



Facultad de Veterinaria
Universidad Zaragoza



Trabajo Fin de Grado en Ciencia y Tecnología de los alimentos

Estudios de migración en materiales de silicona para usos alimentarios.

Migration studies in silicone for food use.

Autor/es

Joaquín Uranga Murillo

Director/es

Esther Asensio Casas

Facultad de Veterinaria

2020

Índice

Resumen.....	3
Abstract	4
1. Introducción	5
1.1. La silicona y sus principales utilidades	5
1.2. Uso de productos de silicona en contacto con alimentos	7
2. Justificación y objetivos.....	9
3. Material y métodos.....	11
3.1. Moldes de silicona sometidos a estudio	11
3.2. Estudio tratamiento de post-curado	11
3.3. Estudios de migración	12
3.4. Extracción del Tenax® para su análisis mediante SPME-GC-MS	14
3.5. Optimización del análisis mediante SPME-GC-MS	14
4. Resultados y discusión	17
4.1. Resultados del tratamiento post-curado de los moldes	17
4.2. Resultados de la optimización del análisis mediante SPME-GC-MS	18
4.3. Resultados de los estudios de migración	20
4.3.1. Cuantificación siloxanos identificados en los extractos de migración	23
5. Conclusiones.....	27
6. Valoración personal.....	29
7. Bibliografía	31

Resumen

Este Trabajo Fin de Grado se ha centrado en la realización de estudios de migración en materiales de siliconas para uso alimentario, en concreto, se han estudiado moldes de silicona para hornear magdalenas de cuatro marcas diferentes disponibles en el mercado.

Se ha llevado a cabo una evaluación del tratamiento post-curado aplicado a los moldes de silicona. Para ello, se ha cuantificado la pérdida de compuestos orgánicos volátiles (COVs) tras un calentamiento a 200°C durante 4 horas, como la pérdida de peso expresada en %. Dos de los moldes estudiados (moldes L y S) han mostrado pérdidas muy inferiores al 0,5% recomendado por la norma BfR (2007), mientras que los otros dos moldes estudiados (moldes C y CC) han superado ese límite.

Los estudios de migración se han llevado a cabo de acuerdo a las condiciones del Reglamento (UE) Nº 10/2011, donde se especifica que los ensayos tienen que ser ajustados al uso real de los materiales, por lo que, se han realizado en un horno a 175°C durante 1 hora utilizando Tenax® como simulante alimentario sólido.

La identificación de los compuestos volátiles que migran se ha realizado mediante microextracción en fase sólida (SPME) acoplada a cromatografía de gases (GC-MS). Se ha optimizado la fibra SPME a utilizar, encontrando como la más adecuada la fibra SPME gris. Se han identificado cinco ciclosiloxanos, así como otros compuestos de interés que son el naftaleno, el 2-tert-butil-4-metilfenol, el 1,1-bifenilo y 2,6-ditert-butil-4-metilfenol (BHT), que se utilizan como emolientes, lubricantes y antioxidantes.

Se ha cuantificado la migración de los cinco ciclosiloxanos identificados y en los cuatro moldes estudiados la migración de los siloxanos ha sido muy inferior al límite de 10 mg/dm² recomendado. Por lo que los cuatro moldes de silicona cumplen los requisitos para contacto alimentario respecto a este tipo de compuestos.

Abstract

This Final Degree Project has focused on migration studies in silicone materials for food use, specifically, silicone molds for baking muffins from four different brands available on the market have been studied.

An evaluation of the post-curing treatment applied to the silicone molds has been accomplished. For this, the loss of volatile organic compounds (VOCs) after heating at 200°C for 4 hours has been quantified, as the weight loss expressed in %. Two of the molds studied (molds L and S) have shown losses much lower than the 0,5% recommended by the BfR standard (2007), while the other two molds studied (molds C and CC) have exceeded this limit.

The migration studies have been carried out according to the conditions of Regulation (EU) No.10/2011, which specifies that the tests have to be adjusted to the real use of the materials, so they have been performed in an oven at 175°C for 1 hour using Tenax® as a solid food simulant.

The identification of the volatile compounds that migrate has been realized by solid phase microextraction (SPME) coupled to gas chromatography (GC-MS). The SPME fiber to be used has been optimized, finding the gray SPME fiber as the most suitable. Five cyclosiloxanes (from D4 to D8) have been identified, as well as other compounds of interest which are naphthalene, 2-tert-butyl-4-methylphenol, 1,1'-biphenyl and 2,6-ditert-butyl-4-methylphenol (BHT), which are used as emollients, lubricants and antioxidants.

The migration of the five cyclosiloxanes identified has been quantified and in all of the four molds studied the migration of the siloxanes was much lower than the recommended limit of 10 mg/dm². Therefore, the four silicone molds meet the requirements for food contact with respect to this type of compound.

1. Introducción

1.1. La silicona y sus principales utilidades

El cocinado constituye una de las formas más antiguas de procesar los alimentos, y ha desempeñado un papel esencial en la evolución fisiológica y social del ser humano, mejorando el aprovechamiento y la asimilación de los alimentos por el hombre, que de esta forma necesitó dedicar menos tiempo a la masticación y la digestión, desarrollando así un tracto digestivo más eficiente que permitió disponer de mayor cantidad de energía para el desarrollo del cerebro. (Ordóñez, García & Cambero, 2019). Al principio, la cocción se realizaba directamente en el fuego, con la aparición de la cerámica y de las primeras vasijas surgieron los hornos, que permitían una cocción más homogénea. A lo largo de la historia han ido apareciendo diferentes materiales con los que elaborar los utensilios de cocina como el cobre, el hierro forjado o el aluminio; pero es a principios del siglo XX cuando el plástico se hace muy popular y sustituye a algunos de estos materiales en el ámbito doméstico, hasta llegar al uso de los moldes de silicona como uno de los tipos de recipientes para hornear repostería más utilizados. En los años 70 la etnógrafa Anni Gamerith estudió la evolución entre los utensilios de cocina, los alimentos y las fuentes de calor (Hörandner, 2003).

Actualmente, el uso de materiales de silicona está extendido en todos los ámbitos de nuestra vida, desde la construcción hasta el campo de la medicina, dada la gran variedad de aplicaciones, industriales, médicas y/o domésticas. El término **silicona** lo acuñó en 1901 Frederick Kipping, y toda su investigación fue la base para el desarrollo industrial de las gomas sintéticas (Kipping & Lloyd, 1901). En 1938, J.F. Hyde, investigador de la empresa de vidrio y cerámica Corning Inc., tras haber estudiado las investigaciones de Kipping tratando de combinar las propiedades de los compuestos de carbono con las de los compuestos de silicio, desarrolló lo que hoy en día denominamos material de silicona. Desde entonces, se ha investigado y mejorado su proceso de producción para la obtención de productos con diferentes propiedades.

La base para la elaboración de las siliconas es la sílice (dióxido de silicio, SiO₂) muy abundante en la arena de playa, arenisca y rocas similares. Las siliconas se elaboran a partir de clorosilanos, tetraetoxisilano y otros compuestos de silicio similares. Los siloxanos, a menudo llamados siliconas, son moléculas con un esqueleto de oxígeno-silicio (-Si-O-Si-O-Si-O-Si-), en el que cada átomo de silicio lleva dos grupos orgánicos (Rücker & Kümmerer, 2015), tal y como se muestra en la Figura 1.

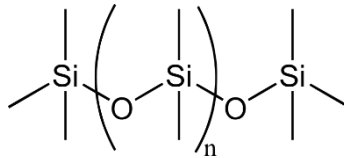


Figura 1. Estructura base de una silicona
(<https://es.m.wikipedia.org/wiki/Archivo:PDMS.svg>)

Dependiendo de las condiciones de su obtención y de posteriores procesos químicos, su utilidad será diferente, se utilizan diversos compuestos para acelerar o mejorar la producción del producto final y/o abaratar costes de producción. La silicona sin curar es un compuesto líquido muy adhesivo, que debe sufrir un proceso de curado, vulcanizado o catalizado para que se convierta en un material sólido. Los tipos principales de curado en las siliconas son: curado por condensación, curado con peróxidos y curado con platino.

