



**Universidad**  
Zaragoza

## **Trabajo Fin de Máster**

**Curso 2023-24**

# **ESTUDIO DE PET RECICLADO (RECICLADO QUÍMICO)**

**Luis Arbuniés López**

**Máster en Química Industrial**

**Directora: María Consolación Cristina Nerín de la Puerta**

# Agradecimientos

*Gracias a mi grupo de laboratorio, a mi directora,  
a mi familia y amigos*

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	5
<b>1.1. Contexto actual</b> .....	5
<b>1.2. Legislación referente</b> .....	6
<b>1.3. Reciclado de plásticos</b> .....	8
<b>1.4. Polietileno Tereftalato (PET)<sup>14</sup></b> .....	9
<b>1.5. Análisis del PET</b> .....	11
<b>1.6. Perspectiva futura de los plásticos</b> .....	12
<b>2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS</b> .....	13
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	14
<b>3.1. Materiales y reactivos</b> .....	14
<b>3.2. Instrumentación</b> .....	14
<b>3.3. Determinación del acetaldehído</b> .....	14
3.3.1. Concepto del estudio .....	14
3.3.2. Procedimiento.....	15
3.3.3. Condiciones del análisis de acetaldehído en UPLC-MS-QqQ.....	17
<b>3.4. Determinación de bisfenoles</b> .....	18
3.4.1. Procedimiento.....	18
3.4.2. Condiciones del análisis de bisfenoles en UPLC-MS-QqQ.....	18
<b>3.5. Comparación ESI vs UNISPRAY</b> .....	19
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	20
<b>4.1. Resultados de la determinación del acetaldehído</b> .....	20
<b>4.2. Resultados del análisis de bisfenoles</b> .....	21
<b>4.3. Resultados de la comparación ESI vs UNISPRAY</b> .....	22
4.3.1. Comparación con bisfenoles .....	23
4.3.2. Comparación con aminas .....	24
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	26
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	27

# RESUMEN

El PET (polietileno tereftalato) es uno de los plásticos más abundantes en el mundo actual, debido a sus amplias aplicaciones (destacando, sobre todo, los envases de alimentos). Su gran extensión ha forzado a crear métodos eficientes de reciclado para combatir la falta de sostenibilidad que presenta el modelo lineal que se encuentra implantado mundialmente (fabricación del polímero, uso y posterior desecho de los residuos). Con el emergente empleo de rPET (PET reciclado), surgen nuevas cuestiones que se deben tratar, como son la aparición de nuevos contaminantes (en especial los NIAS, Non Intentionally Added Substances), que deben ser regulados por las legislaciones correspondientes, y es por esto que los análisis de muestras de rPET adquieren una gran importancia con el objetivo de aportar datos fiables a las entidades tanto productoras como reguladoras de estos materiales.

En este trabajo se desarrollaron algunos de los análisis más comunes que se suelen aplicar a este tipo de muestras, como son el análisis de bisfenoles por cromatografía líquida, además de proponer nuevos procedimientos para evaluación de contaminantes en concreto (se ha intentado desarrollar una determinación del acetaldehído en muestra por UPLC-MS-MS). Otro de los estudios que se llevaron a cabo fue la influencia que tienen en los resultados las configuraciones de los instrumentos involucrados en el desarrollo de un análisis (en este caso se comparan las fuentes de ionización ESI vs UNISPRAY). Esta comparación se realiza tanto para bisfenoles como para aminas seleccionadas, obteniendo de los resultados algunas conclusiones ciertamente interesantes para el desarrollo de los análisis del laboratorio.

En resumen, se aplicaron evaluaciones de contaminantes en PET para determinar su contenido y comprobar que se cumplen las legislaciones pertinentes.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Contexto actual

En la actualidad, el uso de plásticos está sumamente normalizado y las aplicaciones que surgen gracias a las propiedades de estos materiales son incontables. Esto se debe a la elevada cantidad de materiales plásticos existentes (y otros que están en desarrollo), ya que entre todos ellos se consigue cubrir un rango de propiedades envidiable por parte del resto de materiales que se pueden utilizar. Entre estas propiedades, se pueden destacar generalmente el coste económico asequible asociado a estos productos, además de la durabilidad y resistencia que pueden llegar a presentar.

Como resultado de estas circunstancias, la producción de plásticos a nivel mundial se encuentra en unos niveles extremadamente elevados. Por ejemplo, en el año 2021 se registró una cantidad de 390,7 millones de toneladas de plásticos producidas a escala mundial. Este valor a nivel europeo el mismo año se fijó en 57,2 millones de toneladas <sup>1</sup>.

Asociados al uso de plásticos, aparecen ciertos problemas y preocupaciones que deben ser consideradas a la hora de producir o trabajar con estos materiales. Uno de los principales problemas notables viene relacionado con los aditivos que se encuentran en los materiales plásticos, ya que muchos de ellos son compuestos tóxicos que pueden escapar de la matriz plástica provocando contaminación, como pueden ser los ftalatos o el BPA (bisfenol A) <sup>2</sup>. Además de éstos, son innumerables los compuestos que deben ser controlados presentes en los plásticos y, en consecuencia, hay legislación establecida (Food and Drug Administration, FDA; en EEUU) <sup>3</sup> y en Europa con el objetivo de vigilar los niveles en que se encuentran los diferentes contaminantes (se comenta más adelante la reglamentación existente en Europa).

Por otro lado, el origen de los monómeros y polímeros constituyentes de un plástico influye en el gasto global de recursos, y también en la emisión de contaminantes. Hasta nuestros días, la fuente principal de monómeros ha sido y es el petróleo y derivados (fuentes fósiles), pero la tendencia está evolucionando hacia la producción de plásticos bio-basados. El objetivo es reducir el gasto de fuentes fósiles (agotables) y utilizar, en cambio, fuentes de biomasa que permitan llevar a cabo un uso efectivo de gran cantidad de compuestos y residuos abundantes (como pueden ser plantas, animales, microorganismos...). Además, en muchos casos el uso de fuentes de biomasa en vez de

fósiles se traduce en una menor contaminación generada en el proceso de producción. La cifra de producción de plásticos bio-basados en el 2021 se encontraba en torno al 1% de la producción global de plásticos, pero con el paso de los años y gracias al avance de investigaciones se espera que este porcentaje siga aumentando <sup>4</sup>.

Además de estos problemas, el propio material polimérico representa una amenaza contra el medioambiente y contra la salud, principalmente siendo objeto de mayor preocupación los plásticos no biodegradables y persistentes en la naturaleza. La acumulación de plásticos y microplásticos en aguas (principalmente océanos) es uno de los procesos más preocupantes debido a las consecuencias negativas que genera en la fauna marina principalmente. Algunos de los plásticos que se suelen encontrar en mayor cantidad en estos ambientes son el polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), poliamida (PA) o polietileno tereftalato (PET) <sup>5</sup>.

## **1.2. Legislación referente**

A lo largo de las últimas décadas se ha ido promoviendo a escala mundial un desarrollo de la legislación referente a los plásticos, debido principalmente al uso masivo que se hace de estos materiales. Como se ha comentado en el apartado anterior, junto con el uso y producción de éstos aparecen diferentes inconvenientes, los cuales se intentan reducir por medio de reglamentos y políticas. Por lo general, se clasifican según su tamaño (microplásticos, medianos y macroplásticos) y a cada grupo se le asigna unas condiciones. Cabe destacar que, según el país del que se trate, la reglamentación puede variar considerablemente. Se han probado distintos métodos de control (con buenos resultados), desde impuestos implícitos al uso de los plásticos o prohibiciones directas en ciertos materiales (bolsas de LDPE en varios países), hasta cobrar las bolsas de plástico en los supermercados <sup>5</sup>.

Por otro lado, uno de los sectores que más preocupa a la comunidad de los materiales plásticos es el alimenticio (además del sector farmacéutico<sup>6</sup>), ya que la producción de envases basados en plástico (food contact materials; FCM's) es una práctica sumamente extendida en el mercado. Los problemas que pueden generarse a raíz de este caso se denominan contaminación por migración, lo cual consiste en la migración de ciertos aditivos y contaminantes presentes en el envase plástico hacia el propio alimento que se está conteniendo, provocando por lo tanto posibles riesgos contra la salud del consumidor. Debido al impacto que pueden llegar a tener sobre la salud humana, los controles

impuestos son exhaustivos y la reglamentación referente a este caso se debe cumplir estrictamente<sup>7</sup>.

A nivel europeo, es esencial que los fabricantes aseguren que no se producen migraciones en cantidades que puedan poner en riesgo la salud humana (Regulation (EC) N° 1935/2004)<sup>8</sup>. Además, se debe tener en cuenta el listado de sustancias autorizadas para su uso en FCM's, el cual se recoge en el REGLAMENTO (UE) N°10/2011 DE LA COMISIÓN<sup>9</sup>, y que también presenta los límites permitidos de migraciones, los cuales suelen expresarse en miligramos de sustancia migrada/ kilogramo de alimento (mg/Kg). Según el peligro que presente la sustancia, los límites fijados serán más o menos estrictos, y con respecto a los estudios de migración, se determinan los simulantes alimentarios que mejor pueden mimetizar el alimento en cada caso, siendo alguno de los más comunes el etanol (a distintos %) o el ácido acético. Dentro de estos análisis, se diferencia la migración global (el peso de todas las sustancias que migran) de la migración específica de cada sustancia (identificación individual de cada sustancia que migra).

En la **Tabla 1** se muestran contaminantes comúnmente encontrados en diferentes tipos de FCM's.

**Tabla 1.** Contaminantes típicos en FCM's plásticos.

	<b>Material</b>	<b>Contaminantes típicos</b>
<b>Plásticos</b>	Poliétileno tereftalato <b>PET</b>	Formaldehído, acetaldehído
	Poliétileno <b>PE</b>	POSH (Polyolefin Oligomeric Saturated Hydrocarbons), nonifenol, antioxidantes
	Policloruro de vinilo <b>PVC</b>	Cloruro de vinilo, ftalatos
	Poliestireno <b>PS</b>	Estireno
	Polipropileno <b>PP</b>	POSH, BHT, antioxidantes
	Policarbonato <b>PC</b>	Bisfenol A

Además de los plásticos, otros materiales de envases como los metales, papel, vidrios... pueden contener contaminantes, así como adhesivos, tintas de impresión, colorantes, etc. entre los que destacan metales pesados, ftalatos o compuestos bencílicos, entre otros<sup>10</sup>.

