



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

TRABAJO DE FIN DE GRADO en QUÍMICA

Estrategias de descontaminación de polietileno de
baja densidad reciclado (rLDPE) para su uso en
contacto alimentario y evaluación química del riesgo

Autor:

Mario Duarte Clemente

Dirección:

Margarita Aznar Ramos

Estela Pérez Bondía



Departamento de
Química Analítica
Universidad Zaragoza

INDICE

RESUMEN.....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 ENVASES PLÁSTICOS Y SOSTENIBILIDAD.....	3
1.2 MIGRACIÓN.....	5
1.3 METODOLOGÍA DE ANÁLISIS	5
1.4 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES.....	7
2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO.....	8
3. EXPERIMENTAL	9
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS	9
3.2 INSTRUMENTACIÓN Y CONDICIONES DE ANÁLISIS	9
3.3 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES	10
3.4 TRATAMIENTO TÉRMICO A VACÍO.....	10
3.5 ENSAYOS DE MIGRACIÓN	10
3.6 CUANTIFICACIÓN.....	11
3.7. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	11
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	12
4.1. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES	12
4.2 OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE DESCONTAMINACIÓN DE PELLETS	14
4.2.1 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)	14
4.2.2 GRÁFICAS DE DISMINUCIÓN	16
4.3 ENSAYOS DE MIGRACIÓN	19
5. CONCLUSIONES.....	26
6. BIBLIOGRAFÍA.....	26
ANEXOS	28

RESUMEN

En la actualidad el uso de envases alimentarios de plástico está cada vez más extendido, debido a sus numerosas propiedades entre las que se incluyen la facilidad de procesado y el precio. El cambio de enfoque de nuestra sociedad hacia una economía circular favorece el uso de plástico reciclado como alternativa a los productos de plástico virgen. Sin embargo, esta transición genera nuevas inquietudes relacionadas con el reciclaje y la descontaminación del plástico, el tratamiento de residuos o, en el caso de los envases alimentarios, la posible transferencia de sustancias nocivas desde el plástico al alimento. Debido a esto, cobra una gran importancia el estudio de nuevas técnicas de reciclaje que permitan ampliar el ciclo de vida de los envases plásticos, y de nuevas técnicas de descontaminación que garanticen la seguridad de los nuevos productos reciclados. Actualmente, el uso de poliolefinas recicladas para la fabricación de envases alimentarios no está extendido, sobre todo por una mayor presencia de contaminantes que pueda ser transferida al alimento envasado en comparación a otros tipos de plásticos.

Este trabajo se ha centrado en la búsqueda y optimización de estrategias de descontaminación del polietileno de baja densidad reciclado (rLDPE) para su uso en contacto alimentario, y la evaluación química de muestras de granza para determinar su riesgo químico, con el fin de estimar la viabilidad de su implementación en la fabricación de envases alimentarios. Para ello, se ha llevado a cabo el análisis de los compuestos volátiles y semi-volátiles presentes en las muestras utilizando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) como técnica analítica, y el estudio de la descontaminación del material aplicando un tratamiento térmico y a vacío, obteniéndose disminuciones del área apreciables. Por último, se realizaron ensayos de migración con diferentes simulantes alimentarios con el fin de identificar y cuantificar las sustancias que podrían ser transferidas a los alimentos durante el envasado y realizar una evaluación preliminar del riesgo.

ABSTRACT

The use of plastic food packaging is becoming more and more widespread today, due to its many properties including ease of processing and price. Our society's shift towards a circular economy favours the use of recycled plastic as an alternative to virgin plastic products. However, this transition raises new concerns related to plastic recycling and decontamination, waste treatment or, in the case of food packaging, the possible transfer of harmful substances from plastic to food. The study of new recycling techniques to extend the life cycle of plastic packaging and new decontamination techniques to ensure the safety of new recycled products is therefore of great importance. Currently, the use of recycled polyolefins for the manufacture of food packaging is not widespread, mainly due to a higher presence of contaminants that can be transferred to the packaged food compared to other types of plastics.

This work has focused on the search for and optimization of decontamination strategies for recycled low density polyethylene (rLDPE) for use in food contact, and the chemical evaluation of pellet samples to determine their chemical risk, in order to estimate the viability of their implementation in the manufacture of food packaging. To this end, the analysis of the volatile and semi-volatile compounds present in the samples was carried out using gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) as an analytical technique, and the study of the decontamination of the material by applying a thermal and vacuum treatment, obtaining appreciable reductions in the area. Finally, migration tests were performed with different food simulants to identify and quantify the substances that could be transferred to food during packaging and to perform a preliminary risk assessment.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ENVASES PLÁSTICOS Y SOSTENIBILIDAD

Los plásticos son polímeros orgánicos sintéticos o semisintéticos que forman estructuras macromoleculares de alto peso molecular, conformados por unidades más pequeñas o monómeros que se repiten a lo largo de la cadena polimérica¹. Comparados con otros materiales como el acero, la madera o el cemento, los plásticos presentan en general buenas propiedades para su uso en la fabricación de envases, como pueden ser una baja densidad, buena durabilidad, alta plasticidad o bajo coste de producción. En Europa, uno de los usos que más se ha incrementado en los últimos años es el de los envases alimentarios, que ya constituye casi el 40% de los plásticos usados².

Centrándonos en los plásticos destinados al contacto alimentario, los más utilizados son los termoplásticos, entre los que destacan^{3,4}:

- Polietilen-tereftalato (PET): es un plástico ligero que puede ser rígido o semirrígido, lo que lo hace resistente a impactos. Es comúnmente usado en botellas de agua, refrescos, etc.
- Polietileno de alta densidad (HDPE): es un polímero duro, opaco, ligero y resistente. Suele usarse en envases que contengan grandes cantidades de líquidos, como garrafas de aceite.
- Policloruro de vinilo (PVC): es un plástico muy resistente biológicamente y químicamente. Se usa como envase de medicamentos o en blisters.
- Polietileno de baja densidad (LDPE): es más fino y flexible que el HDPE, por lo que se suele emplear en bolsas o films. También es muy resistente al calor.
- Polipropileno (PP): es un polímero muy resistente al calor y tiene aplicaciones entre las que está la fabricación de envases aptos para microondas.
- Poliestireno (PS): este plástico se emplea principalmente en envases desechables, como vasos de café, bandejas, etc.

En la actualidad, la mayoría de los plásticos son sintéticos² y producidos de derivados del petróleo, por lo que es necesario el estudio de formas de reciclaje o alternativas a su producción que permitan rebajar el impacto medioambiental de su producción. En 2019 se recogieron casi 30 millones de toneladas de residuos plásticos en toda la UE, de las cuales 18 millones provenían de plásticos usados en embalaje. De estos plásticos se reciclaron alrededor de 10 millones de toneladas. España es uno de los países de Europa con mayor tasa de reciclado de plásticos, del 43%.

Se define el reciclaje de plásticos como el proceso de recuperación de residuos de plástico y su reprocesamiento como nuevos productos de utilidad. Según el proceso seguido podemos diferenciar 3 tipos de metodologías de reciclaje⁵:

- Reciclaje mecánico, o secundario: se trituran los residuos plásticos en forma de escamas (flakes), que se lavan y posteriormente se funden para volver a darles forma por extrusión. Uno de esos productos es la granza (pellets), que son la base de nuestro estudio. Es la forma más común de reciclaje del plástico, así como la más simple y económica.

- Reciclaje químico, o terciario: el polímero del plástico se transforma en sus monómeros, que luego son utilizados para ser transformados de nuevo en el polímero.
- Reciclaje energético, o cuaternario: se incineran los residuos plásticos para conseguir energía. En la UE no es considerado un proceso de reciclado dado el impacto ambiental de quemar derivados del petróleo.

Existe el llamado reciclaje primario, o *closed-loop*⁶ (ciclo cerrado en español), que consiste en reciclar el plástico post-consumo en el mismo producto del que provenía. Al reciclaje secundario se le puede llamar también *open-loop* (ciclo abierto) o *downcycling* (infrarreciclaje). En ambos casos, el continuo reciclado del producto conlleva una progresiva pérdida de la calidad del plástico y de sus propiedades físicas por la degradación del polímero y la acumulación de contaminantes e impurezas.

Debido a las propiedades intrínsecas de cada tipo de polímeros, no todos ellos se reciclan con la misma facilidad⁴. De los 4 más utilizados (PET, HDPE, LDPE y PP) el PET es el que presenta un mayor porcentaje de reciclado, de aproximadamente el 20%, mientras que el HDPE se recicla en un 10%, el LDPE en un 5% y el PP en menos del 1%. El mayor porcentaje de reciclado del PET frente a otros polímeros se debe a que contiene menor cantidad de aditivos, es resistente a altas temperaturas⁷ y existe un sistema de recogida de PET en contacto alimentario más desarrollado. Es por ello que se encuentran más envases alimentarios de PET reciclado, y es favorecido sobre otros materiales como el HDPE o el LDPE. Sin embargo, el uso de poliolefinas recicladas en envases alimentarios está siendo objeto de estudio y de cierta innovación, buscando sobre todo mejorar los procesos de descontaminación.

Los contaminantes más comunes que se encuentran en la poliolefinas después de su consumo son compuestos saborizantes, odorantes y aromatizantes (como el limoneno o el terpineol), monómeros y aditivos introducidos en la fabricación del polímero o que se degradan por su uso (como el 2,4-diterbutilfenol o ftalatos), y otros compuestos de origen no alimenticio y de mal uso del consumidor que aparecen en el residuo plástico (como pueden ser compuestos sulfurados). Es necesario una descontaminación eficaz de estos contaminantes en los productos de poliolefinas que vayamos a emplear para el contacto con alimentos para asegurar la seguridad y la calidad del material reciclado, y por ello se están desarrollando y estudiando continuamente nuevas técnicas de descontaminación de la grana de plástico reciclado, como pueden ser:

- Desorción térmica. Es actualmente la técnica de descontaminación más extendida, sobre todo en el tratamiento de PET. Se basa en tratar térmicamente los polímeros para eliminar los contaminantes, optimizando la temperatura, presión y el tiempo de residencia del material⁸.
- Tratamientos con CO₂ supercrítico. Es un tratamiento físico más avanzado, que utiliza CO₂ supercrítico a altas presiones y temperaturas durante el proceso de extrusión del plástico para mejorar la eliminación de contaminantes. Destaca por tener una mejor eficiencia de descontaminación comparado con otros métodos, de hasta un 70% de mejora en la extracción⁹.
- Extracción a vapor o tratamientos con solventes⁸.

También existen una amplia variedad de procesos que se pueden aplicar al plástico después de la extrusión, varios de ellos con el fin de eliminar los olores y los compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés); es el último paso para asegurar los estándares de calidad y seguridad requeridos para que el producto reciclado pueda estar en contacto con el alimento.

Estas tecnologías de descontaminación deberían complementarse con pruebas y controles rigurosos de calidad para garantizar la seguridad de los materiales reciclados. Muchas de estas pruebas se basan en el uso de subrogados, que son compuestos de composición química similar a los analitos de interés y que se añaden al polímero antes de la descontaminación para evaluar la eficiencia de la misma y las interferencias de matriz¹⁰.

1.2 MIGRACIÓN

El envase alimentario debe proteger los alimentos del entorno, asegurando su frescura, conservación y la seguridad alimentaria del alimento envasado^{3,11}, tanto durante el transporte como en el almacenaje. El envase debe además ser seguro para el consumidor y por tanto debe evaluarse la posible transferencia de sustancias del envase al alimento, llamada migración, que puedan alterar la calidad, la seguridad del alimento o sus propiedades organolépticas (sabor, olor, textura...). Entender los mecanismos de la migración es clave para determinar la seguridad del alimento envasado.

En la UE son varios los reglamentos que regulan los materiales destinados al contacto con alimentos. El principio básico del Reglamento marco (CE) 1935/2004¹² sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos establece que “cualquier material u objeto destinado a entrar en contacto directa o indirectamente con alimentos ha de ser lo suficientemente inerte para evitar que se transfieran sustancias a los alimentos en cantidades lo suficientemente grandes para poner en peligro la salud humana, o para ocasionar una modificación inaceptable de la composición de los productos alimenticios o una alteración de las características organolépticas de éstos”. Por otro lado, el Reglamento (CE) 10/2011¹³ trata de forma más específica los materiales plásticos en contacto con alimentos y establece los requisitos de composición y las sustancias usadas en la fabricación, así como límites de migración específica y global para esas sustancias; y describe las condiciones en las que realizarse los ensayos de migración.

En el análisis de un envase alimentario plástico pueden encontrarse las llamadas IAS (*Intentionally Added Substances*), que incluyen monómeros, aditivos y otras sustancias auxiliares como antioxidantes o plastificantes, que han sido introducidas durante la fabricación para mejorar las propiedades del material. Pero en el análisis del material también pueden aparecer las NIAS (*Non Intentionally Added Substances*), sustancias que no han sido añadidas de forma intencionada y que pueden tener su origen en impurezas de las materias primas, degradación del polímero o aditivos durante el uso o la fabricación o la presencia de productos de reacción. En los materiales reciclados es incluso más importante la presencia de NIAS, por la mezcla de los materiales con otros contaminados durante el proceso de reciclado, la degradación del envase sufrida durante o previamente al reciclado, o las sustancias que habían sido envasadas en el mismo¹⁴.

Disponer de metodologías para la identificación de todos estos compuestos que puedan suponer un riesgo para la salud es de vital importancia a la hora de garantizar la seguridad de alimento envasado, y puede llegar a suponer un gran reto analítico. Actualmente, técnicas como la cromatografía de gases o la cromatografía de líquidos, acopladas a la espectrometría de masas como técnica de detección, son ampliamente usadas para la identificación y cuantificación de estos migrantes.

1.3 METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

El análisis de la granza de rLDPE se ha llevado a cabo mediante Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (GC-MS) acoplada a una Microextracción en fase sólida con Espacio de Cabeza (HS-SPME-GC-MS).

La cromatografía de gases se basa en separar los compuestos presentes en una mezcla gaseosa o líquida por las interacciones moleculares o físico-químicas de dichos compuestos con una fase estacionaria sólida. La muestra se inyecta a través de un inyector, que se mantiene a alta temperatura para favorecer que la muestra se vaporice de forma rápida antes de entrar a la columna. Una fase móvil o gas portador transportará la muestra vaporizada hasta la columna cromatográfica con la fase estacionaria: aquí se dará la separación de los componentes de la muestra, que eluyen hasta el detector del final de la columna a diferentes velocidades según la retención que oponga la fase estacionaria al analito. La columna está en un horno cromatográfico que mantiene la temperatura deseada para optimizar la separación y reproducibilidad¹⁵.

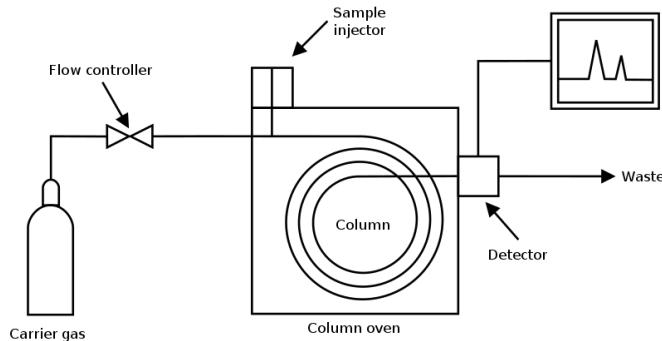


Figura 1. Esquema de un cromatógrafo de gases

Los detectores más comunes en GC son el FID (detector de ionización en la llama) y el MS (espectrómetro de masas), siendo este último el más utilizado actualmente por su alta sensibilidad y selectividad^{15,16}. En la MS por impacto electrónico los analitos son bombardeados con una corriente de electrones de alta energía al abandonar la columna, de forma que se ionizan y fragmentan. Estos iones se separarán en función de la relación masa/carga (m/z) por el analizador de masas. En GC-MS el analizador más común es el cuadrupolo, formado por cuatro barras cilíndricas conectadas por pares a un polo positivo y a uno negativo. A cada barra se le aplica un voltaje variable de corriente alterna, lo que permite discriminar a los iones de la relación m/z deseada del resto, que chocan con las barras y no llegan al detector.

Los modos de adquisición en el MS pueden ser por SCAN (modo barrido) o SIM (*Selected Ion Monitoring*). El modo SCAN recoge el espectro completo de la muestra, de forma que se puede comparar con los espectros recogidos en librerías de espectros (como la NIST) permitiendo la identificación de los picos detectados. Por su parte, el modo SIM permite monitorizar solo ciertas masas (iones) seleccionadas, mejorando la sensibilidad y disminuyendo las interferencias de matriz.

La unión de las técnicas cromatográficas (GC o LC) con la MS ofrece muchas ventajas para el análisis de muestras complejas, ya que combina una separación previa de los analitos con una detección altamente sensible y selectiva¹⁷.

La Microextracción en fase sólida (SPME) es una técnica de extracción basada en la diferente afinidad de adsorción que presenta un analito en disolución o en fase gas por una fase sólida, generalmente sílice fundida revestida con un material adsorbente polimérico. La cantidad de analito extraído será proporcional a su concentración en la muestra, siempre y cuando se alcance un equilibrio, que puede favorecerse con convección o agitación¹⁸.

