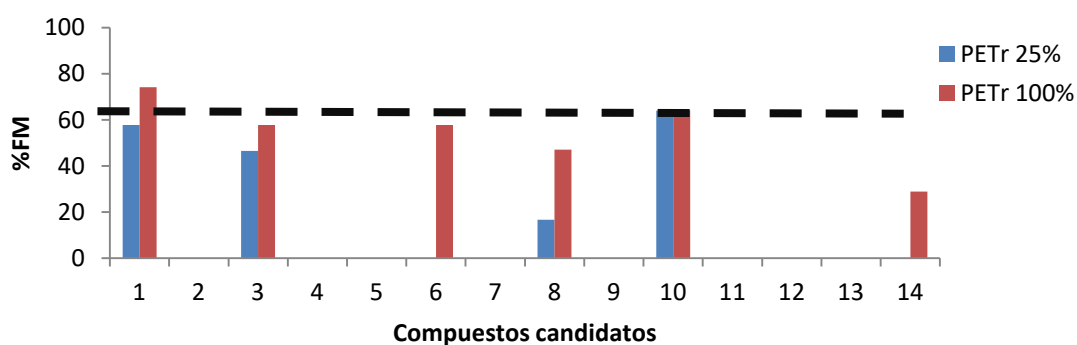


Figura 7. Comparación de %FM obtenida en los paneles de olfatometría de botellas de PET reciclado 25% y 100% utilizando Etanol 20% (v/v) como simulante.

Además, la Figura 8 muestra las diferencias producidas en migración de PETr 100% dependiendo del tipo de simulante utilizado. Se puede observar como la migración de compuestos aromáticos tiende a ser mayor cuando se utiliza acético 3% (w/v), aunque en algunos compuestos ocurre lo contrario.

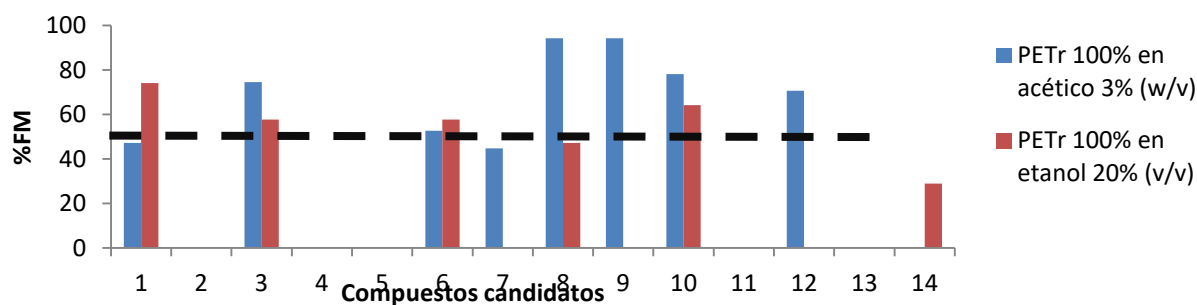


Figura 8. Comparación de %FM obtenida en los paneles de olfatometría de botellas de PETr 100% utilizando acético 3% (w/v) y etanol 20% (v/v) como simulante.

6.2. Identificación de los compuestos presentes en PET reciclado

El análisis de datos se realizó mediante la elaboración de tablas que agruparon los compuestos identificados por el GC-MS mediante librería NIST. Para una mejor comprensión, se seleccionaron aquellos compuestos cuyo *match* era superior a 800, entiendo por *match* la probabilidad (1-1000) que calcula el equipo para verificar el compuesto del que se trata. La identificación se realizó mediante Software *MSD Chemstation F.01.03.2357*. Los compuestos identificados se muestran en la Tabla 4.

Nº	rt	IK	Compuesto	CAS	mz	Match
1	2,36	599,7	2 propanamine, 2 methyl	75-64-9	56	894
2	2,54	607,0	Methylene clorido	75-09-2	50-83-85	852
3	2,95	623,8	n-Hexano	110-54-3	56-57-86	872
4	6,23	758,7	Tolueno	1088-88-3	55-70-84-91	946
5	8,89	870,0	p-xileno	91-106	106-42-3	865
6	9,59	899,7	3methylciclopentylacetate	70-240	72-82-54	805
7	9,87	913,4	Butyrolactona	96-48-0	56-86	813
8	11,67	1002,8	Octanal	124-13-0	57-69-84	820
9	13,41	1105,8	Nonanal	124-19-6	57-70-82-98	889
10	14,59	1182,1	Ácido octánoico	124-07-2	55-60-93	862
11	14,96	1206,5	Decanal	112-31-2	57-70-82-112	911
12	15,96	1278,6	Ácido nonanoico	112-05-0	55-60-73	870
13	17,57	1399,9	Tetradecano	629-59-4	57-71-85	868
14	17,72	1411,9	Dodecanal	112-54-9	57-82-67-96	814
15	18,29	1457,8	Dihydropseudoionona	689-67-8	69	918
16	22,88	1870,7	7-acetyl - 6ethyl- 1,1,4,4, tetramethyltetralin	88-29-9	213-248	850

Tabla 4. Compuestos identificados por el CG-MS. rt es tiempo de exposición; CAS, el número de identificación; mz, las masas mayoritarias del espectro de cada compuesto.

