



Facultad de Veterinaria
Universidad Zaragoza



Trabajo Fin de Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos

¿Son seguras las cápsulas de café comerciales y reutilizables?:
Estudios de migración

Are commercial, reusable coffee capsules safe?:
Migration studies

Autor/es

Ana María Buitrago Cifuentes

Director

Esther Asensio Casas

Facultad de Veterinaria

2025

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
1. Introducción	3
2. Justificación y Objetivos	6
3. Metodología	7
3.1. Descripción de las muestras estudiadas	7
3.2. Ensayos de migración	7
3.2.1. Selección del simulante alimentario	8
3.2.2. Condiciones de los ensayos de migración específica	8
3.3. Análisis extractos de migración mediante microextracción en fase sólida acoplada a cromatografía de gases con detector de masas (SPME-GC/MS)	9
3.3.1. Optimización de la fibra SPME empleada	9
3.3.2. Optimización de las condiciones SPME	10
3.3.3. Evaluación de la migración específica	10
4. Resultados	11
4.1. Resultados obtenidos de la optimización condiciones SPME-GC/MS	11
4.1.1. Identificación de los compuestos volátiles mediante SPME-GC/MS	11
4.1.2. Selección de la fibra SPME	11
4.1.3. Selección de la temperatura de extracción SPME	12
4.1.4. Selección del tiempo de extracción SPME	13
4.1.5. Confirmación compuestos volátiles identificados mediante SPME-GC/MS	13
4.2. Resultados obtenidos de los ensayos de migración específica	14
4.3. Resultados obtenidos del análisis de los “blancos de máquina”	22
5. Conclusiones	25
Conclusions	26
6. Valoración personal	27
7. Bibliografía	28

RESUMEN

En este Trabajo de Fin de Grado se han identificado compuestos volátiles provenientes de ensayos de migración, realizados con cápsulas de café reutilizables disponibles en el mercado. Los ensayos de migración se han realizado utilizando como simulante alimentario etanol al 20% y reproduciendo su uso doméstico, recogiendo extractos de cuarenta mililitros.

Según el Reglamento (UE) 10/2011 para materiales de uso repetido, la conformidad del material se verificará sobre la base del nivel de la migración específica, observada en el tercer ensayo de migración que no deberá sobrepasar el nivel observado en el primer ensayo. Por ello, se realizaron tres ensayos de migración con cada tipo de cápsula estudiada. Se analizaron únicamente la 1ª y 3ª migración.

Se analizaron los compuestos que migran usando microextracción en fase sólida acoplada a cromatografía de gases (SPME-GC/MS). Para la extracción de un mayor número de compuestos se ha optimizado el uso de dos tipos de fibras SPME, diferentes tiempos y temperaturas de extracción.

Al analizar los extractos tras los ensayos de migración, se ha detectado la presencia de compuestos que provenían del material (plástico) con el que está fabricada la cafetera utilizada, y no de las capsulas analizadas, por lo que se aislaron los compuestos volátiles provenientes de las cápsulas mediante la diferencia.

La identificación de las sustancias se realizó comparando con base de datos de referencia y evaluando su importancia según su origen. Se clasificaron en compuestos añadidos intencionadamente (IAS) y compuestos no añadidos intencionadamente (NIAS).

No se apreciaron diferencias según el tipo de filtro de la cápsula reutilizable. Los niveles de migración detectado fueron inferiores a los límites de migración específica que fija la legislación y, en general, la migración disminuyó en el tercer ensayo. Se considera que las cápsulas reutilizables estudiadas son seguras para su uso en contacto alimentario.

ABSTRACT

In this Final Degree Project, volatile compounds were identified from migration tests, carried out with reusable coffee capsules available on the market. Migration tests were carried out using 20% ethanol as a food simulant, reproducing domestic use. Forty milliliter extracts were collected.

According to Regulation (EU) No. 10/2011 for materials intended for repeated use, the material's compliance is verified based on the specific migration level observed in the third migration test, which must not exceed the level observed in the first test. Therefore, three migration tests were performed with each type of capsule studied, analyzing only the first and third migrations.

Compounds released from the capsules were analyzed using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry (SPME-GC/MS). To extract a larger number of compounds, two different SPME fibers, along with varying extraction times and temperatures, were optimized.

Upon analyzing the extracts after the migration tests, the presence of compounds originating from the coffee machine material (plastic), rather than from the capsules under study, was detected. Therefore, volatile compounds from the capsules were isolated by subtraction.

Substances were identified by the comparison with reference databases and evaluating their relevance according to their origin. They were classified as intentionally added substances (IAS) and non-intentionally added substances (NIAS).

No differences were observed based on the type of reusable capsule filter. The detected migration levels were below the specific migration limits established by legislation, and, in general, migration decreased in the third test. It is concluded that the reusable capsules studied are safe for food contact.

1. Introducción

En los últimos años, el consumo de café ha experimentado un incremento a nivel mundial. Se estima que 3.000 millones de tazas son consumidas al día (International Coffee Organization, 2023). Su popularidad se debe a una variedad de factores, entre los que destacan sus cualidades sensoriales, como el aroma y sabor, así como su efecto estimulante. Otro factor de consumo es el hábito, el cual se puede desarrollar según la ubicación o la ocasión, siendo los más comunes en el hogar, cafeterías, lugar de trabajo, ya sea durante el desayuno, después de las comidas o en los descansos de media mañana o de la tarde, entre otros (Samoggia & Riedel, 2018).

Los diferentes métodos de preparación del café han ido evolucionando con el tiempo, desde su preparación manual hasta adaptarse al uso de máquinas de café (Di Bella et al., 2014). Específicamente, el mercado global de máquinas de café tuvo un valor de 12,66 mil millones de dólares en 2024, y se espera que siga en aumento hasta los 17,06 mil millones para 2033. Durante de la pandemia de COVID-19, este mercado experimentó un aumento significativo; las ventas de máquinas de café para uso doméstico se dispararon, impulsando así su desarrollo y mejora continua. Estos avances han hecho que sean más prácticas, eficientes y personalizables, incorporando, además un diseño más ecológico. En el caso de las cafeteras de cápsulas, su ventaja consiste en la rapidez y sencillez proporcionada por su sistema de mono-dosis. Utilizan envases cilíndricos de plástico o acero inoxidable que almacenan el café ya molido y prensado, además de que este sistema permite una amplia gama de sabores y una limpieza sencilla. Las desechables, una vez usadas, se descartan y generan altos niveles de residuos en los vertederos, que en ocasiones pueden no ser recicladas de manera adecuada. Este hecho supone un desafío para la sostenibilidad por lo que, en la actualidad una de las soluciones “más sostenibles” por parte de los fabricantes de cápsulas ha sido el desarrollo de **opciones reutilizables** para este tipo de cafeteras (Business Research Insights, 2025).

Las cápsulas de café reutilizables son generalmente de plástico y permiten ser recargadas con la mezcla de café al gusto, pudiendo reutilizarse hasta un máximo de 80 veces, aproximadamente. Una vez utilizadas, se dejan enfriar, se retira el café y se limpian fácilmente con agua o con la ayuda de un cepillo. A largo plazo, resultan ser más económicas (Café Espresso, 2024).

A pesar de los beneficios y la comodidad de esta alternativa, existe la preocupación sobre el posible peligro que puede existir debido a la migración de sustancias, añadidas intencionadamente o no, desde el material plástico con el que está fabricada la cápsula al entrar en contacto con el alimento, en este caso café (Guart et al., 2011). Para evaluar el posible peligro es necesario tener en consideración factores como la duración y la temperatura de contacto, dado que, su uso es repetitivo. Estudios realizados, ponen de manifiesto que determinados

componentes de los plásticos tienen efectos tóxicos, son genotóxicos o disruptores endocrinos. Su posible presencia en los alimentos, por efecto de la migración, puede suponer un riesgo para la salud humana, especialmente con la exposición continua (Darbre, 2020; Mamun et al., 2022; Roursgaard et al., 2022).

La migración se puede definir como *“la transferencia de sustancias, pertenecientes al material de envasado, hacia el alimento que contiene, debido a un gradiente de concentración entre el envase y el producto alimenticio”*. Dicho fenómeno provoca la presencia de “residuos” que deben ser estudiados para conocer si suponen un peligro para la salud (Dittmann, Schmid & Kemmer, 2022). En la Figura 1 se muestra el fenómeno de migración, para el caso particular de las cápsulas de café reutilizables.



Figura 1. Migración en cápsulas de café reutilizables.

Según el Reglamento (UE) 10/2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos, junto con sus posteriores modificaciones, se establecen los requisitos específicos que deben cumplir estos materiales durante su fabricación. La composición debe ajustarse a las sustancias autorizadas de la lista positiva de la Unión Europea, o por lo contrario cumplir los requisitos descritos. Entre los aspectos más relevantes del Reglamento se encuentra la limitación de la migración de sustancias hacia los alimentos en contacto. Define tanto los límites de **migración específica** (LME), expresados en mg de sustancia por kg de alimento (mg/kg), como los límites de **migración global** (LMG), los cuales no deben ser superados. Asimismo, el Reglamento detalla las normas para la verificación de la conformidad con dichos límites mediante ensayos de migración. El tipo de simulante alimentario y las condiciones del ensayo (tiempo y temperatura) deben seleccionarse en función del tipo de alimento y las peores condiciones previsibles de uso del envase/material. Además, se establecen las directrices para la preparación de las muestras y la realización de ensayos de migración en objetos de uso repetitivo, en los que se exige realizar el ensayo tres veces consecutivas, por muestra, analizando únicamente la primera y tercera migración.

Por tanto, en un contexto donde el consumo de café en casa, con la utilización de máquinas expreso de cápsulas, continúa en aumento y las soluciones reutilizables ganan protagonismo, resulta fundamental garantizar que estos productos (cápsulas reutilizables) no supongan un riesgo para la salud del consumidor, evitando que la migración de contaminantes químicos al alimento comprometa su inocuidad. En este sentido, la seguridad alimentaria adquiere un papel fundamental, ya que garantiza que los alimentos no representen riesgos para la salud de los consumidores en ninguna etapa de la cadena alimentaria. Este principio está regulado por el Reglamento (UE) 178/2002, que incluye la protección de la salud humana, la trazabilidad, y la responsabilidad compartida entre operadores económicos. Según este Reglamento, la evaluación de riesgos, la normativa vigente y el cumplimiento de buenas prácticas son pilares esenciales para garantizar la calidad y seguridad de los alimentos durante toda la cadena alimentaria.