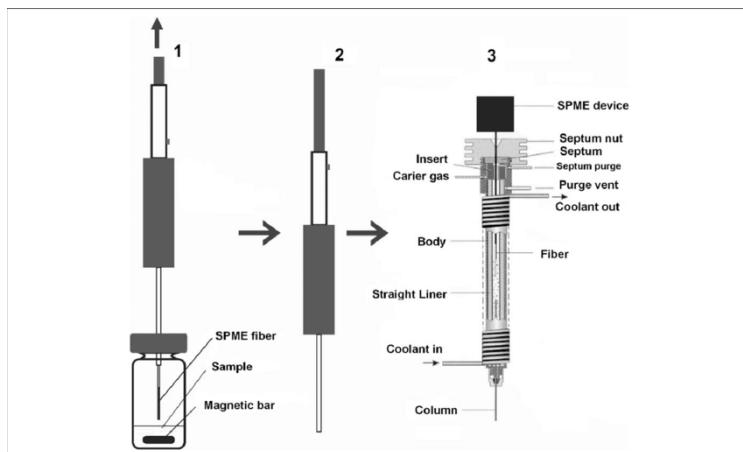


Figura 2. Partes y funcionamiento de la fibra de extracción SPME

Las principales ventajas de la extracción por SPME son su rapidez, bajo coste, simplicidad, no requiere disolventes y es fácilmente automatizable. Además, la extracción puede realizarse por inmersión directa (DI) o por espacio de cabeza (HS). El desarrollo de nuevas fases adsorbentes con diferentes polaridades está logrando extraer nuevos analitos de polaridades diversas en una misma muestra¹⁹. Una vez completada la extracción, la fibra se transfiere al sistema de inyección del cromatógrafo de gases, donde se desorberá el analito en la fase móvil para su análisis.

En los últimos años la unión de HS-SPME-GC-MS está despuntando como uno de los métodos más eficientes y robustos para el análisis de volátiles y semivolátiles, y especialmente en el campo de la identificación de los productos de degradación en polímeros y la determinación de monómeros residuales y otros compuestos volátiles en materiales poliméricos²⁰.

1.4 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES

El análisis por componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés) es una técnica estadística que permite reducir la dimensionalidad de una fuente de datos de gran tamaño conservando la mayor parte de la información de forma que se facilita su interpretación²¹. Este proceso se realiza mediante la transformación de un conjunto de datos (*dataset*) inicial con múltiples variables correlacionadas en un nuevo conjunto de variables no correlacionadas, llamadas componentes principales.

Se suele usar un porcentaje predefinido de la varianza total para decidir cuántos PC se deben retener: normalmente se busca explicar un 80% de la varianza total con el mínimo número posible de PC. El análisis de las componentes principales será mejor en las primeras PC al reducirse el *dataset* a unos datos de baja dimensionalidad, aunque hay circunstancias como la presencia de datos anormales (*outliers*) que pueden aumentar el número de PC necesarias para hacer el análisis.

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

El OBJETIVO CIENTÍFICO principal de este trabajo fue el estudio de estrategias de descontaminación de polietileno de baja densidad reciclado para contacto alimentario y la evaluación química del riesgo. Para ello, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- La identificación de los compuestos químicos volátiles y semi-volátiles más importantes en muestras de poliolefinas recicladas, específicamente en muestras de polietileno de baja densidad reciclado (rLDPE) mediante GC-MS.
- La valoración de diferentes estrategias para la descontaminación de rLDPE basadas en la aplicación de vacío y alta temperatura.
- El estudio de la migración de los compuestos presentes en el material reciclado con diferentes simulantes alimentarios (Etanol 10%, Ácido Acético 3%, Etanol 95%) y la identificación y cuantificación de migrantes mediante GC-MS
- La evaluación preliminar del riesgo del uso de estos materiales en el envasado alimentario.

Para llevar a cabo el estudio, se plantearon los siguientes OBJETIVOS ACADÉMICOS:

- El desarrollo de las competencias e integración de los conocimientos y habilidades adquiridos a lo largo de la titulación, especialmente aquellos relacionados con la química analítica.
- La introducción y profundización en el mundo de los plásticos desde una visión química, con un estudio bibliográfico de fuentes y referencias relevantes y relacionadas con el tema de estudio.
- Manejo de técnicas analíticas como la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
- Obtención, registro e interpretación de los datos analíticos, analizando y evaluando los resultados y la seguridad del material estudiado.
- Extracción de conclusiones, sintetizando de manera clara y concisa los resultados obtenidos.

3. EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

- Las muestras estudiadas fueron de granza (pellets) de polietileno de baja densidad reciclado (rLDPE).
- Los disolventes utilizados para la preparación de los simulantes alimentarios fueron: etanol absoluto para HPLC de PanReac AppliChem y ácido acético glacial técnico de PanReac AppliChem. El agua milliQ usada en las disoluciones fue obtenida de un sistema *Wasserlab Ultramatic Plus*.
- Los estándares se describen en el Anexo A. Todos fueron de calidad analítica y adquiridos en Sigma Aldrich.

3.2 INSTRUMENTACIÓN Y CONDICIONES DE ANÁLISIS

- Estufa de calentamiento y secado *UF 110, Memmert* y estufa para desecación a vacío *Vaciotem TV 4001490, P.Selecta*.
- Molino de centrifugación *RETSCH Ultra ZM 200*.
- Cromatógrafo de Gases *Agilent 8860 GC System* con inyector automático *PAL RSI 85* acoplado a un Espectrómetro de Masas *Agilent 5977B GC/MSD con Cuadrupolo simple*.

Las condiciones de extracción por HS-SPME y de análisis en el GC-MS fueron las siguientes:

Tabla 1. Condiciones de extracción HS-SPME.

CONDICIONES DE EXTRACCIÓN SPME – DESCONTAMINACIÓN PELLETS			
Fibra de divinilbenceno/carboxeno/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), Stableflex 23Ga, Sigma Aldrich			
Tiempo incubación	5 min	Temperatura incubación	80°C
Tiempo extracción		30 min (muestras pellets) / 20 min (muestras migración)	
T ^a extracción			80 °C
Tiempo desorción	5 min	Temperatura desorción	250°C

Tabla 2. Condiciones de análisis del GC-MS.

CROMATÓGRAFO DE GASES				
INYECTOR		COLUMNAS		
T ^a : 250°C		Modelo: Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm		
Modo Splitless		Flujo: 1 mL/min		
PROGRAMA DE TEMPERATURA				
	Rampa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo mantenido (min)	Tiempo de ejecución (min)
Inicial		50	3	3
Rampa 1	10	150	0	13
Rampa 2	5	200	0	23
Rampa 3	10	300	2	35
ESPECTRÓMETRO DE MASAS				
Modo SCAN		Rango de masas: 45-450 m/z		

3.3 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES

Para su análisis por HS-SPME-GC-MS se tomaron 2,8 g de la granza de rLDPE y se pasaron a viales de vidrio de 20 mL, que se cerraron herméticamente. Cada muestra fue preparada y analizada por quintuplicado. El análisis se llevó a cabo por HS-SPME-GC-MS con las condiciones descritas en el apartado 3.2, adquiriendo en modo SCAN para identificar los compuestos presentes en las muestras. El primer paso para la identificación de los compuestos volátiles fue la comparación de sus espectros de masas con los incluidos en la librería NIST, buscando un match mayor a 700. El siguiente paso fue comparar los índices de retención que nos proporciona la librería con los experimentales. Los índices de retención se calculan en base a los tiempos de retención de una serie de alkanos (n-parafinas) inyectadas en las mismas condiciones cromatográficas que la muestra. Para ello se calculó el factor $f = \frac{t_c - t_2}{t_1 - t_2}$, siendo t_c el tiempo de retención de nuestro compuesto, t_1 el tiempo de retención del alcano anterior, y t_2 el tiempo de retención del alcano posterior. Este factor obtenido se utilizó en la ecuación $IR_{exp} = 100 * (n + f)$, siendo n el número de carbonos del alcano anterior. Como los índices de retención sólo dependen de la fase estacionaria de la columna que se utiliza nos permite una muy buena aproximación complementaria al match. Se busca que la diferencia entre el índice de retención experimental (IR_{exp}) y el que nos da la librería basado en la bibliografía (IR_{bib}) sea la menor posible (<5%).

3.4 TRATAMIENTO TÉRMICO A VACÍO

Con el fin de reducir los potenciales contaminantes presentes en la muestra de rLDPE, se llevaron a cabo una serie de tratamientos térmicos en condiciones de vacío sobre la misma. Estos tratamientos se llevaron a cabo en la estufa para desecación a vacío *Vaciotem TV 4001490*.

Se pesaron 19 gramos de granza de rLDPE en una placa Petri, y se introdujeron en la estufa durante el tiempo y condiciones de temperatura y presión deseadas para el estudio.

Se realizó el tratamiento de descontaminación bajo diferentes condiciones, en todos los casos aplicando un vacío de 10 mbar:

- Utilizando los pellets molidos y sin moler
- A dos temperaturas diferentes de descontaminación: 90 y 70°C
- Durante diferentes tiempos de tratamiento: 1, 3 y 5 horas

Para la obtención de la muestra molida se trituraron los pellets en un molino de centrifugación *RETSCH Ultra ZM 200*, con ayuda de N₂ líquido para evitar el calentamiento de la muestra y posibles procesos de degradación. La molienda se llevó a cabo a 10.000 rpm y se obtuvo un tamaño de grano de 0,5 milímetros.

Conociendo el punto de fusión del LDPE, que oscila sobre 105 y 115°C, se eligieron temperaturas de tratamiento que evitaran la degradación y fusión del polímero. Tras los ensayos de tratamiento térmico se analizaron las muestras originales y las muestras tras el tratamiento mediante HS-SPME-GC-MS siguiendo el protocolo descrito en el apartado 3.3. Los análisis se realizaron por quintuplicado.

3.5 ENSAYOS DE MIGRACIÓN

Una vez determinadas las condiciones óptimas del tratamiento de descontaminación se procedió con los ensayos de migración sobre las muestras iniciales y las descontaminadas, con el fin de comparar la reducción en la migración tras el proceso térmico aplicado.

El Reglamento (UE) 10/2011 recoge en el Anexo III una serie de simulantes alimentarios que se asemejan a los posibles alimentos que podrían estar en contacto con nuestros envases plásticos. Con el fin de cubrir todo tipo de alimentos, los ensayos de migración se realizaron con los siguientes simulantes:

- Simulante B: Ácido acético 3% (p/v), que se asigna a alimentos con carácter hidrofilico y con capacidad de extraer sustancias hidrofílicas, y que tengan un pH ácido.
- Simulante A: Etanol 10% (v/v), que se asigna a alimentos con carácter hidrofilico y con capacidad de extraer sustancias hidrofílicas.
- Simulante D2: Se utiliza etanol 95% (v/v) en sustitución del simulante D2 (aceite vegetal, con análisis complejo). Se asigna a alimentos con carácter lipofílico y que sean capaces de extraer sustancias lipofílicas, y que contengan grasas libres en su superficie.

Se pesaron 2,2 gramos de pellets y se añadió un volumen equivalente de simulante de 16 mililitros. Las muestras se incubaron en una estufa de calentamiento durante 10 días a una temperatura de 60°C. Estas condiciones simulan envasados del alimento durante largos periodos a temperatura ambiente. Transcurridos los 10 días se retiraron las muestras de la estufa y se prepararon para el análisis:

- Simulantes HAc 3% y EtOH 10%: se tomaron 6 mL del sobredonante y se transfirieron a un nuevo vial donde fueron analizados.
- Simulante EtOH 95%: se tomó 1 mL del sobredonante y se diluyó en 5 mL de agua ultra pura milliQ para reducir el contenido en etanol y evitar saturar o dañar la fibra SPME.

Se prepararon 3 réplicas para cada simulante más 2 blancos de cada simulante. Todas las muestras y los blancos se midieron por HS-SPME-GC-MS siguiendo las condiciones descritas en el apartado 3.2.

3.6 CUANTIFICACIÓN

Para la cuantificación de los compuestos identificados en las migraciones se realizaron rectas de calibrado (Anexo B) a partir de los correspondientes patrones (Anexo A). La recta de calibrado se analizó por HS-SPME-GC-MS utilizando las mismas condiciones que en el análisis de las muestras de migración. Para aquellos compuestos de los que no se disponía de patrón, se utilizó el patrón de un compuesto de estructura química similar.

Las rectas se prepararon en HAc 3% y EtOH 10%. Los compuestos presentes en la migración con el simulante EtOH 95% se cuantificaron con la recta de etanol 10%, ya que previo al análisis se habían diluido 1 a 6 con agua milliQ (el factor de dilución se tuvo en cuenta en los cálculos finales de la concentración).

3.7. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

Se realizó un análisis de componentes principales con los datos obtenidos del estudio del tratamiento térmico con el software *Unscrambler* tras realizar previamente una normalización de los datos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES

El primer paso en este trabajo fue la identificación de los compuestos volátiles presentes en la muestra de granza de rLDPE antes de realizar el tratamiento térmico. La tabla 3 muestra los compuestos identificados, su tiempo de retención (t_r), fórmula molecular y los índices de retención experimentales (RI_{exp}) y bibliográficos (RI_{bib}).

Tabla 3. Compuestos detectados en muestras de pellets de rLDPE.

	tr	Compuesto	Formula	CAS	Match	RI _{bib}	RI _{exp}
C1	6,34	Neopentyl glycol	C ₅ H ₁₂ O ₂	126-30-7	903	895	933,0
C2	6,95	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	100-52-7	902	962	962,9
C3	7,16	1,2-Propanediol, 3-methoxy-	C ₄ H ₁₀ O ₃	623-39-2	711	977	973,7
C4	7,36	Phenol	C ₆ H ₆ O	108-95-2	903	981	983,5
C5	7,55	Furan, 2-pentyl-	C ₉ H ₁₄ O	3777-69-3	895	993	992,4
C6	8,15	2-Propanol, 1,1'-oxybis-	C ₆ H ₁₄ O ₃	110-98-5	938	1038	1025,1
C7	8,23	1-Hexanol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₈ O	104-76-7	778	1030	1029,7
C8	8,35	Benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	100-51-6	871	1036	1036,4
C9	8,46	1-Propanol, 2,2'-oxybis-	C ₆ H ₁₄ O ₃	108-61-2	869	1042	1043,1
C10	8,54	1-Propanol, 2-(2-hydroxypropoxy)-	C ₆ H ₁₄ O ₃	106-62-7	869	1046	1047,7
C11	8,76	2-Octenal, (E)-	C ₈ H ₁₄ O	2548-87-0	824	1060	1060,0
C12	8,94	Acetophenone	C ₈ H ₈ O	98-86-2	771	1066	1069,7
C13	8,97	1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	111-87-5	717	1070	1071,8
C14	9,05	Cyclopropane, 1-methylene-2-(4,4-diethoxybutyl)-	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	--	602	--	--
C15	9,46	Undecane	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	863	1100	1099,5
C16	9,48	Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	78-70-6	836	1099	1100,6
C17	9,55	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	922	1104	1105,1
C18	10,60	Benzenamine, 3,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₁ N	95-64-7	679	1196	1170,4
C19	10,62	3-Trifluoroacetoxydodecane	C ₁₄ H ₂₅ F ₃ O ₂	--	696	--	--
C20	10,70	Levomenthol	C ₁₀ H ₂₀ O	2216-51-5	772	1175	1176,7
C21	10,83	Nonanenitrile	C ₉ H ₁₇ N	2243-27-8	798	1184	1185,2
C22	10,92	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	91-20-3	611	1182	1190,3
C23	10,97	2-Decanone	C ₁₀ H ₂₀ O	693-54-9	665	1193	1193,7
C24	11,06	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	917	1200	1199,4
C25	11,42	Ethanol, 2-phenoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₂	122-99-6	896	1225	1224,1
C26	11,91	Caprolactam	C ₆ H ₁₁ NO	105-60-2	687	1253	1256,8
C27	12,09	8-Hydroxy-2-octanone	C ₈ H ₁₆ O ₂	25368-54-1	857	--	--
C28	12,13	1-Decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	112-30-1	758	1272	1272,2
C29	12,21	Cinnamaldehyde, (E)-	C ₉ H ₈ O	14371-10-9	955	1270	1277,2
C30	12,41	Anethole	C ₁₀ H ₁₂ O	104-46-1	694	1287	1290,8
C31	12,46	2-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	112-12-9	735	1294	1294,4
C32	12,52	Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	817	1300	1298,8
C33	13,35	4-Acetylanisole	C ₉ H ₁₀ O ₂	100-06-1	730	1348	1357,1
C34	13,64	1,3-Pentanediol, 2,2,4-trimethyl-, 1-isobutyrate	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	77-68-9	800	1374	1377,6
C35	13,81	1-Tetradecene	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	859	1392	1389,8
C36	13,88	Decanoic acid, ethyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	110-38-3	802	1396	1394,2
C37	13,95	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	919	1400	1399,4
C38	14,09	Diphenyl ether	C ₁₂ H ₁₀ O	101-84-8	821	1405	1408,4
C39	14,24	4-tert-Butylacetophenone	C ₁₂ H ₁₆ O	943-27-1	847	--	--
C40	15,06	1-Dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	112-53-8	698	1474	1472,4