6.2.1. Identificación y comparación de compuestos en botellas de PET con distinta proporción de reciclado

Los resultados obtenidos en los análisis de botellas PET elaboradas con un 25% y 100% de reciclado permitieron comprobar la diferencia que hay entre ambas en la respuesta percibida por el equipo.

Tal y como se puede observar en la Figura 9, la superposición de cromatogramas obtenidos en ambos análisis muestra una mayor señal cuando se analizan las botellas con un 100% de reciclado.

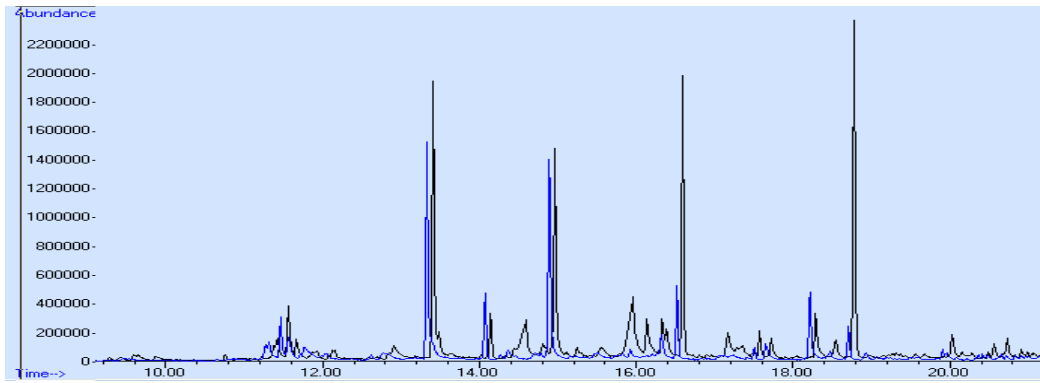


Figura 9. Superposición de cromatogramas obtenidos tras analizar botellas elaboradas con un 25% de reciclado (–) y un 100% de reciclado (–).

La señal recibida para cada uno de los compuestos identificados mostró una respuesta menor en las botellas con un 25% de reciclado, tal y como muestra la Figura 10. La respuesta percibida de algunos compuestos, como la butyrolactona, fue mínima, mientras que en otros fue mucho mayor, como en el caso del nonanal.

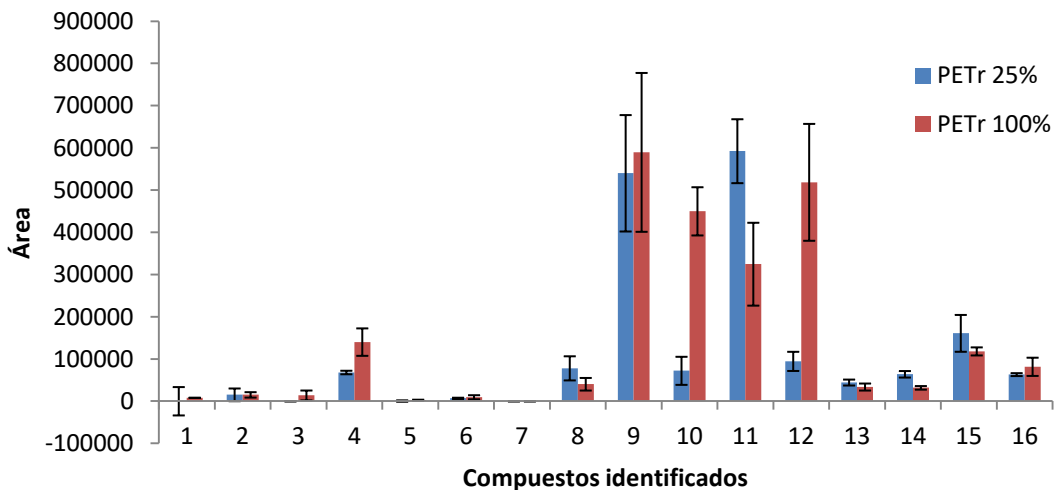


Figura 10. Relación de respuesta obtenida al analizar botellas con diferente proporción de reciclado mediante CG-MS.