2. Justificación y Objetivos

La realización de este Trabajo Fin de Grado (TFG) surge ante la ausencia de evidencias científicas que evalúen la posible migración, de compuestos volátiles, desde las cápsulas de café reutilizables fabricadas en plástico, actualmente disponibles en el mercado. Y aunque el Reglamento (UE) 10/2011 establece que los fabricantes deben verificar la conformidad de los materiales plásticos destinados a estar en contacto con alimentos, existe una falta de acceso público a los resultados de estos ensayos y las condiciones en las que se han realizado, como garantía de seguridad. La existencia de estos estudios accesibles es fundamental para garantizar la transparencia y confianza del consumidor.

El objetivo principal de este TFG es la evaluación de los compuestos volátiles provenientes de ensayos de migración llevados a cabo con cápsulas de café reutilizables. Estos compuestos serán extraídos mediante la realización de los correspondientes ensayos de migración con dichas cápsulas reutilizables. Con el fin de alcanzar dicho objetivo principal, se desarrollarán los siguientes objetivos específicos:

- Establecer las condiciones adecuadas para llevar a cabo los ensayos de migración de acuerdo con el Reglamento (UE) 10/2011.
- Optimizar la identificación de los compuestos volátiles mediante microextracción en fase sólida (SPME) acoplada a cromatografía de gases con detector de masas (GC/MS).
- Evaluación del cumplimiento de los límites de migración específica (LME) para los compuestos identificados, de acuerdo al Reglamento (UE) 10/2011.

3. Metodología

3.1. Descripción de las muestras estudiadas

Para llevar a cabo este estudio, se seleccionaron cuatro (4) tipos de cápsulas de café reutilizables diferentes, fabricadas en material plástico (Figura 2), principalmente de color marrón, y todas disponibles en el mercado. Son compatibles con cafeteras Dolce Gusto y con una capacidad aproximada de 5 g de café molido.



Figura 2. Cápsulas café reutilizables empleadas en el estudio: (1) cápsulas F; (2) cápsulas L; (3) cápsulas FO y (4) cápsulas N.

Se seleccionaron dos marcas donde el fabricante “afirma” que el filtro de la cápsula es de acero inoxidable: cápsula (F) fabricada en silicona y un coste de 1,83 €/cápsula; y cápsula (L) fabricada en polipropileno (PP) y un coste de 2,25 €/cápsula. Y otras dos marcas con filtro de plástico, al igual que en caso anterior, de acuerdo con las especificaciones que menciona el fabricante: cápsula (FO) con un coste de 2,66 €/cápsula, y cápsula (N) con un coste de 1,43 €/cápsula; en ambos casos fabricadas en PP. Se evaluará si existen diferencias según el material del filtro de la cápsula.

3.2. Ensayos de migración

De acuerdo con lo descrito en el Anexo V del Reglamento (UE) 10/2011, los ensayos de migración específica de materiales y objetos que van a estar en contacto con alimentos deben realizarse en las condiciones de duración (Tabla 1) y temperatura (Tabla 2) más extremas previsibles durante su uso real. Asimismo, se deben emplear “simulantes alimentarios” (Tabla 3) apropiados, según el tipo de alimento con el que vaya a estar en contacto el material a evaluar.

Tabla 1. Tiempos de contacto para ensayos de migración (Reglamento (UE) 10/2011).

Tiempo de contacto en las peores condiciones previsibles de uso	Duración del ensayo
$t \leq 5 \text{ min}$	5 min
$5 \text{ min} < t \leq 0,5 \text{ h}$	0,5 hora
$0,5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 hora
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2 horas
$2 \text{ h} < t \leq 6 \text{ h}$	6 horas
$6 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 horas
$1 \text{ día} < t \leq 3 \text{ días}$	3 días
$3 \text{ días} < t \leq 30 \text{ días}$	10 días
Más de 30 días	Véanse las condiciones específicas

Tabla 2. Temperaturas de contacto para ensayos de migración (Reglamento (UE) 10/2011).

Contacto en las peores condiciones previsible de uso	Condiciones de ensayo
Temperatura de contacto	Temperatura de ensayo
$T \leq 5 \text{ }^\circ\text{C}$	5 °C
$5 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 20 \text{ }^\circ\text{C}$	20 °C
$20 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 40 \text{ }^\circ\text{C}$	40 °C
$40 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 70 \text{ }^\circ\text{C}$	70 °C
$70 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$	100 °C o temperatura de reflujo
$100 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 121 \text{ }^\circ\text{C}$	121 °C (*)
$121 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 130 \text{ }^\circ\text{C}$	130 °C (*)
$130 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$	150 °C (*)
$150 \text{ }^\circ\text{C} < T < 175 \text{ }^\circ\text{C}$	175 °C (*)
$T > 175 \text{ }^\circ\text{C}$	Ajustar la temperatura a la temperatura real en el punto de contacto con el alimento (*)

Tabla 3. Lista de “simulantes alimentarios” según el Reglamento (UE) 10/2011.

Simulante alimentario	Abreviatura
Etanol 10 % (v/v)	Simulante alimentario A
Ácido acético 3 % (w/v)	Simulante alimentario B
Etanol 20 % (v/v)	Simulante alimentario C
Etanol 50 % (v/v)	Simulante alimentario D1
Aceite vegetal (*)	Simulante alimentario D2
poli(óxido de 2,6-difenil-p-fenileno), tamaño de partícula 60-80 malla, tamaño de poro 200 nm	Simulante alimentario E

Tal y como se explicará más adelante, los ensayos de migración se llevaron a cabo en las condiciones más cercanas a la realidad: temperatura y tiempo de uso de la cápsula en la máquina de café; así como se seleccionó el simulante que fija la legislación para bebidas a base de café. Además, dado que las cápsulas son reutilizables (hasta 50/100 usos según fabricante) y por tanto están destinadas a múltiples usos, se aplicaron los criterios establecidos para objetos de uso repetido.

3.2.1. Selección del simulante alimentario

Dado que estas cápsulas están destinadas específicamente a entrar en contacto con café molido, el simulante más adecuado que se indica en el Anexo III del Reglamento (UE) 10/2011, para realizar los ensayos de migración específica es el simulante alimentario C, es decir, etanol al 20%. El café se encuentra en el apartado “Bebidas claras”, que establece como posibles simulantes alimentarios tanto el B (ácido acético al 3%) como el C (etanol 20%). Sin embargo, se descarta la opción del simulante B debido a que el café tiene un pH > 4,5 tal y como, fija también el Reglamento aplicado y estudios realizados anteriormente (Asensio, Peiró & Nerín, 2019).

3.2.2. Condiciones de los ensayos de migración específica

Para establecer las condiciones en las que se lleva a cabo los ensayos de migración, de acuerdo con el Reglamento (UE) 10/2011 (Figuras 3 y 4) y con las condiciones de uso que tienen las cápsulas en las máquinas de café, se debería seleccionar un tiempo de contacto de 5 min, dado que la preparación de una bebida mediante cápsulas de café no supera este tiempo; y un

volumen de simulante comprendido entre los 40 y 60 mL que corresponde a una taza “promedio” de café preparado con este tipo de máquinas.

Respecto a la selección de la temperatura de los ensayos, lo primero que se hizo fue emplear la cafetera Dolce Gusto, para comprobar que, utilizando el modo caliente y una cápsula vacía, la temperatura del agua alcanzaba unos 60 °C cuando sale de la cafetera. Por tanto, según el Anexo V para usos a $70\text{ °C} < T = 100\text{ °C}$; la temperatura de ensayo debería ser de 100 °C.

En este caso particular, a diferencia de otros materiales plásticos a evaluar que están en contacto con alimentos, **es posible “reproducir” la situación de uso real**, por lo que se decidió realizar los ensayos de migración empleando directamente las cápsulas reutilizables en la cafetera Dolce Gusto, con la diferencia de llenar el depósito de agua de la máquina de café con el simulante alimentario seleccionado (etanol 20%), y recoger extractos de aproximadamente 40 mL, controlados gravimétricamente, representando así el escenario más realista del uso doméstico de estos materiales. Con el fin de evaluar el “uso repetido” según el Anexo V del Reglamento (UE) 10/2011, los ensayos de migración se realizaron tres veces consecutivas para cada cápsula analizada. En cada caso, se recogieron y analizaron los extractos correspondientes al primer y tercer ensayo de migración, los cuales se dejaron enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente antes de continuar con su análisis. Cada ensayo fue realizado por triplicado. Además, en todos los casos se llevó a cabo un “blanco de máquina”, recogiendo el extracto obtenido tras pasar el simulante por la máquina de café sin colocar cápsula reutilizable.

3.3. Análisis extractos de migración mediante microextracción en fase sólida acoplada a cromatografía de gases con detector de masas (SPME-GC/MS)

Los extractos recogidos (aprox. 40 mL) tras pasar el simulante por la máquina de café y la cápsula reutilizable se trasvasaron a viales de 20 mL, para su análisis mediante SPME-GC/MS.

3.3.1. Optimización de la fibra SPME empleada

Trabajos anteriores llevados a cabo en el Grupo Universitario de Investigación Analítica (GUIA) con otros materiales en contacto con café (vasos de cartón de máquinas expendedoras de café), permitieron unas condiciones SPME de trabajo iniciales sobre las que llevar a cabo la optimización para este caso particular de cápsulas de plástico (Asensio, Peiró & Nerín, 2019).

Inicialmente, con el objetivo de trabajar con cápsulas que no “liberasen” distintas cantidades de migrantes según sus primeros tres usos, se realizó el “acondicionamiento” de una cápsula de cada tipo de muestra, utilizándolas 4 veces, antes de recoger el extracto a analizar.

Para la optimización de las condiciones de análisis mediante SPME se seleccionaron dos tipos de fibras SPME con el fin de abarcar el mayor rango de compuestos volátiles posible. Por un lado,

se utilizó una fibra PDMS (Polydimethylsiloxane) adecuada para la detección de compuestos de carácter no polar o “ligeramente” polar y; por otro lado, una fibra DVB/CAR/PDMS (Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane) de carácter más general, apta para compuestos tanto polares como no polares. La primera fibra se suele nombrar como fibra roja, mientras la segunda se conoce como fibra gris; por lo que se utilizará esta denominación de ahora en adelante. Para evaluar cuál de las dos fibras es la más adecuada en este estudio, tras el análisis mediante SPME-GC/MS, los cromatogramas obtenidos fueron evaluados según el número de compuestos identificados y sus correspondientes áreas. La identificación se realizó utilizando la biblioteca de espectros NIST Chemistry WebBook del equipo, para “match” superiores al 80% y comparando espectros con los de patrones de compuestos disponibles en el laboratorio.