Una vez tratados los métodos de “control” de los contaminantes plásticos, merece la pena poner el foco en los modos de reciclaje que se llevan a cabo para reducir los residuos plásticos generados y aumentar la vida útil de los materiales.

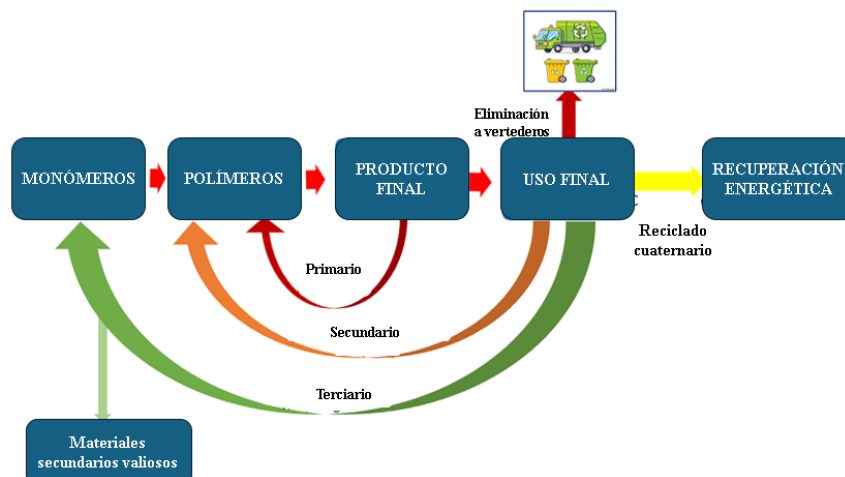
### 1.3. Reciclado de plásticos

La elevada cantidad de residuos plásticos generados a lo largo de los años ha provocado que sea necesario el desarrollo de técnicas de reciclado que permitan disminuir la producción de estos materiales, reduciendo así los residuos y mejorando la economía global. El tipo de reciclado que se aplica depende del plástico en cada caso y de sus características.

Según el tipo de plástico, el porcentaje del reciclado producido con respecto al material virgen varía debido a las dificultades mayores o menores que se presentan en el reciclaje. Por ejemplo, en el año 2015 se recicló sobre el 18% de PET, mientras que en otros plásticos como el HDPE o el PP, los porcentajes fueron menores (10 y <1%, respectivamente)<sup>11</sup>.

Inicialmente se deben separar los plásticos para tratarse individualmente ya que, si se dispone de una mezcla, es más complicado establecer la técnica de reciclado a causa de las propiedades del compuesto. Existen distintas técnicas de separación e identificación de polímeros, pero no es relevante en este caso profundizar en este aspecto. Únicamente es significativo conocer que son técnicas basadas en las propiedades fisicoquímicas de los materiales<sup>12</sup>.

Una vez obtenido el plástico final separado, la ruta de reciclado aplicada puede elegirse según las necesidades. En la **Figura 1** se muestran las posibilidades que pueden adoptarse.



**Figura 1.** Tipos de reciclado de plásticos.

Dentro del reciclado mecánico entrarían tanto el reciclado primario y secundario, mientras que el químico se corresponde con el reciclado terciario y la valorización energética (incineración) con el cuarto. El reciclado químico, presenta gran interés debido a que mediante distintos métodos químicos como puede ser hidrólisis, glicólisis, pirólisis..., se pueden obtener materias primas a partir de las cuales se pueden alcanzar productos de gran interés, como combustibles y polímeros <sup>11</sup>.

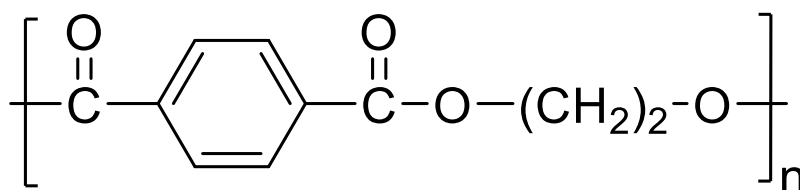
En este trabajo, entre todos los materiales plásticos existentes se pone el foco en el PET, por lo tanto, es interesante centrarse en su caso de reciclaje concreto. Uno de los casos de reciclado de PET mediante ruta química es la glicólisis, donde se usa un exceso de etilenglicol en presencia de diferentes catalizadores (se llevan a cabo varios estudios para encontrar el mejor catalizador entre líquidos iónicos, sales metálicas...) <sup>13</sup>.

Otro tipo de reciclados químicos que se aplican al PET se basan en procesos de alcoholólisis (medio alcohólico a altas temperaturas y presiones), en los que el reactivo más comúnmente estudiado suele ser el metanol (metanolólisis). En estos procedimientos, el alcohol utilizado se prueba en diferentes fases (líquida, vapor o supercrítica), resultando en un gran éxito del proceso que usa fluidos supercríticos y con ellos se llevan a cabo estudios para optimizar el resto de parámetros de este tipo de reciclado (Temperatura, presión, relación alcohol/PET, tiempo de reacción). El resultado final consiste en la obtención de los monómeros dimetil tereftalato (DMT) y etilenglicol. Otros procesos químicos comúnmente aplicados al PET son la hidrólisis, aminólisis y amonólisis. En todos ellos se obtienen distintos monómeros que pueden usarse como base de partida para nuevos polímeros y productos <sup>14</sup>.

## **1.4. Polietileno Tereftalato (PET)**

El PET es uno de los polímeros termoplásticos más extendidos en todo el mundo, y se encuentra dentro del grupo de poliésteres. Para hacerse una idea de la importancia de este material, basta con saber que, según datos de 2018, el PET ronda cerca del 8% del mercado europeo de plásticos, colocándolo en el sexto puesto de polímeros más extendidos (por detrás de algunos como PP o PVC). En el caso concreto de la industria del envasado, el PET se sitúa en el tercer puesto de importancia (cerca del 16% del consumo europeo) y se prevé un aumento continuo con el paso de los años. Los usos principales del PET se centran en la producción de botellas para bebidas, así como en la

elaboración de láminas y films en la industria alimentaria <sup>15</sup>. La estructura del PET se muestra en la **Figura 2** <sup>16</sup>:



**Figura 2.** Estructura del PET.

En el apartado anterior se ha tratado cómo puede llevarse a cabo el reciclado del polímero para obtener nuevos productos o PET reciclado. Éste último gana con el paso de los años mayor relevancia y va sustituyendo al PET virgen, ya que las propiedades que ofrece el rPET son similares a las del virgen (reciclabilidad indefinida), aunque hay que tener en cuenta el aumento de contaminantes que se produce y la degradación de los colores <sup>17</sup>. El factor que más se está tratando de desarrollar últimamente es la producción de polímeros biobasados para reducir el uso de fuentes fósiles. De todas maneras, aunque se alcancen usos cercanos al 100% de PET reciclado y biobasado, éste sigue siendo un material no biodegradable, por lo que se debe seguir trabajando en encontrar las mejores formas de degradación del polímero posibles, principalmente para evitar la contaminación del medioambiente <sup>18</sup>.

Volviendo a la importancia del PET en el sector de envasado alimentario, cabe resaltar las diferentes propiedades que hacen que este polímero se encuentre en situación de ser uno de los más importantes mundialmente <sup>15</sup>:

- Es un material ligero, por lo que es muy cómodo para botellas de líquidos.
- Es termoplástico, robusto, bastante rígido, resistente a impactos y estirable durante el procesado.
- Protege de la humedad y del CO<sub>2</sub>, (buenas propiedades barrera), evitando efectos negativos en el alimento.
- Es incoloro y transparente o translúcido, según la estructura en que se encuentra.
- Comparado con otros plásticos, es muy inerte. Además, no necesita plastificantes (fuente de contaminantes), ni antioxidantes ni prácticamente ningún aditivo, a diferencia de otros plásticos.

- Es posible crear mezclas (multicapas) con otros plásticos para alcanzar las propiedades que se deseen en casos concretos.
- Por último, cabe destacar la posibilidad de formar copolímeros.

Una vez tratados algunos datos sobre el PET, así como sus características más relevantes, no se puede dejar de lado la contaminación que puede producirse a raíz del uso de plásticos de PET principalmente en envases de alimentos. En muchos de los casos hay numerosos contaminantes que se sabe que están presentes y pueden causar toxicidad, pero la mayor dificultad para controlar la contaminación viene dada por la aparición de impurezas o productos de descomposiciones en el material, denominados NIAS (Non Intentionally Added Substances)<sup>19</sup>. En la reglamentación existente se tiene en cuenta, además de la toxicidad intrínseca del contaminante, las impurezas que puede contener y la reactividad y posibles degradaciones que pueden ocurrir, para tener un control más amplio de la toxicidad potencial. Algunas de las sustancias que pueden aparecer en las muestras analizadas de PET (por ejemplo, en botellas de agua) son: trazas de metales (por ejemplo, Antimonio<sup>20</sup>; LME:0.04 ppm), compuestos carbonílicos (formaldehído y acetaldehído, los más comunes; LME:15 y 6 ppm, respectivamente), plastificantes (ftalatos son los más comunes; LME hasta 18 ppm), antioxidantes, estabilizadores UV, lubricantes o bisfenol A (BPA; TDI: 0.05 mg/kg food; LME: 0.6 mg/kg)<sup>21</sup>.

De entre estos contaminantes, lo más probable es que algunos de ellos puedan aparecer tras procesos de reciclado en el rPET debido a que, en diferentes fases del proceso de reciclado, como por ejemplo en la recogida de los residuos plásticos, puede surgir contaminación proveniente de otros plásticos, o incluso de las etiquetas y tapones de botellas o bien del mal uso que los consumidores hacen con las botellas o bandejas una vez consumido el producto. Esto se ha comprobado en estudios previos, concluyendo que cuando se acumulan los residuos de diferentes plásticos juntos (en vez de reciclar el PET por separado) aparecen mayores niveles de contaminantes, además de que estos incrementos se ven aumentados tras cada ciclo de reciclado<sup>22</sup>.