C41	15,08	2,6-Di-tert-butylbenzoquinone	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	719-22-2	720	1472	1473,6
C42	15,45	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	745	1500	1498,2
C43	15,68	2,4-Di-tert-butylphenol	C ₁₄ H ₂₂ O	96-76-4	915	1514	1512,4
C44	15,85	Dodecanoic acid, methyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	111-82-0	736	1526	1522,2
C45	16,12	2,6,10-Trimethyltetradecane	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	628	1539	1538,4
C46	16,34	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	777-95-7	773	--	--
C47	16,60	Dodecane, 5,8-diethyl-	C ₁₆ H ₃₄	24251-86-3	725	1572	1567,0
C48	16,97	Cetene	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	841	1592	1589,2
C49	17,02	Dodecanoic acid, ethyl ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	106-33-2	898	1594	1591,9
C50	17,11	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	864	1600	1597,3
C51	17,76	Benzophenone	C ₁₃ H ₁₀ O	119-61-9	665	1635	1634,5
C52	17,87	AA-DEG (Diethyleneglycol adipate)	C ₁₀ H ₁₆ O ₅	6607-34-7	--	--	--
C53	18,12	Methyl (3-oxo-2-pentylcyclopentyl)acetate	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	24851-98-7	787	1656	1654,6
C54	18,22	n-Octyl ether	C ₁₆ H ₃₄ O	629-82-3	710	1659	1660,3
C55	18,43	Amberonne (isomer 2)	C ₁₆ H ₂₆ O	--	808	1658	1672,1
C56	18,85	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	792	1700	1695,9
C57	19,03	4-(1,1-Dimethylheptyl)phenol	C ₁₅ H ₂₄ O	--	887	1725	1706,5
C58	19,17	4-(7-Methyloctyl)phenol	C ₁₅ H ₂₄ O	24518-48-7	701	1720	1713,8
C59	20,15	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	1620-98-0	866	1772	1767,3
C60	20,53	1-Hexadecanol, 2-methyl-	C ₁₇ H ₃₆ O	2490-48-4	769	--	--
C61	20,55	Tetradecanoic acid, ethyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	124-06-1	830	1793	1789,1
C62	20,65	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	921	1800	1794,5
C63	20,87	2-Ethylhexyl salicylate	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	118-60-5	795	1807	1806,6
C64	21,13	Isopropyl myristate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	110-27-0	789	1825	1820,7
C65	21,79	Versalide	C ₁₈ H ₂₆ O	88-29-9	843	1857	1857,6
C66	22,36	Homosalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	118-56-9	674	1897	1889,4
C67	22,46	Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5	737	1900	1894,9
C68	22,95	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	82304-66-3	906	1923	1923,6
C69	24,10	Hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	628-97-7	909	1993	1991,4
C70	24,18	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8	861	2000	1996,2
C71	23,56	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	860	1968	1959,7
C72	26,37	Linoleic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	544-35-4	906	2160	2163,4
C73	26,43	(E)-9-Octadecenoic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	6114-18-7	908	2174	2168,7

Se detectaron un total de 73 compuestos. Entre ellos se encontraron una serie de oligómeros que provenían de la estructura del polímero LDPE, y que consistían en alkanos y alquenos con longitudes de cadena del rango C₁₁-C₂₂. Destacó la alta intensidad de n-alcanos como el tetradecano, hexadecano o el octadecano. Estos compuestos pueden venir tanto de la fabricación de los productos plásticos como de la degradación de las poliolefinas durante los procesos de reciclado y tratamiento térmico. También se encontraron varios aditivos añadidos de forma intencionada al polímero en su producción, como la benzofenona, utilizada como estabilizante o absorbedor UV. Varios compuestos que podían venir de usos anteriores de los plásticos fueron también detectados, como pueden ser varios monoterpenoides como el linalool o el cinamaldehído, que se utilizan como saborizantes en alimentos o como aromatizantes; el miristato de isopropilo y palmitato de isopropilo, que se usan en medicamentos que protegen la piel dañada; o el homosalato, presente en protectores solares. La Figura 3 muestra un cromatograma de una muestra de pellets de rLDPE analizada por SPME-GC-MS.

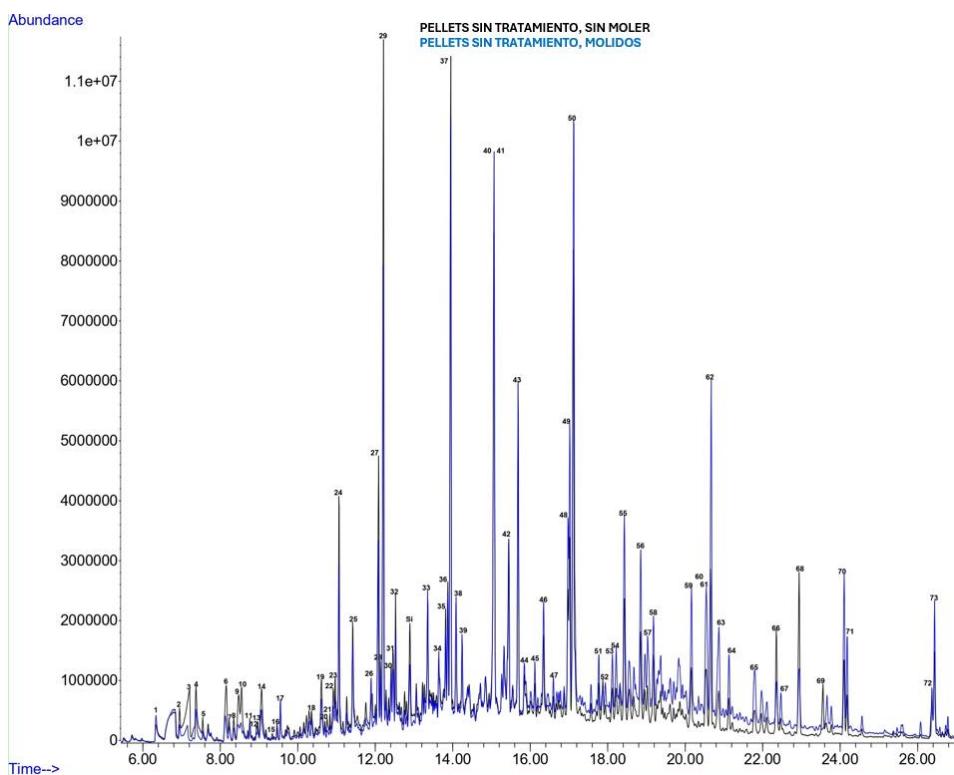


Figura 3. Cromatograma de la muestra de pellets de rLDPE analizada por SPME-GC-MS.

4.2 OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE DESCONTAMINACIÓN DE PELLETS

Una vez conocidos los compuestos más significativos presentes en nuestras muestras de rLDPE, se estudió el efecto de la temperatura/vacío en la descontaminación de los pellets, a diferentes tiempos. Hay diversos estudios que describen tecnologías eficientes de descontaminación de plásticos, y especialmente por tratamiento térmico^{9,8}. En este grupo de trabajo ya se había trabajado previamente con técnicas de tratamiento térmico, y se observó una clara mejoría al trabajar a vacío²², por lo que se trabajó así durante todos los tratamientos.

Se llevaron a cabo dos estudios:

- Se estudió el efecto de la temperatura sobre las muestras de pellets sin moler realizando el proceso a dos temperaturas diferentes (90°C y 70°C)
- Se estudió el efecto de la molienda realizando el proceso sobre muestras de pellets molidas y sin moler (T^a proceso: 90°C).

En ambos estudios se evaluó el efecto del tiempo de descontaminación, analizando las muestras a tiempo 0 y tras 1, 3 y 5 horas de proceso.

Tras analizar las muestras por HS-SPME-GC-MS se determinaron las áreas de todos los compuestos identificados en la gránza, incluidas en el Anexo E.

4.2.1 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

Con todas las áreas obtenidas para las diferentes muestras se procedió al estudio estadístico por PCA. En primer lugar, se normalizaron los datos restándole a cada valor el valor medio de la variable y dividiéndolo por la desviación estándar de la misma:

$$\text{valor normalizado} = \frac{\text{valor} - \text{media}}{\text{desv. est}}$$

A continuación, se introdujeron estos datos normalizados en el programa *Unscrambler*.

El análisis mediante PCA permitió observar si existía un agrupamiento de las muestras en función del tratamiento aplicado y determinar las variables más relevantes para este agrupamiento.

En primer lugar se compararon las muestras sin moler tratadas a 90°C y a 70°C (denominadas 90C SM y 70C SM en la Figura 4) a los 4 tiempos de tratamiento (0, 1, 3 y 5 horas) con el objetivo de ver si tiempo y temperatura afectaban a la composición en volátiles de las muestras.

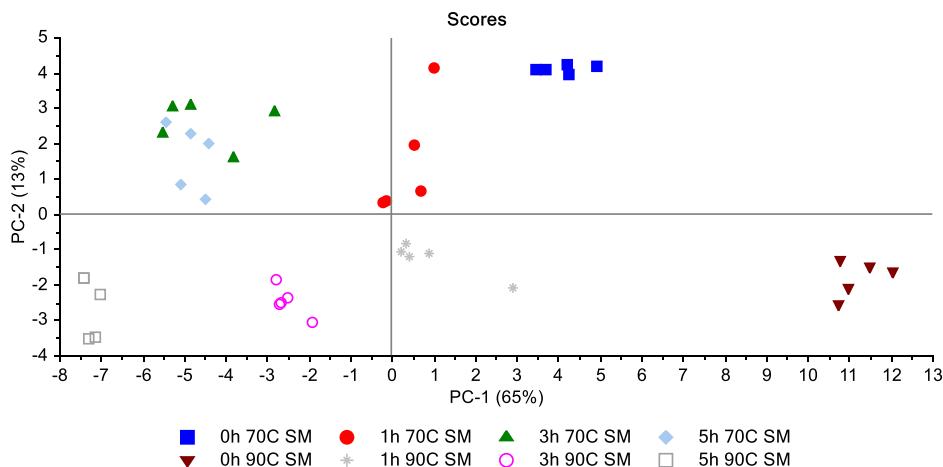


Figura 4. Análisis de componentes principales sobre la composición en volátiles de muestras de pellets sin moler (SM) tras el tratamiento de descontaminación a 90°C y 70°C transcurridas 0, 1, 3 y 5 horas.

El análisis de componentes principales realizado muestra resultados prometedores, ya que las dos primeras componentes principales explican el 78% de la varianza total de los datos. Esto indica que una proporción significativa de la variabilidad en el conjunto de datos puede ser explicada y representada utilizando solo estas dos componentes. La Figura 4a muestra una buena agrupación entre las réplicas de cada experimento, agrupando la mayoría de las muestras según el tiempo de descontaminación y la temperatura aplicada en el tratamiento. De acuerdo con los resultados obtenidos en la PCA y mostrados en la Figura 4a se pueden observar los siguientes comportamientos:

- En las muestras tratadas a 90°C existe una clara agrupación de muestras en función del tiempo de tratamiento, desplazándose los grupos de muestras hacia valores menores de PC1 conforme aumentaba el tiempo de tratamiento. El tiempo de tratamiento tiene por tanto un claro efecto en el proceso de descontaminación. Puesto que la PC1 está asociada a valores mayores de concentración para la mayor parte de los compuestos volátiles se puede afirmar que esta disminuirá tras el tratamiento térmico.
- Por su parte, en las muestras tratadas a 70°C las muestras no se agrupan tanto en función del tiempo de descontaminación, e incluso los puntos correspondientes a las réplicas tratadas por 3 y 5 horas llegan a solaparse, lo que nos puede dar a entender que no hay diferencias significativas entre esos dos tratamientos.

De esta primera PCA se concluyó que el tratamiento a 70°C ofrece un agrupamiento con mayor dispersión, o varianza, que los datos de tratar la granza a 90°C. Además en el tratamiento a 70°C

los PC de los tratamientos por 3 y 5 horas se solapan, por lo que se puede deducir que no habría diferencias significativas entre ellos.

Se estudiaron después las muestras molidas (MOL) y sin moler (SM), tratadas ambas a 90°C y en vacío (Figura 5) a los 4 tiempos de tratamiento.

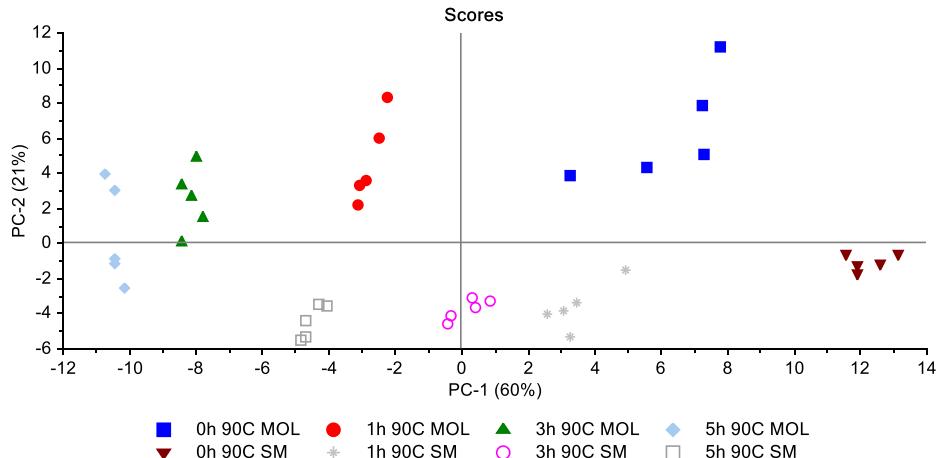


Figura 5. Análisis de componentes principales sobre la composición en volátiles de muestras de pellets sin moler (SM) y molidos (MOL) tras el tratamiento de descontaminación a 90°C transcurridas 0, 1, 3 y 5 horas.

De nuevo el PCA nos muestra que se llega a explicar el 81% de la varianza total de los datos con las 2 primeras componentes principales. Las réplicas de cada experimento también se encuentran bastante agrupadas. En este caso podemos observar:

- En las muestras molidas existe una mayor dispersión de las muestras en función del tiempo de tratamiento en comparación con las muestras sin moler. El tiempo de tratamiento tiene también un claro efecto en la descontaminación, pero las réplicas tratadas por 3 y 5 horas están más próximas en estas muestras molidas, que puede sugerir que no hay tanta diferencia en el tratamiento por 3 y por 5 horas, con respecto a las muestras molidas.

Podemos concluir que, en la comparación en la descontaminación de pellets molidos y sin moler, en un principio la descontaminación de los pellets sin moler tiene una menor varianza entre sus réplicas que en el formato molido, y además que la descontaminación por 5 horas en los pellets sin moler tiene una mayor diferenciación que en las muestras molidas.

4.2.2 GRÁFICAS DE DISMINUCIÓN

Para evaluar el patrón de disminución de volátiles durante el tratamiento, se eligieron 18 compuestos de entre los 73 compuestos identificados, con diferentes intensidades, diferentes grupos funcionales y tiempos de retención distribuidos a lo largo del cromatograma, que se indican en el Anexo C. Entre estos compuestos encontramos varios grupos funcionales como fenoles, alcanos lineales, cetonas, varios hidrocarburos aromáticos o ésteres de alquenos monosustituidos.

Para estos compuestos se calculó el área relativa a los diferentes tiempos de tratamiento respecto al área a tiempo 0 y se construyeron los gráficos de disminución de los picos, comparando el área relativa de cada pico en los diferentes tiempos de tratamiento con respecto a la intensidad del pico sin descontaminar, que se calculó según la siguiente ecuación:

$$A_r(\%) = \frac{A_{tx}}{A_{t0}} * 100$$

Siendo A_{tx} el área medida al tiempo de estudio y A_{t0} el área a tiempo 0 (sin tratamiento). Para los cálculos se utilizó el área promedio de las 5 réplicas analizadas y se comprobó que los valores de DER (desviación estándar relativa) estaban en todos los casos por debajo del 20%.

Las siguientes figuras (Figura 6, 7 y 8) muestran la disminución de las áreas relativas en cada pico a los diferentes tiempos de descontaminación para los diferentes experimentos realizados.

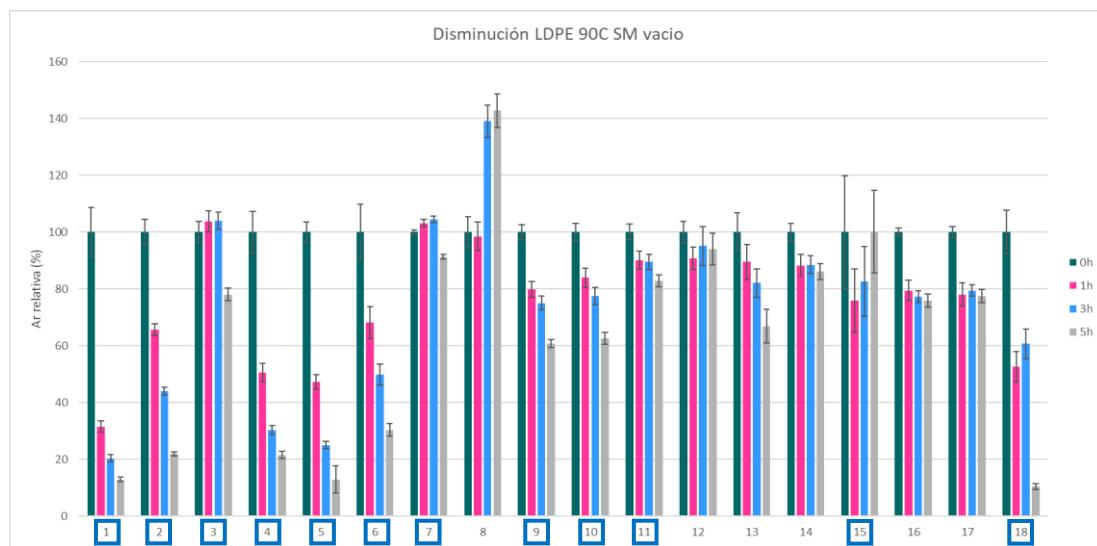


Figura 6. Representación gráfica de la disminución de las áreas de los 18 compuestos seleccionados, en el tratamiento de pellets sin moler a 90°C. Marcados los picos donde se observa una diferencia significativa en la descontaminación entre 3 horas y 5 horas.