Estos tipos de siliconas se diferencian en su método de producción. El proceso de producción de la silicona por condensación es un proceso muy largo, durante el cual la silicona se forma y se obtiene como subproducto etanol. Para acelerar la velocidad de la reacción de curado se pueden añadir catalizadores: peróxidos, en el caso de la silicona curada con peróxidos, y en el otro tipo de silicona se adiciona platino. En el caso de utilizar peróxidos la reacción se acelera, pero en esta reacción se generan subproductos que generan malos olores y pueden producir malos sabores si la silicona está destinada a entrar en contacto con alimentos. Por otro lado, la reacción de poli-adición que se produce en la silicona curada con platino es mucho más rápida que la iniciada con peróxidos y además no se producen subproductos, que puedan generar malos sabores y olores. La silicona platino es la más cara de producir, pero es la más adecuada para la producción de materiales destinados a entrar en contacto con alimentos. (Llorente, 2001)

Las diferentes propiedades de las siliconas aportan grandes ventajas como material de contacto con alimentos como una superficie no pegajosa, resistencia a temperaturas extremas (desde -65°C hasta 220°C), gran flexibilidad y resistencia a la deformación por compresión, así como un bajo peso que hace muy manejable todos los moldes o utensilios elaborados con este material y, además, un aspecto muy importante como es su baja toxicidad. Es por ello que, su aceptación para la elaboración de alimentos en la cocina ha sido y es muy amplia. Los materiales y artículos de silicona para contacto con alimentos están muy extendidos en el mercado y se pueden encontrar con frecuencia en el uso tanto comercial como doméstico (Helling *et al.*, 2012).

Debido al coronavirus y el confinamiento que ha generado la enfermedad (COVID-19), la población se ha visto “obligada” a volver a la cocina casera, sacando así el lado más creativo

para elaborar platos y postres con productos de la despensa. Según datos de Nielsen (Nielsen Company, 2020) entre las categorías que más crecimiento de ventas han experimentado durante esta pandemia se encuentran, por ejemplo, todo lo relacionado con ingredientes para la repostería y utensilios de cocina (AZTI, 2020). Por tanto, el uso de objetos de silicona también ha aumentado, dado que gran parte de la población utiliza moldes de este material para hornear repostería, por ejemplo, bizcochos o magdalenas, así como cubiteras de silicona y otros utensilios de cocina: cucharas, espátulas, guantes y manteles para hornear.

El uso de moldes de silicona ofrece las siguientes ventajas: facilidad en la retirada del alimento horneado del interior del molde, dado que el material no retiene mucho el calor y evita posibles quemaduras al manipularlo; recuperación de la forma inicial tras su uso, lo que permite su reutilización durante mucho tiempo; diversidad en tamaños, formas y colores que lo hace muy atractivo comercialmente; así como versatilidad en su utilización tanto para hornos convencionales, hornos microondas y/o congeladores. La función principal de estos moldes es contener el producto a hornear/congelar para que el producto final adquiera la forma característica del molde y evitar que se pierda o se contamine con el exterior.

1.2. Uso de productos de silicona en contacto con alimentos

En las siliconas puede haber un contenido de oligómeros, denominados siloxanos, que son compuestos residuales del proceso de polimerización o son resultado de las reacciones químicas durante el procesado. Helling *et al.* (2009) observaron que los elastómeros de silicona (polímeros amorfos) no son totalmente inertes cuando entran en contacto con alimentos grasos o aceitosos y, en ocasiones, pueden mostrar una alta migración en comparación con los moldes de metal. Además, existe la posibilidad de que se formen siloxanos durante el uso de los productos de silicona, por ejemplo, por un uso repetido del molde para hornear a altas temperaturas (Cederberg & Jensen, 2017).

Por todo ello, después de su elaboración todos los productos de silicona que van a utilizarse en contacto con alimentos deberían recibir un tratamiento térmico denominado post-curado y que consiste en un calentamiento a 200°C durante 4 horas. Con ello, se disminuye la cantidad de siloxanos de bajo peso molecular (COVs: compuestos orgánicos volátiles) presentes en el producto y, que pueden ser liberados y entrar en contacto con los alimentos al utilizarse a altas temperaturas. Este tratamiento térmico es necesario para cumplir con los requisitos según la norma BfR (2007) "*Recommendations on Food Contact Materials*", norma alemana que no es de obligado cumplimiento, que fija que no deben producirse pérdidas superiores al 0,5% (p/p) en los materiales destinados a contacto con alimentos, tras el tratamiento de post-curado mencionado anteriormente. Droth, Gerl & Simat (2016),

demonstraron que los valores de COVs disminuyen con el aumento de la temperatura, tiempo y flujo de aire aplicado al material, consiguiendo una reducción de COVs desprendidos del 1,03% a un 0,38% (p/p).

Un aspecto importante a estudiar y controlar es la posible migración envase/alimento que pueden presentar los moldes de silicona como resultado del calentamiento a alta temperatura, que pueden causar alteraciones en la composición del alimento y/o en las características organolépticas del mismo. Al ser materiales que están en contacto directo con los alimentos, es importante comprobar que no desprenden compuestos perjudiciales para la salud del consumidor.

Para los materiales en contacto con alimentos, existe legislación vigente que concreta y regula la migración (global y específica) para aquellas sustancias que pueden migrar hacia los alimentos y resultar perjudiciales para la salud del consumidor. Actualmente, la legislación más desarrollada y restrictiva es la relativa a materiales plásticos, de acuerdo a ella y a la relacionada con materiales de silicona se ha realizado este Trabajo Fin de Grado.

Disposiciones comunitarias:

- Reglamento (CE) n° 1935/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de octubre de 2004, sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos.
- Reglamento (UE) n° 10/2011 de la Comisión, de 14 de enero de 2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos.

Disposiciones nacionales:

- Real Decreto 847/2011, de 17 de junio, por el que se establece la lista positiva de sustancias permitidas para la fabricación de materiales poliméricos destinados a entrar en contacto con los alimentos.

Este Real Decreto 847/2011 es conforme al Reglamento 1935/2004, reglamento marco comunitario relativo a materiales destinados a entrar en contacto con alimentos, que establece en su artículo 11 que, a falta de medidas específicas comunitarias, los Estados miembros pueden mantener o adoptar disposiciones nacionales en este ámbito. Se aplica a productos acabados destinados a ponerse en contacto con productos alimenticios. Los materiales y objetos cubiertos son: adhesivos; elastómeros y cauchos naturales y sintéticos; resinas de intercambio iónico; **siliconas** y barnices; recubrimientos; y materiales plásticos no recogidos en el Anexo I del Reglamento (UE) 10/2011 (AESAN, 2020).

2. Justificación y objetivos

Actualmente la utilización de moldes de silicona en repostería casera está muy extendida, dado que su utilización es, principalmente, en horno a alta temperatura (hasta 220°C) estando en contacto directo con los alimentos que posteriormente van a ser consumidos, es importante asegurar que los moldes de silicona disponibles en el mercado resultan inocuos y son seguros para su uso alimentario, comprobando que no existe migración de ningún compuesto perjudicial para la salud de la persona/s que lo consumen. Además, es importante comprobar que el proceso de curado de la silicona, por parte de la empresa fabricante, es el correcto y por tanto no aumenta la migración de sustancias volátiles con el uso continuado de este tipo de materiales. Para la realización de este Trabajo Fin de Grado, se ha fijado como **objetivo general**:

- Llevar a cabo los estudios de migración a alta temperatura para una serie de moldes de silicona seleccionados.

Con el fin de desarrollar dicho objetivo principal se han establecido los siguientes **objetivos específicos** que se exponen a continuación:

- Someter los moldes de silicona seleccionados a un post-curado en el laboratorio, y estudiar primero la emisión de compuestos volátiles por parte de los moldes estudiados.
- Llevar a cabo los correspondientes ensayos de migración específica con simulante sólido (Tenax®) a alta temperatura.
- Identificación de los compuestos volátiles migrantes mediante microextracción en fase sólida (SPME) acoplada a cromatografía de gases (GC-MS).
- Análisis de los resultados obtenidos y evaluación de la migración específica proveniente de la utilización de los moldes de silicona tras varios usos a alta temperatura.