## **1.5. Análisis del PET**

Muchos de los estudios realizados sobre el PET se centran en la identificación de compuestos volátiles por cromatografía de gases tras el proceso de extracción en GC-MS, pero también tiene mucha relevancia llevar a cabo el análisis de sustancias no volátiles<sup>23</sup>. Existen muchos menos del segundo caso como consecuencia de la dificultad que conlleva

seleccionar la técnica correcta para cada circunstancia, además de la falta de librerías de espectros de masas para gran cantidad de compuestos. A estos dos condicionantes hay que añadirle la falta de selectividad con respecto a los análisis de gases, pero gracias a la técnica de UPLC y a detectores de MS de alta resolución (orbitrap, QTOF)<sup>24</sup>, se consiguen mejorar estos registros (mejora de selectividad y resolución)<sup>25</sup>.

Muchos análisis de oligómeros, que son sustancias que aparecen comúnmente en los análisis de PET, se realizan por cromatografía líquida en UPLC-MS-QTOF. Estos estudios, como se comentaba anteriormente, se enfrentan a la falta de bases de datos y de estándares, pero pueden llegar a determinarse varios compuestos. Para este tipo de procedimientos, lo más común es extraer los compuestos no volátiles mediante migraciones con simulantes seleccionados, como se recoge en la legislación anteriormente tratada, para posteriormente inyectar el líquido resultante en el instrumento de medida<sup>26</sup>.

## **1.6. Perspectiva futura de los plásticos**

Como se ha tratado a lo largo de la introducción, los plásticos, y en este caso concreto el PET, conllevan problemas como el gasto de materias primas fósiles o la falta de biodegradabilidad (lo que provoca acumulación medioambiental). Las tendencias a futuro, por lo tanto, van a buscar reducir todos estos puntos negativos asociados a los plásticos.

En primer lugar, gracias a las nuevas legislaciones y cambios de mentalidad en la sociedad, se está impulsando el desarrollo de plásticos bio-basados y biodegradables y también el aumento del porcentaje de plástico reciclado en los FCM's<sup>27</sup>. De igual manera, las fuentes de biomasa con respecto a las fósiles van ganando importancia y provocando un aumento progresivo en la aparición de polímeros bio-basados. Es cierto que todavía falta mucho desarrollo en ambos casos, pero el futuro para los plásticos bio-basados y biodegradables es prometedor<sup>28</sup>.

Con respecto al futuro del reciclado del PET, cabe comentar que su progreso y mejora depende en gran parte del desarrollo de una legislación que la apoye y de los propios consumidores. Es cierto que surgen problemas como la posible pérdida de propiedades o el aumento del precio, pero con los estudios necesarios es probable que el reciclado del plástico, pasados unos años, será una técnica fiable y provocará mejoras ambientales, económicas y de prestaciones a nivel global<sup>29</sup>.

## 2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

El análisis del PET es un campo de gran extensión, donde se pueden elaborar infinidad de estudios, desde screenings de sustancias volátiles o no volátiles, hasta controles específicos de un compuesto (generalmente contaminante). También se pueden realizar migraciones con simulantes alimentarios con el objetivo de controlar que los niveles obtenidos cumplan con la legislación vigente. Es por ello que este trabajo se centra en algunos de estos procedimientos, varios de ellos ya establecidos y otros aún por desarrollarse:

- Uno de los principales compuestos carbonílicos que se encuentra como contaminante en el PET es el acetaldehído, producto de descomposición del PET, por lo que uno de los objetivos del análisis es desarrollar un procedimiento que permita determinar el contenido de acetaldehído en muestras del plástico.
- Los bisfenoles (BPA, BPS, BPF) son otro tipo de contaminantes que deben estar regulados, y su determinación está ya definida en los procedimientos del día a día del laboratorio. Por lo tanto, se aplican estas prácticas para conocer la metodología que se debe adoptar.
- Además de los análisis de los compuestos nombrados con anterioridad, se realiza un tipo de procedimiento cuyo objetivo principal es conocer cómo varía la sensibilidad de un procedimiento analítico (en este caso con UPLC-MS-MS) según se utilice una interfase para ionización de los compuestos u otra (ESI vs UNISPRAY) en cromatografía líquida.

A continuación, se desarrollarán los conceptos descritos y se profundizará en cada uno de ellos, con sus correspondientes resultados y conclusiones.

## 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1. Materiales y reactivos

Resumidamente, los diferentes materiales y compuestos con los que se trabaja son:

- Muestras: PET.
- Materiales de laboratorio: viales, matraces, probetas, micropipetas, pipetas.
- Reactivos: DNPH (2,4-Dinitrofenilhidracina)
- Disolventes: acetonitrilo, agua Milli-Q, HFIP, metanol.
- Patrones: Bisfenoles, aminas y ampollas de derivados de DNPH.
- Ácido fosfórico (85%) como acidificante

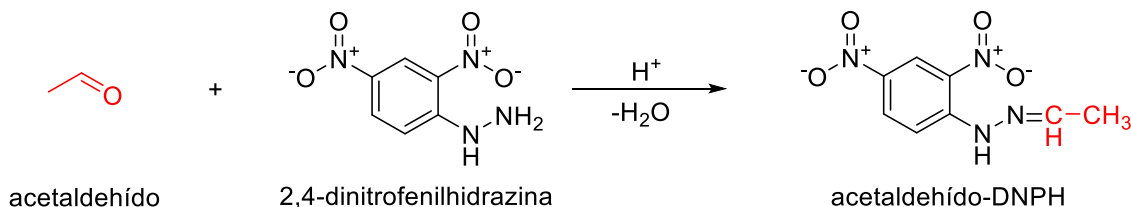
### 3.2. Instrumentación

- Cromatógrafo de líquidos ACQUITY UPLC® H-Class System con autosampler y distribuidor cuaternario de disolventes (QSM), acoplado con un espectrómetro de masas ACQUITY Xevo® TQ cuadrupolo en tándem con fuente de ionización ESI en modo negativo (o UNISPRAY), ambos de Waters (Milford, MA, USA)
- Estufa de calentamiento UF 110, Memmert.

### 3.3. Determinación del acetaldehído

#### 3.3.1. Concepto del estudio

En este procedimiento se lleva a cabo una derivatización del acetaldehído con el reactivo 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH). De este modo, se consigue que el compuesto en un principio extremadamente volátil (acetaldehído) y difícilmente manipulable, pase a ser un derivado no volátil (acetaldehído-DNPH) mucho más manejable para realizar el análisis. La reacción que estaría sucediendo sería la mostrada en la **Reacción 1**<sup>30</sup>:



**Reacción 1.** Derivatización del acetaldehído con DNPH.

Inicialmente se preparó una adición estándar con unas muestras seleccionadas de PET con el objetivo de, posteriormente, poder procesar más muestras de PET de manera sencilla y rápida.

La reacción de derivatización depende de ciertos parámetros que, debido a las diferentes opciones proporcionadas en distintos artículos, se decidió optimizar mediante un DOE (Design of Experiments) para encontrar los valores óptimos, en este caso de pH y cantidad de exceso de DNPH.

### 3.3.2. Procedimiento

Como se explica anteriormente, inicialmente se realizó un DOE (diseño de experimentos) para optimizar la reacción de derivatización. Éste se llevó a cabo preparando diferentes muestras con los valores de pH y exceso de DNPH que se querían estudiar. Por lo tanto, las muestras preparadas se resumen en los experimentos representados en la **Tabla 2**. Hay que destacar que el acetaldehído es muy volátil y se requiere mantener el patrón en el congelador y manipular las disoluciones en frío.

**Tabla 2.** Representación de los factores a optimizar en el DOE.

Exceso	Factor A	Factor B	pH
(x170,7)	2	2	[6,8]
(x150)	1	1	[6]
(x100)	0	0	[3-4]
(x50)	-1	-1	[2]
(x29,3)	-2	-2	[1,2]

Una vez expuestos los factores a analizar, el siguiente paso ya sería la preparación de las diferentes muestras, cubriendo todas las combinaciones posibles de las variables. Para todas las muestras se debe disponer de una concentración de acetaldehído similar, en este caso en torno a los 10 ppm. Inicialmente, se preparó una disolución de 1000 ppm de acetaldehído (en vial de 20 ml), para posteriormente añadir 150 µl a los viales de 20 ml (que serán 15 ml en total aprox.), de tal manera que la concentración final de acetaldehído final fuera de unos 10 ppm.

Por otra parte, se añadieron los 15 ml de derivatizante a los viales anteriores para obtener la concentración del acetaldehído deseada. De esta manera, hubo que preparar anteriormente disoluciones del DNPH para que, en los 15 ml que se cogen, se encontrase el exceso que queremos estudiar en cada caso. Por ejemplo, para el caso de un exceso de x50, los cálculos se realizaron de la siguiente manera:

- Inicialmente se calculan los moles de acetaldehído (10 ppm en 15 ml):

$$10 \frac{\mu g}{ml} * 15 ml = 150 \mu g \text{ de acetaldehído}$$

$$\frac{150 * 10^{-6} g}{44,05256 \frac{g}{mol}} = 3,405 * 10^{-6} \text{ moles acetaldehído}$$

- Se multiplican los moles por el exceso que se desee en cada caso:

$$3,405 * 10^{-6} \text{ moles} * 50 (\text{exceso}) = 1,7025 * 10^{-4} \text{ moles DNPH}$$

- Se calculan los gramos de DNPH a pesar:

$$1,7025 * 10^{-4} \text{ moles DNPH} * 198,14 \frac{g}{mol} = 0,034 g \text{ DNPH}$$

- Posteriormente, para acidificar se añaden gotas de ácido fosfórico (85%), comprobando con tiras de pH.

Una vez preparadas todas las muestras (tres réplicas de cada una), se inyectaron en el cromatógrafo de líquidos y se llevó a cabo la comparación entre los resultados obtenidos para dar con las condiciones óptimas.

Con las condiciones óptimas obtenidas, se preparó la adición estándar del acetaldehído. Para ello, se dispuso de un total de 21 viales para cada tipo de muestra, de tal manera que cada tanda de tres viales se correspondiese con tres réplicas de una misma concentración de la adición estándar y los tres primeros fueron blancos de método (sin muestra). A los 18 viales restantes se les añadieron 2 gramos de PET (pellets, molido o flakes) y a éstos se les añadió la cantidad necesaria de acetaldehído (100 µl a todos para un total de 15 ml, pero para cada uno una disolución madre distinta; 30-90-150-225-300 ppm) para tener la concentración de adición estándar deseada (0-0,2-0,6-1-1,5-2 ppm). Se hizo la suposición de que el PET contiene unos 2 ppm de acetaldehído para poder realizar los cálculos necesarios.