Se observó que las áreas relativas de los compuestos más volátiles disminuyeron con el tiempo de tratamiento, pero que en la zona intermedia y final no se observó una tendencia tan clara para algunos los compuestos. Esto se puede deber a que parte de los compuestos menos volátiles sean menos susceptibles al tratamiento térmico. También en general la descontaminación durante 5 horas fue mucho más efectiva, es decir, hubo un mayor descenso del área relativa que al hacerla durante 3 horas, aunque no se apreciaron diferencias significativas en la disminución de las áreas relativas en 6 de los 18 picos seleccionados. Observando los datos de área relativa para todos los compuestos identificados (Anexo E) se ve que hubo una disminución de las áreas en 67 de los 73 picos identificados tras 1 hora de tratamiento, en 49 a las 3 horas, y de 68 a las 5 horas, comparados todos con respecto al tratamiento anterior.

Para definir si hubo diferencias significativas entre las áreas absolutas de los picos a 3h y 5h, se realizó un test t suponiendo varianzas iguales. Hay ciertos picos en los que los resultados salieron inconclusos, como por ejemplo el pico 13, donde se realizó un test F para asegurarnos que las varianzas entre las muestras son similares; en caso de que no lo fuesen, se hizo una nueva prueba t para 2 muestras suponiendo varianzas desiguales para comprobar el resultado obtenido. Si hay diferencias significativas en las áreas relativas de los tratamientos de 3 y 5 horas se puede afirmar que los tratamientos tuvieron efectos significativamente distintos, y que en general la descontaminación fue más efectiva.

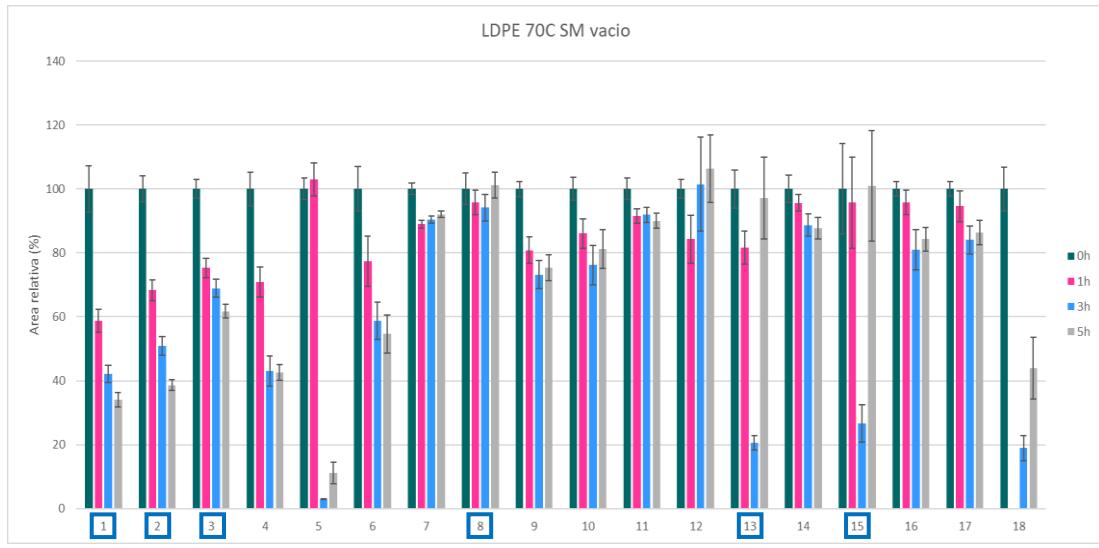


Figura 7. Representación gráfica de la disminución de las áreas de los 18 compuestos seleccionados, en el tratamiento de pellets sin moler a 70°C. Marcados los picos donde se observa una diferencia significativa en la descontaminación por 3 horas y 5 horas.

En la muestra tratada a 70°C, la disminución del área relativa de los picos fue menos notable y hubo una mayor varianza entre las diferentes réplicas que la obtenida en la descontaminación a 90°C. También fueron más los picos en los que la descontaminación por 3h y 5h no presentan diferencias significativas en la reducción de las áreas en 12 de los picos seleccionados. Entre todos los compuestos identificados, hubo una disminución en las áreas de 58 picos a 1 hora de tratamiento, de 73 compuestos a las 3 horas, y de 34 picos a las 5 horas de tratamiento.

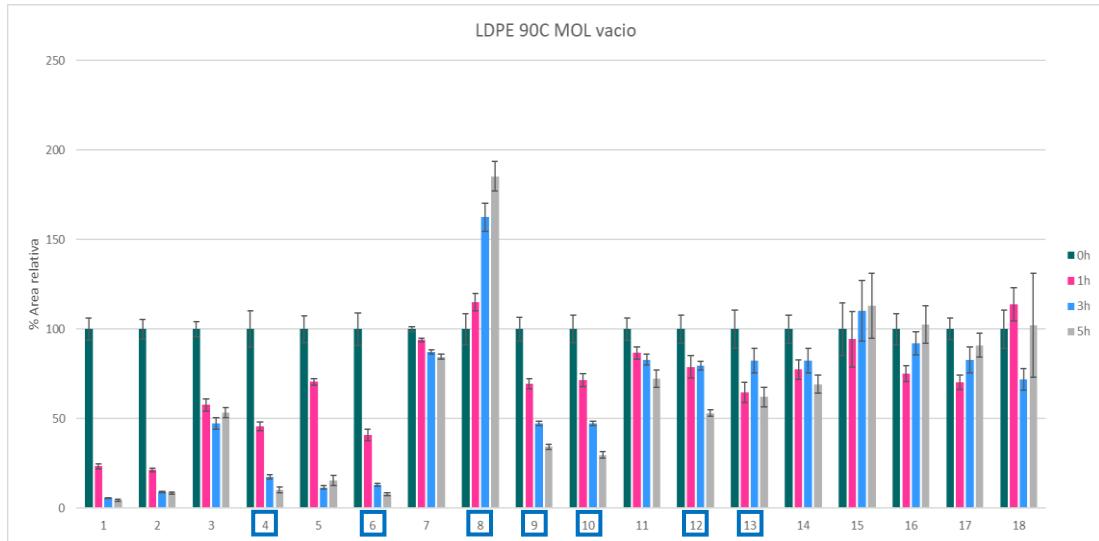


Figura 8. Representación gráfica de la disminución de las áreas de los 18 compuestos seleccionados, en el tratamiento de pellets molidos a 90°C. Marcados los picos donde se observa una diferencia significativa en la descontaminación por 3 horas y 5 horas.

Finalmente, en el caso de los pellets molidos hubo en general una mayor disminución de las áreas relativas que en la muestra sin moler, sobre todo en la parte de los más volátiles, es decir, en los picos de menor retención. Pero también observamos una mayor variabilidad en las áreas de los compuestos para un mismo tratamiento, sobre todo en los picos de los compuestos más pesados donde no se observó de forma tan clara una mejoría de tratar las muestras durante 3h o 5h. No se observaron diferencias significativas entre los tratamientos a 3 y 5 horas en 11 de los picos

seleccionados. Al tener en cuenta todos los compuestos identificados, hubo disminución en las áreas de los pellets en 58 compuestos de los 73 identificados a la hora de tratamiento, de los 73 compuestos a las 3 horas de tratamiento, y de 54 compuestos al completar las 5 horas de tratamiento.

Se puede concluir que el tratamiento a 70°C dio peores resultados en la descontaminación que el tratamiento a 90°C: se observó una menor disminución de las áreas de los picos, que están relacionadas con su concentración, y además los resultados obtenidos tenían una varianza mayor. También la diferencia de tratar las muestras por 3 o 5 horas no dio unos resultados significativamente diferentes en un número considerable de compuestos estudiados.

Entre los ensayos de descontaminación de pellets sin moler frente a los molidos, todos a 90°C, no se observaron diferencias claras en el patrón de la disminución, aunque en la muestra de pellets molidos la disminución fue algo mayor para los compuestos de menor retención. Se realizó un test t por parejas entre todos sus picos para determinar si había diferencias significativas entre las medias de las áreas medidas a cada tiempo, y se determinó que no había diferencias significativas en las descontaminaciones por 1 y 5 horas, pero sí que las había en la descontaminación por 3 horas. Por la gráfica del PCA se observó que los tratamientos a 3 y 5 horas en las muestras molidas estaban más cercanos que en las muestras de pellets sin moler, es decir, que estaban menos diferenciados. También hemos de tener en cuenta que al final del proceso de reciclado físico del polietileno de baja densidad, y de los plásticos en general, se procesa el material en pellets, que es el producto que se utilizará como materia prima en la fabricación de films o envases; por tanto, el análisis de la migración en la forma de pellets se acerca más a la realidad de la industria de los plásticos reciclados. También haber realizado los posteriores ensayos de migración sobre el plástico en forma de polvo hubiese complicado mucho su realización.

Por lo tanto, se eligió el formato de pellets sin moler como el óptimo para la descontaminación, y las condiciones óptimas de descontaminación el tratamiento durante 5 horas a 90°C y en vacío.

4.3 ENSAYOS DE MIGRACIÓN

Una vez seleccionadas las condiciones óptimas para la descontaminación de los pellets de rLDPE se realizaron ensayos de migración por triplicado para pellets sin descontaminar ($t=0$ h) y tras 5 horas de tratamiento a 90°C y en vacío ($t=5h$)

En la Tabla 4 se muestran las concentraciones cuantificadas en todos los ensayos de migración: con ácido acético al 3%, etanol al 10% y etanol al 95%.

En la migración se identificaron un total de 127 compuestos en los 3 simulantes estudiados. La tabla con todos los compuestos identificados en los ensayos de migración se encuentra en el Anexo F.

Se identificaron 32 compuestos en la migración con acético, de los cuales 9 no se habían detectado previamente en los pellets (Tabla 3); 45 compuestos en etanol al 10% de los cuales 23 son nuevos; y 74 con etanol al 95%, de los cuales 37 no se habían detectado en la identificación de compuestos inicial. Cabe mencionar que varios de estos compuestos detectados en las migraciones fueron encontrados en más de un simulante, como puede ser el 2,4-ditertbutilfenol o el benzaldehído. Así, de un total de 127 compuestos identificados se pudieron cuantificar un total de 99; la razón principal de no poder cuantificar alguno de estos compuestos fue principalmente el no tener patrones de ese compuesto o alguno químicamente similar en el laboratorio.

En la migración con ácido acético al 3% destaca que se encontraron los n-ácidos (como los ácidos octanoico, decanoico, hexadecanoico, etc.) y también bastantes alcoholes. En la migración con etanol al 10% se observó la presencia de varios alcoholes, cetonas y aldehídos, como pueden ser el 4-tertbutil benzaldehído, la 2-undecanona o varios fenoles. Finalmente, en la migración con el simulante etanol 95% se detectaron numerosos ésteres y n-parafinas. Es en esta última migración donde se observan más compuestos migrados, así como más compuestos que no se habían detectado ni en los otros dos ensayos de migración ni en la identificación inicial: compuestos como el longifoleno, usado en la industria cosmética, el bis(2-ethylhexil) adipato, que se usa como plastificante, o varios ésteres como el estearato de etilo o el palmitato de isopropilo, que se usan principalmente en farmacia y cosmética. La migración de estos nuevos compuestos puede explicarse con la mayor capacidad de extracción de sustancias lipofílicas del etanol 95% con respecto a los dos simulantes, por lo que podemos observar también niveles de concentración muy superiores que en los otros dos ensayos de migración.

De forma general se observó que la concentración de los compuestos disminuyó entre las migraciones de los pellets sin descontaminar y después del tratamiento térmico, sobre todo en los compuestos más volátiles. Solo se llegó a una disminución de la concentración mayor al 80% en un compuesto, el 2-metil hexadecanol (compuesto 77 en la Tabla 5). Sin embargo, hubo descontaminaciones relevantes en varios otros compuestos, como puede ser el salicilato de n-hexilo o de 2-ethylhexilo (compuestos 83 y 102, respectivamente), el carvacrol (compuesto 40), la 2-undecanona (compuesto 36) o las n-parafinas como el undecano, dodecano y tridecano (compuestos 13, 27 y 38, respectivamente). Si contamos todos los compuestos que vieron su concentración reducida, esta disminuyó en 25 de los 32 compuestos detectados en ácido acético, en 38 compuestos de los 45 detectados en la migración con etanol al 10%, y en 59 sustancias de las 73 detectadas al usar el simulante etanol 95%.

Con el fin de evaluar la seguridad del rLDPE se compararon los valores de concentración obtenidos tras el tratamiento ($t=5h$) con los límites de migración específica (LME) de cada compuesto recogidos en el Reglamento (UE) 10/2011, siempre que aparezcan en el mismo. De los compuestos cuantificados sólo se recogen los LME del 2-ethyl-1-hexanol (30 mg/kg), del 1-tetradeceno (0,05 mg/kg), de la benzofenona (600 µg/kg), y del bis[2-ethylhexil] hexanodioato (18 mg/kg), y no fueron superados en ninguno de los simulantes. Hay otros compuestos que migran, como el benzaldehído o los ácidos derivados de los n-alcanos (como el ácido octanoico o el n-hexadecanoico), que también se recogen en el Reglamento pero sin un valor de LME individual siempre que la suma de todos ellos no supere el límite de migración global (LMG) de 60 mg/kg.

Cuando un compuesto no esté listado en el Reglamento su valor de concentración no debería ser mayor a 10 µg/kg. Puesto que la mayoría de los NIAS (sustancias no añadidas de forma intencionada) no se encuentran legislados, es necesario utilizar otro enfoque. En este caso se debería hacer una búsqueda bibliográfica para consultar los valores de toxicidad (NOAEL, LOAEL) que permitan estimar una migración máxima. Si no se dispone de estos datos se aplica un enfoque teórico de la toxicidad como el umbral de preocupación toxicológica (TTC por sus siglas en inglés) basado en las reglas de Cramer, que proporcionan una estimación teórica a la toxicidad de un compuesto de acuerdo con su estructura molecular. En nuestro caso los valores de TTC se consultaron a través del software Toxtree, que mediante un árbol de decisión agrupa las sustancias en 3 clases: las sustancias de Clase I, de baja toxicidad, tiene una ingesta diaria recomendada de 30 µg/kg pc/día (es decir, µg de compuesto por kilogramo de peso corporal por día), las de Clase II tienen una toxicidad intermedia y una ingesta diaria de 9 µg/kg pc/día, y las

sustancias de Clase III, las de mayor toxicidad, tienen un valor de ingesta máxima recomendada de 1,5 µg/kg pc/día. La EFSA calcula una masa corporal promedio de 70 kilogramos para un adulto promedio, y una ingesta diaria de 1 kg de alimentos, por lo que el valor de migración total no debería superar 2100 µg/kg en las sustancias de Clase I, 630 µg/kg en las de Clase II, y un valor de 105 µg/kg en las sustancias de Clase III²³.

Solo 5 compuestos superaron esos valores umbrales, todos ellos cuantificados en la migración con etanol al 95%: los ésteres etílicos de ácido dodecanoico, de ácido tetradecanoico y de ácido hexadecanoico (compuestos numerados como 74, 100 y 113, respectivamente, en la Tabla 5) el 1,4-diisopropilnaftaleno y el 2,6-diisopropilnaftaleno (compuestos 85 y 93), y el 1,2-difenilciclobuteno (compuesto 97). De ellos, los derivados del naftaleno vieron su concentración reducida durante el proceso de descontaminación hasta valores inferiores al TTC.

Tabla 4. Compuestos identificados y cuantificados en los ensayos de migración, y sus concentraciones a tiempo 0 y a las 5 horas de tratamiento y valor de límite de migración específico de acuerdo con el Reglamento EU/10/2011 (LME) o Clase Cramer.

Pico	tr	Compuesto	Formula	CAS	Patrón	Simulante B (HAc 3% p/v)		Simulante A (EtOH 10% v/v)		Simulante D2 (EtOH 95% v/v)		LME / Clase Cramer
						conc (µg/kg) t = 0h	conc (µg/kg) t = 5h	conc (µg/kg) t = 0h	conc (µg/kg) t = 5h	conc (µg/kg) t = 0h	conc (µg/kg) t = 5h	
2	5,51	2-Heptanone	C ₇ H ₁₄ O	110-43-0	QS1	< LD	< LD	137,2 ± 7,2	149,3 ± 7,2	< LD	< LD	Clase II
3	5,73	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	111-71-7	QS2	< LD	< LD	52,7 ± 3,6	54,0 ± 4,0	< LD	< LD	Clase I
4	6,95	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	100-52-7	QS3	89,8 ± 3,9	74,4 ± 2,0	50,64 ± 1,5	36,2 ± 4,9	< LD	< LD	NO LME
7	7,54	Hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1	QS4	240,9 ± 6,6	248 ± 15	< LD	< LD	< LD	< LD	NO LME
8	7,55	1-Methylcycloheptanol	C ₈ H ₁₆ O	3761-94-2	QS5	< LD	< LD	15,35 ± 0,91	15,54 ± 0,92	< LD	< LD	Clase III
9	8,23	1-Hexanol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₈ O	104-76-7	QS6	108,9 ± 3,9	83,2 ± 2,0	294 ± 17	294 ± 21	204 ± 32	242 ± 23	30 ppm
10	8,77	2-Octenal, (E)-	C ₈ H ₁₄ O	2548-87-0	QS7	< LD	< LD	32,0 ± 2,3	34,8 ± 2,7	< LD	< LD	Clase I
11	8,96	1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	111-87-5	QS8	< LD	< LD	153 ± 15	135 ± 14	< LD	< LD	NO LME
12	9,18	Heptanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	111-14-8	QS4	178,7 ± 6,6	196,3 ± 6,1	< LD	< LD	< LD	< LD	NO LME
13	9,45	Undecane	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	QS9	< LD	< LD	< LD	< LD	131 ± 22	107,0 ± 3,9	Clase I
15	9,55	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	QS10	< LD	< LD	0,0368 ± 0,0061	0,188 ± 0,021	16,7 ± 1,1	18,2 ± 1,6	Clase I
16	10,01	1-Undecene, 7-methyl-	C ₁₂ H ₂₄	74630-42-5	QS11	< LD	< LD	7,91 ± 0,40	7,30 ± 0,50	< LD	< LD	Clase I
17	10,17	(S)-(+)-6-Methyl-1-octanol	C ₉ H ₂₀ O	110453-78-6	QS8	< LD	< LD	228,6 ± 8,4	201 ± 12	< LD	< LD	Clase I
18	10,26	Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	105-67-9	QS12	43,5 ± 5,6	24,8 ± 1,7	< LD	< LD	< LD	< LD	Clase I
20	10,66	Benzoic acid, ethyl ester	C ₉ H ₁₀ O ₂	93-89-0	QS13	< LD	< LD	< LD	< LD	190 ± 23	213 ± 16	NO LME
21	10,78	Octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	124-07-2	QS4	403,3 ± 9,8	447 ± 16	< LD	< LD	< LD	< LD	NO LME
22	10,91	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	91-20-3	QS14	< LD	< LD	0,624 ± 0,014	< LC		< LD	Clase III
23	10,92	3-Dodecene, (Z)-	C ₁₂ H ₂₄	7239-23-8	QS11	< LD	< LD	< LD	< LD	49,9 ± 9,0	31,4 ± 2,3	Clase I
24	10,96	2-Decanone	C ₁₀ H ₂₀ O	693-54-9	QS15	< LD	< LD	< LD	< LD	4,47 ± 0,16	3,55 ± 0,23	Clase II
26	11,02	Octanoic acid, ethyl ester	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	106-32-1	QS16	< LD	< LD	< LD	< LD	89 ± 11	88,3 ± 8,0	Clase I
27	11,05	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	QS17	< LD	< LD	< LD	< LD	31,9 ± 4,7	5,69 ± 0,35	Clase I
28	11,09	Estragole	C ₁₀ H ₁₂ O	140-67-0	QS18	< LD	< LD	0,815 ± 0,078	0,315 ± 0,020	< LD	< LD	Clase I
29	11,16	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	112-31-2	QS19	< LD	< LD	< LD	< LD	22,1 ± 3,0	24,76 ± 0,92	Clase I

30	11,27	1-Heptanol, 2-propyl-	C ₁₀ H ₂₂ O	10042-59-8	QS6	< LD	< LD	< LC	< LC	< LD	< LD	Clase I
31	12,12	Nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	112-05-0	QS4	129 ± 13	152,1 ± 9,1	< LD	< LD	< LD	< LD	Clase I
32	12,12	4-Tridecene, (Z)-	C ₁₃ H ₂₆	41446-54-2	QS11	< LD	< LD	< LD	< LD	22,8 ± 1,3	19,66 ± 0,58	Clase I
33	12,12	1-Decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	112-30-1	QS20	< LD	< LD	22,65 ± 0,27	20,19 ± 0,68	< LD	< LD	NO LME
34	12,20	Cinnamaldehyde	C ₉ H ₈ O	104-55-2	QS21	459 ± 78	287 ± 19	437 ± 18	249 ± 27	1468 ± 243	990 ± 124	Clase I
36	12,44	2-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	112-12-9	QS15	< LD	< LD	0,4534 ± 0,0025	0,278 ± 0,013	< LD	< LD	Clase II
37	12,47	Nonanoic acid, ethyl ester	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	123-29-5	QS16	< LD	< LD	< LD	< LD	40,9 ± 5,2	40,4 ± 1,8	Clase I
38	12,51	Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	QS17	< LD	< LD	< LD	< LD	13,8 ± 1,6	3,87 ± 0,27	Clase I
40	12,57	Carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	499-75-2	QS22	< LD	< LD	5,62 ± 0,93	3,27 ± 0,34	< LD	< LD	Clase I
41	12,64	1-Hexadecanol, 2-methyl-	C ₁₇ H ₃₆ O	2490-48-4	QS23	< LD	< LD	< LD	< LD	8,02 ± 0,87	7,57 ± 0,16	Clase I
42	12,75	4-(t-Butyl)benzaldehyde	C ₁₁ H ₁₄ O	939-97-9	QS18	< LD	< LD	2,6 ± 0,11	1,951 ± 0,075	< LD	< LD	Clase I
43	12,81	1H-Indene, 1-ethylidene-	C ₁₁ H ₁₀	2471-83-2	QS14	< LD	< LD	< LC	< LC	< LD	< LD	Clase I
48	13,40	m-Cresol, 6-tert-butyl-	C ₁₁ H ₁₆ O	88-60-8	QS24	< LD	< LD	12,37 ± 0,85	6,7 ± 0,32	< LD	< LD	Clase I
50	13,48	n-Decanoic acid	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	334-48-5	QS25	12,1 ± 2,1	14,5 ± 2,6	< LD	< LD	< LD	< LD	NO LME
52	13,81	1-Tetradecene	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	QS26	< LD	< LD	< LD	< LD	27,5 ± 2,2	18,7 ± 1,7	0,05 ppm
53	13,88	Decanoic acid, ethyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	110-38-3	QS16	< LD	< LD	4,60 ± 0,57	4,28 ± 0,48	484 ± 10	402 ± 24	Clase I
54	13,94	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	QS27	< LD	< LD	< LD	< LD	269 ± 31	17,1 ± 2,3	Clase I
55	14,08	Diphenyl ether	C ₁₂ H ₁₀ O	101-84-8	QS28	2,28 ± 0,14	1,71 ± 0,12	5,149 ± 0,081	4,269 ± 0,064	60,9 ± 3,4	47,9 ± 2,2	Clase III
56	14,14	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-41-7	QS29	< LD	< LD	< LD	< LD	44,7 ± 5,8	40,6 ± 1,5	Clase III
59	14,37	Naphthalene, 1,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-37-1	QS29	< LD	< LD	< LD	< LD	45,2 ± 4,4	41,4 ± 3,2	Clase III
61	14,83	β-Methoxynaphthalene	C ₁₁ H ₁₀ O	93-04-9	QS30	< LD	< LD	0,551 ± 0,011	0,508 ± 0,034	< LD	< LD	Clase III
62	15,07	2,6-Di-tert-butylbenzoquinone	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	719-22-2	QS31	< LD	< LD	23,1 ± 4,2	17,32 ± 0,93	491 ± 29	405 ± 43	Clase II
63	15,13	2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxy-4-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	10396-80-2	QS34	< LD	< LD	< LD	< LD	0,676 ± 0,025	0,569 ± 0,075	Clase III
64	15,26	α Isomethyl ionone	C ₁₄ H ₂₂ O	127-51-5	QS32	< LD	< LD	2,38 ± 0,15	1,720 ± 0,073	< LD	< LD	Clase I
65	15,30	Decanoic acid, propyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	30673-60-0	QS16	< LD	< LD	< LD	< LD	32,7 ± 2,4	34,7 ± 3,1	Clase I
66	15,32	1-Pentadecene	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	QS33	< LD	< LD	< LD	< LD	12,42 ± 0,96	4,73 ± 0,46	Clase I
68	15,69	2,4-Di-tert-butylphenol	C ₁₄ H ₂₂ O	96-76-4	QS34	< LD	< LD	9,3 ± 1,6	6,32 ± 0,36	168 ± 15	142,6 ± 4,9	Clase I

69	15,85	Dodecanoic acid, methyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	111-82-0	QS16	< LD	< LD	< LD	< LD	157 ± 13	107,9 ± 1,5	Clase I
70	16,11	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	829-26-5	QS29	< LD	< LD	< LD	< LD	49,9 ± 4,4	47,0 ± 2,0	Clase III
71	16,44	Dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	143-07-7	QS25	34,76 ± 0,90	46,6 ± 8,4	< LD	< LD	< LD	< LD	NO LME
72	16,97	1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl-	C ₁₅ H ₃₂ O	6750-34-1	QS35	< LD	< LD	< LD	< LD	213 ± 37	135 ± 25	Clase I
73	16,99	Dodecanoic acid, ethyl ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	106-33-2	QS42	< LD	< LD	4,55 ± 0,62	4,40 ± 0,90	< LD	< LD	Clase I
74	17,07	Dodecanoic acid, ethyl ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	106-33-2	QS42	< LD	< LD	< LD	< LD	4553 ± 261	3811 ± 180	Clase I
76	17,14	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	QS36	< LD	< LD	< LD	< LD	86 ± 18	59,5 ± 7,0	Clase I
77	17,36	1-Hexadecanol, 2-methyl-	C ₁₇ H ₃₆ O	2490-48-4	QS37	1,72 ± 0,60	< LC	< LD	< LD	< LD	< LD	Clase I
78	17,57	Isopropyl laurate	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	10233-13-3	QS16	< LD	< LD	< LD	< LD	54,9 ± 6,2	46,6 ± 2,2	Clase I
79	17,75	Benzophenone	C ₁₃ H ₁₀ O	119-61-9	QS38	< LD	< LD	283 ± 33	280 ± 26	< LD	< LD	0,6 ppm
81	18,25	Diethyl isophthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	636-53-3	QS39	< LD	< LD	< LD	< LD	125,2 ± 9,1	135 ± 11	Clase I
82	18,47	Amberonne (isomer 3)	C ₁₆ H ₂₆ O	--	QS34	< LC	< LC	0,603 ± 0,061	0,387 ± 0,014	60,3 ± 3,7	49,5 ± 2,3	Clase III
83	18,55	n-Hexyl salicylate	C ₁₃ H ₁₈ O ₃	6259-76-3	QS40	2,50 ± 0,81	1,50 ± 0,31	< LD	< LD	< LD	< LD	Clase II
84	18,62	1,7-di-iso-propylnaphthalene	C ₁₆ H ₂₀	94133-80-9	QS41	< LD	< LD	< LD	< LD	100,7 ± 6,5	92,7 ± 3,6	Clase III
85	18,71	1,4-di-iso-propylnaphthalene	C ₁₆ H ₂₀	24157-79-7	QS41	< LD	< LD	< LD	< LD	107,8 ± 7,0	104,3 ± 4,1	Clase III
86	18,87	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	QS36	< LD	< LD	< LD	< LD	25,2 ± 5,0	18,6 ± 3,8	Clase I
87	19,01	Phenol	C ₆ H ₆	108-95-2	QS34	< LD	< LD	1,24 ± 0,25	0,99 ± 0,14	< LD	< LD	Clase I
88	19,16	4-(7-Methyloctyl)phenol	C ₁₅ H ₂₄ O	24518-48-7	QS34	< LC	< LC	< LD	< LD	< LD	< LD	Clase I
90	19,25	4-(7-Methyloctyl)phenol	C ₁₅ H ₂₄ O	24518-48-7	QS34	< LD	< LD	0,290 ± 0,051	0,238 ± 0,022	< LD	< LD	Clase I
91	19,38	2,6-Diisopropylnaphthalene	C ₁₆ H ₂₀	24157-81-1	QS41	< LD	< LD	< LD	< LD	146,7 ± 9,7	134,2 ± 5,4	Clase III
92	19,44	2,6-Diisopropylnaphthalene	C ₁₆ H ₂₀	24157-81-1	QS41	< LD	< LD	< LD	< LD	97,5 ± 5,1	92 ± 10	Clase III
93	19,50	2,6-Diisopropylnaphthalene	C ₁₆ H ₂₀	24157-81-1	QS41	< LD	< LD	< LD	< LD	112,8 ± 8,3	104,2 ± 2,2	Clase III
94	19,69	4-(7-Methyloctyl)phenol	C ₁₅ H ₂₄ O	24518-48-7	QS34	< LD	< LD	0,319 ± 0,062	0,272 ± 0,031	< LD	< LD	Clase I
97	19,94	1,2-Diphenylcyclobutene	C ₁₆ H ₁₄	3306-02-3	QS29	< LD	< LD	< LD	< LD	153 ± 12	133,2 ± 8,1	Clase III
98	20,17	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	1620-98-0	QS42	4,54 ± 0,19	2,66 ± 0,38	57,3 ± 7,3	46,7 ± 5,9	513 ± 34	488 ± 23	Clase II
99	20,35	cis-13-Eicosenoic acid	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	17735-94-3	QS16	< LD	< LD	< LD	< LD	60,3 ± 2,7	56,7 ± 2,5	Clase I
100	20,62	Tetradecanoic acid, ethyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	124-06-1	QS43	< LD	< LD	< LD	< LD	3825 ± 219	3354 ± 158	Clase I
101	20,71	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	QS36	< LD	< LD	< LD	< LD	72 ± 11	65 ± 18	Clase I

102	20,90	2-Ethylhexyl salicylate	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	118-60-5	QS40	2,07 ± 0,75	1,27 ± 0,25	< LD	< LD	137 ± 24	128,9 ± 8,3	Clase I
103	21,14	Isopropyl myristate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	110-27-0	QS43	< LD	< LD	< LD	< LD	70,8 ± 4,8	59,1 ± 4,2	Clase I
105	22,12	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	36653-82-4	QS35	0,61 ± 0,18	0,180 ± 0,036	< LD	< LD	69 ± 13	58,4 ± 5,0	NO LME
109	22,96	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	112-39-0	QS44	< LD	< LD	< LD	< LD	447 ± 32	422 ± 28	Clase I
110	23,53	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	QS43	1,786 ± 0,038	2,07 ± 0,22	< LD	< LD	< LD	< LD	NO LME
111	23,70	9-Hexadecenoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	54546-22-4	QS45	< LD	< LD	15,4 ± 2,4	16,7 ± 3,6	< LD	< LD	Clase I
112	23,79	9-Hexadecenoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	54546-22-4	QS44	< LD	< LD	< LD	< LD	337 ± 19	327 ± 27	Clase I
113	24,18	Hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	628-97-7	QS44	< LD	< LD	< LD	< LD	2824 ± 80	2605 ± 248	Clase I
114	24,23	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8	QS36	< LD	< LD	< LD	< LD	42,7 ± 5,1	54,4 ± 9,3	Clase I
115	24,57	Isopropyl palmitate	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	142-91-6	QS43	< LD	< LD	< LD	< LD	19,3 ± 1,1	16,7 ± 1,5	Clase I
116	25,36	1-Octadecanol	C ₁₈ H ₃₈ O	112-92-5	QS37	1,10 ± 0,29	0,582 ± 0,066	< LD	< LD	< LD	< LD	Clase I
117	25,37	Hexadecyl acrylate	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	13402-02-3	QS43	< LD	< LD	< LD	< LD	33,5 ± 4,5	28,7 ± 2,8	Clase I
118	25,47	Hexadecanoic acid, propyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	2239-78-3	QS43	< LD	< LD	< LD	< LD	12,0 ± 1,2	11,1 ± 1,0	Clase I
119	25,61	10-Octadecenoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	13481-95-3	QS45	< LD	< LD	< LD	< LD	212 ± 22	265 ± 23	Clase I
120	26,39	Linoleic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	544-35-4	QS44	< LD	< LD	< LD	< LD	652 ± 64	626 ± 74	Clase I
121	26,49	(E)-9-Octadecenoic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	6114-18-7	QS44	< LD	< LD	< LD	< LD	889 ± 94	874 ± 77	Clase I
122	26,74	Octadecanoic acid, ethyl ester	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	111-61-5	QS43	< LD	< LD	< LD	< LD	139 ± 18	142 ± 17	Clase I
124	27,44	11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	2463-02-7	QS45	< LD	< LD	< LD	< LD	123 ± 11	123 ± 24	Clase I
125	27,50	n-Propyl 11-octadecenoate	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	--	QS43	< LD	< LD	< LD	< LD	5,30 ± 0,80	5,19 ± 0,26	Clase I
126	27,83	Oleic acid, eicosyl ester	C ₃₈ H ₇₄ O ₂	22393-88-0	QS45	< LD	< LD	< LD	< LD	162,0 ± 4,2	179 ± 23	Clase I
127	28,82	Bis(2-ethylhexyl) adipate	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	103-23-1	QS46	< LD	< LD	< LD	< LD	100 ± 18	106,8 ± 8,5	18 ppm

QS: Estándar de cuantificación correspondiente al Anexo B.

5. CONCLUSIONES

En el análisis de los pellets de rLDPE se identificaron un total de 73 compuestos, entre los que se encontraron tanto aditivos como varios compuestos provenientes de la degradación por el uso o el reciclado o de usos anteriores del plástico.

Tras aplicar diferentes estrategias de descontaminación se concluyó que las condiciones óptimas para la descontaminación de la muestra de rLDPE, tanto en formato molido como sin moler, era el tratamiento térmico a 90°C y en condiciones de vacío durante 5 horas. Se estudió también el efecto de la molienda en la descontaminación y se determinó que, aunque la concentración de los compuestos detectados más volátiles disminuyó ligeramente más que en la muestra sin moler, en general había más variación en la descontaminación de los pellets de rLDPE molidos.

Tras la realización de los ensayos de migración con los diferentes simulantes sobre los pellets de rLDPE sin tratar y sobre pellets descontaminados, se observó que las migraciones para etanol 10% y ácido acético 3% eran similares en cuanto a que se observaron concentraciones del orden de $\mu\text{g}/\text{kg}$. Por su parte, la migración con el simulante etanol 95% presentó un número más elevado de compuestos, así como concentraciones más altas en algunos casos, del orden de mg/kg . Como este último simulante representa a los alimentos más lipofílicos, es decir, alimentos grasos como la mantequilla o la carne, se debería prestar atención al uso de rLDPE como envase de aquellos alimentos más grasos.