6.2.2. Identificación y comparación de compuestos entre granzas de PET virgen y PET reciclado

Los resultados obtenidos al analizar granza virgen y granza de PETr 100% mostraron la superposición de cromatogramas que se muestra en la Figura 11. Como puede observarse, la respuesta de señal entre ellos se produce con distinta intensidad y a diferentes tiempos de retención, lo que demuestra la diferencia de composición que hay

entre ambos. En los casos en los que la señal recibida perdura el mismo tiempo, la intensidad tiende a ser mayor para el caso de la granza de PETr 100%.

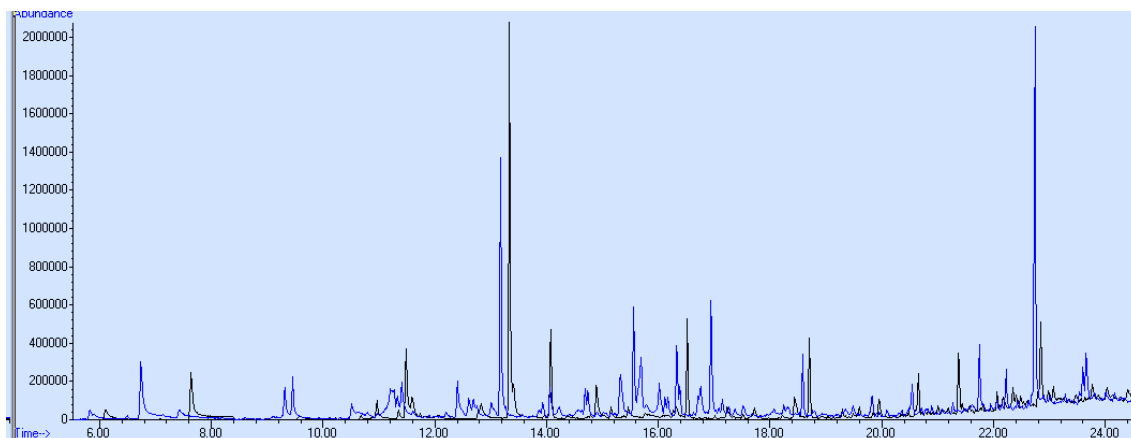


Figura 11. Superposición de cromatogramas obtenidos tras analizar granza virgen (–) y granza con un 100% de reciclado (–).

La respuesta percibida para cada uno de los compuestos identificados mostró una respuesta mayor en los análisis de granza con un 100% de PETr. Tal y como muestra la Figura 12, no todos los compuestos que fueron identificados en las botellas aparecen en la granza.

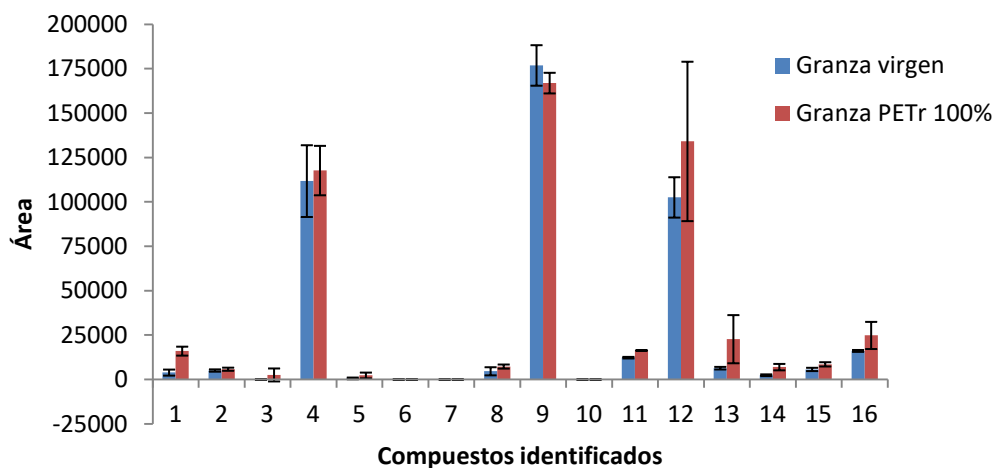


Figura 12. Relación de respuesta obtenida al analizar con diferente proporción de reciclado mediante CG-MS.