Una vez añadido el acetaldehído a las muestras, se llevaron los viales a una estufa a 120°C durante 30 minutos, donde se provoca la evaporación del acetaldehído añadido y del presente en la muestra de PET. Pasado este tiempo, los viales se dejaron enfriar a temperatura ambiente antes de meterlos a un congelador durante aproximadamente una hora. Así, se consiguió que todo el acetaldehído que se había evaporado durante el calentamiento pasase a fase líquida y fuese posible llevar a cabo la derivatización.

Posteriormente, se añadieron 15 ml de derivatizante inyectándolo a través del septum (el disolvente fue durante todo el procedimiento 65/35 agua Milli-q/Acetonitrilo), de tal manera que se dispusiera de un exceso próximo al óptimo. Una vez añadido el DNPH, se adicionaron las gotas necesarias de ácido fosfórico para variar el pH. Pasada una hora de reacción, la muestra se diluyó (0,04 g de muestra en 14 ml de disolvente) para que la concentración entrara dentro del rango de 0-15 ppb (rango lineal de calibración previa, ANEXO I).

Tras su preparación, la adición estándar se analizó en UPLC-MS-MS, obteniendo la recta correspondiente con la que se podrían procesar el resto de las muestras.

### 3.3.3. Condiciones del análisis de acetaldehído en UPLC-MS-MS

**Tabla 3.** Condiciones análisis acetaldehído.

Condiciones de cromatografía UPLC		
INYECTOR		COLUMNA
Temperatura: 35°C		ACQUITY UPLC® BEH C18 column (100 × 2.1 mm diámetro interno, 1.7 µm tamaño partícula, 130 Å tamaño poro)
Volumen de inyección: 5 µL		Flujo: 0,3 mL/min
		Fase móvil: H <sub>2</sub> O/MeOH
PRECOLUMNA		
BEH C18 VanGuard™ pre-column		
5 × 2.1 diámetro interno, 1.7 µm tamaño partícula		
Gradiente de elución		
Tiempo (min)	Proporción H <sub>2</sub> O/MeOH	Modo
0	65//35	Rampa lineal
10	0//100	
Espectrómetro de masas		
Fuente de ionización		Voltaje de capilar
ESI		3 kV
Voltaje cono extractor (V)		
2		
Voltaje lente RF (V)		Temperatura de fuente (°C)
0,2		150
Flujos de cono y N <sub>2</sub> (L/h)		Temperatura de desolvatación (°C)
60	650	350

**Tabla 4.** Transiciones acetaldehído.

Modo MRM (transiciones)			
Analito	ion precursor [m/z]	ion producto [m/z]	Voltaje cono [V]

Acetaldehído 1	223	163	7
Acetaldehído 2	223	122	10

### 3.4. Determinación de bisfenoles

#### 3.4.1. Procedimiento

La determinación de los bisfenoles es una de las prácticas más comunes en el laboratorio de análisis del PET, y consta de dos pasos principales:

- Preparación de las rectas de calibrado a partir de los patrones de BPA, BPS y BPF sólidos, para posteriormente analizar muestras de PET.
- Análisis de las muestras de PET para conocer su contenido en bisfenoles.

Para la preparación de las rectas, se prepararon en viales de 20 ml disoluciones de 1000 ppm de los tres bisfenoles, y a partir de éstas en otros tres viales se prepararon disoluciones de 1 ppm. La recta de calibrado a preparar debe tener los siguientes puntos: 1-5-10-20-30-50-75-100 ppb. En total se dispone de 9 viales contando el blanco, y en cada uno de ellos la concentración de cada bisfenol será similar. Una vez realizada la preparación, se procede con la inyección en el cromatógrafo.

Para la preparación de las muestras, el procedimiento llevado a cabo se corresponde con el mostrado por Ubeda et al<sup>31</sup>. Se partió de pesar unos 0,4 gramos de PET molido en viales de 20 mL y añadirles 4 mL de HFIP. El vial se cerró con tapón de rosca y se introdujo en un horno a 40°C durante 24 horas, con el objetivo de asegurar la disolución completa del polímero. Pasado este tiempo, el vial se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 8 mL de metanol, que actúa como anti disolvente. Es importante mantener el vial agitado para garantizar el contacto entre el disolvente y el polímero. Durante 1 hora se mantuvo el vial a 4°C para favorecer la precipitación del polímero. Posteriormente, la mezcla se centrifugó a 4000 rpm durante 10 minutos y se extrajo el sobrenadante. Por otra parte, el precipitado residual se lavó con 1 mL de metanol y se juntaron todas las fases líquidas resultantes. Finalmente, el resultado deben ser tres réplicas de cada muestra de PET a analizar, además de los blancos necesarios. Estas réplicas se inyectaron en el UPLC-MS-MS para llevar a cabo el análisis de bisfenol presente.

#### 3.4.2. Condiciones del análisis de bisfenoles en UPLC-MS-MS

En el ANEXO II, se encuentran las tablas con estas condiciones.

### 3.5. Comparación ESI vs UNISPRAY

Dentro del laboratorio analítico, la optimización de la instrumentación que se utiliza es uno de los pasos determinantes a la hora de llevar a cabo un procedimiento de medición. Es imprescindible calibrar desde lo más simple, como pueden ser las balanzas, hasta el cromatógrafo y su detector. Además, dentro de este último se pueden variar algunos factores para mejorar el resultado del análisis. Este es el caso, por ejemplo, de la fuente de ionización, la cual puede influir en características de las determinaciones (por ejemplo, en la sensibilidad). Las dos interfases que se comparan son la ESI (electrospray ionization) vs UNISPRAY (fuente de ionización a presión atmosférica)<sup>32</sup>, y para ello se han comparado mediciones de bisfenoles y aminas en ambos casos.

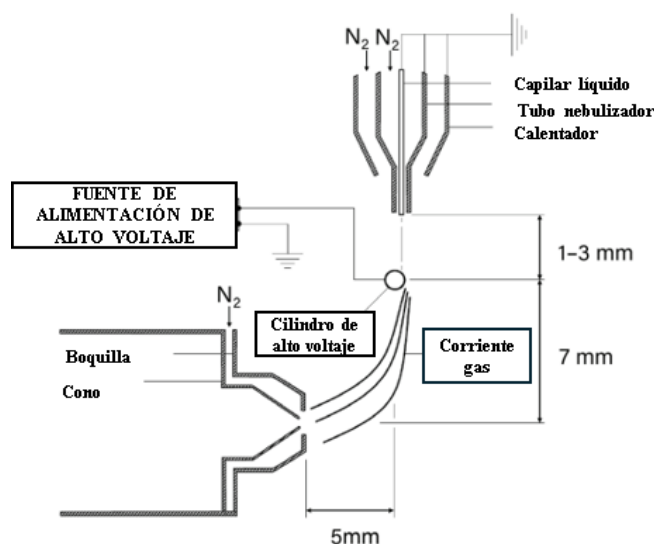


Figura 3. Funcionamiento de la interfase UNISPRAY<sup>33</sup>.

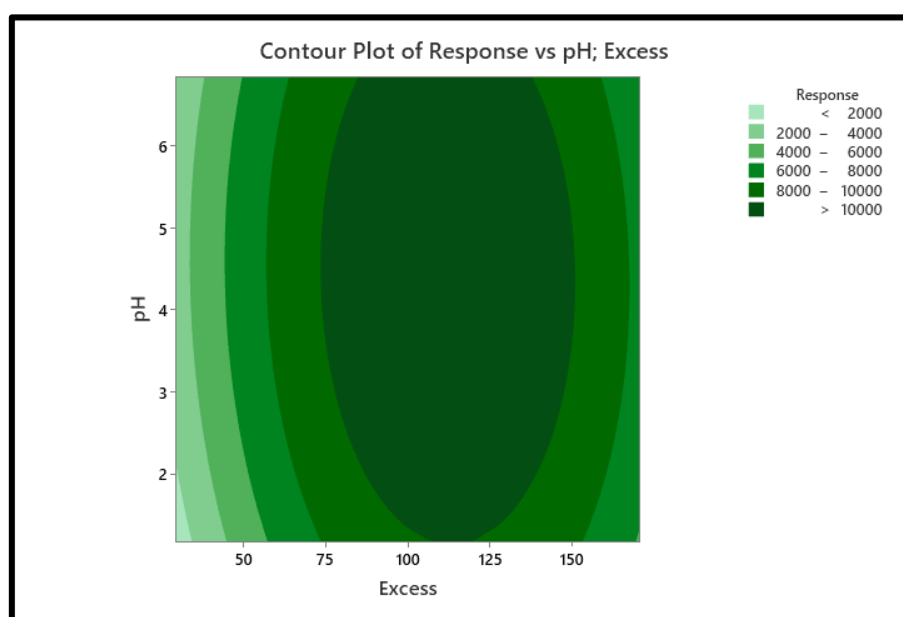
En el caso de bisfenoles, se preparó una recta de calibrado (0-100 ppb) de tal manera que se mostrasen las diferencias en las características de la regresión obtenida. Para ello, se dispuso de BPA, BPF y BPS (sólidos), de disolvente (33/66% HFIP/MeOH) y de viales de 20 ml. Tras la preparación de los viales se inyectaron en el UPLC-MS-MS para obtener la recta de regresión.

Por otro lado, con las aminas el estudio que se llevó a cabo es ligeramente distinto. En este caso, se predefinió una concentración (en este caso 10 ppb) para todas las aminas analizadas. Los analitos fueron inyectados con las diferentes interfases y se comprobó la variación de área cromatográfica resultante al variar la fuente de ionización.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Resultados de la determinación del acetaldehído

Inicialmente se llevó a cabo una optimización de la reacción de derivatización del acetaldehído con DNPH, teniendo en cuenta factores como el pH o el exceso usado de derivatizante. El resultado final se obtuvo introduciendo los resultados experimentales en un programa específico, el cual ofrece finalmente las mejores condiciones. El gráfico representado a continuación (**Figura 4**) muestra la respuesta obtenida según el experimento del análisis:



**Figura 4.** Gráfico de respuesta según las variables.

El resultado óptimo obtenido presenta unos valores de exceso  $\approx x112$  y  $pH \approx 4$ . Por lo tanto, las muestras y patrones preparados deben seguir este criterio.