La mayor parte de los compuestos identificados no están legislados, por lo que convendría que se estimaran límites de toxicidad de esos compuestos para poder ser comparados con las concentraciones obtenidas en las migraciones y realizar una evaluación más exhaustiva de la seguridad del polietileno de baja densidad reciclado con el fin de usarse como envase alimentario.

6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Black, J. T.; Kohser, R. A. *DeGarmo's Materials and Processes in Manufacturing*.
- (2) Plastics Europe. *Plastics - The Facts*. https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/10/PE-PLASTICS-THE-FACTS_V7-Tue_19-10-1.pdf (accessed 2024-06-05).
- (3) *Types of Plastic Food Packaging and Safety: A Close-Up Look*. <https://www.chemicalsafetyfacts.org/health-and-safety/types-of-plastic-food-packaging-and-safety-a-close-up-look/> (accessed 2024-06-05).
- (4) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. *Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made*; 2017.
- (5) Merrington, A. Recycling of Plastics. In *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications: Second Edition*; Elsevier Inc., 2017; pp 167–189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39040-8.00009-2>.
- (6) Zou, L.; Xu, R.; Wang, H.; Wang, Z.; Sun, Y.; Li, M. Chemical Recycling of Polyolefins: A Closed-Loop Cycle of Waste to Olefins. *National Science Review*. Oxford University Press September 1, 2023. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwad207>.
- (7) Eriksen, M. K.; Christiansen, J. D.; Daugaard, A. E.; Astrup, T. F. Closing the Loop for PET, PE and PP Waste from Households: Influence of Material Properties and Product Design for Plastic Recycling. *Waste Management* **2019**, *96*, 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.005>.
- (8) Palkopoulou, S.; Joly, C.; Feigenbaum, A.; Papaspyrides, C. D.; Dole, P. Critical Review on Challenge Tests to Demonstrate Decontamination of Polyolefins Intended for Food

- Contact Applications. *Trends Food Sci Technol* **2016**, *49*, 110–120. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2015.12.003>.
- (9) Cabanes, A.; Fullana, A. New Methods to Remove Volatile Organic Compounds from Post-Consumer Plastic Waste. *Science of the Total Environment* **2021**, *758*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144066>.
- (10) VOA Compound List Grouped by Surrogates Analyte Retention Time Type.
- (11) Nerin, C.; Alfaro, P.; Aznar, M.; Domeño, C. The Challenge of Identifying Non-Intentionally Added Substances from Food Packaging Materials: A Review. *Analytica Chimica Acta*. May 2, 2013, pp 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.02.028>.
- (12) REGLAMENTO (CE) N o 1935/2004 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO.
- (13) BOE-A-2011-11827-Consolidado.
- (14) Yolci Omeroğlu, P.; Özdal, T.; Bulut, R. Eurasian Journal of FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY Chemical Migration from Plastic Types of Food Contact Materials.
- (15) F.W. Karasek, R. E. C. *Basic Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Principles and Techniques*, 1st ed.; 1988.
- (16) Douglas A. Skoog, D. M. W. F. J. H. S. R. C. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9th ed.; Cengage Learning, Ed.; 2013.
- (17) Stashenko, E.; Martínez, J. R. *Algunos Aspectos Prácticos Para La Identificación de Analitos Por Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masas*; 2010.
- (18) Reyes-Garcés, N.; Gionfriddo, E.; Gómez-Ríos, G. A.; Alam, M. N.; Boyacl, E.; Bojko, B.; Singh, V.; Grandy, J.; Pawliszyn, J. Advances in Solid Phase Microextraction and Perspective on Future Directions. *Analytical Chemistry*. American Chemical Society January 2, 2018, pp 302–360. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04502>.
- (19) Spietelun, A.; Kłoskowski, A.; Chrzanowski, W.; Namieśnik, J. Understanding Solid-Phase Microextraction: Key Factors Influencing the Extraction Process and Trends in Improving the Technique. *Chemical Reviews*. March 13, 2013, pp 1667–1685. <https://doi.org/10.1021/cr300148j>.
- (20) Kusck, P. Headspace Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography–Mass Spectrometry for the Characterization of Polymeric Materials. *LCGC North America*. 2018.
- (21) Jolliffe, I. T.; Cadima, J. Principal Component Analysis: A Review and Recent Developments. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0202>.
- (22) EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD DE POLIOLEFINAS RECICLADAS DESTINADAS AL CONTACTO CON ALIMENTOS - *Repositorio Institucional de Documentos*. Repositorio Institucional de Documentos, s. f. <https://zaguan.unizar.es/record/133883> (accedido el 26/06/2024).
- (23) Scientific Committee, E.; More, S. J.; Bampidis, V.; Benford, D.; Bragard, C.; Halldorsson, T. I.; Hernández-Jerez, A. F.; Hougaard Bennekou, S.; Koutsoumanis, K. P.; Machera, K.; Naegeli, H.; Nielsen, S. S.; Schlatter, J. R.; Schrenk, D.; Silano, V.; Turck, D.; Younes, M.; Gundert-Remy, U.; N Kass, G. E.; Kleiner, J.; Maria Rossi, A.; Serafimova, R.; Reilly, L.; Wallace, H. M. GUIDANCE DOCUMENT Guidance on the Use of the Threshold of Toxicological Concern Approach in Food Safety Assessment. *EFSA Journal* **2019**, *17* (6), 5708. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5708>.

ANEXOS

ANEXO A. INVENTARIO DE ESTÁNDARES

3-heptanona (CAS: 106354), heptanal (CAS: 111717), benzaldehído (CAS: 100527), ácido nonanoico (CAS: 112050), terpineol (CAS: 98555), 2-etil-1-hexanol (CAS: 104767), 2-octenal (CAS: 2548870), 1-octanol (CAS: 111875), undecano (CAS: 1120214), nonanal (CAS: 124196), 1-dodeceno (CAS: 112414), 2,6-dimetilfenol (CAS: 576261), benzoato de metilo (CAS: 93583), naftaleno (CAS: 91203), 2-tridecanona (CAS: 593088), nonanoato de etilo (CAS: 123295), tridecano (CAS: 629505), 4-propilbenzaldehído (CAS: 28785060), undecanal (CAS: 112447), 1-decanal (CAS: 112301), cinamaldehído (CAS: 14371109), 5-isopropil-2-metilfenol (CAS: 499752), 1-hexadecanol (CAS: 36653824), 4-tertbutilfenol (CAS: 98544), ácido dodecanoico (CAS: 143077), 1-tetradeceno (CAS: 1120361), tetradecano (CAS: 629594), difeniléter (CAS: 101848), 2,6-dimetilnaftaleno (CAS: 581420), 1-metilnaftaleno (CAS: 90120), 2,6-ditertbutil-1,4-benzoquinona (CAS: 719222), alfa-ionona (CAS: 127413), pentadeceno (CAS: 13360617), 2,4-ditertbutilfenol (CAS: 96764), 1-dodecanol (CAS: 12538), hexadecano (CAS: 544763), 1-hexadecanol (CAS: 36653824), benzofenona (CAS: 119619), isoftalato de metilo (CAS: 1459934), salicilato de 2-etilhexilo (CAS: 118605), 2,6-diisopropilnaftaleno (CAS: 24157811), 3,5-ditertbutil-4-hidroxibenzaldehído (CAS: 1620980), miristato de isopropilo (CAS: 110270), éster metílico de ácido hexadienoico (CAS: 1515806), éster metílico de ácido 9-octadienoico (CAS: 6114187), éster bis(2-etilhexílico) de ácido hexanodioico (CAS: 103231).

ANEXO B. RECETAS DE CALIBRADO

Estándares de calibración (QS)							
Identificador	Compuesto	Matriz	Recta calibrado	R ²	LD (ppb)	LC (ppb)	RL (ppb)
QS1	2-Heptanone	EtOH 10%	y=525,03x + 6920,99	0,9852	0,38	1,26	1,26-529,86
QS2	Heptanal	EtOH 10%	y=343,7x - 2813,01	0,9775	0,75	2,50	2,50-201,15
QS3	Benzaldehyde	EtOH 10%	y=2325,33x + 6606,76	0,9828	0,026	0,087	0,087-40,19
		HAC 3%	y=4063,28x + 8408,53	0,9905	1,04	3,47	3,47-105,03
QS4	Nonanoic acid	HAC 3%	y=2797,36x - 26249,78	0,9903	1,19	3,98	3,98-284,60
QS5	Terpineol	EtOH 10%	y=1781,4x + 2339	0,9965	0,06	0,20	0,20-301,21
QS6	2-Ethyl-1-hexanol	EtOH 10%	y=740,89x + 5196,28	0,9977	2,42	8,08	8,08-461,34
		HAC 3%	y=3095,78x + 12893,44	0,9972	1,32	4,40	4,40-286,32
QS7	2-Octenal ('E)	EtOH 10%	y=519,15x - 832,56	0,9914	1,21	4,05	4,05-217,40
QS8	1-Octanol	EtOH 10%	y=404,87x - 5211,16	0,9980	1,55	5,16	5,16-486,12
QS9	Undecane	EtOH 10%	y=6274,22x - 100318,02	0,9914	0,13	0,43	0,43-528,81
QS10	Nonanal	EtOH 10%	y=7643,39x + 25762	0,9967	0,04	0,13	0,13-113,67
QS11	Dodecene	EtOH 10%	y=11412,44x - 17070,44	0,9991	0,19	0,64	0,64-49,98
QS12	2,6-Dimethylphenol	HAC 3%	y=3185,65x + 1510,89	0,9943	0,58	1,93	1,93-47,18
QS13	Methyl benzoate	EtOH 10%	y=3618,17x + 3448,93	0,9839	3,01	10,04	10,14-194,18
QS14	Naphtalene	EtOH 10%	y=86984,22x - 17375,34	0,9919	0,14	0,47	0,47-100,00
QS15	2-Tridecanone	EtOH 10%	y=143749,69x - 24447,27	0,9986	0,0025	0,0084	0,0084-20,38
QS16	Nonanoic acid, ethyl ester	EtOH 10%	y=49084,94x - 185554,09	0,9944	0,06	0,22	0,22-80,37
QS17	Tridecane	EtOH 10%	y=169018,23x + 50640,16	0,9949	0,005	0,018	0,018-11,13

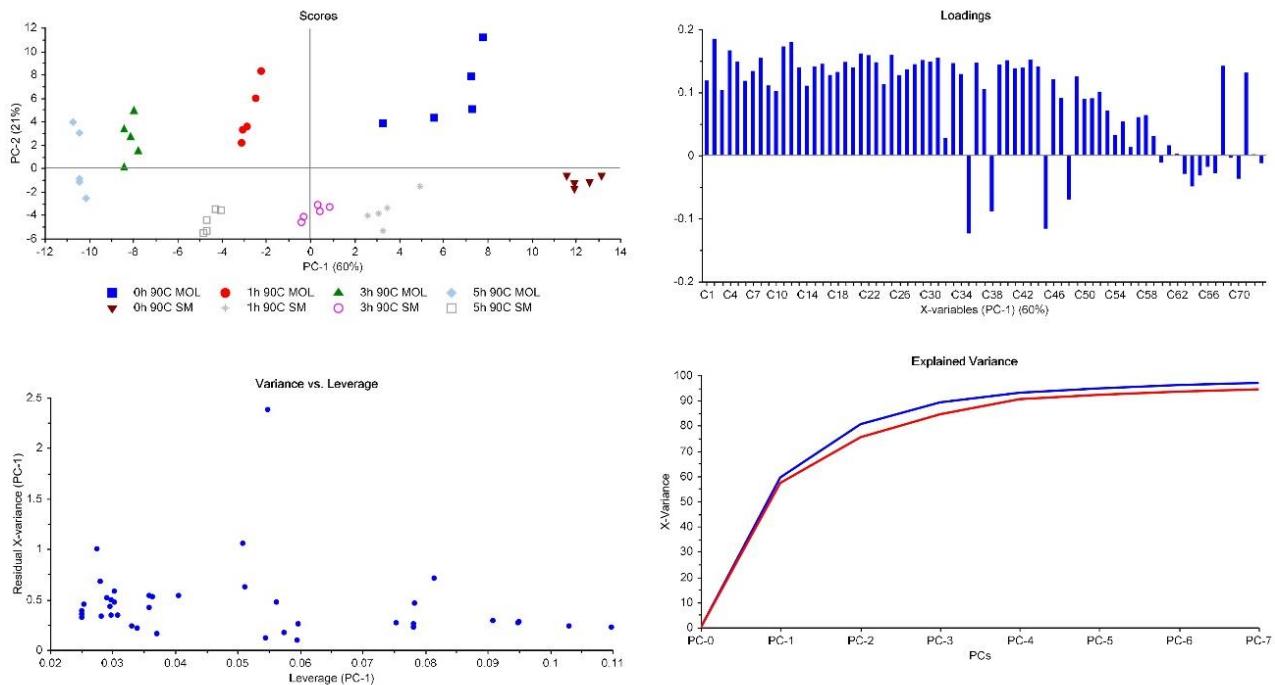
QS18	4-Propyl benzaldehyde	EtOH 10%	$y=7464,25x + 2088,83$	0,9992	0,09	0,29	0,29-200
QS19	Undecanal	EtOH 10%	$y=13690,56x - 44566$	0,9967	0,09	0,31	0,31-90,40
QS20	1-Decanol	EtOH 10%	$y=6439,34x - 14772,96$	0,9944	0,41	1,36	1,36-194,30
QS21	Cinnamaldehyde	EtOH 10%	$y=721,3x - 29693,72$	0,9997	1,65	5,50	5,50-431,68
		HAC 3%	$y=2579,79x - 49503,75$	0,997	1,57	5,24	5,24-661,24
QS22	Phenol, 2-methyl-5-isopropyl	EtOH 10%	$y=7663,14x - 17303,59$	0,9964	1,58	5,26	5,26-24,42
QS23	1-Hexadecanol	EtOH 10%	$y=106040,55x - 90846,18$	0,9923	0,45	1,50	1,50-21,34
QS24	4-Tertbutylphenol	EtOH 10%	$y=2689,19x - 8078,55$	0,9966	0,14	0,47	0,47-203,96
QS25	Dodecanoic acid	HAC 3%	$y=8551,87x - 17771$	0,9985	0,94	3,13	3,13-101,72
QS26	1-Tetradecene	EtOH 10%	$y=67005,77x - 3837,65$	0,9934	0,011	0,036	0,036-53,02
QS27	Tetradecane	EtOH 10%	$y=44033,8x + 1830034,99$	0,9736	0,003	0,011	0,11-52,73
QS28	Diphenyl eter	EtOH 10%	$y=61714,91x - 174576,11$	0,9998	0,18	0,60	0,60-60,11
		HAC 3%	$y=129912,06x - 115129,33$	0,9911	0,04	0,14	0,14-49,08
QS29	2,6-Dimethyl naphtalene	EtOH 10%	$y=135940,34x - 735697,42$	0,9968	0,17	0,58	0,58-197,08
QS30	1-Methyl naphtalene	EtOH 10%	$y=306391,02x - 115832,63$	0,9996	0,014	0,048	0,048-14,67
QS31	2,6-Di-tert-Butyl-1,4-benzoquinone	EtOH 10%	$y=42900,04x + 179159,61$	0,9965	0,021	0,071	0,071-138,21
QS32	Alfa-ionone	EtOH 10%	$y=29110x - 24147$	0,9965	0,018	0,061	0,061-20
QS33	Pentadecene	EtOH 10%	$y=96143,3x + 21153,27$	0,9939	0,017	0,055	0,055-50,22
QS34	2,4-Ditertbutylphenol	EtOH 10%	$y=248338,26x + 1819,55$	0,9962	0,004	0,013	0,013-21,05
		HAC 3%	$y=204993,02x + 191602,67$	0,9992	0,07	0,23	0,23-96,67
QS35	1-Dodecanol	EtOH 10%	$y=41313x + 5239,1$	0,9988	0,009	0,030	0,030-500
QS36	Hexadecane	EtOH 10%	$y=259257,38x + 53265,19$	0,9921	0,009	0,031	0,031-179,36
QS37	Hexadecanol	HAC 3%	$y=46328,57x + 11542,83$	0,9898	0,04	0,14	0,14-108,82
QS38	Benzophenone	EtOH 10%	$y=1128,51 - 9187,71$	0,9964	8,65	28,84	28,84-441
QS39	Dimethyl isophthalate	EtOH 10%	$y=926,3x - 3570,39$	0,9834	4,69	15,63	15,63-309,17
QS40	2-Ethylhexyl salicylate	EtOH 10%	$y=129753,27x + 405012,4$	0,9931	0,010	0,033	0,033-236,57
		HAC 3%	$y=134386,05x - 87899,96$	0,9992	0,04	0,14	0,14-77,22
QS41	2,6-Diisopropynaphtalene	EtOH 10%	$y=160970,8x - 1624885,78$	0,9982	0,022	0,074	0,074-488,88
QS42	3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	EtOH 10%	$y=14123,51x + 70328,89$	0,9963	0,04	0,13	0,13-184,84
		HAC 3%	$y=68655,15x + 252032,28$	0,9699	0,012	0,038	0,038-23,35
QS43	Isopropyl myristate	EtOH 10%	$y=69291,07x + 55781,55$	0,9838	0,008	0,025	0,025-49,98
		HAC 3%	$y=46707,51x + 1018,02$	0,9944	0,0016	0,0055	0,005-206,17
QS44	Hexadienoic acid, methyl ester	EtOH 10%	$y=27456,85x + 18895,22$	0,9895	0,06	0,18	0,18-110,50
QS45	9-Octadienoic acid, methyl ester	EtOH 10%	$y=9275,65x - 136763,88$	0,9961	0,84	2,82	2,82-215,97
QS46	Hexanedioic acid, bis 2-ethyl	EtOH 10%	$y=27456,85x + 18895,22$	0,9895	0,06	0,18	0,18-110,50

ANEXO C. PICOS SELECCIONADOS PARA EL ANÁLISIS DE LAS GRÁFICAS DE DISMINUCIÓN, Y SU CORRESPONDENCIA CON LOS PICOS IDENTIFICADOS EN LA TABLA 3.