6.2.3. Comparación de compuestos identificados entre granzas y botellas con distinta proporción de PETr.

La comparación de respuesta obtenida en los análisis de botella y granza permitió comprobar que determinados compuestos, como es el caso del ácido octanoico,

aparecen en las botellas pero no en la granza. Por otra parte, existen compuestos que aparecen tanto en la granza como en la botella, pero cuya señal obtenida por el equipo es mayor en el caso de la botella; este es el caso del nonanal, por ejemplo. Los resultados en cuestión se muestran en la Figura 13.

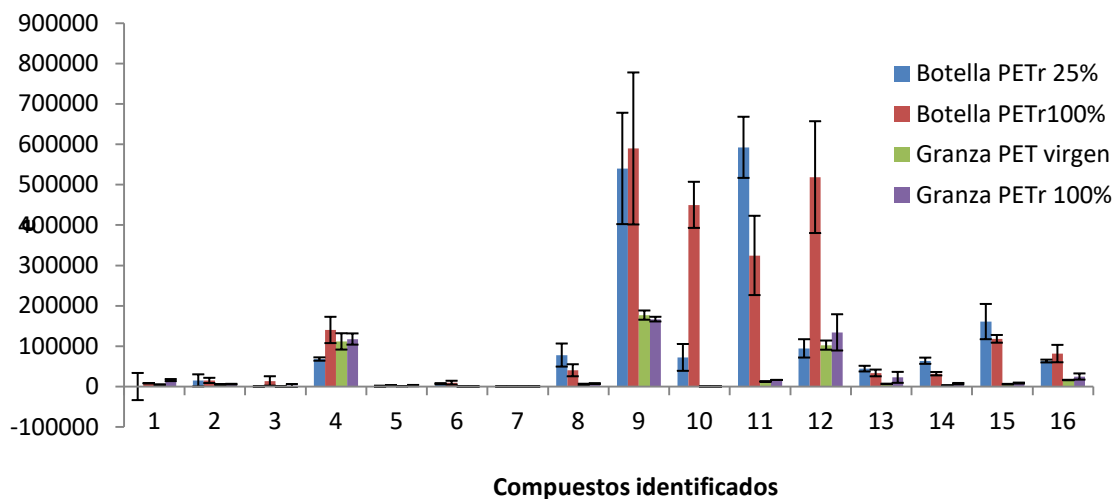


Figura 13. Relación de respuesta obtenida al analizar botellas y granzas con diferente proporción de reciclado mediante CG-MS.

6.2.4. Identificación y comparación de compuestos de PET reciclado en simulantes

De la misma forma que ocurre en los paneles de olfatometría, la identificación de compuestos en simulantes muestra una mayor respuesta en las botellas con un 100% de PETr.. Los cromatogramas mostrados a continuación, muestran señales similares al utilizar los mismos simulantes, pero las intensidades entre los dos tipos de botella varían.

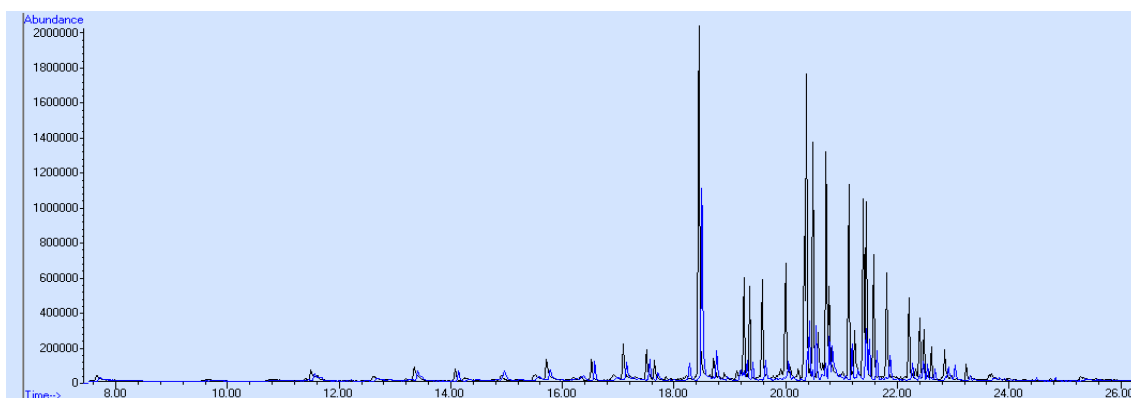


Figura 14. Superposición de cromatogramas obtenidos tras analizar la migración de botellas con 25% (—) y 100% (---) de PETr utilizando acético 3% (w/v) como simulante.