Tras la realización del DOE, la siguiente fase del análisis consistía en preparar una adición estándar con el objetivo de obtener la concentración de acetaldehído en muestra. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente gráfica (**Tabla 5**):

**Tabla 5.** Resultados de la adición estándar.

Muestra (ppm Ad. Estándar)	Conc ppb	Area
Empresa x (0 ppm)	0	71,91
Empresa x (0,2 ppm)	0,75	485,63
Empresa x (0,6 ppm)	2,51	1362,40
Empresa x (1 ppm)	3,64	2003,84
Empresa x (1,5 ppm)	5,66	2959,31

Si los resultados fuesen fiables, la composición calculada del acetaldehído en muestra en este caso sería  $\approx 285,74$  ng/g muestra. Sin embargo, el resultado no es fiable y el método no puede validarse, ya que al analizar el blanco de método (solamente derivatizante, sin muestra) se observa que el DNPH presenta señal en lo que correspondería al acetaldehído derivatizado, además de en su propio pico, por lo que estará generando una interferencia que aporta más señal de la que realmente debe ser. En el cromatograma 2 mostrado a continuación (**Figura 5**), se puede observar la interferencia a la que se hace referencia:

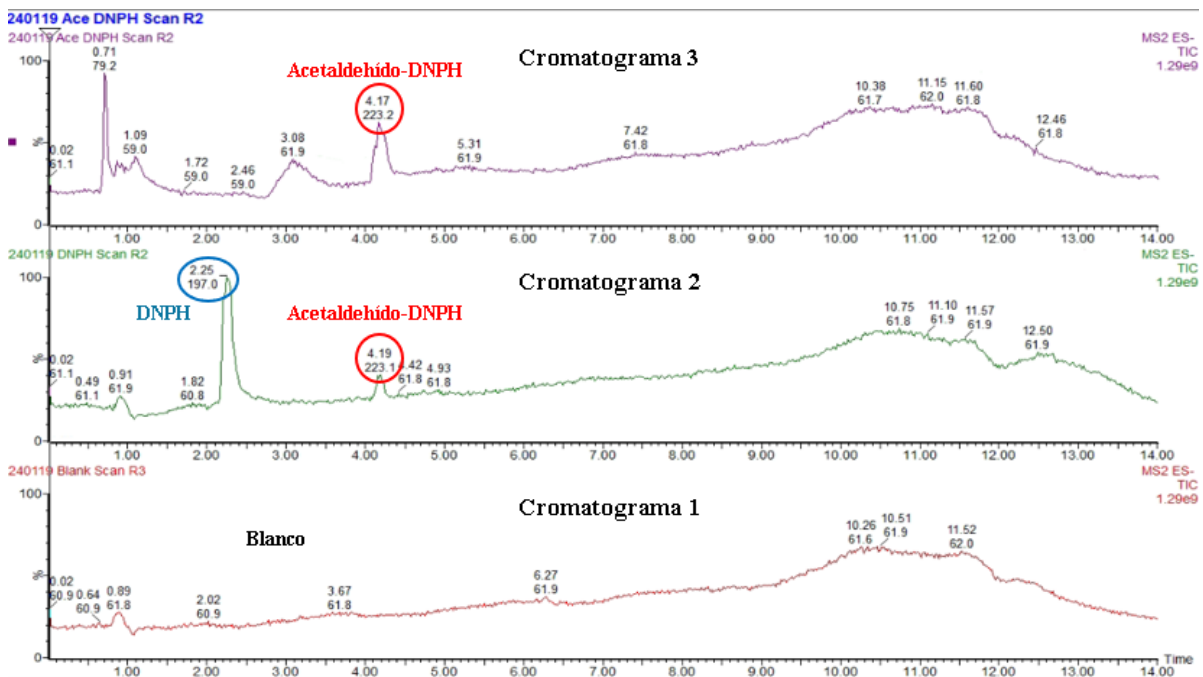
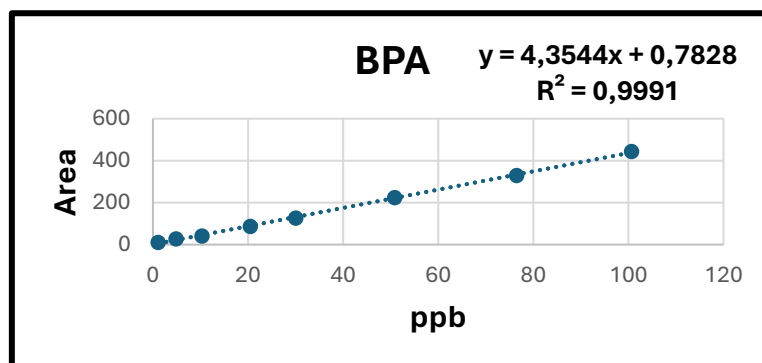


Figura 5. Cromatogramas: blanco (1), DNPH (2) y Acetaldehído-DNPH (3).

## 4.2. Resultados del análisis de bisfenoles

Los resultados de bisfenol en las muestras se obtienen tras el análisis en UPLC-MS-MS, haciendo uso de la recta de calibrado obtenida inicialmente (**Figura 6**):



**Figura 6.** Recta de calibrado de BPA.

Con la ecuación de recta obtenida, se puede conocer la concentración (ppb;  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) a la que corresponde la señal obtenida para cada una de las muestras analizadas. Procediendo de esta manera, los valores obtenidos fueron los representados en la **Tabla 6**:

**Tabla 6.** Concentraciones de BPA en varias muestras de PET reciclado.

<b>Empresa (muestra)</b>	<b>Mg*kg<sup>-1</sup>de muestra</b>	<b>DSR %</b>
<b>Empresa 1 (1)</b>	757,11	7,51
<b>Empresa 1 (2)</b>	140,87	11,6
<b>Empresa 1 (3)</b>	144,94	12,31
<b>Empresa 2 (1)</b>	147,21	11,32
<b>Empresa 2 (2)</b>	73,61	50,4
<b>Empresa 2 (3)</b>	931,75	3,94
<b>Empresa 2 (4)</b>	1251,81	8,43
<b>Empresa 3 (1)</b>	198,33	11,42
<b>Empresa 3 (2)</b>	462,57	5,07
<b>Empresa 4 (1)</b>	346,27	67,3
<b>Empresa 4 (2)</b>	545,31	4,51
<b>Empresa 5 (1)</b>	223,41	1,45
<b>Empresa 5 (2)</b>	312,14	7,04
<b>Empresa 6 (1)</b>	50,3	45,4
<b>Empresa 6 (2)</b>	171,46	7,47
<b>Empresa 7 (1)</b>	44,77	9,44
<b>Empresa 7 (2)</b>	191,81	6,92
<b>Empresa 8 (1)</b>	328,97	8,09
<b>Empresa 8 (2)</b>	456,47	13,59
<b>Empresa 9 (1)</b>	597,34	5,11
<b>Empresa 9 (2)</b>	80,17	19,09
<b>Empresa 10 (1)</b>	180,24	3,88
<b>Empresa 10 (2)</b>	936,68	10,99

De este modo, se debe comprobar que se encuentran dentro de los límites permitidos, o darse cuenta de que no están cumpliendo con la reglamentación establecida para determinados contaminantes del PET.

### **4.3. Resultados de la comparación ESI vs UNISPRAY**

Como se ha comentado anteriormente, la comparación de las fuentes de ionización se iba a realizar con dos tipos de compuestos distintos, como son los bisfenoles y las aminas. El

objetivo de esta comparación no es otro que encontrar diferencias significativas en parámetros del análisis según la interfase que se esté utilizando.

### 4.3.1. Comparación con bisfenoles

La recta de calibrado preparada para ser medida con ambas interfases contiene tanto BPA como BPS y BPF. Los viales están preparados de tal manera que la concentración de cada uno de los tres bisfenoles sea similar. Teniendo en cuenta las pesadas realizadas, los puntos de la recta tendrán las siguientes concentraciones:

**Tabla 7.** Concentraciones preparadas de bisfenoles.

Número de punto	BPA (ppb)	BPF (ppb)	BPS (ppb)
1	0	0	0
2	1,128	1,28	1,40
3	6,65	6,29	6,54
4	12,70	11,81	12,10
5	25,54	23,91	24,22
6	38,25	37,83	35,91
7	65,19	63,87	66,57
8	97,79	97,91	96,76
9	128,93	128,81	128,51

Los patrones preparados se analizan en UPLC-MS-MS, inicialmente con la interfase ESI y posteriormente con la UNISPRAY. Los parámetros de las rectas obtenidas para cada caso se muestran a continuación:

**Tabla 8.** Resultados obtenidos de las rectas de calibrado.

Bisfenol	Interfase	Pendiente (sensibilidad)	O.O.	R <sup>2</sup>
<b>BPA</b>	ESI	2,246	-2,277	0,981
	UNISPRAY	17,814	43,04	0,9615
<b>BPF</b>	ESI	9,209	-9,249	0,9855
	UNISPRAY	242,77	-462,89	0,987
<b>BPS</b>	ESI	56,781	-75,697	0,9829
	UNISPRAY	636,22	-925,41	0,986

Las gráficas representadas se encuentran en **ANEXO III**.

A la vista de los resultados, se observa fácilmente que en análisis de bisfenoles la sensibilidad del procedimiento se ve realmente aumentada al trabajar con interfase UNISPRAY, con respecto a los resultados obtenidos usando la ESI.

También se calcularon los límites de detección (LoD) y los límites de cuantificación (LoQ) para ambos casos en los diferentes bisfenoles:

**Tabla 9.** LoD y LoQ calculados.

Bisfenol		UNISPRAY	ESI
BPA	LoD ppb	1,254	3,114
	LoQ ppb	3,799	9,436
BPF	LoD ppb	0,296	1,268
	LoQ ppb	0,896	3,842
BPS	LoD ppb	0,181	0,631
	LoQ ppb	0,550	1,913

En vista de los datos obtenidos con ambas fuentes de ionización, queda claro que los límites disminuyen (lo que es bastante positivo para los análisis) al utilizar UNISPRAY, con respecto a ESI.