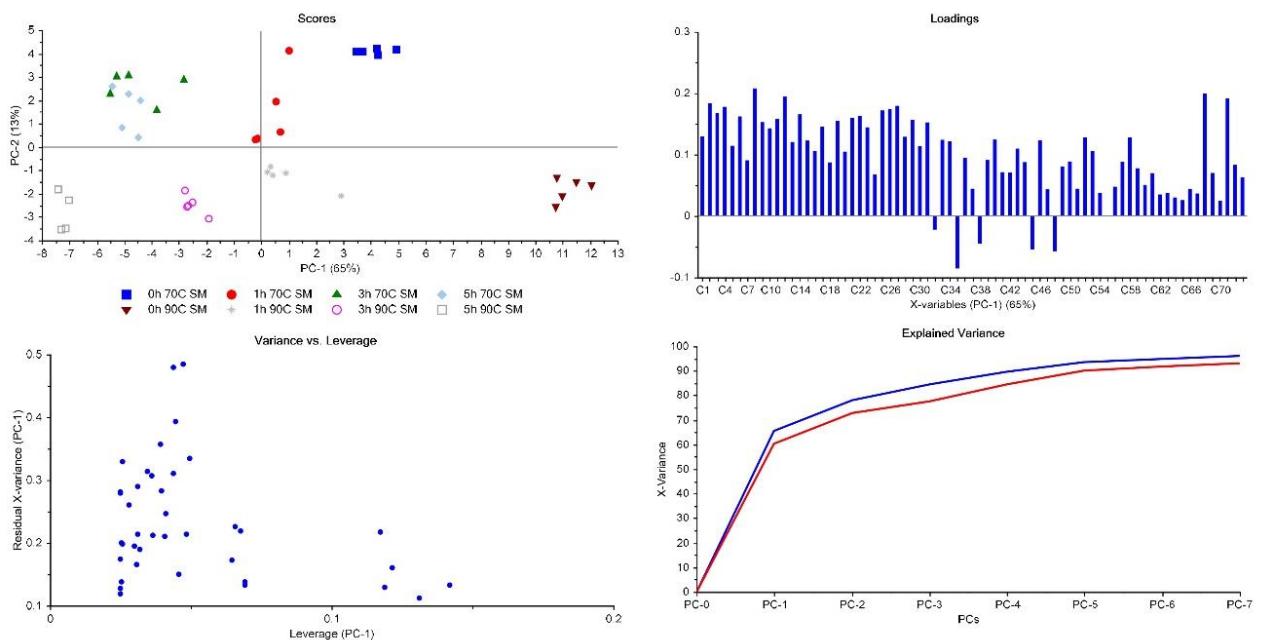
Pico	tr	Compuesto	Características	Intensidad
1	7,36	C4	Fenol	Baja
2	10,97	C23	Cetona	Baja
3	11,06	C24	Alcano lineal	Alta
4	11,42	C25	Alcohol	Media
5	12,09	C27	Hidroxicetona	Alta
6	13,35	C33	Cetona aromática	Media
7	13,95	C37	Alcano lineal	Alta
8	14,09	C38	Éter aromático	Baja
9	15,68	C43	Fenol sustituido	Media
10	15,85	C44	Éster de ácido lineal	Baja
11	17,11	C50	Alcano lineal	Alta
12	18,43	C55	Hidrocarburo policíclico aromático	Media
13	20,15	C59	Fenol sustituido	Media
14	20,65	C62	Alcano lineal	Alta
15	21,12	C64	Éster de ácido lineal	Baja
16	22,46	C67	Alcano lineal	Baja
17	24,18	C70	Alcano lineal	Baja
18	26,43	C73	Éster de alqueno	Media

ANEXO D. COMPONENTES PRINCIPALES

PCA de la comparación del tratamiento de los pellets sin moler y los pellets molidos, ambos tratados a 90°C y en condiciones de vacío.



PCA de la comparación del tratamiento de pellets sin moler, a 90°C y a 70°C en condiciones de vacío.



ANEXO E. GRÁFICAS DE DISMINUCIÓN

Pico	tr	Compuesto	Formula	CAS	SM 90°C				MOL 90°C				SM 70°C			
					%Ar t=0h	%Ar t=1h	%Ar t=3h	%Ar t=5h	%Ar t=0h	%Ar t=1h	%Ar t=3h	%Ar t=5h	%Ar t=0h	%Ar t=1h	%Ar t=3h	%Ar t=5h
C1	6,34	Neopentyl glycol	C ₅ H ₁₂ O ₂	126-30-7	100	44,29	29,68	8,85	100	39,05	2,82	0,87	100	58,56	11,21	14,71
C2	6,95	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	100-52-7	100	47,47	28,02	18,00	100	24,36	16,46	13,80	100	79,25	71,54	59,84
C3	7,16	1,2-Propanediol, 3-methoxy-	C ₄ H ₁₀ O ₃	623-39-2	100	6,92	3,66	0,06	100	262,84	40,98	2,47	100	46,67	0,26	0,08
C4	7,36	Phenol	C ₆ H ₆ O	108-95-2	100	31,55	20,35	12,89	100	23,42	5,66	4,57	100	58,76	42,07	34,02
C5	7,55	Furan, 2-pentyl-	C ₉ H ₁₄ O	3777-69-3	100	75,22	64,39	47,90	100	25,13	34,65	33,27	100	79,30	81,50	77,69
C6	8,15	2-Propanol, 1,1'-oxybis-	C ₆ H ₁₄ O ₃	110-98-5	100	34,35	25,28	1,86	100	132,76	8,19	0,74	100	123,10	1,20	2,51
C7	8,23	1-Hexanol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₈ O	104-76-7	100	66,14	54,04	38,12	100	25,06	20,77	25,23	100	78,16	86,14	69,03
C8	8,35	Benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	100-51-6	100	51,33	32,05	25,49	100	45,66	29,56	71,89	100	65,72	43,25	35,71
C9	8,46	1-Propanol, 2,2'-oxybis-	C ₆ H ₁₄ O ₃	108-61-2	100	27,31	20,33	1,29	100	185,98	7,28	0,64	100	143,52	1,18	3,78
C10	8,54	1-Propanol, 2-(2-hydroxypropoxy)-	C ₆ H ₁₄ O ₃	106-62-7	100	32,11	28,89	2,30	100	155,97	8,73	0,78	100	121,54	1,20	4,27
C11	8,76	2-Octenal, (E)-	C ₈ H ₁₄ O	2548-87-0	100	71,13	45,43	29,07	100	36,33	21,40	14,98	100	74,02	57,25	50,85
C12	8,94	Acetophenone	C ₈ H ₈ O	98-86-2	100	50,03	35,14	19,87	100	33,41	25,38	20,50	100	73,76	54,25	45,37
C13	8,97	1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	111-87-5	100	52,83	68,80	40,84	100	28,25	31,47	27,61	100	59,39	61,24	53,52
C14	9,05	Cyclopropane, 1-methylene-2-(4,4-diethoxybutyl)-	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	--	100	34,48	25,93	7,33	100	234,68	22,75	12,79	100	106,02	10,38	9,63
C15	9,46	Undecane	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	100	80,38	69,15	40,13	100	28,66	16,81	18,10	100	63,07	54,48	42,88
C16	9,48	Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	78-70-6	100	81,30	73,64	45,41	100	19,52	11,97	15,26	100	64,37	56,56	45,55
C17	9,55	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	100	88,15	68,69	54,28	100	63,33	54,81	48,89	100	70,47	61,73	50,11
C18	10,6	Benzenamine, 3,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₁ N	95-64-7	100	84,52	61,73	73,50	100	46,68	45,20	31,79	100	59,53	73,44	68,43
C19	10,62	3-Trifluoroacetoxydodecane	C ₁₄ H ₂₅ F ₃ O ₂	--	100	54,54	33,79	15,35	100	23,34	7,29	5,02	100	65,81	46,52	33,77
C20	10,7	Levomenthol	C ₁₀ H ₂₀ O	2216-51-5	100	71,14	67,89	44,62	100	33,96	24,47	29,57	100	69,72	70,94	57,08
C21	10,83	Nonanenitrile	C ₉ H ₁₇ N	2243-27-8	100	59,95	36,56	15,95	100	14,45	6,30	1,89	100	68,54	50,09	37,42
C22	10,92	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	91-20-3	100	77,76	38,76	17,61	100	29,25	9,16	6,70	100	77,24	46,43	36,19
C23	10,97	2-Decanone	C ₁₀ H ₂₀ O	693-54-9	100	65,66	44,02	21,82	100	21,47	8,94	8,48	100	68,30	50,94	38,65

C24	11,06	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	100	103,79	104,04	78,03	100	57,64	47,29	53,40	100	75,28	68,94	61,77
C25	11,42	Ethanol, 2-phenoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₂	122-99-6	100	50,53	30,22	21,45	100	45,66	17,55	10,27	100	70,90	43,01	42,54
C26	11,91	Caprolactam	C ₆ H ₁₁ NO	105-60-2	100	34,42	27,27	9,82	100	98,93	28,64	6,26	100	119,23	4,73	23,22
C27	12,09	8-Hydroxy-2-octanone	C ₈ H ₁₆ O ₂	25368-54-1	100	47,24	25,04	12,92	100	70,54	11,62	15,53	100	102,92	3,02	11,19
C28	12,13	1-Decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	112-30-1	100	70,79	50,44	32,88	100	25,59	14,98	15,07	100	72,91	52,86	45,86
C29	12,21	Cinnamaldehyde, (E)-	C ₉ H ₈ O	14371-10-9	100	54,53	36,50	23,25	100	37,47	19,20	9,57	100	67,18	53,62	43,88
C30	12,41	Anethole	C ₁₀ H ₁₂ O	104-46-1	100	92,58	54,20	30,21	100	32,59	11,26	8,00	100	76,24	56,23	45,55
C31	12,46	2-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	112-12-9	100	71,43	63,71	44,76	100	48,61	39,55	43,21	100	76,41	60,66	51,18
C32	12,52	Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	100	125,75	144,58	121,39	100	90,44	93,49	104,55	100	82,05	84,18	80,52
C33	13,35	4-Acetylaminosole	C ₉ H ₁₀ O ₂	100-06-1	100	68,15	49,78	30,36	100	40,82	13,13	7,79	100	77,30	58,69	54,62
C34	13,64	1,3-Pentanediol, 2,2,4-trimethyl-, 1-isobutyrate	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	77-68-9	100	68,02	66,37	12,52	100	34,01	17,25	9,16	100	101,21	29,77	30,73
C35	13,81	1-Tetradecene	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	100	125,43	165,34	171,92	100	120,84	208,02	238,36	100	90,79	111,38	113,84
C36	13,88	Decanoic acid, ethyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	110-38-3	100	81,34	63,23	37,43	100	49,23	12,00	5,94	100	78,97	75,78	65,01
C37	13,95	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	100	103,18	104,45	91,27	100	93,94	87,24	84,61	100	88,95	90,32	92,05
C38	14,09	Diphenyl ether	C ₁₂ H ₁₀ O	101-84-8	100	98,54	139,03	142,78	100	115,08	162,49	185,40	100	95,72	94,11	101,12
C39	14,24	4-tert-Butylacetophenone	C ₁₂ H ₁₆ O	943-27-1	100	75,61	63,40	44,22	100	48,43	17,51	7,52	100	77,79	73,58	65,44
C40	15,06	1-Dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	112-53-8	100	78,70	70,24	55,27	100	72,21	45,72	32,25	100	88,51	50,22	81,80
C41	15,08	2,6-Di-tert-butylbenzoquinone	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	719-22-2	100	82,25	73,69	55,65	100	57,88	27,82	15,43	100	82,68	83,61	74,82
C42	15,45	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	100	96,92	93,57	80,67	100	85,24	74,39	56,20	100	88,57	88,44	89,63
C43	15,68	2,4-Di-tert-butylphenol	C ₁₄ H ₂₂ O	96-76-4	100	79,86	75,04	60,82	100	69,67	47,44	34,30	100	80,80	73,21	75,42
C44	15,85	Dodecanoic acid, methyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	111-82-0	100	83,94	77,42	62,55	100	71,45	47,43	29,78	100	86,03	76,19	81,21
C45	16,12	2,6,10-Trimethyltetradecane	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	100	94,64	111,98	130,55	100	115,97	153,49	185,97	100	99,90	110,54	111,30
C46	16,34	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	777-95-7	100	86,73	73,53	37,19	100	57,24	41,76	19,23	100	86,29	25,92	50,90
C47	16,6	Dodecane, 5,8-diethyl-	C ₁₆ H ₃₄	24251-86-3	100	101,14	102,96	92,46	100	85,26	81,32	72,10	100	91,74	92,84	94,14
C48	16,97	Cetene	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	100	130,23	138,42	130,78	100	114,56	128,49	122,70	100	88,88	132,25	103,16
C49	17,02	Dodecanoic acid, ethyl ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	106-33-2	100	84,56	79,91	67,58	100	76,95	56,43	25,18	100	86,05	52,55	96,32
C50	17,11	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	100	90,15	89,52	82,86	100	86,78	82,93	72,43	100	91,45	91,90	89,97
C51	17,76	Benzophenone	C ₁₃ H ₁₀ O	119-61-9	100	88,43	91,31	85,27	100	79,90	66,95	50,89	100	88,49	84,69	91,49

C52	17,87	AA-DEG (Diethyleneglycol adipate)	C ₁₀ H ₁₆ O ₅	6607-34-7	100	58,67	67,45	5,05	100	246,17	23,54	17,13	100	217,77	14,58	22,85
C53	18,12	Methyl (3-oxo-2-pentylcyclopentyl)acetate	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	24851-98-7	100	96,03	96,55	42,49	100	78,41	60,52	46,39	100	129,33	32,61	49,85
C54	18,22	n-Octyl ether	C ₁₆ H ₃₄ O	629-82-3	100	91,57	93,82	86,74	100	81,34	83,31	72,77	100	89,76	92,60	98,02
C55	18,43	Amberonne (isomer 2)	C ₁₆ H ₂₆ O	--	100	90,73	95,08	93,90	100	78,96	79,66	53,20	100	84,30	101,41	106,31
C56	18,85	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	100	89,23	90,21	86,63	100	87,60	86,75	73,13	100	95,46	87,70	88,69
C57	19,03	4-(1,1-Dimethylheptyl)phenol	C ₁₅ H ₂₄ O	--	100	70,20	74,16	58,95	100	77,56	58,43	50,83	100	118,37	58,13	85,87
C58	19,17	4-(7-Methyloctyl)phenol	C ₁₅ H ₂₄ O	24518-48-7	100	74,06	68,21	35,27	100	101,18	74,41	67,02	100	108,29	54,46	81,01
C59	20,15	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	1620-98-0	100	89,48	82,10	66,89	100	64,66	82,49	62,13	100	81,66	20,56	97,20
C60	20,53	1-Hexadecanol, 2-methyl-	C ₁₇ H ₃₆ O	2490-48-4	100	85,65	84,94	79,90	100	85,36	98,70	77,06	100	97,65	83,22	85,42
C61	20,55	Tetradecanoic acid, ethyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	124-06-1	100	85,94	80,69	71,59	100	69,60	75,89	71,66	100	96,19	24,52	78,51
C62	20,65	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	100	88,21	88,53	86,13	100	77,41	82,40	69,27	100	95,63	88,69	87,65
C63	20,87	2-Ethylhexyl salicylate	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	118-60-5	100	88,45	89,70	89,60	100	90,27	92,48	81,15	100	91,86	45,15	100,59
C64	21,13	Isopropyl myristate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	110-27-0	100	75,95	82,66	100,16	100	94,46	110,27	113,10	100	95,74	26,63	101,00
C65	21,79	Versalide	C ₁₈ H ₂₆ O	88-29-9	100	98,03	100,29	95,73	100	87,66	97,79	87,15	100	91,74	29,43	107,73
C66	22,36	Homosalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	118-56-9	100	83,17	84,00	80,82	100	77,91	96,99	85,90	100	90,01	36,15	106,36
C67	22,46	Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5	100	79,40	77,29	75,83	100	75,13	92,25	102,65	100	95,70	81,00	84,29
C68	22,95	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	82304-66-3	100	18,63	4,15	2,92	100	361,29	95,89	25,31	100	74,17	10,04	31,43
C69	24,1	Hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	628-97-7	100	72,69	68,52	18,99	100	75,47	68,34	81,68	100	163,65	17,47	41,42
C70	24,18	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8	100	78,00	79,44	77,55	100	70,39	82,69	91,03	100	94,60	84,07	86,43
C71	23,56	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	100	4,10	3,21	0,56	100	255,64	36,78	12,14	100	1034,99	70,77	32,74
C72	26,37	Linoleic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	544-35-4	100	35,47	46,37	2,42	100	127,01	75,49	106,56	100	706,28	11,94	31,79
C73	26,43	(E)-9-Octadecenoic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	6114-18-7	100	52,62	60,63	10,40	100	113,80	72,00	102,24	100	402,14	18,94	43,91