3.3.2. Optimización de las condiciones SPME

Para llevar a cabo la SPME, además de la selección de la fibra, juegan un papel muy importante la temperatura y el tiempo durante el cual está sumergida la fibra dentro del extracto, con objeto de adsorber/absorber el mayor número de compuestos volátiles. Por lo que, se optimizaron también estas dos variables: temperatura y tiempo de extracción. Partiendo de estudios previos (Asensio, Peiró & Nerín, 2019) se seleccionaron tres temperaturas a evaluar: 60, 70 y 80 °C y, tres tiempos de extracción: 10, 15 y 20 min. Para optimizar la temperatura todos los ensayos se realizaron con 15 min de análisis; y con la temperatura optimizada se analizaron los otros dos tiempos: 10 y 20 min. Al igual que con la fibra SPME, para esta optimización se analizaron los extractos obtenidos de los cuatro tipos de cápsulas acondicionadas.

3.3.3. Evaluación de la migración específica

Tras la optimización, se fijaron las condiciones de trabajo para la evaluación de la migración específica, mediante SPME-GC/MS, de los cuatro tipos de cápsulas reutilizables. Módulo SPME: tiempo de incubación 2 min, temperatura extracción 60 °C, tiempo de extracción 15 min y tiempo de desorción 2 min. Módulo GC/MS: programa de temperatura 50 °C durante 5 min, rampa de 10 °C /min hasta los 300 °C, mantener 2 min; con una columna (HP-5). Adquisición en modo SCAN ($m/z = 50 - 600$).

Se analizaron los extractos de la primera y tercera migración, de los diferentes tipos de cápsulas seleccionadas en este estudio, tras pasar por la cafetera Dolce Gusto. Tras la identificación de los compuestos volátiles presentes en los extractos, se preparó una disolución multipatrón de los compuestos patrón, identificados en los extractos y disponibles en el laboratorio. Se analizaron siguiendo las mismas condiciones que los extractos de las muestras de migración específica.

4. Resultados

4.1. Resultados obtenidos de la optimización condiciones SPME-GC/MS

4.1.1. Identificación de los compuestos volátiles mediante SPME-GC/MS

Con objeto de poder optimizar las condiciones más favorables para la identificación de los posibles compuestos volátiles migrantes, provenientes del material del que están fabricadas las cápsulas reutilizables, de manera conjunta a la optimización hubo que realizar la identificación de los compuestos separados mediante SPME-GC/MS. Para ello, se llevó a cabo una primera búsqueda por comparación con la biblioteca NIST Chemistry WebBook de espectros (m/z) del equipo GC-MS. Se identificaron todos aquellos compuestos con un match > 80%.

4.1.2. Selección de la fibra SPME

Tal y como se ha descrito en el apartado de metodología, se comenzó con la optimización de las condiciones del análisis mediante SPME. Se analizaron extractos de migración a 60 – 70 – 80 °C (15 min) para los dos tipos fibra estudiados: roja (PDMS) y gris (DVB/CAR/PDMS), y los cuatro tipos de cápsulas. A modo de ejemplo, seleccionando la temperatura intermedia de 70 °C, lo primero que se observó es que, con la fibra gris se identificaban menor número de compuestos que con la fibra roja, como ejemplo en las Figura 3 y 4 se muestra la comparación de los cromatogramas obtenidos, con cada una de las fibras, para dos cápsulas diferentes. Por tanto, **se seleccionó la fibra PDMS (roja)** para continuar los estudios de optimización.

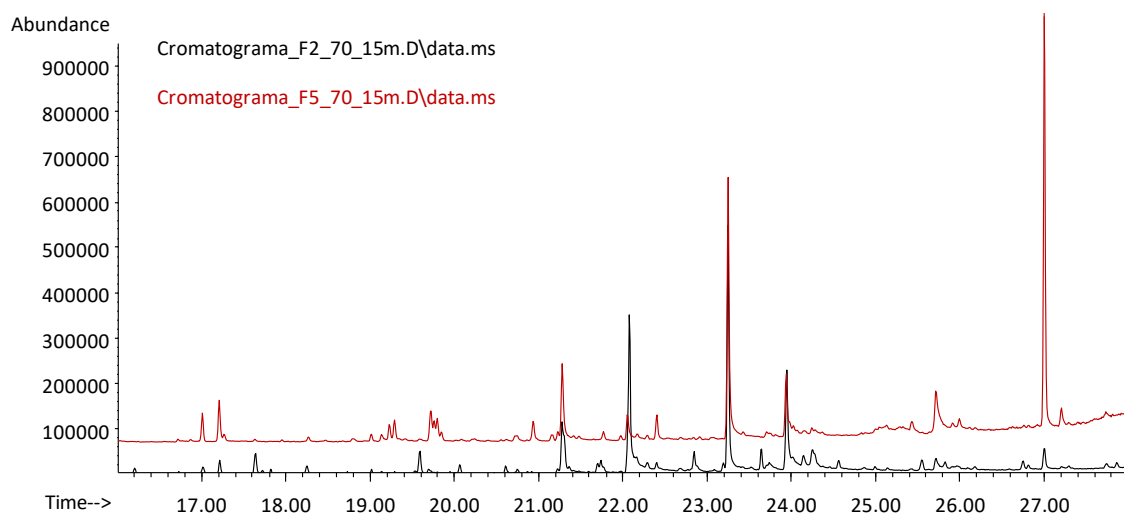


Figura 3. Comparación cromatogramas muestra F con fibra SPME gris y roja (70 °C, 15 min).

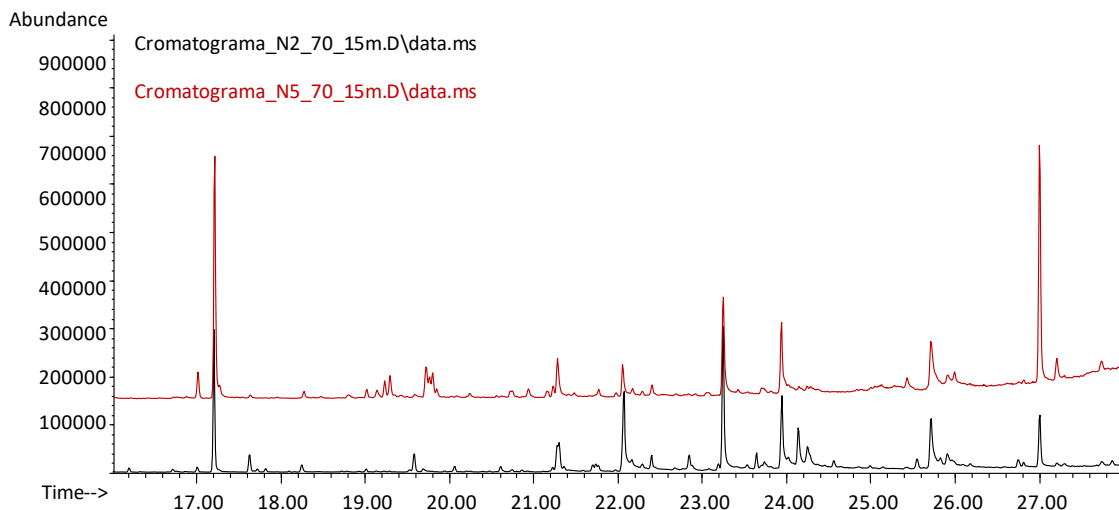


Figura 4. Comparación cromatogramas muestra N con fibra SPME gris y roja (70 °C, 15 min).

4.1.3. Selección de la temperatura de extracción SPME

Una vez seleccionada la fibra roja, se compararon los resultados obtenidos al aumentar la temperatura de extracción SPME para un mismo tiempo de extracción (15 min). Para ello, se compararon las áreas obtenidas en cada uno de los experimentos realizados. Como en el caso de la optimización de la fibra, en este caso, se muestra a modo de ejemplo en la Figura 5 los resultados obtenidos para la cápsula L, comparando las tres temperaturas (60 – 70 – 80 °C) para un mismo tiempo de extracción (15 min).

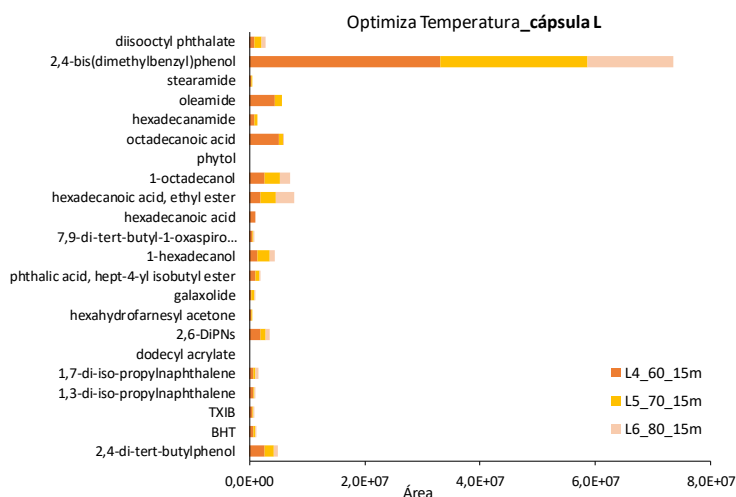


Figura 5. Comparación áreas obtenidas para cápsula L (60 – 70 – 80 °C durante 15 min).

Al comparar las áreas de cada uno de los ensayos realizados se llegó a un consenso, dado que algunos compuestos daban más área a mayor temperatura y otros a menor temperatura; por lo que se decidió seleccionar como **temperatura de extracción = 60 °C**. Los resultados obtenidos (áreas), para los cuatro tipos de cápsulas estudiadas se muestran en Anexos (Tablas A1 a A4): fibras SPME (gris y roja) y tres temperaturas de extracción (60 – 70 – 80 °C) durante 15 min.

4.1.4. Selección del tiempo de extracción SPME

El siguiente paso consistió en estudiar el tiempo de extracción; como ya se había hecho a 15 min, ahora se probó con 10 y 20 min, respectivamente. En Anexos (Tablas A5 a A8) se muestran los resultados (áreas) a la temperatura ya seleccionada (60 °C) para los tres tiempos estudiados (10 – 15 – 20 min) para los cuatro tipos de cápsulas estudiadas. Al igual que en el caso de la temperatura, a modo de ejemplo, en la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos (áreas) para la cápsula L.

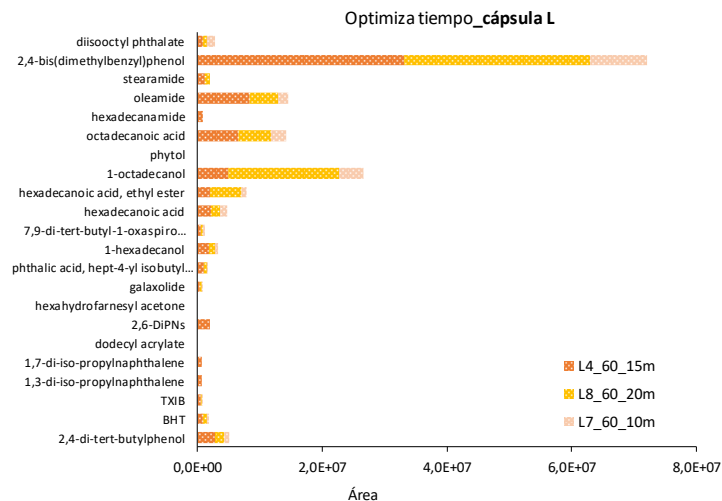


Figura 6. Comparación áreas obtenidas para cápsula L (durante 10 – 15 – 20 min a 60 °C).