### 4.3.2. Comparación con aminas

En este caso, las aminas (a la misma concentración, 10 ppb) analizadas en el UPLC-MS-MS se comparan usando ambas interfases. Las aminas seleccionadas se agrupan en dos grupos (según la reglamentación), y se comparan las señales obtenidas haciendo uso de las dos fuentes de ionización. La **Tabla 10** muestra los resultados obtenidos en el procedimiento desarrollado:

**Tabla 10.** Áreas obtenidas con ambas interfases, del análisis de aminas.

			UNISPRAY	ESI
	Acrónimo o nombre	CAS	Área	Área
GRUPO 1	MOCA	101-14-4	66940,141	63276,094
	OAAT	97-56-3	847090,25	582634,13
	MDA	101-77-9	4121169,8	2319154,8
	4-aminoazobenzene	60-09-3	6159785	2820211,3
	4-Chloro-2-methylaniline	95-69-2	317052,97	213749,97
	4-Chloroaniline	106-47-8	128024,9	149080,38
GRUPO 2	4,4'-Oxydianiline	101-80-4	2593687,5	843784,19
	4-Aminobiphenyl	92-67-1	1209946,4	985966,56
	2,4,5-Trimethylaniline	137-17-7	32422,41	4642,135
	o-Toluidine	95-53-4	57337,164	76717,906
	Aniline	62-53-3	3307351,3	172714,38

Se comprueba cómo, para muchas de las aminas, el área obtenida tiende a ser mayor al utilizar la fuente UNISPRAY (mejor respuesta), en vez de la ESI. Este efecto se ve claramente representado en la gráfica comparativa (**Figura 7**) entre ambos casos:

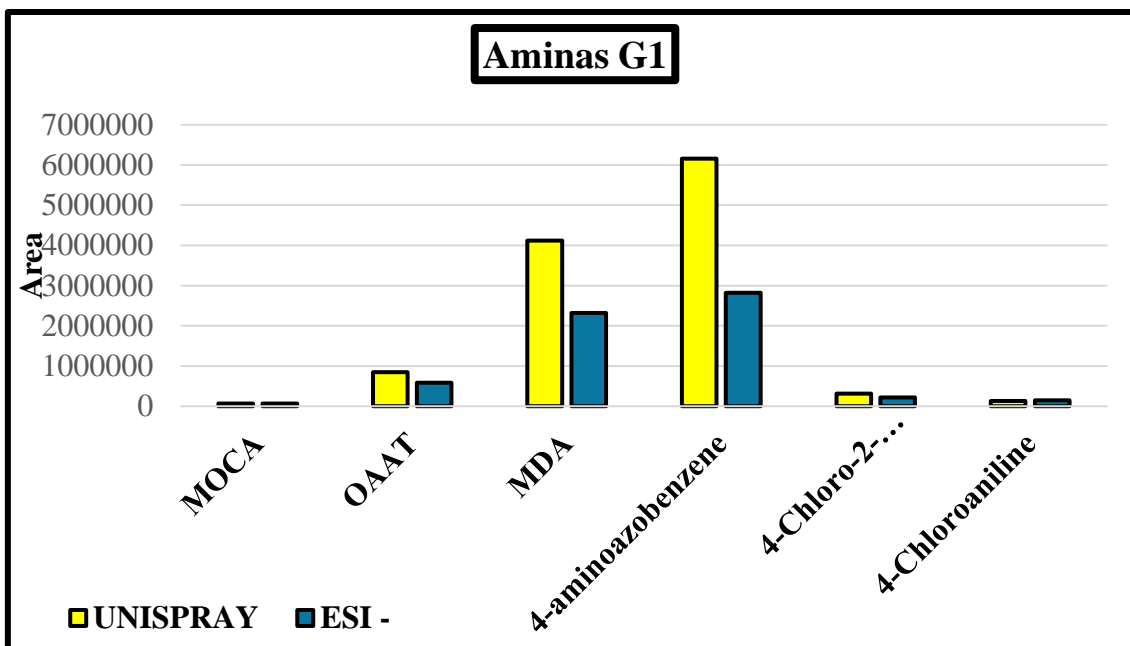


Figura 7. UNISPRAY vs ESI para aminas del grupo 1.

Como se puede observar en la **Figura 7**, las áreas obtenidas son, en algunos de los casos, considerablemente mayores en el caso de la interfase UNISPRAY. En otras ocasiones, la señal se iguala bastante, pero en ningún caso se presenta un área claramente mayor al trabajar con ESI. Con las aminas del grupo 2 (**ANEXO IV**), el resultado obtenido resultó ser el mismo, es decir, aminas con mucha mayor señal en UNISPRAY y otras más igualadas. (Cromatograma ejemplo en **ANEXO V**)

## 5. CONCLUSIONES

Se ha estudiado y optimizado el análisis de acetaldehído en PET mediante derivatización y posterior análisis por UPLC-MS-MS, pero la aplicación a PET reciclado en este caso no ha podido ser validada.

Se ha realizado el análisis de Bisfenoles en una serie de muestras de PET reciclado, confirmando su presencia en todas las muestras.

Se ha comparado la sensibilidad de la ionización de los compuestos en UPLC-MS-MS a partir de patrones puros de bisfenoles y de aminas aromáticas primarias, confirmando la mejor sensibilidad de la nueva interfase UNISPRAY frente a la ESI, considerada de uso universal.

Como parte de la formación universitaria, la realización de este TFM me ha permitido aprender técnicas de alto nivel, que están normalmente fuera del alcance de los estudiantes. Además, he aprendido mucho más sobre muestras reales, reciclado de plásticos y trabajo de laboratorio en el que se investiga intensamente los materiales en contacto con alimentos.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Plastics Europe. *Plásticos - Situación En 2022*.
- (2) Thompson, R. C.; Moore, C. J.; Saal, F. S. V.; Swan, S. H. Plastics, the Environment and Human Health: Current Consensus and Future Trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. Royal Society July 27, 2009, pp 2153–2166. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0053>.
- (3) Sorensen, R. M.; Kanwar, R. S.; Jovanovic, B. Past, Present, and Possible Future Policies on Plastic Use in the United States, Particularly Microplastics and Nanoplastics: A Review. *Integr Environ Assess Manag* **2023**, *19* (2), 474–488. <https://doi.org/10.1002/ieam.4678>.
- (4) Sid, S.; Mor, R. S.; Kishore, A.; Sharanagat, V. S. Bio-Sourced Polymers as Alternatives to Conventional Food Packaging Materials: A Review. *Trends in Food Science and Technology*. Elsevier Ltd September 1, 2021, pp 87–104. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.06.026>.
- (5) Lam, C. S.; Ramanathan, S.; Carbery, M.; Gray, K.; Vanka, K. S.; Maurin, C.; Bush, R.; Palanisami, T. A Comprehensive Analysis of Plastics and Microplastic Legislation Worldwide. *Water Air Soil Pollut* **2018**, *229* (11). <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4002-z>.
- (6) Singh, A.; Sharma, K.; Malviya, R. Eco Friendly Pharmaceutical Packaging Material. *World Appl Sci J* **2011**, *14* (11), 1703–1716.
- (7) Oldring, P.; Faust, B.; Gude, T.; Lesueur, C.; Simat, T.; Stoermer, A.; Van Hoek, E.; Nerin, C. An Overview of Approaches for Analysing NIAS from different FCMs. ILSI Europe Report Series, 05/04/2023
- (8) E.C. REGULATION (EC) No 1935/2004 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 October 2004 on Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food and Repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02004R1935-20210327>
- (9) REGLAMENTO (UE) No 10/2011 DE LA COMISIÓN de 14 de enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02011R0010-20230831>
- (10) Muhamedbegović, B.; Ahmetović, N.; Suljagić, J.; Bajrić, B. *CHEMICAL MIGRATION FROM FOOD CONTACT MATERIALS INTO FOOD-GAPS IN EU LEGISLATION AND SAFETY ASSESSMENT*.
- (11) Thiounn, T.; Smith, R. C. Advances and Approaches for Chemical Recycling of Plastic Waste. *Journal of Polymer Science*. John Wiley and Sons Inc May 15, 2020, pp 1347–1364. <https://doi.org/10.1002/pol.20190261>.
- (12) Singh, N.; Hui, D.; Singh, R.; Ahuja, I. P. S.; Feo, L.; Fraternali, F. Recycling of Plastic Solid Waste: A State of Art Review and Future Applications. *Compos B Eng* **2017**, *115*, 409–422. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.013>.
- (13) Khoonkari, M.; Haghighi, A. H.; Sefidbakht, Y.; Shekoohi, K.; Ghaderian, A. Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts. *International Journal of Polymer Science*. Hindawi Limited 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/124524>.
- (14) Shojaei, B.; Abtahi, M.; Najafi, M. Chemical Recycling of PET: A Stepping-Stone toward Sustainability. *Polymers for Advanced Technologies*. John Wiley and Sons Ltd December 1, 2020, pp 2912–2938. <https://doi.org/10.1002/pat.5023>.
- (15) Nisticò, R. Polyethylene Terephthalate (PET) in the Packaging Industry. *Polymer Testing*. Elsevier Ltd October 1, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>.
- (16) Awaja, F.; Pavel, D. Recycling of PET. *European Polymer Journal*. July 2005, pp 1453–1477. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>.
- (17) Alvarado Chacon, F.; Brouwer, M. T.; Thoden van Velzen, E. U. Effect of Recycled Content and RPET Quality on the Properties of PET Bottles, Part I: Optical and Mechanical Properties. *Packaging Technology and Science* **2020**, *33* (9), 347–357. <https://doi.org/10.1002/pts.2490>.