ANEXO F. COMPUESTOS MIGRADOS Y CUANTIFICACIÓN

Pico	tr	Compuesto	Formula	CAS	Patrón	Simulante B (HAc 3% v/v)		Simulante A (EtOH 10% v/v)		Simulante D2 (EtOH 95% v/v)		LME / Clase Crammer
						conc (µg/kg) t = 0h	conc (µg/kg) t = 5h	conc (µg/kg) t = 0h	conc (µg/kg) t = 5h	conc (µg/kg) t = 0h	conc (µg/kg) t = 5h	
1	3,50	2-Hexen-1-ol, (Z)-	C ₆ H ₁₂ O	928-94-9	--	--	--					Clase I
2	5,51	2-Heptanone	C ₇ H ₁₄ O	110-43-0	QS1			137,2 ± 7,2	149,3 ± 7,2			Clase II
3	5,73	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	111-71-7	QS2			52,7 ± 3,6	54,0 ± 4,0			Clase I
4	6,95	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	100-52-7	QS3	89,8 ± 3,9	74,4 ± 2,0	50,64 ± 1,5	36,2 ± 4,9			NO LME
5	7,40	1-Butanamine, N-butyl-	C ₈ H ₁₉ N	111-92-2	--			--	--			Clase III
6	7,54	Furan, 2-pentyl-	C ₉ H ₁₄ O	3777-69-3	--					--	--	Clase III
7	7,54	Hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1	QS4	240,9 ± 6,6	248 ± 15					NO LME
8	7,55	1-Methylcycloheptanol	C ₈ H ₁₆ O	3761-94-2	QS5			15,35 ± 0,91	15,54 ± 0,92			Clase III
9	8,23	1-Hexanol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₈ O	104-76-7	QS6	108,9 ± 3,9	83,2 ± 2,0	294 ± 17	294 ± 21	204 ± 32	242 ± 23	30 ppm
10	8,77	2-Octenal, (E)-	C ₈ H ₁₄ O	2548-87-0	QS7			32,0 ± 2,3	34,8 ± 2,7			Clase I
11	8,96	1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	111-87-5	QS8			153 ± 15	135 ± 14			NO LME
12	9,18	Heptanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	111-14-8	QS4	178,7 ± 6,6	196,3 ± 6,1					NO LME
13	9,45	Undecane	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	QS9					131 ± 22	107,0 ± 3,9	Clase I
14	9,49	NI			--			--	--			--
15	9,55	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	QS10			0,0368 ± 0,0061	0,188 ± 0,021	16,7 ± 1,1	18,2 ± 1,6	Clase I
16	10,01	1-Undecene, 7-methyl-	C ₁₂ H ₂₄	74630-42-5	QS11			7,91 ± 0,40	7,30 ± 0,50			Clase I
17	10,17	(S)-(+)-6-Methyl-1-octanol	C ₉ H ₂₀ O	110453-78-6	QS8			228,6 ± 8,4	201 ± 12			Clase I
18	10,26	Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	105-67-9	QS12	43,5 ± 5,6	24,8 ± 1,7					Clase I
19	10,62	Benzenamine, 2,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₁ N	95-78-3	--			--	--	--	--	Clase I
20	10,66	Benzoic acid, ethyl ester	C ₉ H ₁₀ O ₂	93-89-0	QS13					190 ± 23	213 ± 16	NO LME
21	10,78	Octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	124-07-2	QS4	403,3 ± 9,8	447 ± 16					NO LME
22	10,91	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	91-20-3	QS14			0,624 ± 0,014	< LC			Clase III
23	10,92	3-Dodecene, (Z)-	C ₁₂ H ₂₄	7239-23-8	QS11					49,9 ± 9,0	31,4 ± 2,3	Clase I
24	10,96	2-Decanone	C ₁₀ H ₂₀ O	693-54-9	QS15					4,47 ± 0,16	3,55 ± 0,23	Clase II

25	10,96	4-Isopropylcyclohex-2-enone	C ₉ H ₁₄ O	500-02-7	--			--	--				Clase II
26	11,02	Octanoic acid, ethyl ester	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	106-32-1	QS16					89 ± 11	88,3 ± 8,0		Clase I
27	11,05	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	QS17					31,9 ± 4,7	5,69 ± 0,35		Clase I
28	11,09	Estragole	C ₁₀ H ₁₂ O	140-67-0	QS18			0,815 ± 0,078	0,315 ± 0,020				Clase I
29	11,16	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	112-31-2	QS19					22,1 ± 3,0	24,76 ± 0,92		Clase I
30	11,27	1-Heptanol, 2-propyl-	C ₁₀ H ₂₂ O	10042-59-8	QS6			< LD	< LD				Clase I
31	12,12	Nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	112-05-0	QS4	129 ± 13	152,1 ± 9,1						Clase I
32	12,12	4-Tridecene, (Z)-	C ₁₃ H ₂₆	41446-54-2	QS11					22,8 ± 1,3	19,66 ± 0,58		Clase I
33	12,12	1-Decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	112-30-1	QS20			22,65 ± 0,27	20,19 ± 0,68				NO LME
34	12,20	Cinnamaldehyde	C ₉ H ₈ O	104-55-2	QS21	459 ± 78	287 ± 19	437,29 ± 17,61	249,42 ± 27,34	1467,93 ± 242,7	989,75 ± 123,88		Clase I
35	12,30	4,7-Methano-1H-indenol, hexahydro-	C ₁₀ H ₁₄ O	37275-49-3	--			--	--				Clase III
36	12,44	2-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	112-12-9	QS15			0,4534 ± 0,0025	0,278 ± 0,013				Clase II
37	12,47	Nonanoic acid, ethyl ester	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	123-29-5	QS16					40,9 ± 5,2	40,4 ± 1,8		Clase I
38	12,51	Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	QS17					13,8 ± 1,6	3,87 ± 0,27		Clase I
39	12,51	Cyclohexanol, 2-(1,1-dimethylethyl)-, acetate, trans-	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	20298-70-8	--			--	--				Clase II
40	12,57	Carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	499-75-2	QS22			5,62 ± 0,93	3,27 ± 0,34				Clase I
41	12,64	1-Hexadecanol, 2-methyl-	C ₁₇ H ₃₆ O	2490-48-4	QS23					8,02 ± 0,87	7,57 ± 0,16		Clase I
42	12,75	4-(t-Butyl)benzaldehyde	C ₁₁ H ₁₄ O	939-97-9	QS18			2,6 ± 0,11	1,951 ± 0,075				Clase I
43	12,81	1H-Indene, 1-ethylidene-	C ₁₁ H ₁₀	2471-83-2	QS14			< LC	< LC				Clase I
44	13,06	Benzenamine, 2,3-dichloro-	C ₆ H ₅ C ₁₂ N	608-27-5	--			--	--				Clase III
45	13,21	2,2,6,7-Tetramethyl-10-oxatricyclo[4.3.0.1(1,7)]decan-5-one	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	121747-63-5	--			--	--				Clase III
46	13,21	4-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-3-oxocyclohexa-1,4-dienecarbaldehyde	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	35692-95-6	--	--	--						Clase III
47	13,34	1,3-Pentanediol, 2,2,4-trimethyl-, 1-isobutyrate	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	77-68-9	--	--	--						Clase I
48	13,40	m-Cresol, 6-tert-butyl-	C ₁₁ H ₁₆ O	88-60-8	QS24	--	--	12,37 ± 0,85	6,7 ± 0,32				Clase I

49	13,46	γ -Nonanoic lactone	C ₉ H ₁₆ O ₂	104-61-0	--	--	--						Clase II
50	13,48	n-Decanoic acid	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	334-48-5	QS25	12,1 ± 2,1	14,5 ± 2,6						NO LME
51	13,72	Diethyl adipate	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	141-28-6	--						--	--	Clase I
52	13,81	1-Tetradecene	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	QS26						27,5 ± 2,2	18,7 ± 1,7	0,05 ppm
53	13,88	Decanoic acid, ethyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	110-38-3	QS16			4,60 ± 0,57	4,28 ± 0,48	484 ± 10	402 ± 24		Clase I
54	13,94	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	QS27						269 ± 31	17,1 ± 2,3	Clase I
55	14,08	Diphenyl ether	C ₁₂ H ₁₀ O	101-84-8	QS28	2,28 ± 0,14	1,71 ± 0,12	5,149 ± 0,081	4,269 ± 0,064	60,9 ± 3,4	47,9 ± 2,2		Clase III
56	14,14	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-41-7	QS29						44,7 ± 5,8	40,6 ± 1,5	Clase III
57	14,22	(1R)-1-(4-tert-butylphenyl)ethan-1-amine	C ₁₂ H ₁₉ N	89538-65-8	--	--	--	--	--				Clase I
58	14,23	Longifolene	C ₁₅ H ₂₄	475-20-7	--						--	--	Clase I
59	14,37	Naphthalene, 1,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-37-1	QS29						45,2 ± 4,4	41,4 ± 3,2	Clase III
60	14,41	cis- β -Copaene	C ₁₅ H ₂₄	18252-44-3	--						--	--	Clase I
61	14,83	β -Methoxynaphthalene	C ₁₁ H ₁₀ O	93-04-9	QS30			0,551 ± 0,011	0,508 ± 0,034				Clase III
62	15,07	2,6-Di-tert-butylbenzoquinone	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	719-22-2	QS31	--	--	23,1 ± 4,2	17,32 ± 0,93	491 ± 29	405 ± 43		Clase II
63	15,13	2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxy-4-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	10396-80-2	QS34						0,676 ± 0,025	0,569 ± 0,075	Clase III
64	15,26	α Isomethyl ionone	C ₁₄ H ₂₂ O	127-51-5	QS32			2,38 ± 0,15	1,720 ± 0,073				Clase I
65	15,30	Decanoic acid, propyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	30673-60-0	QS16						32,7 ± 2,4	34,7 ± 3,1	Clase I
66	15,32	1-Pentadecene	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	QS33						12,42 ± 0,96	4,73 ± 0,46	Clase I
67	15,54	Viridiflorene	C ₁₅ H ₂₄	21747-46-6	--						--	--	Clase I
68	15,69	2,4-Di-tert-butylphenol	C ₁₄ H ₂₂ O	96-76-4	QS34			9,3 ± 1,6	6,32 ± 0,36	168 ± 15	142,6 ± 4,9		Clase I
69	15,85	Dodecanoic acid, methyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	111-82-0	QS16						157 ± 13	107,9 ± 1,5	Clase I
70	16,11	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	829-26-5	QS29						49,9 ± 4,4	47,0 ± 2,0	Clase III
71	16,44	Dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	143-07-7	QS25	34,76 ± 0,90	46,6 ± 8,4						NO LME
72	16,97	1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl-	C ₁₅ H ₃₂ O	6750-34-1	QS35						213 ± 37	135 ± 25	Clase I
73	16,99	Dodecanoic acid, ethyl ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	106-33-2	QS42			4,55 ± 0,62	4,40 ± 0,90				Clase I
74	17,07	Dodecanoic acid, ethyl ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	106-33-2	QS42						4553 ± 261	3811 ± 180	Clase I
75	17,13	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	6846-50-0	--	--	--	--	--				5 ppm

76	17,14	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	QS36					86 ± 18	59,5 ± 7,0	Clase I
77	17,36	1-Hexadecanol, 2-methyl-	C ₁₇ H ₃₆ O	2490-48-4	QS37	1,72 ± 0,60	< LC					Clase I
78	17,57	Isopropyl laurate	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	10233-13-3	QS16					54,9 ± 6,2	46,6 ± 2,2	Clase I
79	17,75	Benzophenone	C ₁₃ H ₁₀ O	119-61-9	QS38			283 ± 33	280 ± 26			0,6 ppm
80	18,11	Cyclopentaneacetic acid, 3-oxo-2-pentyl-, methyl ester	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	24851-98-7	--	--	--					Clase II
81	18,25	Diethyl isophthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	636-53-3	QS39					125,2 ± 9,1	135 ± 11	Clase I
82	18,47	Amberonne (isomer 3)	C ₁₆ H ₂₆ O	--	QS34	< LD	< LD	0,603 ± 0,061	0,387 ± 0,014	60,3 ± 3,7	49,5 ± 2,3	Clase III
83	18,55	n-Hexyl salicylate	C ₁₃ H ₁₈ O ₃	6259-76-3	QS40	2,50 ± 0,81	1,50 ± 0,31					Clase II
84	18,62	1,7-di-iso-propylnaphthalene	C ₁₆ H ₂₀	94133-80-9	QS41					100,7 ± 6,5	92,7 ± 3,6	Clase III
85	18,71	1,4-di-iso-propylnaphthalene	C ₁₆ H ₂₀	24157-79-7	QS41					107,8 ± 7,0	104,3 ± 4,1	Clase III
86	18,87	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	QS36					25,2 ± 5,0	18,6 ± 3,8	Clase I
87	19,01	Phenol	C ₆ H ₆ O	108-95-2	QS34			1,24 ± 0,25	0,99 ± 0,14			Clase I
88	19,16	4-(7-Methyloctyl)phenol	C ₁₅ H ₂₄ O	24518-48-7	QS34	< LC	< LC					Clase I
89	19,20	possible ftalato o fenol			--					--	--	--
90	19,25	4-(7-Methyloctyl)phenol	C ₁₅ H ₂₄ O	24518-48-7	QS34			0,290 ± 0,051	0,238 ± 0,022			Clase I
91	19,38	2,6-Diisopropylnaphthalene	C ₁₆ H ₂₀	24157-81-1	QS41					146,7 ± 9,7	134,2 ± 5,4	Clase III
92	19,44	2,6-Diisopropylnaphthalene	C ₁₆ H ₂₀	24157-81-1	QS41					97,5 ± 5,1	92 ± 10	Clase III
93	19,50	2,6-Diisopropylnaphthalene	C ₁₆ H ₂₀	24157-81-1	QS41					112,8 ± 8,3	104,2 ± 2,2	Clase III
94	19,69	4-(7-Methyloctyl)phenol	C ₁₅ H ₂₄ O	24518-48-7	QS34			0,319 ± 0,062	0,272 ± 0,031			Clase I
95	19,80	Octanal, 2-(phenylmethylene)-	C ₁₅ H ₂₀ O	101-86-0	--	--	--					Clase II
96	19,83	Octanal, 2-(phenylmethylene)-	C ₁₅ H ₂₀ O	101-86-0	--					--	--	Clase II
97	19,94	Benzene, 1,1'-(1,2-cyclobutanediyl)bis-, cis-3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	C ₁₆ H ₁₄	3306-02-3	QS29					153 ± 12	133,2 ± 8,1	Clase III
98	20,17	cis-13-Eicosenoic acid	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	17735-94-3	QS16					513 ± 34	488 ± 23	Clase II
99	20,35	Tetradecanoic acid, ethyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	124-06-1	QS43					60,3 ± 2,7	56,7 ± 2,5	Clase I
100	20,62	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	QS36					3825 ± 219	3354 ± 158	Clase I
101	20,71	2-Ethylhexyl salicylate	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	118-60-5	QS40	2,07 ± 0,75	1,27 ± 0,25			72 ± 11	65 ± 18	Clase I
102	20,90									137 ± 24	128,9 ± 8,3	Clase I

103	21,14	Isopropyl myristate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	110-27-0	QS43					70,8 ± 4,8	59,1 ± 4,2	Clase I
104	21,80	Acetylethyltetramethyltetralin	C ₁₈ H ₂₆ O	88-29-9	--			--	--	--	--	Clase I
105	22,12	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	36653-82-4	QS35	0,61 ± 0,18	0,180 ± 0,036			69 ± 13	58,4 ± 5,0	NO LME
106	22,38	Homosalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	118-56-9	--	--	--			--	--	Clase I
107	22,48	Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5	--					--	--	Clase I
108	22,91	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	82304-66-3	--	--	--					Clase III
109	22,96	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	112-39-0	QS44					447 ± 32	422 ± 28	Clase I
110	23,53	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	QS43	1,786 ± 0,038	2,07 ± 0,22					NO LME
111	23,70	9-Hexadecenoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	54546-22-4	QS45			15,4 ± 2,4	16,7 ± 3,6			Clase I
112	23,79	9-Hexadecenoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	54546-22-4	QS44					337 ± 19	327 ± 27	Clase I
113	24,18	Hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	628-97-7	QS44					2824 ± 80	2605 ± 248	Clase I
114	24,23	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8	QS36					42,7 ± 5,1	54,4 ± 9,3	Clase I
115	24,57	Isopropyl palmitate	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	142-91-6	QS43					19,3 ± 1,1	16,7 ± 1,5	Clase I
116	25,36	1-Octadecanol	C ₁₈ H ₃₈ O	112-92-5	QS37	1,10 ± 0,29	0,582 ± 0,066					Clase I
117	25,37	Hexadecyl acrylate	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	13402-02-3	QS43					33,5 ± 4,5	28,7 ± 2,8	Clase I
118	25,47	Hexadecanoic acid, propyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	2239-78-3	QS43					12,0 ± 1,2	11,1 ± 1,0	Clase I
119	25,61	10-Octadecenoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	13481-95-3	QS45					212 ± 22	265 ± 23	Clase I
120	26,39	Linoleic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	544-35-4	QS44					652 ± 64	626 ± 74	Clase I
121	26,49	(E)-9-Octadecenoic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	6114-18-7	QS44					889 ± 94	874 ± 77	Clase I
122	26,74	Octadecanoic acid, ethyl ester	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	111-61-5	QS43					139 ± 18	142 ± 17	Clase I
123	26,78	Docosane	C ₂₂ H ₄₆	629-97-0	--					--	--	Clase I
124	27,44	11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	2463-02-7	QS45					123 ± 11	123 ± 24	Clase I
125	27,50	n-Propyl 11-octadecenoate	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	--	QS43					5,30 ± 0,80	5,19 ± 0,26	Clase I
126	27,83	Oleic acid, eicosyl ester	C ₃₈ H ₇₄ O ₂	22393-88-0	QS45					162,0 ± 4,2	179 ± 23	Clase I
127	28,82	Bis(2-ethylhexyl) adipate	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	103-23-1	QS46					100 ± 18	106,8 ± 8,5	18 ppm