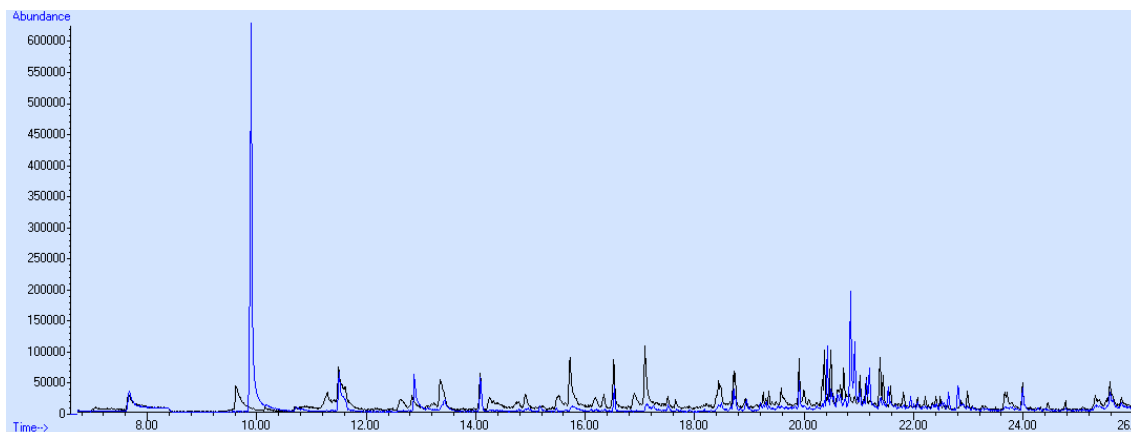


Figura 15. Superposición de cromatogramas obtenidos tras analizar la migración de botellas con 25% (–) y 100% (–) de PETr utilizando etanol 20% (v/v) como simulante.

La identificación de compuestos con $match > 800$ en botellas permitió comprobar que no todos los compuestos identificados migran de la botella al simulante. Entre los que sí lo hacen, algunos migran en menor medida, como es el caso del dodecanal, compuesto en el que solamente se produce migración en botellas de PETr100%. Por otra parte, se aprecian compuestos en los que la migración es mayor, como es el caso del tetradecano. Dichos resultados se muestran gráficamente en la figura 16.

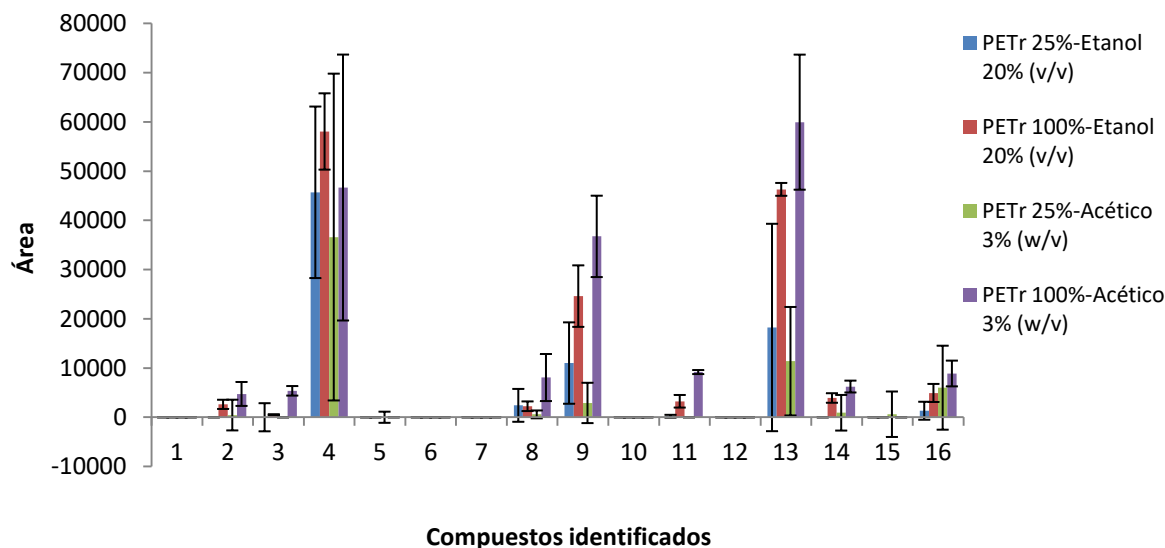


Figura 16. Relación de respuesta obtenida en el estudio de migración de botellas con diferente proporción de reciclado mediante CG-MS utilizando acético 3% (w/v) y etanol 20% (v/v) como simulantes..