- (18) Siracusa, V.; Blanco, I. Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(Ethylene Terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI) 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12081641>.
- (19) Kato, L. S.; Conte-Junior, C. A. Safety of Plastic Food Packaging: The Challenges about Non-Intentionally Added Substances (NIAS) Discovery, Identification and Risk Assessment. *Polymers (Basel)* **2021**, *13* (13). <https://doi.org/10.3390/polym13132077>.
- (20) Contamination of Bottled Waters with Antimony Leaching from Polyethylene Terephthalate (PET) Increases upon Storage. **2007**. <https://doi.org/10.1021/es061511>.
- (21) Bach, C.; Dauchy, X.; Chagnon, M. C.; Etienne, S. Chemical Compounds and Toxicological Assessments of Drinking Water Stored in Polyethylene Terephthalate (PET) Bottles: A Source of Controversy Reviewed. *Water Research*. Elsevier Ltd 2012, pp 571–583. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.062>.
- (22) Brouwer, M. T.; Alvarado Chacon, F.; Thoden van Velzen, E. U. Effect of Recycled Content and RPET Quality on the Properties of PET Bottles, Part III: Modelling of Repetitive Recycling. *Packaging Technology and Science* **2020**, *33* (9), 373–383. <https://doi.org/10.1002/pts.2489>.
- (23) Nerín, C.; Faust, B.; Gude, T.; Lesueur, C.; Simat, T.; Stoermer, A.; Van Hoek, E.; Oldring, P. Guidance in selecting analytical techniques for identification and quantification of non-intentionally added substances (NIAS) in food contact materials (FCMs). *FOOD ADDITIVES & CONTAMINANTS: PART A* **39:3**, 620-643, 2022. <https://doi.org/10.1080/19440049.2021.2012599>
- (24) Aceña, J.; Stampachiachiere, S.; Pérez, S.; Barceló, D. Advances in Liquid Chromatography - High-Resolution Mass Spectrometry for Quantitative and Qualitative Environmental Analysis. *Anal Bioanal Chem* **2015**, *407* (21), 6289–6299. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8852-6>.
- (25) Bentayeb, K.; Batlle, R.; Romero, J.; Nerín, C. UPLC-MS as a Powerful Technique for Screening the Nonvolatile Contaminants in Recycled PET. In *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; 2007; Vol. 388, pp 1031–1038. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1341-9>.
- (26) Ubeda, S.; Aznar, M.; Nerín, C. Determination of Oligomers in Virgin and Recycled Polyethylene Terephthalate (PET) Samples by UPLC-MS-QTOF. *Anal Bioanal Chem* **2018**, *410* (9), 2377–2384. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-0902-4>.
- (27) Poças, F.; do Céu Selbourne, M. Drivers, Advances, and Significance of Measures for Effective Circular Food Packaging. *Frontiers in Sustainable Food Systems*. Frontiers Media S.A. 2023. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2023.1140295>.
- (28) Pan, Y.; Farmahini-Farahani, M.; O’hearn, P.; Xiao, H.; Ocampo, H. *An Overview of Bio-Based Polymers for Packaging Materials*; Vol. 2016. [www.Bioresources-Bioproducts.com](http://www.Bioresources-Bioproducts.com).
- (29) Benyathiar, P.; Kumar, P.; Carpenter, G.; Brace, J.; Mishra, D. K. Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: A Review. *Polymers*. MDPI June 1, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14122366>.
- (30) Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunigita, N. Derivatization of Carbonyl Compounds with 2,4-Dinitrophenylhydrazine and Their Subsequent Determination by High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. May 15, 2011, pp 1282–1289. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2010.09.028>.
- (31) Ubeda, S.; Aznar, M.; Nerín, C. Determination of Oligomers in Virgin and Recycled Polyethylene Terephthalate (PET) Samples by UPLC-MS-QTOF. *Anal Bioanal Chem* **2018**, *410* (9), 2377–2384. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-0902-4>.
- (32) Galani, J. H. Y.; Houbraken, M.; Van Hulle, M.; Spanoghe, P. Comparison of Electrospray and UniSpray, a Novel Atmospheric Pressure Ionization Interface, for LC-MS/MS Analysis of 81 Pesticide Residues in Food and Water Matrices. *Anal Bioanal Chem* **2019**, *411* (20), 5099–5113. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01886-z>.
- (33) Waters Corporation. *Waters UniSpray Ionization Source White Paper*; 2017.



# ANEXOS

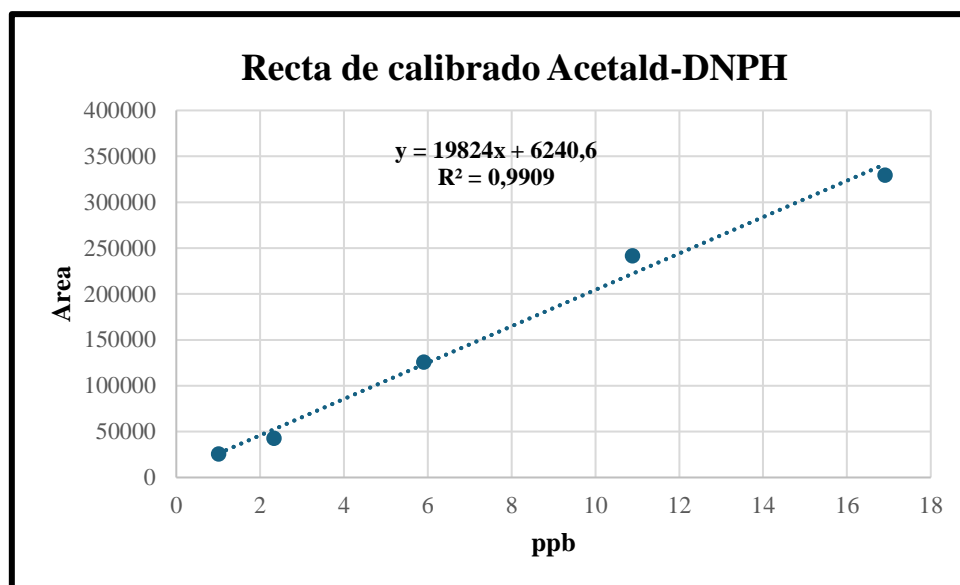
**Luis Arbuniés López**

**Máster en Química Industrial**

**Directora: María Consolación Cristina Nerín de la Puerta**

## ANEXO I

La recta de calibrado obtenida para patrones de acetaldehído-DNPH, para comprobar el rango lineal, se muestra a continuación:



## ANEXO II

**Tabla.** Condiciones del análisis de bisfenoles UPLC-MS-QqQ

Condiciones de cromatografía UPLC	
INYECTOR	COLUMNA
Temperatura: 35°C	ACQUITY UPLC® BEH C18 column
	100 × 2.1 mm diámetro interno, 1.7 µm tamaño partícula, 130 Å tamaño poro
Volumen de inyección: 10 µL	Flujo: 0,3 mL/min
	Fase móvil: H <sub>2</sub> O/MeOH
PRECOLUMNA	
BEH C18 VanGuard™ pre-column	
5 × 2.1 diámetro interno, 1.7 µm tamaño partícula	
Gradiente de elución	

Tiempo (min)	Proporción H <sub>2</sub> O/MeOH	Modo
0	10/90	Isocrático
1	10/90	Rampa lineal
5	0//100	
8	0//100	
Espectrómetro de masas		
Fuente de ionización		Voltaje de capilar
ESI (UNISPRAY)		3 kV (2,9 kV)
Voltaje cono extractor		Voltaje cono muestreo
2 V		43 V
Voltaje lente RF		Temperatura de fuente
0.10 V		150°C
Flujos de cono y N <sub>2</sub> (L/h)		Temperatura de desolvatación
50 (60)	500 (650)	450°C (350°C)

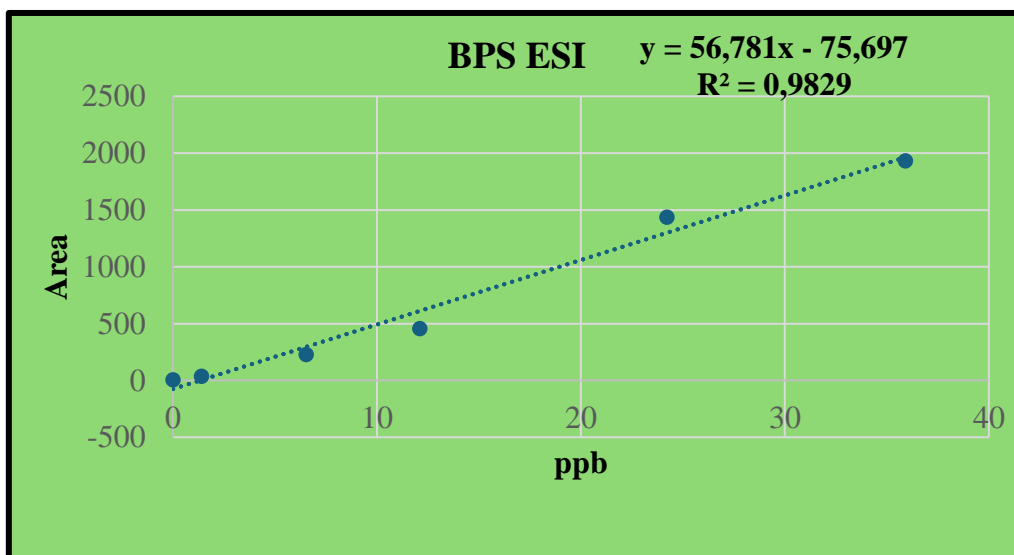
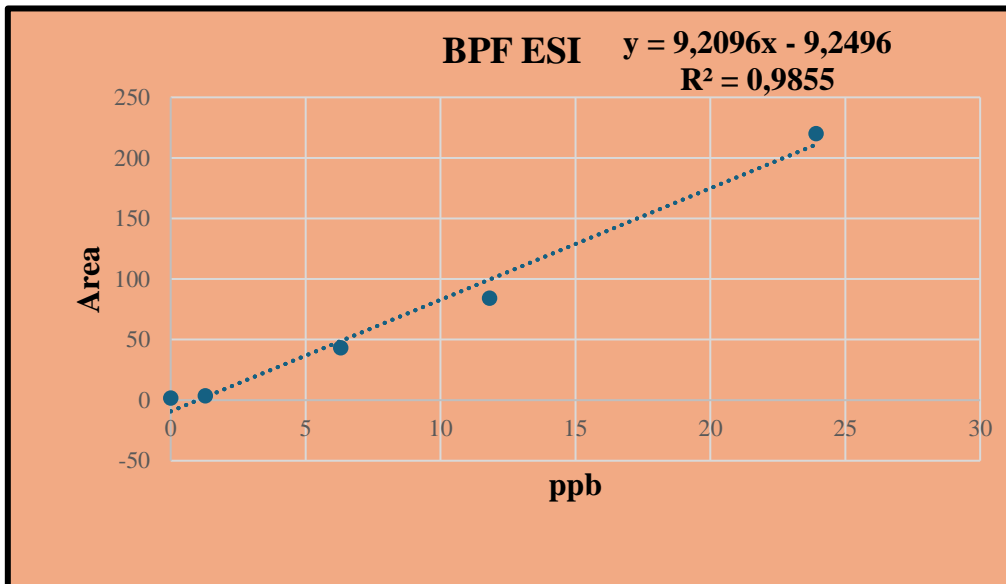
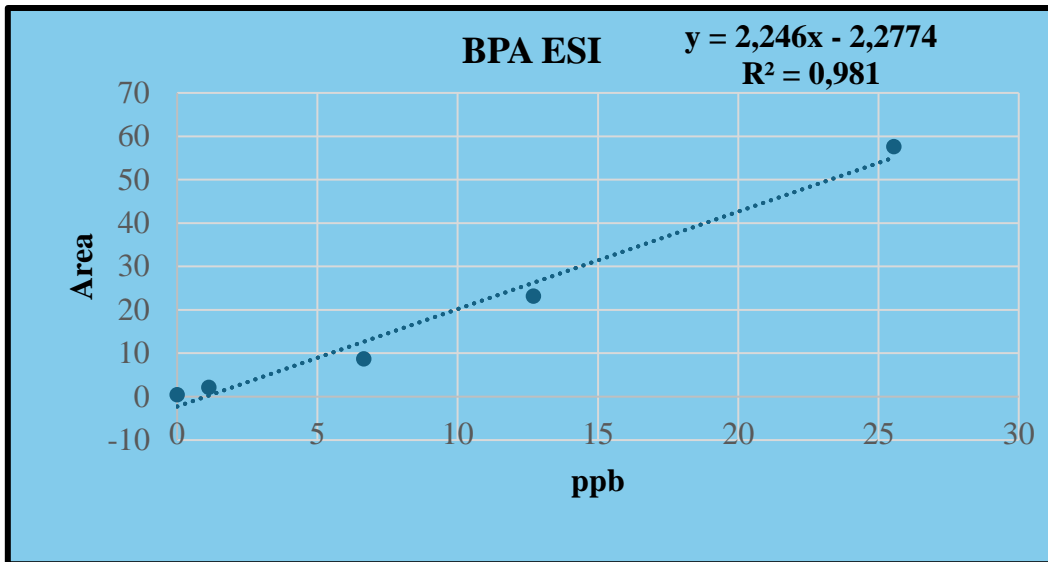
**Tabla.** Transiciones de bisfenoles en MRM