3. Material y métodos

3.1. Moldes de silicona sometidos a estudio

Para llevar a cabo este Trabajo Fin de Grado se han seleccionado cuatro tipos de moldes de silicona para magdalenas: dos tipos de moldes de silicona de fabricantes de mayor calidad, según sus especificaciones, y mayor precio (entre 8-14 €/6 unidades), que se denominaron moldes L y moldes S; que aseguran en sus especificaciones que están hechos a partir de silicona platino y que cada molde ha sufrido un tratamiento térmico de entre 6-7 horas para la eliminación de residuos potencialmente tóxicos; y dos tipos de moldes de silicona de fabricantes chinos, de menor precio (1-2 €/6 unidades), de los cuales el fabricante no informa de sus características, únicamente presentan el sello europeo para su utilización en contacto con alimentos (Reglamento (CE) n°1935/2004), y que se denominaron moldes C y moldes CC. En la Figura 2 se muestran fotos de los cuatro moldes de silicona estudiados.

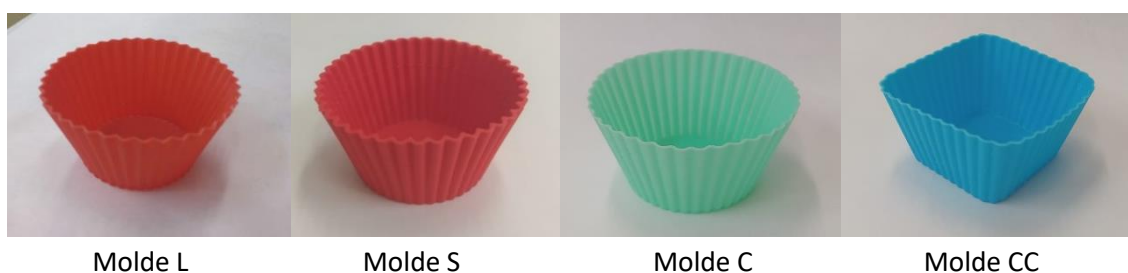


Figura 2. Imagen de los moldes de silicona sometidos a estudio.

3.2. Estudio tratamiento de post-curado

Tal y como se ha mencionado en el apartado Introducción, en la utilización de moldes de silicona a altas temperaturas, es decir en horno hasta los 220°C, es importante comprobar que la pérdida de peso es inferior al 0,5% (p/p) cuando se calientan a 200°C, al menos durante 4 horas (norma BfR, 2007) con objeto de asegurar que los compuestos volátiles que se pueden desprender (COVs), cuando se utilizan por primera vez los moldes de silicona, no resultan perjudiciales para la salud del consumidor.

Por todo ello, lo primero que se hizo con los cuatro moldes a estudiar, fue analizar la pérdida de peso tras un calentamiento a 200°C durante 4 horas, en correlación con estudios actuales con moldes de silicona donde están aplicando este periodo de calentamiento de la silicona con el fin de evaluar el tratamiento post-curado aplicado al material (Da Silva-Oliveira *et al.*, 2020). El procedimiento a seguir consistió primero, en tener durante 96 h los moldes en un desecador (Figura 3) con cloruro de calcio (CaCl₂), a continuación pesar en balanza analítica los moldes e inmediatamente meter en un horno a 200°C durante 4 horas, con control de

temperatura $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Transcurrido el tiempo fijado, los moldes se volvieron a meter en el desecador por espacio de 96 h y por último se pesaron, de nuevo en balanza analítica, registrando la pérdida de peso producida.



Figura 3. Imagen de los moldes de silicona en el desecador.

3.3. Estudios de migración

Para llevar a cabo los estudios de migración con los que se trata de evaluar la utilización de estos materiales, moldes de silicona, a altas temperaturas se consultó y se siguió el procedimiento descrito en el Reglamento (UE) Nº 10/2011. Es importante señalar que en dichos ensayos de migración se trabaja con los denominados simulantes alimentarios: *“medio de ensayo que imita un alimento; en su comportamiento, el simulante alimentario imita la migración a partir de materiales en contacto con los alimentos”*. Existen diferentes tipos de simulantes según el tipo de alimento que se quiere evaluar, tal y como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Lista de simulantes alimentarios (Reglamento (UE) Nº 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

En el artículo 9 del Real Decreto 847/2011, aplicable a las siliconas como dice en su artículo 3, se dice que los ensayos de migración se podrán efectuar bien en productos alimenticios o bien en simulantes, y que los ensayos para comprobar si la migración a los productos alimenticios se ajusta a los límites máximos permitidos se realizarán en las condiciones de duración y temperatura más extremas previsibles de uso real.

En este trabajo, al estudiar moldes de silicona destinados a hornear magdalenas, alimento seco, el propio reglamento determina que el simulante a usar tiene que ser el simulante E. Dicho simulante es un polímero de poli (óxido 2,6-difenil-p-fenileno) también

conocido como Tenax®; que presenta una alta porosidad y superficie específica aportándole una gran capacidad de adsorción.

Antes de su utilización en los ensayos de migración, el Tenax® se debe limpiar previamente mediante extracción Soxhlet con acetona durante 6 h, tal y como describe la Norma UNE- EN 14338. Además, siguiendo esta misma norma, se calculó la cantidad de simulante E (g) que hay que utilizar en cada ensayo en base a la superficie de contacto (dm²), debiéndose mantener una relación de 4 g Tenax®/dm². Todos los moldes seleccionados para este estudio fueron del mismo tamaño, por lo que se calculó su superficie en cm² y se utilizó la cantidad adecuada de Tenax® para los ensayos de migración. La superficie total de contacto calculada es de 15,90 cm², por lo que la cantidad de Tenax® a utilizar en cada ensayo fue de 0,64 g.

Para elegir las condiciones de tiempo y temperatura en las que llevar a cabo los ensayos de migración, se recurrió al reglamento (UE) N° 10/2011, utilizando los cuadros 1 y 2 que muestran las peores condiciones posibles de uso respecto al tiempo y temperatura de contacto (Tabla 2).

Tabla 2. Condiciones de ensayo de migración (tiempo y temperatura) de acuerdo el Reglamento (UE) N° 10/2011

Tiempo de contacto		Temperatura de contacto	
Tiempo de contacto en las peores condiciones previsible de uso	Duración del ensayo	Contacto en las peores condiciones previsible de uso	Condiciones de ensayo
$t \leq 5 \text{ min}$	5 min	Temperatura de contacto	Temperatura de ensayo
$5 \text{ min} < t \leq 0,5 \text{ h}$	0,5 hora	$T \leq 5 \text{ °C}$	5 °C
$0,5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 hora	$5 \text{ °C} < T \leq 20 \text{ °C}$	20 °C
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2 horas	$20 \text{ °C} < T \leq 40 \text{ °C}$	40 °C
$2 \text{ h} < t \leq 6 \text{ h}$	6 horas	$40 \text{ °C} < T \leq 70 \text{ °C}$	70 °C
$6 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 horas	$70 \text{ °C} < T \leq 100 \text{ °C}$	100 °C o temperatura de reflujo
$1 \text{ día} < t \leq 3 \text{ días}$	3 días	$100 \text{ °C} < T \leq 121 \text{ °C}$	121 °C (*)
$3 \text{ días} < t \leq 30 \text{ días}$	10 días	$121 \text{ °C} < T \leq 130 \text{ °C}$	130 °C (*)
Más de 30 días	Véanse las condiciones específicas	$130 \text{ °C} < T \leq 150 \text{ °C}$	150 °C (*)
		$150 \text{ °C} < T < 175 \text{ °C}$	175 °C (*)
		$T > 175 \text{ °C}$	Ajustar la temperatura a la temperatura real en el punto de contacto con el alimento (*)

De acuerdo con la Tabla 2 las condiciones de ensayo seleccionadas fueron: 1 h a 175°C, dado que se estima que la utilización de los moldes de silicona para la cocción de magdalenas se encuentra dentro de ese rango, y correspondería a las peores condiciones de uso (mayor tiempo y temperatura).

Para la realización de los ensayos de migración, en cada molde de silicona, se añadió la cantidad pesada de 0,64 g de Tenax®. Dado que las condiciones de ensayo fijadas eran 1 h a 175°C y que los compuestos a identificar posteriormente mediante SPME-GC-MS tienen características volátiles, los moldes de silicona se introdujeron individualmente en botes de cierre hermético con juntas de silicona, tal y como se muestra en la Figura 4, colocando un blanco de Tenax® (0,64 g de Tenax® en una placa Petri de vidrio) con objeto de eliminar la migración de compuestos volátiles provenientes de las juntas de sellado. Como se utilizaron dos tipos de botes herméticos diferentes, se trabajó con un blanco de Tenax® en cada uno de ellos. Una vez preparadas las muestras se introdujeron en una estufa con control de temperatura a

175°C durante 1 hora. Una vez transcurrido el tiempo del ensayo, los botes herméticos se sacaron de la estufa y se dejaron alcanzar temperatura ambiente, antes de ser abiertos para analizar el Tenax®.



Figura 4. Botes herméticos para ensayos de migración (con los dos tipos de juntas empleadas).

3.4. Extracción del Tenax® para su análisis mediante SPME-GC-MS

Una vez realizados los ensayos de migración, el siguiente paso consiste en la extracción del simulante para ser analizado mediante microextracción en fase sólida acoplada a cromatografía de gases (SPME-GC-MS). Para ello se siguió el procedimiento de extracción del Tenax® descrito por Aznar *et al.*, (2016). Una vez trasvasado el Tenax® a un tubo de vidrio con tape, se adicionan 5 g de etanol (EtOH) y se introduce durante 1 h en baño de ultrasonidos. A continuación, se lleva a una centrífuga durante 10 min a 4000 rpm, se recoge el sobrenadante y se lleva a un vial de 20 mL. Sobre el Tenax® que queda se adicionan 3 g de EtOH y se repite el tratamiento de 1 h en baño de ultrasonidos y posterior centrifugación. Por último, se juntan los dos sobrenadantes del procedimiento de extracción por duplicado. El extracto obtenido se analizó mediante SPME-GC-MS.

3.5. Optimización del análisis mediante SPME-GC-MS

Para el análisis de los extractos etanólicos, resultantes de la migración de los moldes de silicona, se seleccionó como técnica de análisis SPME-GC-MS, donde hay que fijar las condiciones de la microextracción en fase sólida: temperatura y tiempo de contacto, entre otras; y el tipo de fibra SPME a utilizar, ya que dependiendo de la polaridad de los analitos a determinar existen diferentes tipos que pueden utilizarse. Para este trabajo se seleccionaron dos tipos de fibras: la fibra GRIS (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsioxane (DVB/CAR/PDMS)) adecuada para analitos volátiles con polaridad intermedia y la fibra ROJA (polydimethylsioxane (PDMS)) para analitos volátiles con características polares.

La utilización de SPME-GC-MS para el análisis de compuestos volátiles está limitada por el % de EtOH del extracto a analizar. Estudios preliminares llevados a cabo en el grupo de investigación GUIA por Asensio, Montañés & Nerín (2020), pusieron de manifiesto que se puede

diluir el extracto etanólico a un 20% para poder ser analizado mediante esta técnica instrumental, consiguiendo un resultado eficaz de las fibras utilizadas. Por ello, del extracto conjunto recogido en el vial de 20 mL se tomaron aproximadamente 3 g, pesados en balanza analítica, y se le adicionan 12 g de agua, obteniendo un extracto a analizar con un 20% de EtOH. Las condiciones para el análisis fueron:

- Módulo SPME (CTC Analytics CombiPal autosampler): fibra SPME (gris y roja), agitación a 500 rpm, tiempo de incubación 2 min, temperatura 80°C, tiempo de extracción 20 min y tiempo de desorción 2 min. A todas las muestras antes de su análisis se les adiciona aproximadamente 2 g de NaCl.
- Cromatógrafo GC-MS (Agilent 6809N con detector de espectrometría de masas MS 5975B): columna capilar HP-5 (Agilent Technologies, Madrid, Spain), programa del horno: 50°C durante 5 min, rampa de 10°C/min hasta los 300°C, mantener 5 min. Adquisición en modo SCAN ($m/z = 50-800$). La identificación de los compuestos volátiles se llevó a cabo utilizando la biblioteca de espectros presente en el software del equipo (NIST Chemistry WebBook).

Para la optimización del tipo de fibra a utilizar (gris o roja) se seleccionaron los extractos obtenidos de los moldes L y moldes C, y en función de los resultados obtenidos se seleccionó una de ellas para el estudio completo de los cuatro moldes de silicona.

4. Resultados y discusión

4.1. Resultados del tratamiento post-curado de los moldes

Para comprobar si los moldes de silicona han sido sometidos al correcto tratamiento térmico antes de su comercialización, tal y como se ha comentado en el apartado de Introducción, se evaluó la pérdida de compuestos volátiles (COVs), y se comprobó si se superaba o no el límite establecido por la norma BfR (2007), que es de 0,5% (p/p). Los resultados obtenidos tras la evaluación de los cuatro moldes de silicona estudiados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados evaluación tratamiento post-curado aplicado a los moldes de silicona

Moldes	Peso antes (g)	Peso después (g)	Perdida (g)	% de pérdida
L1	8,0209	7,9913	0,0296	0,37
L2	8,7123	8,6835	0,0288	0,33
S1	13,0392	13,0100	0,0292	0,22
S2	13,0653	13,0339	0,0314	0,24
C1	6,9781	6,835	0,1431	2,05
C2	6,9023	6,8108	0,0915	1,33
CC1	8,0783	7,9786	0,0997	1,23
CC2	8,8142	8,7074	0,1068	1,21

Tal y como se puede observar en la Tabla 3 los resultados obtenidos experimentalmente muestran que, los moldes de silicona de mayor calidad (moldes L y moldes S), elaborados con silicona platino, presentan pérdidas inferiores al 0,5% cumpliendo los requisitos fijados por la norma BfR (2007). Mientras que en el caso de los moldes de menor calidad (moldes C y moldes CC), de los cuales no se dispone de sus especificaciones, presentan pérdidas de peso (COVs) muy superiores al límite establecido, del orden del 1,5-2%, poniendo de manifiesto que no han sido sometidos al tratamiento post-curado correcto y que permite su utilización directa con alimentos.

De acuerdo con estos resultados se podría decir que los moldes de silicona L y S cumplen los requisitos para utilizarse a alta temperatura en contacto con alimentos; ya que la pérdida de compuestos volátiles es inferior al 0,5% (p/p) cuando se calientan por primera vez. Mientras que los moldes de silicona C y CC no cumplen dicho requisito, ya que su pérdida de compuestos volátiles es muy superior al 0,5% (p/p), como también se ha observado en otros estudios llevados a cabo con moldes de silicona, por Helling, Kutschbach & Joachim Simat, (2010), cuyos resultados mostraron que el 18% de todas las muestras de silicona analizadas contenían más del 0,5% (p/p) de sustancias volátiles, incluidos los oligómeros de siloxano. Por ello, estos moldes de menor calidad (C y CC) no deberían utilizarse en contacto con alimentos directamente, es

decir, habría que calentarlos sucesivas veces sin alimentos con el objetivo de que liberasen COVs hasta una pérdida de peso constante e inferior al 0,5% (p/p). Dado que esto último no es factible por parte del consumidor que los compra, directamente estos moldes no deberían utilizarse, si bien como no existe legislación oficial respecto a la pérdida de COVs, únicamente unas recomendaciones, estos moldes cumplen los requisitos para utilizarse en contacto alimentario.

4.2. Resultados de la optimización del análisis mediante SPME-GC-MS

Mientras se llevaba a cabo la evaluación del tratamiento post-curado aplicado a los moldes de silicona, se realizó la optimización de las condiciones más adecuadas para el análisis de siloxanos en los extractos de migración. Para ello, lo primero que se hizo fue optimizar la selección de la fibra SPME a utilizar para el análisis mediante SPME-GC-MS. Se analizaron los extractos obtenidos de unos ensayos de migración para los moldes L y moldes C, obteniendo el área de pico de los compuestos identificados como siloxanos, de acuerdo con la biblioteca de espectros del equipo GC-MS (NIST Chemistry WebBook) con más de un 90% de correspondencia, para cada una de las dos fibras seleccionadas, fibra ROJA y fibra GRIS. En las Figuras 5 y 6 se comparan los cromatogramas obtenidos para cada tipo de molde con cada una de las dos fibras.

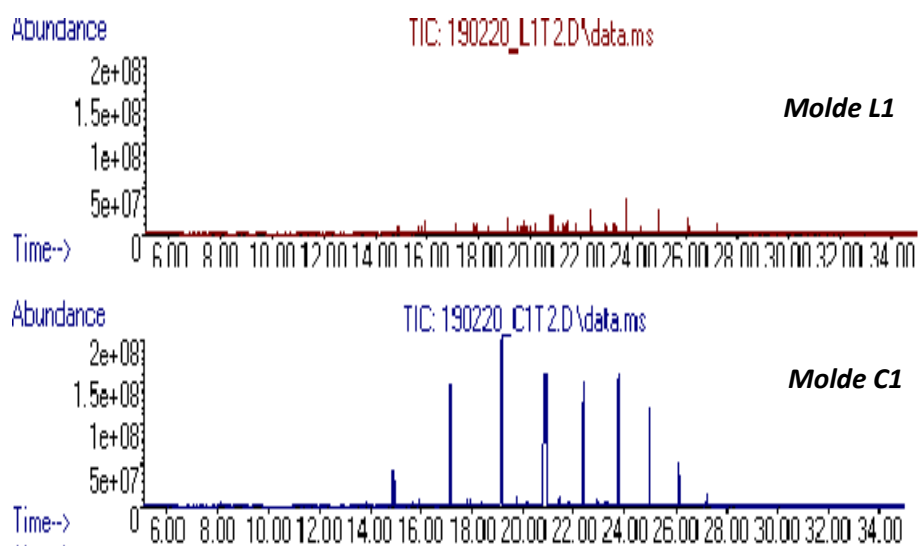


Figura 5. Comparación cromatogramas obtenidos para molde L1 y C1 con fibra GRIS.

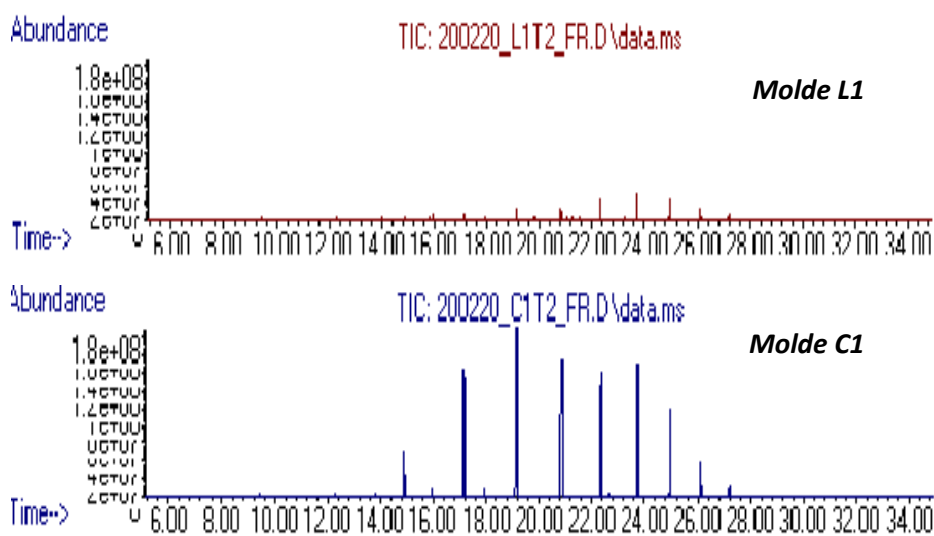


Figura 6. Comparación cromatogramas obtenidos para molde L1 y C1 con fibra ROJA.

A primera vista, ya se puede observar en las Figuras 5 y 6, que el molde del que mayor cantidad de compuestos volátiles migran es el molde C (menor calidad) frente al molde L (mayor calidad). Para evaluar y seleccionar la fibra con la que mejor resultados se iban a obtener, se representó de manera gráfica (barras acumuladas) las áreas de los siloxanos identificados y que se muestra en la Figura 7.

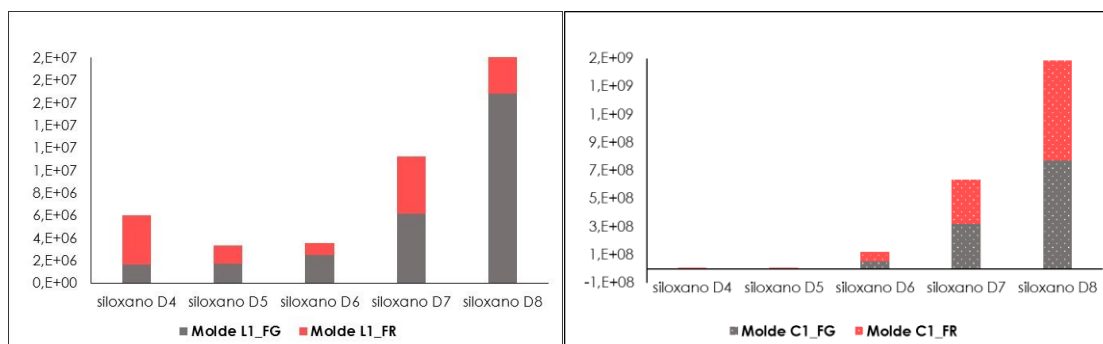


Figura 7. Comparación áreas obtenidas para los siloxanos identificados con fibra GRIS y ROJA.

Tal y como se puede ver en la Figura 7, los mejores resultados (mayor área de pico identificada) para ambos tipos de moldes corresponde a los análisis realizados con la fibra GRIS. Además, se observa una mayor migración de siloxanos en los moldes C frente a los moldes L, pero su cuantificación se llevará a cabo en el siguiente apartado, junto con la identificación de otros compuestos provenientes de la migración. De acuerdo con los resultados obtenidos en la etapa de optimización se seleccionó la fibra SPME gris para llevar a cabo los análisis mediante SPME-GC-MS.

4.3. Resultados de los estudios de migración

En el Reglamento (UE) N° 10/2011 se especifican los límites de migración específica (LME), "*cantidad máxima permitida de una sustancia dada liberada desde un material u objeto en alimentos o en simulantes alimentarios*", que deben cumplir las sustancias que aparecen en el Anexo I. Además, y según el Real Decreto 847/2011, no deberán ceder sus componentes a los productos alimenticios en cantidades que exceden de 10 mg/dm² y para las sustancias que no posean un límite de migración específico, o cualquier otra restricción, se les aplicará un límite de migración global genérico de 60 mg/kg. Para los compuestos que no presentan límite de migración en la legislación habrá que comprobar si presentan valores NOAEL (Nivel sin Efecto Adverso Observable) que es un índice de toxicidad que se determina en el proceso de "evaluación toxicológica", y a partir de él se deriva el resto de parámetros de toxicidad, y si no es el caso, calcular el nivel de toxicidad de acuerdo a las reglas Cramer y el Umbral de Preocupación Toxicológica (TTC) mediante la aplicación Toxtree v3.1.0.1851. Establece tres niveles TTC, I, II y III, de menor a mayor toxicidad, con un límite de 30, 9 y 1,5 µg/kg-d, respectivamente. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos tras analizar los extractos etanólicos mediante SPME-GC-MS utilizando la fibra SPME gris.

Tabla 4. Identificación de los compuestos volátiles que migran tras someter los moldes sometidos a estudio mediante SPME-GC-MS

tr (min)	Nº CAS	Compuestos	Moldes				Restricciones	Usos
			L	S	C	CC		
9,38	556-67-2	octametilciclotetrasiloxano (D4)	X	X	X	X	< 10 mg/dm ²	
12,31	541-02-6	decametilciclopentasiloxano (D5)	X	X	X	X	< 10 mg/dm ²	
13,22	91-20-3	<i>naftaleno</i>	X	X	X	X	100 mg/kg-d ⁽¹⁾	
13,81	-	<i>siloxano (m/z=341/325/253)</i>				X	-	
13,98	-	<i>siloxano (m/z=327/415/297)</i>				X	-	
14,89	540-97-6	dodecametilciclohexasiloxano (D6)		X	X	X	< 10 mg/dm ²	
15,57	2409-55-4	<i>2-tert-butil-4-metilfenol</i>				X	2400 mg/kg-d ⁽¹⁾	<i>Antioxidante. Estabilizante calor...</i>
15,68	-	<i>siloxano (m/z=355/267/73/401)</i>				X	-	
15,75	-	<i>siloxano (m/z=327/415/297/73)</i>				X	-	
15,93	-	<i>siloxano (m/z=327/401/489/73)</i>				X	-	
16,10	92-52-4	<i>1,1-bifenilo</i>	X	X	X	X	50 mg/kg-d ⁽¹⁾	<i>Antimicrobiano</i>
16,35	-	<i>siloxano (m/z=355/267/73/325)</i>				X	-	
16,46	-	<i>siloxano (m/z=327/415/459/571)</i>				X	-	
17,13	107-50-6	tetradecametilcicloheptasiloxano (D7)			X	X	< 10 mg/dm ²	<i>Emoliente, crosslinker...</i>
17,65	128-37-0	<i>2,6-ditert-butil-4-metilfenol (BHT)</i>				X	3 mg/kg ⁽²⁾	<i>Antioxidante, agente lubricante...</i>
19,10	556-68-3	hexadecametilciclooctasiloxano (D8)				X	< 10 mg/dm ²	<i>Crosslinker, emoliente...</i>
20,11	4727-17-7	<i>ciclopentadecanol</i>				X	TTC II	<i>Fragancia</i>
22,97	628-97-7	<i>etil hexadecanoato</i>				X	TTC I	<i>Emoliente, agente lubricante...</i>
23,07	112-95-8	<i>eicosano</i>				X	1000 mg/kg-d ⁽¹⁾	<i>Surfactante, agente lubricante...</i>
24,91	629-97-0	<i>docosano</i>				X	TTC I	<i>Surfactante, agente lubricante...</i>

⁽¹⁾ Valor NOAEL y ⁽²⁾ Límite de migración específica según Reglamento (UE) 10/2011.

Antes de hablar de la migración de los siloxanos, objeto de estudio de este trabajo fin de grado, es importante comentar la presencia de otros compuestos volátiles que se han observado que migran y que, algunos de ellos presentan restricciones, por lo que habría que cuantificar y controlar.

Hay dos compuestos, el naftaleno y el 1,1-bifenilo que está presentes en todas las muestras analizadas (moldes L, S, C y CC) y que presentan restricciones con valores NOAEL de 100 mg/kg-d y 50 mg/kg-d, respectivamente. Además, en el caso de los moldes CC se ha identificado la migración del 2-tert-butil-4-metilfenol que tiene un NOAEL de 2400 mg/kg-d; del 2,6-ditert-butil-4-metilfenol (BHT) compuesto antioxidante que tiene un LME fijado por la legislación en 3 mg/kg; del ciclopentadecanol compuesto clasificado como clase II según Cramer por lo que su concentración debe ser inferior a 9 µg/kg-d; del eicosano que presenta un NOAEL de 1000 mg/kg-d y que se utiliza como emoliente y agente surfactante; y por último del etil hexadecanoato y docosano clasificados como clase I (< 30 µg/kg-d) y que también se utilizan como agentes lubricantes, emolientes y surfactantes.

Estudios llevados a cabo por Feng *et al.*, (2016) donde se analizaron tetinas de silicona para bebés mediante SPME-GC-MS, se identificó la presencia del naftaleno, 2,6-ditert-butil-4-metilfenol (BHT) y dodecano, como en este trabajo. La presencia de dodecano (alcano) podría ser debida a la utilización de aceite de máquina (lubricante), plastificantes de la serie del petróleo o sus derivados, durante la fabricación de los moldes. Por otro lado, el BHT es un antioxidante fenólico común, que se agrega durante producción en la industria del caucho, y que Lund & Petersen (2002) también identificaron en chupetes y tetinas de silicona que relacionan, además con una función como disolvente en el proceso de producción. Sería interesante continuar los estudios de migración de este tipo de moldes de silicona, cuantificando los compuestos anteriormente mencionados, con objeto de comprobar que su migración es inferior a los límites y restricciones que tienen.

En cuanto a los resultados obtenidos, relacionados con la migración de siloxanos desde los moldes de silicona en las condiciones de ensayo de este trabajo, mencionar primero que los ciclosiloxanos de bajo peso molecular, principalmente el octametilciclotetrasiloxano, el decametilciclopentasiloxano y el dodecametilciclohexasiloxano (indicados como D4, D5 y D6, respectivamente), son las materias primas más importantes para preparar polímeros de silicona. Por lo que, los productos de silicona podrían contener inevitablemente dichos monómeros de siloxano que reaccionan de forma incompleta durante el proceso de producción, incluidos los siloxanos cíclicos y los siloxanos lineales (Y.Q Liu, *et al.*, 2020).

En este trabajo, tal y como se muestra en la Tabla 4, se han identificado cinco siloxanos cíclicos (del D4 al D8) en los extractos de migración de los moldes de silicona. De acuerdo con los resultados que se muestran, lo primero que se puede decir es que el número de siloxanos que migran es mayor en los moldes de menor calidad, migrando los siloxanos D4, D5, D6 y D7 en los moldes C y los siloxanos D4, D5, D6, D7 y D8 en los moldes CC; y en el caso de los moldes de mayor calidad se observa la migración de menos siloxanos, de acuerdo con lo observado anteriormente en la etapa de optimización de la metodología SPME-GC-MS. En los moldes L migran los siloxanos D4 y D5; y en los moldes S los siloxanos D4, D5 y D6. Es importante señalar, que además en el caso de los moldes CC se encontraron picos cromatográficos que no se pudieron identificar utilizando la biblioteca de espectros del equipo GC-MS (NIST Chemistry WebBook) pero que, si se pudieron clasificar como siloxanos, y que pueden ser compuestos residuales del proceso de polimerización o resultado de las reacciones químicas durante el procesado. Sería muy interesante, en trabajos, posteriores lograr identificar dichos siloxanos y cuantificarlos.

Por todo ello, se continuó el estudio cuantificando la migración de los siloxanos que migran con objeto de evaluar si su concentración no resulta peligrosa para la salud del consumidor que utiliza dichos moldes de silicona.

4.3.1. Cuantificación siloxanos identificados en los extractos de migración

Para la cuantificación de los siloxanos identificados en los extractos etanólicos tras los ensayos de migración llevados a cabo, se utilizó un patrón o compuesto estándar, en concreto, el decametilciclopentasiloxano (D5) del cual se disponía en el laboratorio. Se preparó una recta de calibrado y se analizó mediante SPME-GC-MS en las mismas condiciones que las muestras.

Se preparó una disolución madre, en etanol, de concentración 998,38 $\mu\text{g/g}$, a partir de la cual se prepararon una serie de puntos de la recta de calibrado con un porcentaje de EtOH del 20% (igual que en las muestras) y una concentración comprendida entre 1 y 18 ng/g , todos ellos controlados por pesada. Se obtuvo una recta de calibrado con una linealidad de 0,9994 tal y como se muestra en la Figura 8.

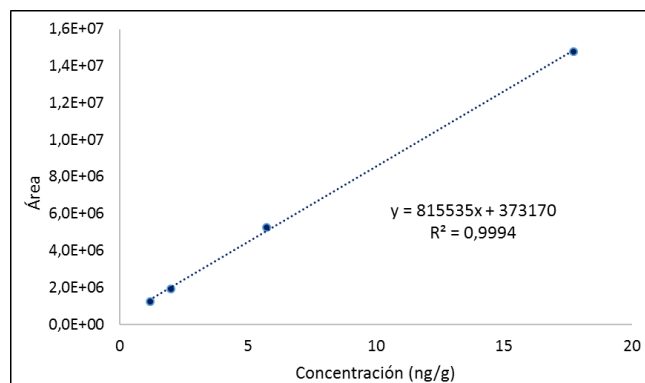


Figura 8. Recta de calibrado obtenida para el siloxano D5.

A partir de esta recta de calibrado y de las áreas de los picos cromatográficos identificados como siloxanos (del D4 al D8), para cada uno de los extractos obtenidos de los ensayos de migración con los cuatro moldes de silicona estudiados, se calcularon las concentraciones expresadas en mg/dm^2 para poder comparar con el límite de migración específica establecido en un máximo de $10 \text{ mg}/\text{dm}^2$ que fija la legislación, como ya se ha comentado anteriormente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5 y se expresan en mg/dm^2 y en $\mu\text{g}/\text{kg}$. Los análisis se llevaron a cabo por duplicado y el valor expresado es el valor promedio.

Tabla 5. Cuantificación de siloxanos identificados en los moldes de silicona estudiados

Compuestos	Molde L	Molde S	Molde C	Molde CC
Concentración expresada en mg/dm^2				
Siloxano D4	0,000869	0,003108	0,000546	0,001023
Siloxano D5	0,000449	0,002641	0,000324	0,000477
Siloxano D6		0,000284	0,000332	0,000607
Siloxano D7			0,000391	0,000821
Siloxano D8				0,000394
Compuestos	Molde L	Molde S	Molde C	Molde CC
Concentración expresada en $\mu\text{g}/\text{kg}$				
Siloxano D4	217,29	777,17	136,39	255,63
Siloxano D5	112,33	660,22	80,88	119,24
Siloxano D6		71,11	82,95	151,68
Siloxano D7			97,61	205,22
Siloxano D8				98,58

Lo primero que puede observarse de los resultados obtenidos en este estudio, es que ninguno de los moldes de silicona estudiados presenta una migración de siloxanos superior al límite recomendado que es de $10 \text{ mg}/\text{dm}^2$, ni superan los $60 \text{ mg}/\text{kg}$ de migración global, cumpliendo con ello la normativa relativa a materiales en contacto con alimentos.

Destacar que uno de los moldes de mayor calidad, el molde S, es el que presenta mayor migración de siloxanos D4 y D5, mientras que el molde CC es el que presenta mayor migración para el resto de siloxanos identificados, es decir, D6, D7 y D8. Los moldes L y C presentan valores intermedios de migración de los cinco siloxanos identificados, frente a los otros dos moldes. Si bien, tal y como se ha comentado en el párrafo anterior los valores de migración se encuentran muy lejos del límite establecido.

Si se comparan los resultados obtenidos con estudios llevados a cabo por otros autores, se observa que Y.Q Liu, *et al.*, (2020), que llevaron a cabo estudios de migración en moldes de silicona utilizando Tenax® como simulante alimentario determinaron concentraciones iniciales de D4, D5, y D6 de 867,12 µg/kg, 2286,26 µg/kg y 2750,14 µg/kg, respectivamente; que cuando se sometían a calentamientos cíclicos en horno eléctrico y en microondas presentaban una disminución en el % de migración con los calentamientos sucesivos. Los valores determinados para los siloxanos D4, D5 y D6 en este trabajo fin de grado, están comprendidos entre los 71,11 µg/kg (D6 en molde S) y los 777,17 µg/kg (D4 molde S), por lo que se encuentran por debajo de las concentraciones iniciales del estudio de Y.Q Liu *et al.*, (2020) y corresponden con los valores que observan ellos cuando someten los moldes a calentamientos sucesivos y analizan el Tenax® resultante del ensayo de migración, observando disminución en el % de migración, que es del orden del 20% cuando se utiliza Tenax® a 175°C, en las condiciones de su estudio y con otros tipos de moldes.

Feng *et al.*, (2019) llevaron a cabo una serie de estudios, analizando mediante P&T-GC-MS, con objeto de determinar la concentración de metilsiloxanos volátiles (D4, D5 y D6) en muestras de silicona para contacto con alimentos. En dicho estudio encontraron ocho metilsiloxanos volátiles con concentraciones de 17,97 mg/kg a 645,27 mg/kg en tetinas de silicona, mientras que se detectaron D3, D4, D5 y D6, en utensilios de silicona para hornear, con un contenido total que varió de 5,80 mg/kg a $1,45 \times 10^3$ mg/kg. Estos valores se encuentran por encima del límite de migración global, y dan una idea de las concentraciones que pueden migrar si se llevan a cabo ensayos de migración a alta temperatura, como los realizados en este trabajo fin de grado.

Otro estudio llevado a cabo por Fromme, *et al.*, (2019) que incluye el estudio de la migración de siloxanos en el alimento directamente en contacto con utensilios de silicona para hornear, muestra concentraciones medias de 60 µg/kg, 430 µg/kg y 1160 µg/kg para los siloxanos D4, D5 y D6, respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos en este trabajo con simulante alimentario en lugar de con un alimento en concreto. Además,

determinaron concentraciones de 2590 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y 3230 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para los siloxanos D7 y D8; y en nuestro caso las concentraciones que han migrado de estos dos siloxanos son mucho menores.

Las concentraciones de los siloxanos D7 y D8 son menores porque estos compuestos tienen un mayor peso molecular, que implica una menor presión de vapor y esto a su vez implica una menor volatilidad. Es decir, durante el tratamiento térmico se volatiliza una menor cantidad de estos compuestos de elevado peso molecular (Cabrera-Codony *et al.*, 2014).

5. Conclusiones

Las principales conclusiones de este Trabajo Fin de Grado son las que se muestran a continuación:

- El estudio que se ha llevado para evaluar si los moldes de silicona seleccionados han sido sometidos al tratamiento de post-curado adecuado, muestra que el tratamiento recibido en el caso de los moldes L y S antes de su comercialización, ha sido adecuado mostrando una pérdida de compuestos volátiles (COVs) que no supera el 0,5% (p/p), tal y como se recomienda para productos/utensilios de silicona. Por otro lado, se ha visto que los moldes C y CC, muestran una pérdida de COVs que supera el 0,5% (p/p) recomendado. Todos los moldes estudiados cumplen los requisitos como materiales en contacto con alimentos, dado que no existe ninguna legislación de obligado cumplimiento respecto a la pérdida de compuestos volátiles, únicamente una norma alemana (norma BfR, 2007) que recomienda que las pérdidas no superen en 0,5% (p/p), de acuerdo con la cual los moldes C y CC no sería recomendado utilizarlos en contacto con alimentos.

- La optimización del análisis de los extractos etanólicos obtenidos de los ensayos de migración ha mostrado que para llevar a cabo el análisis mediante SPME-GC-MS es mejor utilizar la fibra SPME gris (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsyloxane) (DVB/CAR/PDMS), recomendada para analitos con polaridad intermedia, ya que permite la mayor identificación de compuestos, tanto siloxanos como otros compuestos volátiles, y además presentan una mayor área cromatográfica.

- En este trabajo fin de grado, se han identificado y cuantificado cinco siloxanos cíclicos (del D4 al D8) y todos ellos han migrado desde los moldes de silicona estudiados en concentraciones muy inferiores al límite recomendado de 10 mg/dm² o 60 mg/kg de migración global. Las concentraciones determinadas son del orden de los µg/kg, de acuerdo con los pocos estudios de migración realizados con estos materiales.

- Además de las siliconas, objeto principal de estudio de este trabajo fin de grado, se ha identificado la presencia de otros compuestos en los extractos resultantes de la migración, como el naftaleno, 1,1-bifenilo, 2-tert-butil-4-metilfenol, 2,6-ditert-butil-4-metilfenol (BHT), ciclopentadecanol y eicosano, que se utilizan como emolientes, surfactantes, lubricantes y antioxidantes. Algunos de los cuales presentan límites de migración específica (mg/kg) o valores NOAEL (mg/kg-d), por lo que sería muy interesante continuar este estudio cuantificando dichos compuestos con sus patrones correspondientes, para comprobar que se encuentran por debajo de los límites establecidos.

Conclusions

The main conclusions of this Final Degree Project are shown below:

- The study that has been carried out to evaluate whether the selected silicone molds have been subjected to the appropriate post-curing treatment shows that the treatment received in the case of the L and S molds before their marketing has been adequate, showing a loss of volatile compounds (VOCs) that does not exceed 0.5% (w/w), as recommended for silicone products/utensils. On the other hand, it has been seen that molds C and CC show a loss of VOCs that exceeds the recommended 0.5% (w/w). All the molds studied meet the requirements as materials in contact with food, since there is no mandatory legislation regarding the loss of volatile compounds, only a German standard (BfR Standard, 2007) that recommends that the loss of VOCs do not exceed 0.5 % (w/w), according to this recommendation molds C and CC would not be recommended for use in contact with food.
- The optimization of the analysis of the ethanolic extracts obtained from the migration tests has shown that to carry out the analysis by SPME-GC-MS it is better to use grey SPME fiber (divinylbenzene/carboxen/Polydimethylsiloxane) (DVB/CAR/PDMS) recommended for analytes with intermediate polarity, since it allows the greater identification of compounds, both siloxanes and other volatile compounds, and also has a greater chromatographic area.
- In this final degree project, five cyclic siloxanes (from D4 to D8) have been identified and quantified and all of them have migrated from the silicone molds studied in concentrations well below the recommended limit of 10 mg/dm² or 60 mg/kg of global migration. The concentrations determined are of the order of µg/kg, according to the few migration studies carried out with these materials.
- In addition to silicones, the main object of study of this final degree project; the presence of other compounds has been identified in the extracts resulting from migration, such as naphthalene, 1,1-biphenyl, 2-tert-butyl-4-methylphenol, 2,6-ditert-butyl-4-methylphenol (BHT), cyclopentadecanol and eicosane, which are used as emollients, surfactants, lubricants and antioxidants. Some of which have specific migration limits (mg/kg) or NOAEL values (mg/kg-d), so it would be very interesting to continue this study by quantifying these compounds with their corresponding standards, to check that they are below the established limits.

6. Valoración personal

Como valoración personal, considero que este trabajo fin de grado ha sido muy interesante para mi formación como profesional porque he podido poner en práctica lo estudiado durante el grado en asignaturas como química analítica, técnicas instrumentales del análisis químico y legislación. También he podido desarrollar autonomía a la hora de trabajar en el laboratorio, y, además, he podido ampliar mis conocimientos en técnicas cromatográficas y he podido desarrollar mis capacidades para buscar, seleccionar y redactar la información y tratar los resultados.

Por supuesto, agradecer a mi tutora, Esther Asensio, por la oportunidad de poder realizar el trabajo fin de grado con ella, y por toda la ayuda e indicaciones que me ha dado para la realización de este trabajo y para mi formación como profesional. Y, por último, agradecer a mis compañeros y a mi familia todo el apoyo recibido por su parte.

7. Bibliografía

- AESAN. Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición. Materiales Poliméricos en Contacto con Alimentos. Consultado el 20 de julio de 2020 en: http://www.aecosan.msssi.gob.es/AECOSAN/web/seguridad_alimentaria/subdetalle/polimericos.htm#
- Asensio, E., Montañés, L. & Nerín, C. Migration of volatile compounds from natural biomaterials and their safety evaluation as food contact materials. *Food and Chemical Toxicology*, 142, p. 111457, 2020. doi: 10.1016/j.fct.2020.111457
- Aznar, M., Alfaro, P., Nerin, C., Jones, E. & Riches, E. Progress in mass spectrometry for the analysis of set-off phenomena in plastic food packaging materials. *Journal of Chromatography A*, 1453:124–133, 2016. doi: 10.1016/j.chroma.2016.05.032
- AZTI. Confinados en casa: efectos del COVID-19 en las tendencias de consumo alimentario. Consultado el 17 de julio de 2020 en: <https://www.azti.es/confinados-en-casa-efectos-del-covid-19-en-las-tendencias-de-consumo-alimentario/>
- Cabrera-Codony, A., Montes-Morán, M. A., Sánchez-Polo, M., Martín, M. J. & González-Olmos, R. Biogas upgrading: optimal activated carbon properties for siloxane removal. *Environmental Science & Technology*, 48(12):7187-7195, 2014. doi: 10.1021/es501274a
- Cederberg, T. L. & Jensen, L. K. Siloxanes in silicone products intended for food contact: Selected samples from the Norwegian market in 2016. Kgs. Lyngby: National Food Institute, Technical University of Denmark, 2017
- Da Silva-Oliveira, W., Osorio-Monsalve, J., Nerín, C., Padula, M. & Teixeira-Godoy, H. Characterization of odorants from baby bottles by headspace solid phase microextraction coupled to Gas Chromatography-Olfactometry-Mass Spectrometry. *Talanta*, 207:120301, 2020. doi: 10.1016/j.talanta.2019.120301
- Droth, E., Gerl, L. & Simat, T. J. Characterization of siloxanes in food contact, 2016. Disponible en www.chm.tu-dresden.de
- Feng, D., Huimin, Y., Donlgei, Q. & Zhenzhen L. Extraction, confirmation, and screening of non-target compounds in silicone rubber teats by purge-and-trap and SPME combined with GC-MS, *Polymer Testing*, 56, pp. 91–98, 2016. doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.09.021.
- Feng, D., Zhang, X., Wang, W., Li, Z. & Cao, X. Development, validation and comparison of three detection methods for 9 volatile methylsiloxanes in food-contact silicone rubber products. *Polymer Testing*, 73:94-103, 2019. doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.10.014
- Fromme, H., Witte, M., Fembacher, L., Gruber, L., Tanja, H., Smolic, S., Fiedler, D., Sysoltseva, M. & Schober, W. Siloxane in baking moulds, emission to indoor air and migration to food during baking with an electric oven, *Environment International*. Elsevier, 126:145–152, 2019. doi: 10.1016/j.envint.2019.01.081.
- Helling, R., Mieth, A., Altmann, S. & Simat, T.J. Determination of the overall migration from silicone baking moulds into simulants and food using ¹H-NMR techniques. *Food Additives and Contaminants - Part A*, 26(3):395-407, 2009. doi: 10.1080/02652030802520852

- Helling, R., Kutschbach, K., & Joachim Simat, T. Migration behaviour of silicone molds in contact with different foodstuffs. *Food Additives & Contaminants Part A*, 27(3), 396–405, 2010.
- Helling, R., Seifried, P., Fritzsche, D. & Simat, T. J. Characterization and migration properties of silicone materials during typical long-term commercial and household use applications: A combined case study. *Food Additives and Contaminants - Part A*, 29(9):1489–1500, 2012. doi: 10.1080/19440049.2012.694374
- Hörandner, E. Encyclopedia of Food and Culture. 2003. Disponible en: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edsgvr&AN=edsgcl.3403400281&site=eds-live>
<https://www.lekue.com/es/quienes-somos/#Colaboradores>
<https://shop.silikomart.com/en/warnings>
<http://www.wacker.com>
- Kipping, F. S. & Lloyd, L. L. XLVII—Organic derivatives of silicon. Triphenylsilicol and alkylloxysilicon chlorides. *Journal of Chemical Society*, 79 (I), 449–459, 1901
- Llorente, J. M. (2001). Use of silicone for manufacturing confectionery molds and baking receptacles in general. 2(12), pp. 1–6. doi: 10.1038/incomms1464.
- Lund, K.H. & Petersen, J.H. Safety of food contact silicone rubber: Liberation of volatile compounds from soothers and teats. *European Food Research and Technology*, 214(5):429-434, 2002. doi: 10.1007/s00217-001-0484-8
- Nielsen Company. 4.6. Informe_200316_-_NIELSEN_-_primeros_datos_coronavirus_.pdf. Consultado 17 julio 2020 en <http://www.clusteralimentacion.com/>
- Norma UNE-EN-14338, AENOR. Papel y Cartón para contacto alimentario. Condiciones para la determinación de la migración desde el papel y cartón utilizando óxido de polifenileno modificado (MPPO) como simulante, 2004.
- Norma BfR. 2007. Recommendation XV on Silicone Articles, Bundesinstitut für Risikobewertung, Disponible en: https://bfr.ble.de/kse/faces/DBEmpfehlung_en.jsp
- Ordóñez-Pereda, J. A., García-de Fernando, G. & Cambero-Rodríguez, M. I. *Tecnologías Alimentarias*. Procesos de transformación, volumen 3. 2019. Editorial Síntesis S.A. Vallehermoso, 34. 28015 Madrid. ISBN: 9788491712985
- Real Decreto 847/2011, de 17 de junio, por el que se establece la lista positiva de sustancias permitidas para la fabricación de materiales poliméricos destinados a entrar en contacto con los alimentos
- Reglamento (CE) N° 1935/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de octubre de 2004, sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos
- Reglamento (UE) N° 10/2011 de la Comisión, de 14 de enero de 2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos
- Rücker, C. & Kümmerer, K. Environmental chemistry of organosiloxanes. *Chemical Reviews*. *American Chemical Society*, 115(1):466–524, 2015. doi: 10.1021/cr500319v

Yi-Qi Li, Wen-Wen Yu, Huan Jiang, Gui-Qin Shang, Shao-Fu Zeng, Zhi-Wei Wang, Chang-Ying Hu. Variation of baking oils and baking methods on altering the contents of cyclosiloxane in food simulants and cakes migrated from silicone rubber baking moulds. *Food Packaging and Shelf Life*, 24 article 100505, 2020. doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100505