Con los resultados de estos últimos experimentos, se observó que, en general, el mayor número de compuestos y **mayor área se obtenía con un tiempo de extracción de 15 min**; por lo que las condiciones del análisis mediante SPME quedaron fijadas: fibra SPME (PDMS) roja, temperatura de extracción 60 °C durante 15 min.

4.1.5. Confirmación compuestos volátiles identificados mediante SPME-GC/MS

En la etapa de optimización se identificaron los compuestos, separados mediante SPME-GC/MS, utilizando la biblioteca NIST Chemistry WebBook de espectros, tal y como se ha comentado al principio de este apartado. Si bien, dado que en el laboratorio de GUIA se disponía de patrones analíticos de muchos de los compuestos identificados, se decidió preparar una disolución multipatrón, de todos ellos, con el objetivo de comprobar si se habían identificado correctamente, comparando los tiempos de retención y los espectros de masas obtenidos.

Los compuestos de los que se disponía de patrón fueron: 2,4-di-tert-butylphenol (96-76-4); butylated hydroxytoluene (BHT) (128-37-0); 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TIXB) (6846-50-0); dodecyl acrylate (2156-97-0); 1-hexadecanol (36653-82-4); 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione (82304-66-3); hexadecanoic acid (57-10-3); 1-octadecanol (112-92-5); octadecanoic acid (57-11-4); hexadecanamide (629-54-9) y oleamide

(301-02-0). Se preparó una disolución multipatrón de todos ellos en etanol al 20% y de concentración perfectamente conocida y aprox. 0,5 µg/g (preparada gravimétricamente). En la Figura 7 se muestra el cromatograma obtenido del análisis mediante SPME-GC/MS, en las condiciones optimizadas, de la disolución multipatrón preparada.

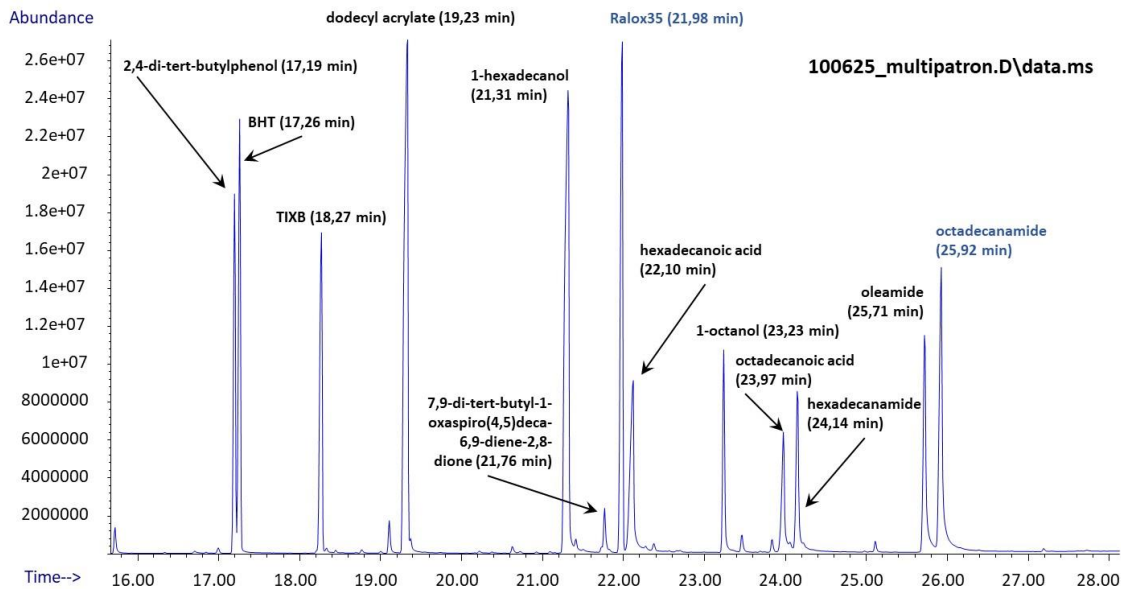


Figura 7. Cromatograma disolución multipatrón (0,5 µg/g) en etanol al 20% (SPME-GC/MS).

Se confirmó la correcta identificación de los compuestos ya identificados anteriormente, al corresponder tanto el tiempo de retención como el espectro de masas, con lo obtenido al identificar el patrón analítico.

4.2. Resultados obtenidos de los ensayos de migración específica

Una vez optimizadas las condiciones SPME-GC/MS para la extracción de los compuestos volátiles de interés, se procedió al análisis de los extractos obtenidos tras la primera y la tercera migración, de los ensayos de migración realizados con la cafetera Dolce Gusto.

Es importante señalar que, al llevar a cabo los experimentos de migración con las cápsulas a estudiar; tal y como ya se ha mencionado en la parte de metodología; se analizaron “blancos de máquina” con el objetivo de eliminar la posible migración de compuestos –por efecto del paso del simulante- provenientes únicamente de la máquina de café. Dado que, tanto la cafetera como el depósito para el agua con la que se prepara el café están fabricados en material plástico para uso alimentario; pero en este TFG se quiere establecer la posible migración sólo desde las cápsulas de café reutilizables. Por lo que, para evaluar la migración debida a las cápsulas se restó la señal proveniente de los “blancos de máquina”. Además, se identificaron algunos compuestos que en los ensayos de optimización (con la cápsula ya utilizada varias veces antes de su uso) no se habían observado (caso del Ralox35 y octadecanamide).

Antes de pasar a valorar los resultados obtenidos para cada tipo de cápsula, es necesario evaluar la presencia de los compuestos identificados, de acuerdo a la normativa vigente para el uso de materiales plásticos en contacto alimentario (Reglamento (UE) 10/2011), y ver si tienen o no límite de migración específica (LME). Además, si pueden considerarse compuestos añadidos intencionadamente (**IAS**, *Intentionally Added Substances*), es decir, compuestos que se han añadido en alguna de las etapas de la fabricación (aditivos, plastificantes, agentes de curado, etc.); o bien se trata de compuestos no añadidos intencionadamente (**NIAS**, *Non-Intentionally Added Substances*) como resultado de procesos de degradación o de reacción entre compuestos de la matriz plástica o de reacción con los alimentos/simulantes.

En la Tabla 4 se muestran los compuestos identificados en los extractos de migración, con el límite de migración específica que fija el Reglamento (UE) 10/2011, en el caso de aparecer en la lista, y los principales usos en industria agroalimentaria.

Tabla 4. Compuestos volátiles identificados mediante SPME-GC/MS en los extractos de migración de cápsulas de café reutilizables.

Compuestos	Nº CAS	LME*	Usos***
tetraethyl silicate	78-10-4		Como aditivo para polímeros sólidos para mejorar su adhesión
2,6-di-tert-butylbenzoquinone	719-22-2		-
2,4-di-tert-butylphenol ¹	96-76-4		Antioxidante, absorbente UV, estabilizante
BHT ²	128-37-0	< 3 mg/kg	Antioxidante, aditivo, agente estabilizante
TIXB ³	6846-50-0	< 5 mg/kg	Formador films, plastificante
butanamide, N-methyl-4-(methylthio)-2-(2,2-dimethylpropylidene)amino	NIST: 191184		-
1,3-di-iso-propylnaphthalene	NIST: 374052		-
1,7-di-iso-propylnaphthalene	NIST: 374061		-
2,6-DiPNs ⁴	24157-81-1		Catalizador, fotoiniciador
2-ethylhexyl salicylate	118-60-5		Estabilizante UV
galaxolide	1222-05-5		Odorante
DiBP ⁵	84-69-5	< 60 mg/kg**	Plastificante
homosalate (3,3,5-trimethyl cyclohexyl salicylate)	118-56-9		Estabilizante UV
7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro (4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	82304-66-3		-
Ralox35 ⁶	6386-38-5		Antioxidante
hexadecanoic acid	57-10-3	< 60 mg/kg	Diluyente, emulsionante
hexadecanoic acid, ethyl ester	628-97-7		-
hexadecen-1-ol, trans-9	64437-47-4		Surfactante, emoliente
octadecanoic acid	57-11-4	< 60 mg/kg	Aditivo
octadecanoic acid, ethyl ester	111-61-5		-
Kodaflex DOA ⁷	103-23-1	< 18 mg/kg	Emoliente, agente lubricante
hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	23470-00-0		Emoliente, agente lubricante
2,4-bis(dimethylbenzyl)phenol	2772-45-4		Antioxidante, absorbente UV
DiOP ⁸	131-20-4		Emoliente, agente lubricante
octocrylene ⁹	6197-30-4	< 0,05 mg/kg	Estabilizante UV
octadecanoic acid, 2,3-dihydroxy propyl ester	123-94-4		Agente antiestático, estabilizador térmico

* Límite de Migración Específica según Reglamento (UE) 10/2011; ** No figura como sustancia autorizada en el cuadro; *** <https://comptox.epa.gov/>. 1. No obstante, puede coproducirse con otros ftalatos como consecuencia de su uso como adyuvante en la polimerización y está incluido en restricciones de grupo con la asignación MCA n. o 1085.

¹ Antioxidante 33; ² Butylated hydroxytoluene; ³ 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate; ⁴ 2,6-di-isopropyl-naphthalene isómeros; ⁵ Diisobutyl phthalate; ⁶ Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate; ⁷ Adipato de bis(2-etilhexilo); ⁸ Diisooctyl phthalate y ⁹ 2-Ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate.

Será importante controlar que ninguno de los compuestos identificados que presentan LME según el Reglamento (UE) 10/2011 superen los valores establecidos.

En las Tablas 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos (áreas) tras el análisis de los extractos de migración, agrupados de acuerdo con el tipo de filtro de la cápsula: de acero inoxidable (cápsulas F y L) y de plástico (cápsulas FO y N), tras la 1ª y 3ª migración. Las áreas que se muestran son el promedio de las tres réplicas realizadas y se ha calculado la desviación estándar de los datos obtenidos (Anexos, Tablas A7 a A8).

Tabla 5. Resultados obtenidos (áreas) para las cápsulas F y L tras primera y tercera migración mediante SPME-GC/MS.

t _R (min)	Compuestos	FM1_media	FM3_media	LM1_media	LM3_media
9,07	tetraethyl silicate			2,46E+06	2,38E+06
16,71	2,6-di-tert-butylbenzoquinone	2,09E+05	2,08E+05	4,56E+05	2,28E+05
17,20	2,4-di-tert-butylphenol ¹	2,64E+06	2,78E+06	4,73E+06	1,59E+06
17,25	BHT ²			7,32E+05	7,89E+05
18,25	TIXB ³	7,09E+04	-		
18,79	butanamide, N-methyl-4-(methylthio)-2-(2,2-dimethylpropylidene)amino	1,61E+05	3,43E+05		
19,22	1,3-di-iso-propylnaphthalene				
19,28	1,7-di-iso-propylnaphthalene				
19,7-19,9	2,6-DiPNs ⁴				
20,60	2-ethylhexyl salicylate				
21,14	galaxolide			5,17E+05	-
21,22	DiBP ⁵				
21,46	homosalate (3,3,5-trimethyl cyclohexyl salicylate)				
21,76	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro (4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	1,38E+05	-	6,86E+05	-
21,96	Ralox35 ⁶	3,23E+05	3,22E+05	7,16E+05	5,32E+05
22,05	hexadecanoic acid				
22,39	hexadecanoic acid, ethyl ester				
23,24	hexadecen-1-ol, trans-9				
23,93	octadecanoic acid				
24,23	octadecanoic acid, ethyl ester	2,34E+05	-		
25,98	Kodaflex DOA ⁷	2,77E+05	-	3,11E+06	1,86E+06
26,88	hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester			9,48E+05	-
26,99	2,4-bis(dimethylbenzyl)phenol	2,30E+06	-	1,64E+07	-
27,19	DiOP ⁸			1,42E+06	-
28,20	octocrylene ⁹				
28,43	octadecanoic acid, 2,3-dihydroxy propyl ester				

¹ Antioxidante 33; ² Butylated hydroxytoluene; ³ 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate; ⁴ 2,6-di-isopropyl-naphthalene isómeros; ⁵ Diisobutyl phthalate; ⁶ Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate; ⁷ Adipato de bis(2-etilhexilo); ⁸ Diisooctyl phthalate y ⁹ 2-Ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate.

Tabla 6. Resultados obtenidos (áreas) para las **cápsulas FO y N** tras primera y tercera migración mediante SPME-GC/MS.

t _R (min)	Compuestos	FOM1_media	FOM3_media	NM1_media	NM3_media
9,07	tetraethyl silicate	3,48E+05	1,55E+06	3,40E+05	-
16,71	2,6-di-tert-butylbenzoquinone	1,92E+05	3,23E+04	1,21E+05	1,28E+05
17,20	2,4-di-tert-butylphenol ¹	1,53E+06	4,37E+05	7,05E+06	7,20E+06
17,25	BHT ²	6,22E+05	4,06E+05		
18,25	TIXB ³	1,20E+05	-	5,65E+04	6,48E+04
18,79	butanamide, N-methyl-4-(methylthio)-2-(2,2-dimethylpropylidene)amino			5,56E+04	1,63E+05
19,22	1,3-di-iso-propylnaphthalene				
19,28	1,7-di-iso-propylnaphthalene				
19,7-19,9	2,6-DiPNs ⁴				
20,60	2-ethylhexyl salicylate				
21,14	galaxolide				
21,22	DBP ⁵				
21,46	homosalate (3,3,5-trimethyl cyclohexyl salicylate)				
21,76	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro (4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	5,87E+03	-	3,19E+05	4,26E+05
21,96	Ralox35 ⁶	2,41E+05	1,31E+05	9,62E+04	1,30E+05
22,05	hexadecanoic acid	7,91E+04	6,77E+05		
22,39	hexadecanoic acid, ethyl ester				
23,24	hexadecen-1-ol, trans-9				
23,93	octadecanoic acid				
24,23	octadecanoic acid, ethyl ester				
25,98	Kodaflex DOA ⁷	-	1,72E+05	6,56E+05	7,26E+05
26,88	hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	1,11E+06	-	5,53E+05	-
26,99	2,4-bis(dimethylbenzyl)phenol				
27,19	DiOP ⁸				
28,20	octocrylene ⁹				
28,43	octadecanoic acid, 2,3-dihydroxy propyl ester	1,11E+06	-	4,46E+05	-

¹ Antioxidante 33; ² Butylated hydroxytoluene; ³ 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate; ⁴ 2,6-di-iso-propylnaphthalene isómeros; ⁵ Diisobutyl phthalate; ⁶ Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate; ⁷ Adipato de bis(2-etilhexilo); ⁸ Diisooctyl phthalate y ⁹ 2-Ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate.

De acuerdo con los resultados obtenidos, lo primero a valorar es que no se superen los LME que garantizan la seguridad alimentaria en su utilización. Antes de pasar a preparar calibraciones de aquellos compuestos con LME de los que se disponía de patrón analítico para poder cuantificar (BHT; TIXB; hexadecanoic acid y octadecanoic acid) se comparó la señal analítica obtenida en el calibrado y en los extractos de migración. En la Figura 8 se compara el cromatograma obtenido del análisis de la disolución multipatrón con el extracto obtenido para la 1ª migración de las cápsulas L, que es la que mayores áreas presenta.

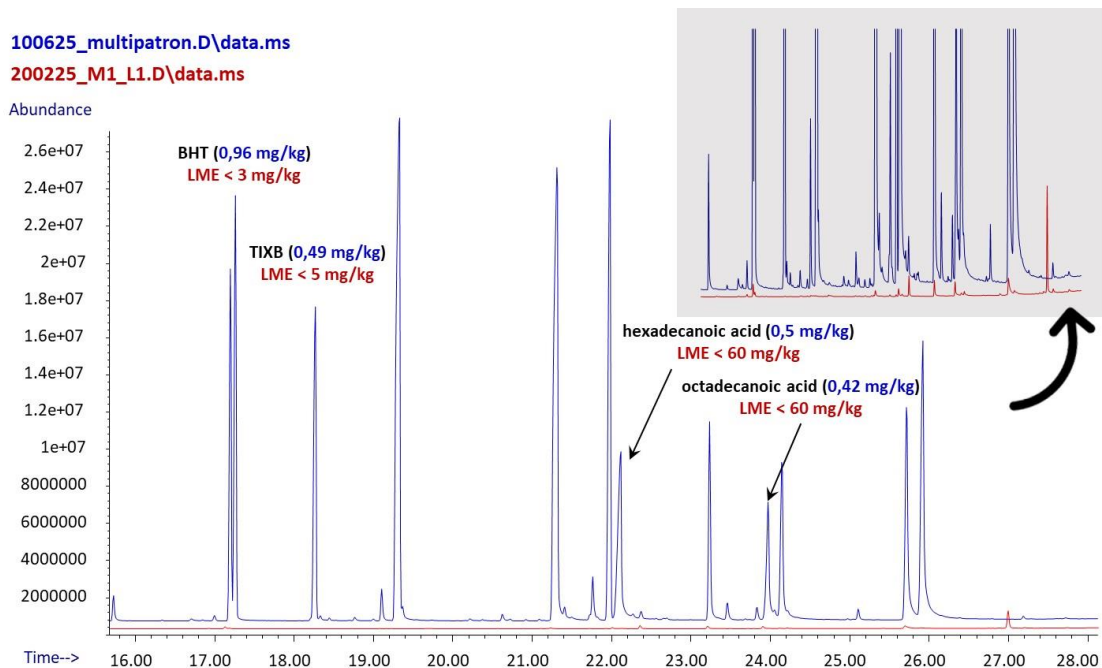


Figura 8. Comparación cromatogramas multipatrón y extracto 1ª migración cápsula L.

En la Figura 8 se puede observar que la señal cromatográfica del extracto de migración de la cápsula L es considerablemente menor que la obtenida en el análisis de la disolución multipatrón. Indicando con ello que, las concentraciones de los compuestos volátiles migrantes están presentes en una concentración muy inferior a los aproximadamente 0,5 $\mu\text{g/g}$ (mg/kg) de la disolución multipatrón. En el caso del BHT, TIXB, hexadecanoic acid y octadecanoic acid sus LME son 3; 5 y 60 mg/kg; respectivamente. Por lo que, no fue necesario preparar un calibrado para su cuantificación y así verificar que no superaban los LME, quedando claro que su presencia está muy por debajo del límite de migración específica establecido.

En la Figura 9 se muestran, de manera gráfica, los resultados (áreas) obtenidos tras 1ª y 3ª migración, para los cuatro tipos de cápsulas reutilizables.

Al comparar la diferencia entre la 1ª y 3ª migración, es necesario además discutir y tratar de justificar la presencia de los compuestos volátiles identificados. Los compuestos pueden clasificarse como IAS o NIAS según su origen, función o consideraciones regulatorias. Lo primero que se observa, tal y como cabría esperar es que, de manera general, los compuestos volátiles que migran mayoritariamente disminuyen cuando se lleva a cabo la 3ª migración. El Reglamento (UE) 10/2011 en el Apartado Materiales y objetos de uso repetido, establece que, la conformidad del material se verificará sobre la base del nivel de la migración específica observada en el tercer ensayo de migración y sobre la base de la estabilidad del material. La migración específica en el tercer ensayo no deberá sobrepasar el nivel observado en el primer ensayo.

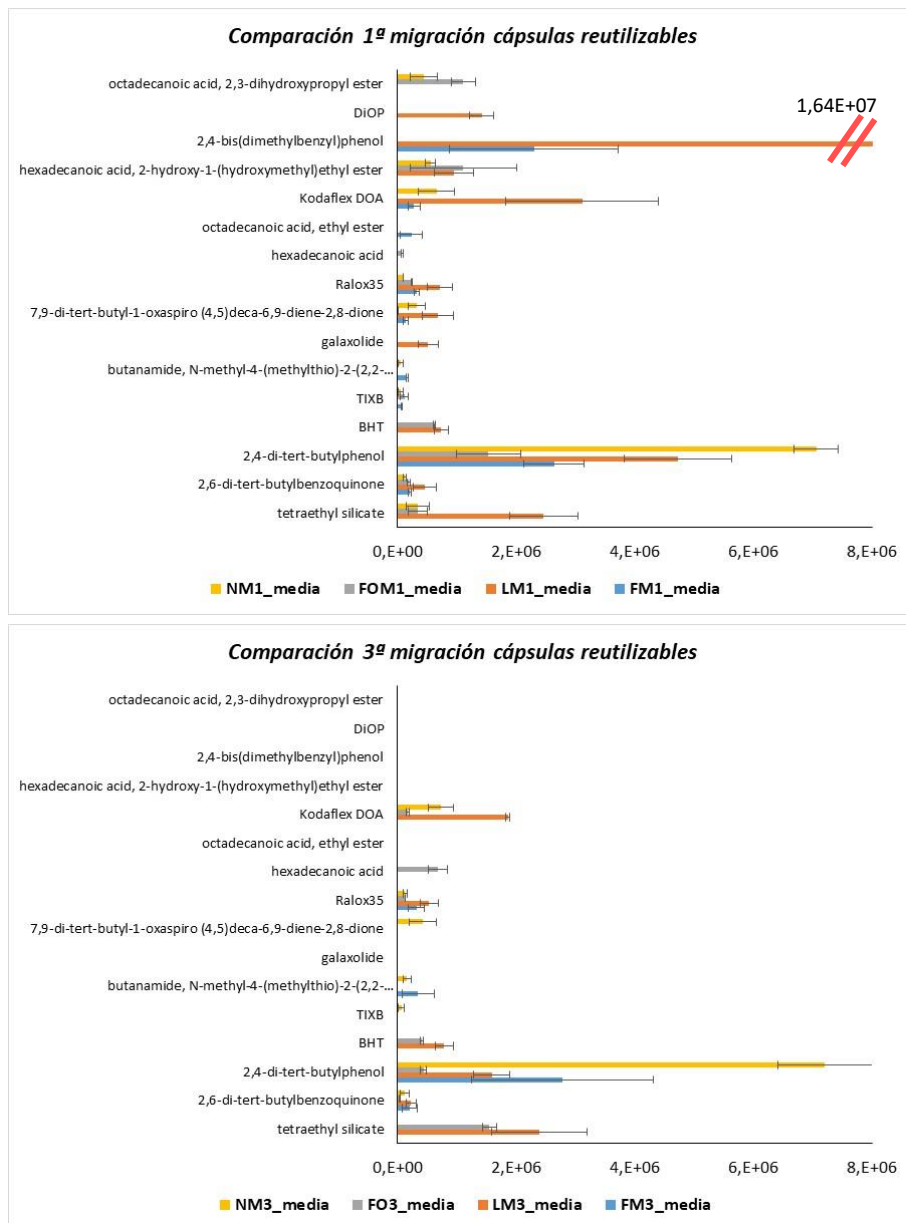


Figura 9. Comparación áreas compuestos volátiles 1ª y 3ª migración.

Además, estos resultados muestran que en la 1ª migración se identifican algunos compuestos que posteriormente no se detectaron en la 3ª migración. Entre ellos, clasificadas como **sustancias añadidas intencionadamente (IAS)**, están el octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester; también conocido como glyceryl monostearate (GMS), utilizado en la industria plástica y cuyo uso está permitido en contacto alimentario (National Center for Biotechnology Information, 2025) y el 2,4-bis(dimethylbenzyl)phenol; que se utiliza como estabilizador UV (ChemicalBook, 2025). A estos se les suma un compuesto que, si bien se ha identificado en ambas migraciones, en la 3ª únicamente se identifica con una señal muy inferior en las cápsulas N, es el llamado TIXB, compuesto utilizado como plastificante en la fabricación de envases; por lo que se considera una sustancia añadida de manera intencionada (Sheikh & Beg, 2019).

Otro compuesto clasificado como IAS, pero que únicamente se identifica en una de las muestras (cápsulas N) durante la 1ª migración, es el DiOP, un ftalato comúnmente utilizado como plastificante de materiales en contacto con alimentos (Luo et al., 2025). En el caso del hexadecanoic acid sólo se identifica en las cápsulas FO, en 1ª y 3ª migración, siendo un compuesto que se utiliza como aditivo y, por tanto, IAS (Singh et al., 2024).

Entre los IAS presentes, tanto en 1ª como en 3ª migración, se encuentra el Kodaflex DOA, identificado en tres de los cuatro tipos de cápsulas (N, FO y L), utilizado como plastificante en la producción de plásticos (García Ibarra et al., 2019). Identificados en los cuatro tipos de cápsulas están el 2,4-di-tert-butylphenol que es un aditivo, antioxidante y estabilizador fenólico sintético, muy utilizado en materiales de envasado de alimentos (Yang et al., 2024) y el Ralox35, compuesto utilizado como antioxidante (Stevens et al., 2024).

Por último, en este grupo de IAS están el tetraethyl silicate (cápsulas N, FO y L), compuesto utilizado como aditivo y adhesivo para mejorar la resistencia térmica (Wongphan et al., 2025) y el BHT (cápsulas FO y L), estabilizante y compuesto antioxidante muy utilizado (García Ibarra et al., 2019; Wongphan et al., 2025).

Por otro lado, también se detectó la presencia de **sustancias no añadidas intencionadamente** (NIAS). En este caso, que no apareciera en 3ª migración, se encuentra el hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester; se trata de un compuesto que al ser ethyl ester se intuye que podría haberse formado por la reacción entre ácidos grasos (hexadecanoic acid, por ejemplo) y alcoholes presentes como producto de degradación (Osorio et al., 2019). Además, la presencia del 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro (4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione (cápsulas N, L y F) puede deberse a la degradación de sustancias antioxidantes añadidas en la fabricación de plásticos (García Ibarra et al., 2019; Kato & Conte-Junior, 2021), y ya ha sido identificado como NIAS en estudios anteriores (Su et al., 2021); en este caso si aparece en 3ª migración, pero únicamente en las cápsulas N.

Otros NIAS identificados en alguna de las cápsulas estudiadas fueron el octadecanoic acid, ethyl ester presente en la 1ª migración de las cápsulas F, que al ser un ethyl ester, como ya se ha comentado anteriormente, puede haberse formado por reacciones de degradación (Osorio et al., 2019); en las cápsulas L se ha identificado el galaxolide, compuesto que se utiliza como agente odorizante en múltiples sectores, como en este caso materiales plásticos, sin embargo, al no especificarse para uso alimentario y al no incluirse en la lista del Reglamento (UE) 10/2011 se consideraría un NIAS (U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2020).

Finalmente, entre los compuestos NIAS identificados en los cuatro tipos de cápsulas, en 1ª y 3ª migración, se encuentra el 2,6-di-tert-butylbenzoquinone; compuesto resultante de la

degradación de antioxidantes (Kato & Conte-Junior, 2021); y el butanamide, N-methyl-4-(methylthio)-2-(2,2-dimethylpropylidene)amino; del cual no se tiene conocimiento de su utilización como aditivo, antioxidante, etc. por lo que, se podría considerar un NIA.

Una vez discutida la presencia de los compuestos identificados en los extractos de migración; es necesario comentar la presencia de los mismos según el tipo de cápsulas reutilizable estudiada. En general, en cada tipo de cápsula reutilizable analizada se han detectado entre 9 y 11 compuestos volátiles. Lo primero que se puede observar, de manera gráfica (Figura 9), es que las cápsulas L son las que mayor migración presentan frente a las demás. Esta muestra destaca sobre las otras tres cápsulas, en las señales obtenidas en la 1ª migración de compuestos como el 2,4-bis(dimethylbenzyl)phenol, el Kodaflex DOA y el tetraethyl silicate, compuestos clasificados como sustancias añadidas intencionadamente (IAS).

Al comparar las cápsulas con “teóricamente” filtro de acero inoxidable; en las cápsulas L el 55% de los compuestos volátiles identificados están presentes también en la 3ª migración; siendo un 36% del total clasificados como NIAS. Esta cápsula fue la que presenta la mayoría de compuestos comunes entre todas las capsulas estudiadas.

En el caso de las cápsulas F, los compuestos volátiles identificados presentan, en general, áreas más bajas y no tiene ningún compuesto destacable frente a las demás cápsulas. Dentro de los compuestos identificados provenientes de la migración de este tipo de cápsulas dos de ellos, el 2,4-bis(dimethylbenzyl)phenol y el 2,4-di-tert-butylphenol; presentan las señales más altas y ambos compuestos son considerados IAS. En esta cápsula el 44% de los compuestos detectados está presente en la 3ª migración y el 56% pueden clasificarse como IAS.

Al comparar las cápsulas con filtro de plástico (N y FO) no se detectaron grandes diferencias que se puedan deducir por el uso de un filtro de acero inoxidable o de plástico.

Las cápsulas N son las que presentan las áreas más bajas comparadas con las demás cápsulas a excepción de un compuesto, con el que destaca en la 1ª migración con una gran diferencia sobre las otras cápsulas. Es el 2,4-di-tert-butylphenol; que como ya se ha mencionado anteriormente, se clasifica como IAS. El 70% de sus compuestos migrantes aparecen tanto en la 1ª como la 3ª migración, siendo la muestra que mayor cantidad de compuestos migran en el 3^{er} ensayo; presentando un 60% de compuestos clasificados como IAS.

Por último, las cápsulas FO presentan áreas intermedias entre las estudiadas, destacando sobre las demás cápsulas en el caso del octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester (IAS) y el hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester (NIAS). En este caso, el 60% de los compuestos también están presentes en la 3ª migración; siendo el tipo de cápsula reutilizable donde se identifican mayor cantidad de IAS (73%) que de NIAS.

Por último, dado que se trata de materiales plásticos para usos repetitivos es necesario evaluar la disminución de la migración estudiada tras tres ensayos; comparando 1ª y 3ª migración. Puede observarse en las Tablas y gráficas presentadas que, en algunos compuestos en particular, la 3ª migración presenta valores de área ligeramente superiores a los obtenidos en la primera migración. Son casos puntuales que se pueden observar en las cápsulas F en el butanamide, N-methyl-4-(methylthio)-2-(2,2-dimethylpropylidene)amino. En las cápsulas FO, con los compuestos hexadecanoic acid y Kodaflex DOA, y en las cápsulas N también en el Kodaflex DOA, y en el Ralox35. En principio, esta situación resulta contradictoria, ya que se esperaría una disminución progresiva de la migración tras cada sucesivo ensayo (uso). Sin embargo, este pequeño incremento puntual puede ser debido a la fuerte desviación estándar observada en los resultados (áreas). Esta variabilidad está relacionada con los bajos niveles de concentración de los compuestos identificados, muy por debajo de los límites de migración específica que son de mg/kg (ppm). De hecho, al comparar la señal de 0,5 mg/kg del multipatrón con los extractos de migración, se evidencia que las señales son tan pequeñas que, en la práctica, la migración no aumenta, sino que prácticamente se mantienen constantes o tienden a disminuir. Por ello, las aparentes diferencias entre 1ª y 3ª migración no reflejan un aumento real de la migración, sino que se explicarían por la sensibilidad de la técnica instrumental utilizada (SPME-GC/MS) que permite determinar concentraciones cercanas al límite de detección que es del orden de los ng/g (ppb).

4.3. Resultados obtenidos del análisis de los “blancos de máquina”

Además de la identificación de los compuestos volátiles provenientes de la migración de las cápsulas reutilizables estudiadas; como ya se ha comentado anteriormente durante el análisis cromatográfico se identificaron una serie de compuestos volátiles que, al restar la contribución del “blanco de máquina”, no se han discutido en el apartado anterior dado que, no provienen de las cápsulas reutilizables sino de la máquina de café con la que se llevaron a cabo los experimentos; y que es con la que el consumidor se prepara el café. Sin embargo, resulta relevante abordar la presencia de estos compuestos, ya que provienen de los materiales plásticos que conforman la máquina de café, incluido el depósito de agua (donde en los ensayos de migración se colocó el simulante alimentario). En este sentido, es importante diferenciar dichos compuestos en la clasificación realizada en el apartado anterior.

En la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos (áreas) tras el análisis de los “blancos de máquina” empleados entre las diferentes muestras. Las áreas que se muestran son el promedio de los cuatros blancos y se ha calculado la desviación estándar de los datos obtenidos.

Tabla 7. Resultados obtenidos (áreas) para los blancos de máquina.

t_R (min)	Compuestos	Nº CAS	Blanco_media
9,07	tetraethyl silicate	78-10-4	
16,71	2,6-di-tert-butylbenzoquinone	719-22-2	
17,2	2,4-di-tert-butylphenol ¹	96-76-4	1,92E+06
17,25	BHT ²	128-37-0	
18,25	TIXB ³	6846-50-0	3,30E+05
18,79	butanamide, N-methyl-4-(methylthio)-2-(2,2-dimethyl propylidene)amino	NIST: 191184	1,01E+06
19,22	1,3-di-iso-propylnaphthalene	NIST: 374052	8,77E+05
19,28	1,7-di-iso-propylnaphthalene	NIST: 374061	1,14E+06
19,7-19,9	2,6-DiPNs ⁴	24157-81-1	3,99E+06
20,6	2-ethylhexyl salicylate	118-60-5	1,68E+06
21,14	galaxolide	1222-05-5	7,41E+05
21,22	DiBP ⁵	84-69-5	8,61E+05
21,46	homosalate (3,3,5-trimethyl cyclohexyl salicylate)	118-56-9	5,99E+05
21,76	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro (4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	82304-66-3	4,89E+05
21,96	Ralox35 ⁶	6386-38-5	
22,05	hexadecanoic acid	57-10-3	1,24E+07
22,39	hexadecanoic acid, ethyl ester	628-97-7	9,70E+06
23,24	hexadecen-1-ol, trans-9	64437-47-4	5,28E+06
23,93	octadecanoic acid	57-11-4	2,58E+07
24,23	octadecanoic acid, ethyl ester	111-61-5	4,78E+06
25,98	Kodaflex DOA ⁷	103-23-1	
26,88	hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	23470-00-0	
26,99	2,4-bis(dimethylbenzyl)phenol	2772-45-4	1,96E+07
27,19	DiOP ⁸	131-20-4	3,20E+06
28,2	octocrylene ⁹	6197-30-4	2,74E+06
28,43	octadecanoic acid, 2,3-dihydroxy propyl ester	123-94-4	

¹ Antioxidante 33; ² Butylated hydroxytoluene; ³ 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate; ⁴ 2,6-di-iso-propylnaphthalene isómeros; ⁵ Diisobutyl phthalate; ⁶ Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate; ⁷ Adipato de bis(2-etilhexilo); ⁸ Diisooctyl phthalate y ⁹ 2-Ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate.

En la Tabla 7 se muestran de manera destacada (gris) aquellos compuestos cuya señal cromatográfica (área) proviene únicamente de la migración de la máquina y no han sido analizados con anterioridad. Entre estos “nuevos” compuestos se encuentran el octadecanoic acid, que como ya se ha mencionado anteriormente, presenta LME (60 mg/kg), pero su área cromatográfica es considerablemente menor que la obtenida en el análisis de la disolución multipatrón (0,42 mg/kg) poniendo de manifiesto que su migración está muy por debajo del límite fijado en la legislación. Únicamente el octadecanoic acid está clasificado como IAS, ya que se utiliza como aditivo (Singh et al., 2024).

Por otro lado, clasificados como NIAS se encuentran todos los iso-propylnaphthalenes identificados (1,3-di-iso-propylnaphthalene, 1,7-di-iso-propylnaphthalene y 2,6-DiPNs); dichos compuestos ya se han identificado en envases de plástico para contacto alimentario (Kato & Conte-Junior, 2021). También se encuentran dos compuestos empleados como estabilizantes UV, que son el 2-ethylhexyl salicylate y el homosalate (3,3,5-trimethyl cyclohexyl salicylate) que se han encontrado en plásticos de envases alimentarios, pero al no estar listados en el Reglamento

su presencia se puede considerar “contaminación” (Wongphan et al., 2025; Sapozhnikova & Hoh, 2019).

En el caso del DiBP, presente en tintas que puede contaminar el plástico (García Ibarra et al., 2019) ya ha sido clasificado anteriormente como NIAS en envases alimentarios (Kato & Conte-Junior, 2021). Y el hexadecanoic acid, ethyl ester; como ya se ha mencionado con anterioridad, al tratarse de un ethyl ester puede considerarse producto de degradación (Osorio et al., 2019). Otro posible NIAS es el hexadecen-1-ol, trans-9; dado a que no se ha encontrado información acerca del mismo ni se encuentra legislado.

Finalmente, el octocrylene, también llamado 2-ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate, presenta límite de migración específica, según el Reglamento (UE) 10/2011, que indica que debe ser inferior a 0,05 mg/kg. Suele utilizarse como estabilizante UV en plásticos, por lo que se considera IAS al tratarse de un aditivo.

En la Figura 10 se muestran los compuestos identificados en los “blancos de máquina” y que, por tanto, provienen de los componentes plásticos de la cafetera. Se puede observar que los compuestos mayoritarios son el 2,4-bis(dimethylbenzyl)phenol, el octadecanoic acid y el hexadecanoic acid, todos clasificados como compuestos IAS. Mientras que, el compuesto NIAS con mayor área es el hexadecanoic acid, ethyl ester. En este caso, se puede considerar que en los “blancos de máquina” solo el 32% de los compuestos son sustancias añadidas de manera intencionada, mientras que el 63% pueden considerarse NIAS, resultado de algún tipo de reacción y/o interacción.

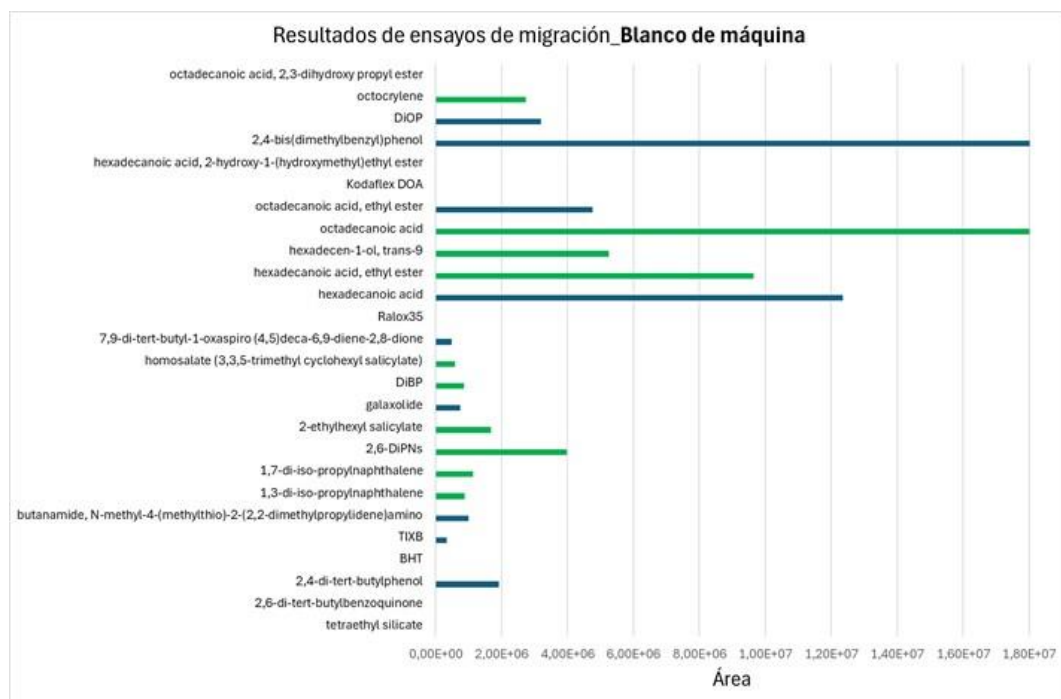


Figura 10. Resultados de migración de la máquina de café.

5. Conclusiones

Tras la realización del TFG, se ha llegado a una serie de conclusiones que se muestran a continuación:

- Del estudio de optimización llevado a cabo para establecer las condiciones más adecuadas para el análisis de la migración específica mediante microextracción en fase sólida (SPME-GC/MS) se ha seleccionado una temperatura de extracción de 60 °C durante 15 minutos, con la fibra SPME (PDMS).
- Tras llevar a cabo los ensayos de migración, con el simulante adecuado y bajo las condiciones más similares a la preparación de café con este tipo de máquinas, en ninguna de las cápsulas reutilizables estudiadas los valores obtenidos han superado los límites de migración específica (LME) para aquellos compuestos que fija la legislación (Reglamento (UE) 10/2011); por lo que se puede considerar que el uso de este tipo cápsulas de café reutilizables en cafeteras no supone un problema de salud para los consumidores.
- Si bien, se han identificado compuestos que no presentan LME pero que han sido añadidos de manera intencionada (IAS) para la fabricación de las cápsulas reutilizables; como de compuestos no añadidos de manera intencionada (NIAS) que son resultado de reacciones de degradación y/o interacción; siendo algunos de ellos ya han sido identificados en estudios similares de migración con otro tipo de materiales plásticos en contacto con alimentos.
- No se han apreciado grandes diferencias entre las distintas cápsulas reutilizables estudiadas, por lo que el uso de un filtro de acero inoxidable o de plástico; no contribuyen a la migración de compuestos volátiles.
- En general, tal y como cabría esperar para materiales de uso repetido, los compuestos volátiles que migran presentan una disminución en su migración tras los usos posteriores. Y en todos los casos, las cantidades migradas de dichos compuestos no suponen un riesgo para la salud del consumidor; si bien es necesario conocer el origen de los mismos y controlar su presencia.
- Por último, se ha evaluado también la propia máquina de café, la cual, al estar fabricada en plástico y entrar en contacto con el simulante alimentario (café, en el caso del uso por parte del consumidor) presenta migración de compuestos volátiles. Sería recomendable proponer estudios futuros que tengan en cuenta la señal conjunta tanto de la cafetera como de las cápsulas, ya que el consumidor está expuesto a ambos materiales en la preparación de un café de máquina.

Conclusions

After finishing this Final Degree Project, a series of conclusions have been reached, which are presented below:

- From the optimization study carried out to establish the most suitable conditions for the analysis of specific migration by solid-phase microextraction (SPME-GC/MS), an extraction temperature of 60 °C for 15 minutes was selected, using SPME fiber (PDMS).
- After carrying out the migration tests, with the appropriate simulant and under conditions most similar to the preparation of coffee with this type of machine, in none of the reusable capsules studied did the values obtained exceed the specific migration limits (SML) established by legislation (Regulation (EU) No. 10/2011); therefore, it can be considered that the use of this type of reusable coffee capsules in coffee machines does not pose a health risk for consumers.
- However, compounds without established SML were identified, including intentionally added substances (IAS) used in the manufacture of the reusable capsules, and non-intentionally added substances (NIAS) resulting from degradation and/or interaction reactions; some of them have already been identified in similar migration studies with other types of plastic materials in contact with food.
- No major differences were observed among the different reusable capsules studied; therefore, the use of an aluminum or a plastic filter does not contribute to the migration of volatile compounds.

In general, as expected for materials intended for repeated use, the volatile compounds that migrate show a decrease in migration after subsequent uses. In all cases, the amounts of these compounds migrated do not pose a risk to consumer health; however, it is necessary to determine their origin and control their presence.
- Finally, the coffee machine itself was also evaluated, as it is made of plastic and comes into contact with the food simulant (coffee), showing migration of volatile compounds. Future studies should consider both the coffee machine and the capsules together, since consumers are exposed to compounds from both materials during coffee preparation.

6. Valoración personal

Este Trabajo de Fin de Grado me ha brindado la oportunidad de aplicar de manera práctica los conocimientos adquiridos a lo largo de la carrera, especialmente relacionados con las asignaturas del departamento de Química Analítica.

La parte experimental de este proyecto ha requerido una gran dedicación en el laboratorio a lo largo del curso, lo que me ha permitido adentrarme en el ámbito de la investigación científica.

Gracias a esta experiencia, he desarrollado una mayor autonomía y he mejorado mis habilidades en la preparación y manipulación de muestras, el análisis de resultados y el manejo del cromatógrafo.

Otro aspecto importante que he aprendido a gestionar ha sido el tiempo, lo cual considero esencial en cualquier labor investigadora. El extenso tiempo dedicado a la búsqueda de bibliografía científica ha fortalecido mis competencias en el manejo de recursos especializados, mejorando significativamente mi capacidad de análisis y síntesis de la información, lo que será de gran utilidad en futuras investigaciones.

En conjunto, valoro esta experiencia de manera muy positiva tanto a nivel personal como profesional. Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi tutora, Esther Asensio, por su apoyo constante y comprensión durante todos estos meses, en especial los últimos y por transmitirme una visión más analítica dentro del campo de la Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Considero una gran oportunidad haber trabajado junto a una gran profesional de la investigación en Química Analítica, lo que ha contribuido significativamente a mi crecimiento académico.

7. Bibliografía

- Asensio, E., Peiró, T. & Nerín, C. (2019). "Determination the set-off migration of ink in cardboard-cups used in coffee vending machines". *Food and Chemical Toxicology*, 130, pp. 61–67. DOI: 10.1016/j.fct.2019.05.022
- Business Research Insights. (2025). *Coffee machine market size, share, growth, and industry analysis, by type (drip coffee machine, capsule coffee machine, espresso coffee machine), by application (commercial, office, household) and regional insights and forecast to 2033*. Disponible en: <https://www.businessresearchinsights.com/market-reports/coffee-machine-market-123228> [Consultado 02-09-2025].
- Café Espresso. (2024). "Cápsulas de café reutilizables: cómo funcionan y cuánto puedo ahorrar". <https://cafeespresso.org/capsulas-de-cafe-reutilizables-como-funcionan-y-cuanto-puedo-ahorrar/>
- ChemicalBook. (2025). "2,4-bis (alpha,alpha-dimethylbenzyl)phenol (CB Number CB1269112)". *ChemicalBook*. Disponible en [consultado 04-09-2025]: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1269112.htm
- Darbre, P. D. (2020). "Chemical components of plastics as endocrine disruptors: Overview and commentary". *Birth Defects Research*, 112(17), pp. 1300–1307. DOI: 10.1002/bdr2.1778
- Di Bella, G., Potortì, A. G., Lo Turco, V., Saitta, M., & Dugo, G. (2014). "Plasticizer residues by HRGC–MS in espresso coffees from capsules, pods and moka pots". *Food Control*, 41, pp. 185-192. DOI: 10.1016/j.foodcont.2014.01.026
- Dittmann, B., Schmid, P., & Kemmer, D. (2022). "Role of food contact materials in the safety assessment of potentially hazardous substances and in the dietary exposure of infants". *Global Pediatrics*, 2, 100013. DOI: 10.1016/j.gped.2022.100013
- García Ibarra, V., Rodríguez Bernaldo de Quirós, A., Paseiro Losada, P., & Sendón, R. (2019). "Non-target analysis of intentionally and non-intentionally added substances from plastic packaging materials and their migration into food simulants". *Food Packaging and Shelf Life*, 21, 100325. DOI: 10.1016/j.fpsl.2019.100325
- Guart, A., Bono-Blay, F., Borrell, A., & Lacorte, S. (2011). "Migration of plasticizers phthalates, bisphenol A and alkylphenols from plastic containers and evaluation of risk". *Environmental Science and Pollution Research*, 18(3), pp. 546–558. DOI: 10.1080/19440049.2011.555845
- International Coffee Organization. (2023). *Coffee development report 2022–23*. Disponible en: <https://www.icocoffee.org/documents/cy2024-25/coffee-development-report-2022-23.pdf> [Consultado 03-07-2025]

- Kato, L. S., & Conte-Junior, C. A. (2021). "Safety of plastic food packaging: The challenges about non-intentionally added substances (NIAS) discovery, identification and risk assessment". *Polymers*, 13(13), 2017. DOI: 10.3390/polym13132077
- Luo, S., Li, J., Zhou, Y., Zhai, Z., Li, Q., Huang, Z., He, W., Zhong, K., Kong, B. H., Xia, Z., Kwok, H. F., & Zhu, L. (2025). "Diisooctyl phthalate (DIOP) exposure leads to cell apoptosis to HUVEC cells and toxicity to *Caenorhabditis elegans* through increasing the oxidative stress". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 290, 117594. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2024.117594
- Mamun, A. A., Prasetya, T. A. E., Dewi, I. R., & Ahmad, M. (2022). "Microplastics in human food chains: Food becoming a threat to health safety". *Science of the Total Environment*, 858, 159834. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159834
- National Center for Biotechnology Information. (2025). *PubChem Compound Summary for CID 24699, Monostearin*. Disponible en [Consultado 04-09-2025]: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Monostearin>
- Osorio, J., Dreolin, N., Aznar, M., Nerín, C., & Hancock, P. (2019). "Determination of volatile non-intentionally added substances coming from a starch-based biopolymer intended for food contact by different gas chromatography-mass spectrometry approaches". *Journal of Chromatography A*, 1599, 215–223. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.04.007
- Reglamento (UE) 10/2011 de la Comisión, de 14 de enero de 2011 sobre los materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L 12, de 15 de enero de 2011.
- Reglamento (UE) 178/2002 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 28 de enero de 2002, por el que se establecen los principios y los requisitos generales de la legislación alimentaria, se crea la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria y se fijan procedimientos relativos a la seguridad alimentaria. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L 31, de 1 de febrero de 2002.
- Roursgaard, M., Rothmann, M.H., Schulte, J., Karadimou, I., Marinelli, E., & Møller, P. (2022). "Genotoxicity of particles from grinded plastic items in Caco-2 and HepG2 cells". *Frontiers in Public Health*, 10, 906430. DOI: 10.3389/fpubh.2022.906430
- Samoggia, A., & Riedel, B. (2018). "Coffee consumption and purchasing behavior review: Insights for further research". *Appetite*, 129, pp. 70–81. DOI: 10.1016/j.appet.2018.07.002
- Sapozhnikova, Y., & Hoh, E. (2019). "Suspect screening of chemicals in food packaging plastic film by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry". *LCGC Europe*. Disponible en [Consultado 03-09-2025]:

<https://www.chromatographyonline.com/view/suspect-screening-chemicals-food-packaging-plastic-film-comprehensive-two-dimensional-gas-chromato-1>

- Sheikh, I. A., & Beg, M. A. (2019). "Structural characterization of potential endocrine disrupting activity of alternate plasticizers di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA), acetyl tributyl citrate (ATBC) and 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TPIB) with human sex hormone-binding globulin". *Reproductive Toxicology*, 83, pp. 46–53. DOI: 10.1016/j.reprotox.2018.11.003
- Singh, S., Pereira, J., Guerreiro, P., Selbourne, C., Paula, C., Cunha, A., Sousa, C., & Poças, F. (2024). "Safety profile of ZnO active packaging PBAT based biomaterial for food packaging: First tier evaluation". *Food Control*, 161, 110389. DOI: 10.1016/j.foodcont.2024.110389
- Stevens, S., Bartosova, Z., Völker, J., & Wagner, M. (2024). "Migration of endocrine and metabolism disrupting chemicals from plastic food packaging". *Environment International*, 189, 108791. DOI: 10.1016/j.envint.2024.108791
- Su, Q.-Z., Vera, P., Aznar, M., Mercea, P. y Nerín, C. (2021) "Decontamination efficiencies of post-consumer high-density polyethylene milk bottles and prioritization of high-concern volatile migrants", *Resources, Conservation & Recycling*, 171, 105640. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105640
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2020). *Final scope of the risk evaluation for 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[γ]-2-benzopyran (HHCB) CASRN 1222-05-5 (EPA Document No. EPA-740-D-20-013)*. Disponible en [Consultado 04-09-2025]: https://www.epa.gov/sites/production/files/2020-09/documents/casrn_1222-05-5_hexahydro-466788-hexamethylcyclopentag-2-benzopyranhhcb_finalscope.pdf
- Wongphan, P., Canellas, E., Nerín, C., Estremera, C., Harnkarnsujarit, N., & Vera, P. (2025). "Screening and relative quantification of migration from novel thermoplastic starch and PBAT blend packaging". *Foods*, 14(13), 2171. DOI: 10.3390/foods14132171
- Yang, Y., Yan, C., Li, A., Qiu, J., Yan, W., & Dang, H. (2024). "Effects of the plastic additive 2,4-di-tert-butylphenol on intestinal microbiota of zebrafish". *Journal of Hazardous Materials*, 469, 133987. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.133987