7. Conclusiones

1. Las dos técnicas estudiadas, CG-MS y CG-O-MS, son válidas y complementarias para el análisis y caracterización de PETr.
2. El acondicionamiento de muestras a mayor temperatura permite obtener tanto una mayor extracción de compuestos identificados, como una mayor FM de dichos compuestos.
3. Varios compuestos odorantes han sido identificados con una %FM>50: furfuryl alcohol, heptanol, 2-octanol, octanal, 3-5-octadiona, nonanal, t-2 nonanal, t-linalool-oxide, p-anisaldehído y undecanal.
4. Varios compuestos tienen una mayor FM en muestras que contienen un mayor porcentaje de PET reciclado: furfuryl alcohol, 2-3-dehydro-1,8-cineole, octanal, nonanal, γ -octalactona, α -cubebeno y dodecanal. Por tanto, cuanto mayor es la materia reciclada en las botellas, mayor es la FM de dichos compuestos odorantes.
5. Varios compuestos odorantes migran en muestras de etanol 20% (v/v) y acético 3% (w/v), que simulan el agua y el zumo respectivamente. Estos compuestos son furfuryl alcohol, 2-octanol, 3-5 octadiona, t-2-nonenal, p-anisaldehído y dodecanal para el caso del etanol 20% (v/v), y furfuryl alcohol, heptanol, 2-octanol, octanal, 3-5 octadiona, nonanal, t-2-nonanal, T-linalool-oxide, p-anisaldehído y undecanal para el caso del acético 3% (w/v).
6. Determinados compuestos presentes en botellas y granzas elaboradas con un 100% de PETr originan una mayor respuesta cromatográfica que aquellas botellas y granzas con menor proporción de reciclado.
7. Las botellas elaboradas con PET contienen determinados compuestos cuya presencia no aparece en las granzas, por lo que dichos compuestos surgen como consecuencia del proceso de fabricación de las botellas.

8. No todos los compuestos identificados en botellas migran a simulantes de etanol 20% (v/v) y acético 3% (w/v), que simulan el agua y el zumo respectivamente. Aquellos que sí lo hacen, migran en mayor medida cuando la botella contiene una mayor proporción de PETr.
9. La migración en ácido acético 3% (w/v) es mayor que en etanol 20% (v/v). Por este motivo, las botellas son más convenientes para contener líquidos con pH superior a 4.5, como es el caso del agua.
10. No todos los compuestos identificados en el olfatómetro fueron identificados por espectrometría de masas. Ello se debe a que dichos compuestos no tienen aroma, o bien, a que los equipos utilizados tienen distintos límites de detección.
11. Una gran parte de compuestos identificados son aldehídos, los cuales pueden producir cambios organolépticos en los alimentos. Sin embargo, la migración producida es mínima, por lo que no se vería alterada la seguridad del producto.

8. Conclusions

1. The two studied techniques, CG-MS and CG-O-MS, are valid and complementary for the PETr analysis and characterization.
2. The conditioning of samples to higher temperature allows obtaining a greater extraction of identified compounds, as well as a higher FM of that compounds.
3. Several odorant compounds have been identified with a% FM > 50: furfuryl alcohol, heptanol, 2-octanol, octanal, 3-5-octadione, nonanal, t-2 nonanal, t-linalool-oxide, p-anisaldehyde and undecanal.
4. Several compounds have higher FM in samples that contain a higher percentage of recycled PET: furfuryl alcohol, 2-3-dehydro-1,8-cineole, octanal, nonanal, and -octalactone, α -cubebeno and dodecanal. Therefore, when the proportion recycled in bottles is higher, the FM of these odorant compounds is higher.
5. Several odorant compounds migrate in ethanol 20% (v/v) and acetic 3% (w/v) samples, which simulate water and juice respectively. These compounds are furfuryl alcohol, 2-octanol, 3-5 octadione, t-2-nonenal, p-anisaldehyde and dodecanal for the case of ethanol 20% (v/v), and furfuryl alcohol, heptanol, 2-octanol, octanal, 3-5 octadione, nonanal, t-2-nonenal, T-linalook-oxide, p-anisaldehyde and undecanal for the case of acetic acid 3% (w/v).
6. Several compounds that are in bottles and pellets made with 100% PETr cause a greater chromatographic response than those bottles and pellets with a lower recycling proportion.
7. Bottles made with PET present certain compounds whose presence does not appear in the pellets, so that these compounds emerge as a consequence of the bottle manufacturing process.

8. Not all compounds identified in bottles migrate to ethanol 20% (v/v) and acetic 3% (w/v) simulants, which simulate water and juice respectively. Those that do, migrate to a higher amount when the bottle contains a higher proportion of PETr.
9. Migration in 3% acetic acid (w/v) is higher than in 20% (v/v) ethanol. For this reason, the use of these bottles is more convenient to contain liquids with a higher pH than 4.5, as the case with water.
10. Not all the compounds identified by olfactometry were identified by mass spectrometry. This is because these compounds do not have aroma, or because the equipment used has different detection limits.
11. A large part of identified compounds are aldehydes, which can produce organoleptic changes in food. However, the migration produced is minimal, so the safety of the product would not be altered. Migration in 3% acetic acid (w/v) is higher than in 20% (v/v) ethanol. For this reason, the use of these bottles is more convenient to contain liquids with a higher pH than 4.5, as the case with water.

9. Valoración personal

La realización del Trabajo de Fin de Grado me parece una asignatura imprescindible en la carrera. En mi caso, lo considero una experiencia muy enriquecedora, en la que he podido poner en práctica lo estudiado en varias asignaturas de la carrera (química general, análisis químico, técnicas instrumentales de análisis químico, legislación...).

Me siento muy agradecida por la cantidad de cosas nuevas que he aprendido, como es el caso de las olfatometrías, espectrometrías de masas y migraciones. He aprendido también a buscar y seleccionar información fiable, la cual se redacta luego de forma lógica y ordenada. Hasta ahora no había trabajado demasiado con gestores bibliográficos, y ello me ha permitido ganar mucha práctica. Además, he atravesado distintos problemas a lo largo de la realización del trabajo, lo que me ha hecho conseguir una mayor capacidad de decisión.

Esta experiencia me ha permitido ganar autonomía en el laboratorio, aumentando mi grado de confianza y las ganas por seguir aprendiendo en esta área tan bonita.

10. Bibliografía

1. ALPENDURADA, M. D. F. 2000. Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis. *Journal of chromatography*, 889, 3-14.
2. ANDRADY, A. L. & NEAL, M. A. 2009. Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions Of The Royal Society*, 364, 1977-1984.
3. AZNAR, M., DOMENO, C., NERIN, C. & BOSETTI, O. 2015. Set-off of non volatile compounds from printing inks in food packaging materials and the role of lacquers to avoid migration. *Dyes and Pigments*, 114, 85-92.
4. BASCÓN, M. D. C. 2016. *La cromatografía de gases - Olfatometría como herramienta en la evaluación del aroma de los alimentos*. Farmacia, Universidad de Sevilla.
5. CANELLAS, E., VERA, P. & NERIN, C. 2015a. Risk assessment derived from migrants identified in several adhesives commonly used in food contact materials. *Food and Chemical Toxicology*, 75, 79-87.
6. CANELLAS, E., VERA, P. & NERIN, C. 2015b. UPLC-ESI-Q-TOF-MSE and GC-MS identification and quantification of non-intentionally added substances coming from biodegradable food packaging. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 6781-6790.
7. CATALÁ, R. & GAVARA, R. 2002. *Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos*, Burjassot, Instituto de Agroquímica y Tecnología de alimentos - CSIC.
8. CULLERE, L., ESCUDERO, A., CACHO, J. & FERREIRA, V. 2004. Gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality Spanish aged red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 1653-1660.
9. DOMENO, C., AZNAR, M., NERIN, C., ISELLA, F., FEDELI, M. & BOSETTI, O. 2017. Safety by design of printed multilayer materials intended for food packaging. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 34, 1239-1250.
10. FELIX, J. S., ALFARO, P. & NERIN, C. 2011. Pros and cons of analytical methods to quantify surrogate contaminants from the challenge test in recycled polyethylene terephthalate. *Analytica Chimica Acta*, 687, 67-74.

11. GARCÍA-ECHAVE, R. B., CAMPO, J. J., LARRAÑAGA, M., GERMAN, L. & ITURRONDOBEITIA, M. 2007. *Desarrollo de granzas y compuestos plásticos para aplicaciones de altas prestaciones a partir de PET reciclado (RPET)* [Online]. Interempresas
12. JASSIM, A. K. 2017. Recycling of Polyethylene Waste to Produce Plastic Cement. *Procedia Manufacturing*, 8, 635-642.
13. JIMENEZ, C. A., MALPICA, Y. & MENESES, D. A. 2016. *Estudio de prefactibilidad para la creación de una empresa productora de resinas de plástico recuperado PET (polietilen tereftalato) en la ciudad de Bogotá*. Especialista en gestión de proyectos de ingeniería, Universidad Distrital Francisco José de Caldas.
14. LELAND, J. V., SCHIEBERLE, P., BUETTNER, A. & ACREE, T. E. 2001. *Gas Chromatography-Olfactometry. The State of the Art.*, Michigan, American Chemical Society.
15. LI, W. C., TSE, H. F. & FOK, L. 2016. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Science of the Total Environment*, 566-567, 333-359.
16. LUIJSTERBURG, B. & GOOSSENS, H. 2014. Assessment of plastic packaging waste: Material origin, methods, properties. *Resources Conservation and Recycling*, 85, 88-97.
17. MAROTO, M. C. D. & COELLO, M. S. P. 2006. Análisis de los compuestos responsables del aroma de las especias. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 102, 31-35.
18. MARTINEZ, M. C., CERVANTES, E. L., CARVAJAL, J. R. & FARFAN, R. T. 2009. *Manual de proceso para la fabricación de una botella de plástico*. Ingeniería mecánica, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica - Unidad Culhuacan.
19. MILIOS, L., CHRISTENSEN, L. H., CHRISTENSEN, D. M. C., RASCH, M. K. & ERIKSEN, M. H. 2018. Plastic recycling in the Nordics: A value chain market analysis. *Waste Management*, 76, 180-189.
20. MONTEIRO, M., NERIN, C. & REYES, F. G. R. 1999. Migration of Tinuvin P, a UV stabilizer, from PET bottles into fatty-food simulants. *Packaging Technology and Science*, 12, 241-248.

21. MONTEIRO, M., NERIN, C., RUBIO, C. & REYES, F. G. R. 1998. A GC/MS method for determining UV stabilizers in polyethyleneterephthalate bottles. *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography*, 21, 317-320.
22. MONTEIRO, R. C. P., A., J., SUL, I. D. & COSTA, M. F. 2018. Plastic pollution in islands of the Atlantic Ocean. *Environmental Pollution*, 238, 103-110.
23. NERIN, C., AZNAR, M. & CARRIZO, D. 2016. Food contamination during food process. *Trends in Food Science & Technology*, 48, 63-68.
24. PANDEY, S. K. & KIM, K. H. 2011. An evaluation of volatile compounds released from containers commonly used in circulation of sports beverages. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 527-532.
25. REAL, M. 2009. *Preparación y caracterización térmica y mecánica de mezclas PET-reciclado/poliolefinas*. Universitat Politècnica de Catalunya.
26. REKONDO, J. 2018. *Desplastificar nuestros hábitos de consumo* [Online]. Huarte-Pamplona: Noticias de Navarra. Available: <http://www.noticiasdenavarra.com/2018/01/14/opinion/tribunas/desplastificar-nuestros-habitos-de-consumo> [Acceso: 04/06/2018].
27. RISCH, S. J. 2009. Food Packaging History and Innovations. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 57, 8089-9092.
28. Unión Europea. Reglamento (CE) N° 10/2011 de la Comisión del 14 de enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con los alimentos. Diario Oficial de la Unión Europea, 15 de enero de 2011 (12), 1-12.
29. Unión Europea. Reglamento (CE) N°1935/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo del 27 de octubre de 2004, sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos y por el que se derogan las Directivas 80/590/CEE y 89/109/CEE. Diario Oficial de la Unión Europea, 13 de noviembre de 2004 (338), 4-1
30. Unión Europea. Reglamento (CE) N° 2023/2006, de la Comisión del 22 de diciembre de 2006 sobre buenas prácticas de fabricación de materiales y objetos destinados a entrar en contacto con los alimentos. Diario Oficial de la Unión Europea, 29 de diciembre de 2006 (384), 75-78.
31. VERA, P. 2013. *Estudio de adhesivos en envase alimentario: desarrollo de métodos de análisis, difusión y migración de sus componentes a los alimentos envasados*. Universidad de Zaragoza.

32. VERMEIREN, L., DEVLIEGHERE, F., BEEST, M. V., KRUIJF, N. D. & DEBEVERE, J. 1997. Developments in the active packaging of foods. *Trends in Food Science & Technology*, 10, 77-86.
33. WATSON, D. H. & MEAH, M. N. 1995. *Migración de sustancias químicas desde el envase al alimento. Revisiones sobre Ciencia y Tecnología de Alimentos.*, Zaragoza, Acribia.
34. WELLE, F. 2011. Twenty years of PET bottle to bottle recycling-An overview. *Resources Conservation and Recycling*, 55, 865-875.
35. WRONA, M., VERA, P., PEZO, D. & NERIN, C. 2017. Identification and quantification of odours from oxobiodegradable polyethylene oxidised under a free radical flow by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry. *Talanta*, 172, 37-44.