Modo MRM (transiciones)			
Analito	ion precursor [m/z]	ion producto [m/z]	Colisión [V]
BPA 1	227.2	133.0	25
BPA 2	227.2	212.2	17
BPF 1	199.2	105.0	25
BPF 2	199.2	93.5	20
BPS 1	249.3	156.1	25
BPS 2	249.3	107.8	25

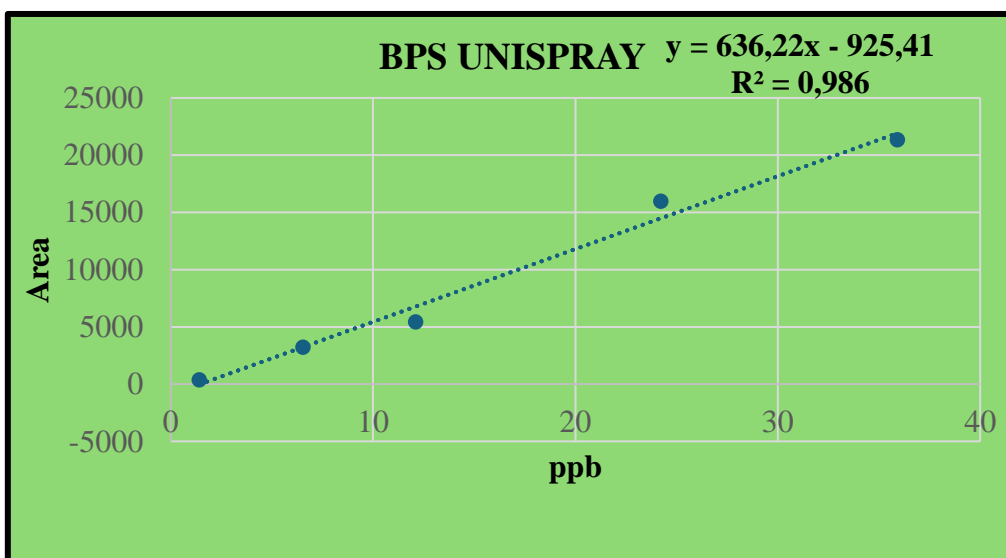
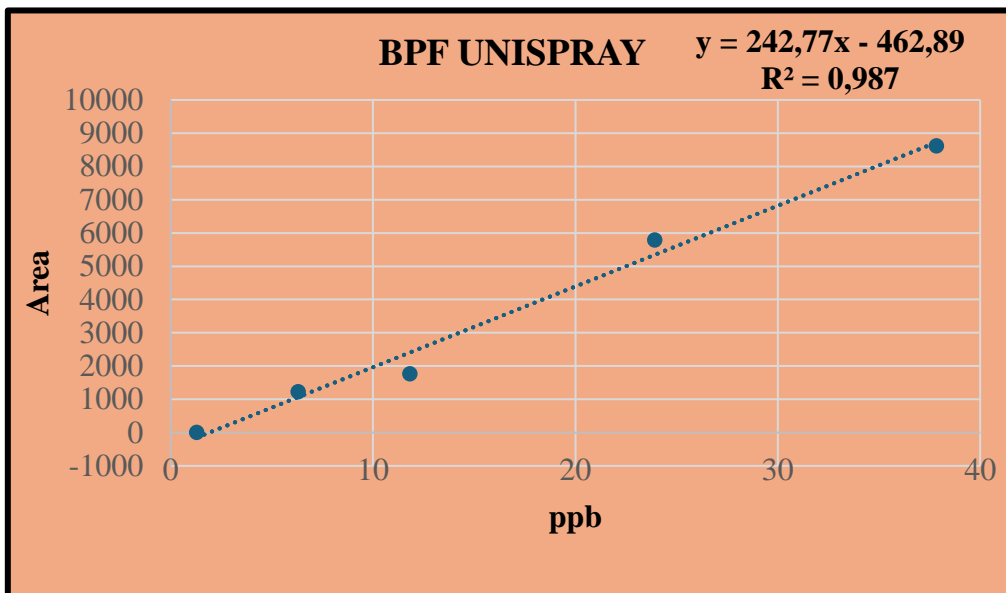
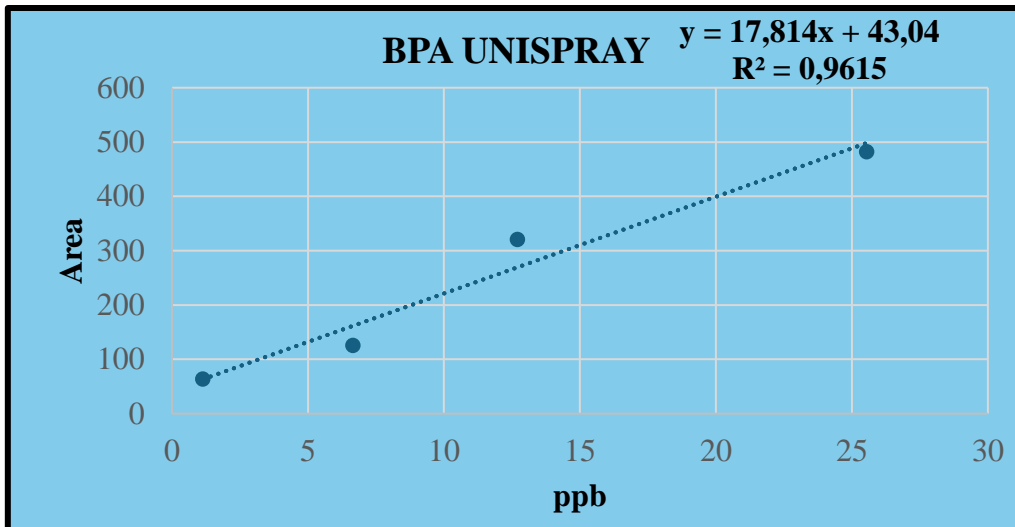
## ANEXO III

A continuación, se muestran las gráficas de las rectas obtenidas para bisfenoles en la comparación de la interfase ESI vs UNISPRAY.

Primero se muestran las gráficas correspondientes a ESI:

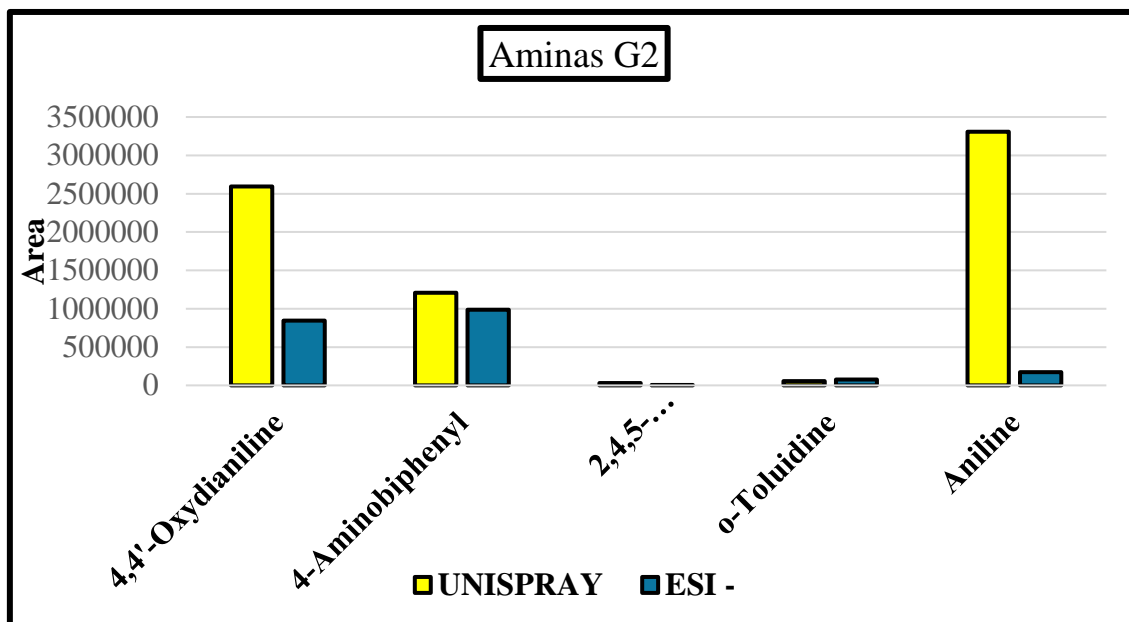


Las siguientes gráficas son las obtenidas con UNISPRAY:



## ANEXO IV

La comparación de las señales obtenidas para el grupo 2 de aminas se muestra en la gráfica siguiente:



## ANEXO V

Los cromatogramas representan, de arriba a abajo, la amina correspondiente al CAS 60-09-3, todas las aminas del grupo 1, y un blanco:

