2021
INFORME

Proyectos

“AIRTOX”

CONTROL DE LAS EMISIONES EN EL AIRE Y DISMINUCIÓN DE LA TOXICIDAD EN MATERIALES DEL HÁBITAT

INFORME DE RESULTADOS

Número de proyecto: 22100008
Expediente: IMAMCC/2021/1
Duración: Del 01/01/2021 al 31/12/2021
Coordinado en AIDIMME por: ZAMORA BLANCO, SEGUNDO
Línea de I+D: TOXICIDAD DE MATERIALES

GENERALITAT VALENCIANA

IVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

ÍNDICE

1 Introducción, objetivos del proyecto. 3

1.1 Materiales de referencia 3

1.2 Humos de combustión 4

1.3 Emisión de COVs, en función de la temperatura, en materiales del hábitat 4

1.4 Sustancias reguladas en tintas y adhesivos para embalajes 4

1.4.1 Objetivos de materiales en contacto con alimentos 5

2 Resultados obtenidos, desarrollo del proyecto. 6

2.1 Materiales de referencia 6

2.1.1 Prototipo Químico 6

2.1.2 Prototipo con tableros de fibras (MDF) 12

2.2 Humos de combustión 20

2.2.1 Actualización normativa 20

2.2.1.1 Normativa internacional ISO 19702 20

2.2.1.2 Normativa ferroviaria UNE EN 45545:2021 22

2.2.1.2.1 Evaluación de la toxicidad del producto 22

2.2.1.2.2 Cálculo del CIT 23

2.2.2 Muestras seleccionadas. Descripción 25

2.2.3 Método de ensayo 27

2.2.4 Galería fotográfica de las experiencias realizadas 28

2.2.5 Resultados obtenidos 30

2.3 Emisión de COVs, en función de la temperatura, en materiales del hábitat 34

2.4 Sustancias reguladas en tintas y adhesivos para embalajes 38

2.4.1 Muestras seleccionadas. Descripción 38

2.4.2 Metodología 39

2.4.3 Resultados obtenidos 41

3 Resumen y conclusiones. 42

3.1 Materiales de referencia 42

3.2 Humos de combustión 43

3.2.1 Clasificación de los materiales del Hábitat 43

3.3 Emisión de COVs, en función de la temperatura, en materiales del hábitat 43

3.4 Sustancias reguladas en tintas y adhesivos para embalajes 43

4 Referencias bibliográficas. 44

1 Introducción, objetivos del proyecto.

1.1 Materiales de referencia

Existe una gran variedad de contaminantes en el aire interior, enriquecidos principalmente por Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs). Sustancias químicas con alta presión de vapor, bajo punto de ebullición y alta reactividad [1,2], que se pueden encontrar en diversidad de materiales de construcción y mobiliario interior, y que debemos evaluar para controlar su potencial de emisión. Uno de ellos bastante bien conocido es el formaldehído, molécula orgánica reactiva y la primera en la serie de aldehídos alifáticos, que se encuentra entre los veinte primeros productos químicos producidos a nivel mundial [1]. Con el fin de controlar su propagación y proteger la salud humana, muchos países han establecido valores umbrales en muchos de sus diversos productos fabricados con el fin de limitar su emisión en el aire [3,4]. Principalmente es emitido por resinas urea-formaldehído contenido en productos de madera [5]. Además, la emisión en estos materiales depende de los procesos de envejecimiento en el tiempo [6-9] y de las condiciones ambientales [10-12].

Por otra parte, la Agencia Internacional sobre la investigación contra el Cáncer (IARC, 2006), clasificó al formaldehído como un compuesto cancerígeno humano (Grupo 1) [16]. La Comisión Europea lo clasificó como un cancerígeno 1B y mutágeno en 2014. En 2010, la WHO (Organización mundial de la salud), confirmó su valor de referencia en interiores para el formaldehído en 0,1 mg/m^3 (0,08 ppm) [2,14]. Además, el formaldehído a niveles de exposición de 10 a 20 ppm, puede provocar irritación de ojos y nariz, reacciones alérgicas, enfisema, cáncer de pulmón y otros problemas respiratorios [17].

Por tanto, en la mayoría de los productos de interior, la emisión de formaldehído es regulada por disposiciones legales o compromisos voluntarios. La EPA de USA en Diciembre 2016, publicó las "Normas de emisión de formaldehído para productos compuestos de madera". En Francia, se ha realizado una división en clases de emisión en cuatro rangos desde valores ≤ 10 µg/m^3 hasta ≥ 120 µg/m^3 y una clasificación desde A+ hasta C definida desde el 2011. Sin embargo, en Alemania, la emisión de formaldehído permisible de los materiales basados en madera está sujeta a la Ordenanza de Prohibiciones Químicas (Chemikalienverbotsverordnung) [2,15].

Los controles de emisión en cámara o métodos derivados, evalúan el contenido de formaldehído del producto ensayado como pueden ser los materiales con contenido de madera [13]. Los parámetros de control, como la temperatura, humedad e intercambio de aire, pueden ser precisamente ajustados en dichas cámaras de emisión. El formaldehído como gas de prueba, se puede comercializar en el mercado. La dosificación deseada en cámara puede ajustarse, pero esto requiere un sistema de dispositivos complejos. Además, la producción de gases de prueba certificados, suele ser un proceso costoso y requieren mucho tiempo [13]. En este sentido, sería interesante establecer un material de referencia que nos permitiera controlar con fiabilidad la emisión uniforme de formaldehído en cámara, mejorando la sensibilidad de los métodos de medición existentes y

aumentando la precisión de las medidas, en unos momentos donde la regulación legislativa es cada vez más restrictiva dificultando con ello la competitividad en las numerosas industrias.

1.2 Humos de combustión

En la anualidad de 2021 del proyecto AIRTOX, el Laboratorio de Fuego de AIDIMME se ha centrado en la investigación de los humos de combustión.

Se ha estudiado la emisión de gases tóxicos en **materiales del Hábitat** cuando son sometidos a un incendio teniendo en cuenta las condiciones de muestreo y análisis de gases y vapores tóxicos descritos en la normativa internacional **ISO 19702:** *"Guidance for sampling and analysis of toxic gases and vapours in fire effluents using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy".*

Adicionalmente se ha realizado la caracterización de tres materiales representativos del Hábitat (tablero contrachapado, espuma para mobiliario, recubrimiento polimérico), siguiendo la nueva normativa UNE-EN 17084:2019, para conocer su posible clasificación en aplicaciones ferroviarias, tal y como se indica en la nueva versión de normativa ferroviaria (UNE-EN 45545:202)

1.3 Emisión de COVs, en función de la temperatura, en materiales del hábitat

El Laboratorio de Medio Ambiente ha puesto a punto el método para conocer el comportamiento en la emisión de compuestos orgánicos volátiles de materiales del Hábitat en función de la temperatura a la que éstos se pueden encontrar expuestos. El método se basa en la termogravimetría acoplada al análisis de la emisión de las muestras por cromatografía de gases (TGA-GC-MS).

1.4 Sustancias reguladas en tintas y adhesivos para embalajes

Según el Reglamento 1935/2004 relativo a los materiales y objetos en contacto con alimentos, éstos deben estar constituidos y diseñados de forma que no modifiquen las propiedades organolépticas del alimento y, a su vez, que no le transmitan sustancias que puedan ser perjudiciales para la salud.

Este Reglamento, de ámbito europeo, también establece que los estados miembros desarrollaran documentos legislativos, denominados medidas específicas, en los que, para cada material en contacto con alimento, se indicarán aspectos como las materias primas adecuadas para la fabricación, los requisitos de pureza (si procede) y los parámetros de calidad a evaluar, para asegurar la aptitud del material en contacto con el alimento y su seguridad.

Mientras se elaboran dichas medidas específicas, el propio Reglamento invita a la aplicación a las leyes de ámbito nacional que estuviesen vigentes, para cada uno de los materiales.

Como ayuda a la aplicación del Reglamento 1935/2004, se aprobó el Reglamento 2023/2006, que aborda cuestiones como la trazabilidad de los materiales y fija, de forma inequívoca, que las superficies impresas nunca deben estar en contacto directo con los alimentos.

En la actualidad la única medida específica de ámbito europeo existente es la de los materiales plásticos, recogida en el Reglamento 10/2011 y sus posteriores dos rectificaciones y quince modificaciones, la última recogida en el Reglamento 2020/1245.

El resto de materiales carecen de dichas medidas específicas, quedando sujetos a las legislaciones nacionales, cuando estas existen y, cuando no, buscando alternativas con base científica para demostrar el cumplimiento del Reglamento 1935/2004.

1.4.1 Objetivos de materiales en contacto con alimentos

El escenario anteriormente descrito fue el que generó el objetivo de esta parte del proyecto AIRTOX. El papel, el cartón y el cartón ondulado, son materiales que habitualmente entran en contacto con alimentos, pero que no disponen de una medida específica europea armonizada. Tampoco todos los países poseen legislación al respecto, siendo éste el caso de España. Para el papel y el cartón hay leyes en Alemania, Francia, Suiza o Italia y algunas disposiciones en Dinamarca y Reino Unido. Para el cartón ondulado no hay una legislación específica en ningún país, aunque se puede aplicar para sus materias primas.

Las materias primas de los embalajes de cartón ondulado van más allá del papel e incluyen adhesivos y tintas de impresión. Una vez más, se repite el hecho de que no hay tampoco legislación europea para los adhesivos ni para las tintas de impresión. Los fabricantes de adhesivos y los fabricantes de tintas ponen a disposición de los fabricantes de embalajes de cartón ondulado los denominados adhesivos y tintas de baja migración, siempre con la recomendación de que nunca entren en contacto directo con los alimentos. Estas materias primas, aunque sean de baja migración, contienen en su composición sustancias potencialmente peligrosas para la salud, que están reguladas en distintas legislaciones y es responsabilidad del fabricante del embalaje de cartón ondulado asegurar que su contenido o migración no supera los límites regulados.

Por todo lo anteriormente mencionado, esta parte del proyecto AIRTOX tenía como objetivo evaluar la migración de las sustancias reguladas en los adhesivos y tintas empleados en la fabricación de embalajes de cartón ondulado en contacto con alimentos.

En definitiva, hoy en día, desarrollar técnicas para minimizar la toxicidad de los materiales del Hábitat, es indispensable para mitigar la problemática ambiental a la que estamos expuestos y mejorar nuestra vida saludable. AIRTOX 2021 ha desarrollado una investigación sobre la toxicidad de materiales del Hábitat en sus diferentes aspectos (calidad del aire interior, contacto alimentario en superficies y disminución de la toxicidad de los humos por combustión de materiales en incendios). Para ello plantearemos en cada parte del proyecto, diversas alternativas que nos ayuden a entender mejor el comportamiento sufrido por la degradación y caracterización de estos materiales expuestos.

Las líneas estratégicas a llevar a cabo:

- Desarrollo de prototipos químicos o materiales derivados de la madera con emisiones estables de formaldehído en cámaras de emisión, como posibles patrones de referencia (Laboratorio Químico).
- Toxicidad de productos de construcción en incendios (Laboratorio del Fuego).
- Metodología de puesta a punto para conocer el comportamiento en la emisión de COVs de materiales del Hábitat, en función de la temperatura (Laboratorio de Medioambiente).
- Migración de sustancias químicas reguladas en embalajes y en contacto con alimentos (Laboratorio de Embalaje).

2 Resultados obtenidos, desarrollo del proyecto.

2.1 Materiales de referencia

2.1.1 Prototipo Químico

Comenzamos desarrollando una serie de ensayos químicos para detectar HCHO en cámara de emisión por medio de dos reactivos químicos, como pueden ser el *bisulfito formaldehído sódico (sólido)* y una *disolución acuosa comercial de formaldehído al 37-38 % estabilizado en metanol*, Figura 1. Para ello, realizamos diferentes preparados químicos, Tabla 1, con el fin de reproducir las concentraciones de formaldehído en fase gas que obtenemos comúnmente con ensayos de materiales derivados de la madera (0,035 – 0,050 ppm).

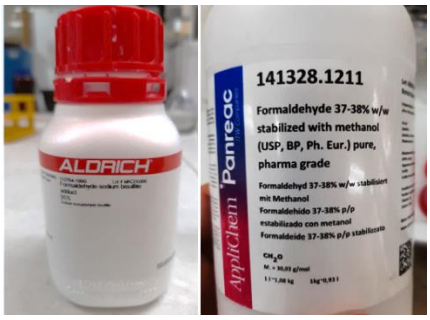


Figura 1.- (a) Izquierda: Bisulfito formaldehído sódico (sólido); (b) Derecha: Disolución acuosa comercial de formaldehído 37-38 % wt/wt estabilizado en metanol.

Tabla 1.- Pruebas de detección de Formaldehído en cámara de emisión con diferentes prototipos.

Reactivos químicos empleados	Estado	Masa/Concentración	Modo preparado prototipo	Detección de HCHO en cámara [a]
Bisulfito formaldehído sódico [b]	Sólido	1 g	En vaso de 50 mL	No presencia
	Solución acuosa [c]	100 ppm	30 mL en vaso de 50 mL	No presencia
		1000 ppm	30 mL en vaso de 50 mL	No presencia
		1000 ppm [d]	40 mL en vaso de 100 mL con algodón parcialmente sumergido	No presencia
Formaldehído al 37-38 % wt/wt [e]	Solución acuosa	5 M en aforado 100 mL	40 mL en vaso de 100 mL con 2 tiras de papel filtro [f]	Presencia muy elevada [g]
		5 M en aforado 100 mL	40 mL en vaso de 100 mL sin tiras de papel filtro	Presencia muy elevada
		0,8 M en aforado 100 mL	40 mL en vaso de 100 mL con 2 tiras de papel filtro	Presencia muy elevada
		0,09 M en aforado 100 mL	40 mL en vaso de 100 mL con 2 tiras de papel filtro	Presencia muy elevada
		0,09 M en aforado 100 mL	40 mL en vaso de 100 mL con papel film y agujero central d = 2 mm	0,010 ppm (baja)
		0,09 M en aforado 100 mL	40 mL en vaso de 100 mL con papel film y agujero central d = 12 mm	0,089 ppm (alta)
		0,09 M en aforado 100 mL	40 mL en vaso de 100 mL con papel film y agujero central d = 6 mm	0,043 ppm
		0,09 M en aforado 100 mL	40 mL en picnómetro con agujero d = 3 mm	0,031 ppm
		0,09 M en aforado 100 mL	40 mL en frasco con tapa roja y agujero central d = 6 mm	0,039 ppm

a) Ensayo en cámara 225 L. "Determinación de la emisión de formaldehído". Norma UNE EN 717-1:2006. b) Compuesto de ALDRICH.
c - d) Solución acuosa normalizada de formaldehído (1000 ppm) atendiendo a la Norma EN 717-1:2004. e) Solución acuosa de AppliChem Panreac 37-38 % wt/wt (35,96 M).
f) Difusión del HCHO por capilaridad del filtro. g) Valores > 1 ppm

Como se puede observar además en la Tabla 1, una vez detectada la presencia de formaldehído en cámara de emisión con el reactivo adecuado, ajustamos la concentración a partir de la comercial por medio de diluciones. Intentamos aproximarnos a nuestras condiciones de ensayo en fase gas y definimos un prototipo recipiente donde contenga la disolución con contenido en formaldehído. Tras varias pruebas de ensayo, obtenemos finalmente una disolución acuosa preparada de formaldehído 0,09 M, resultando unas concentraciones aproximadas de 0,030-0,045 ppm de formaldehído gas. En cuanto al recipiente, seleccionaremos mediante un estudio de estabilidad con el tiempo, el tipo de prototipo más robusto, adecuado y estable para nuestra disolución definida.

Las condiciones de ensayo en cámara, Figura 2, siguiendo la normativa UNE EN 717-1:2006, son aplicados por igual a todos los prototipos químicos diseñados para la detección de formaldehído en fase gas:

- Temperatura 23±0,5 ºC
- Humedad relativa 45±3 %
- Renovación de aire 1,0/h
- Tiempo de ensayo 24 h

Figura 2.- Ensayo de prototipos químicos en cámara de emisión de 225 L según norma UNE EN 717-1:2006.

Posteriormente, con la concentración lograda 0,09 M, realizamos un estudio comparativo con el objetivo de evaluar la estabilidad del formaldehído gas con el tiempo, para los tres últimos prototipos sombreados (ver Tabla 1) y confirmar uno de ellos como posible material de referencia. En este estudio aparte, confirmaremos la robustez y estabilidad del recipiente con el contenido líquido durante el paso del tiempo.

En la siguiente Figura 3, se muestra la evolución de la concentración de formaldehído gas con el tiempo en estos tres recipientes. Sin duda alguna, vemos que existe una buena estabilidad en cada prototipo para cada intervalo de tiempo ensayado. Por otro lado, la concentración en fase gas que mejor nos ajusta a nuestras condiciones de ensayo como en tableros derivados de la madera, sería la

del prototipo frasco con tapa roja y agujero central (diámetro 6 mm), alcanzando una concentración de 0,0388 ppm en 265 h de ensayo. A su vez, dicho recipiente que contiene la disolución preparada de formaldehído, es robusto, inocuo y estable en el tiempo.

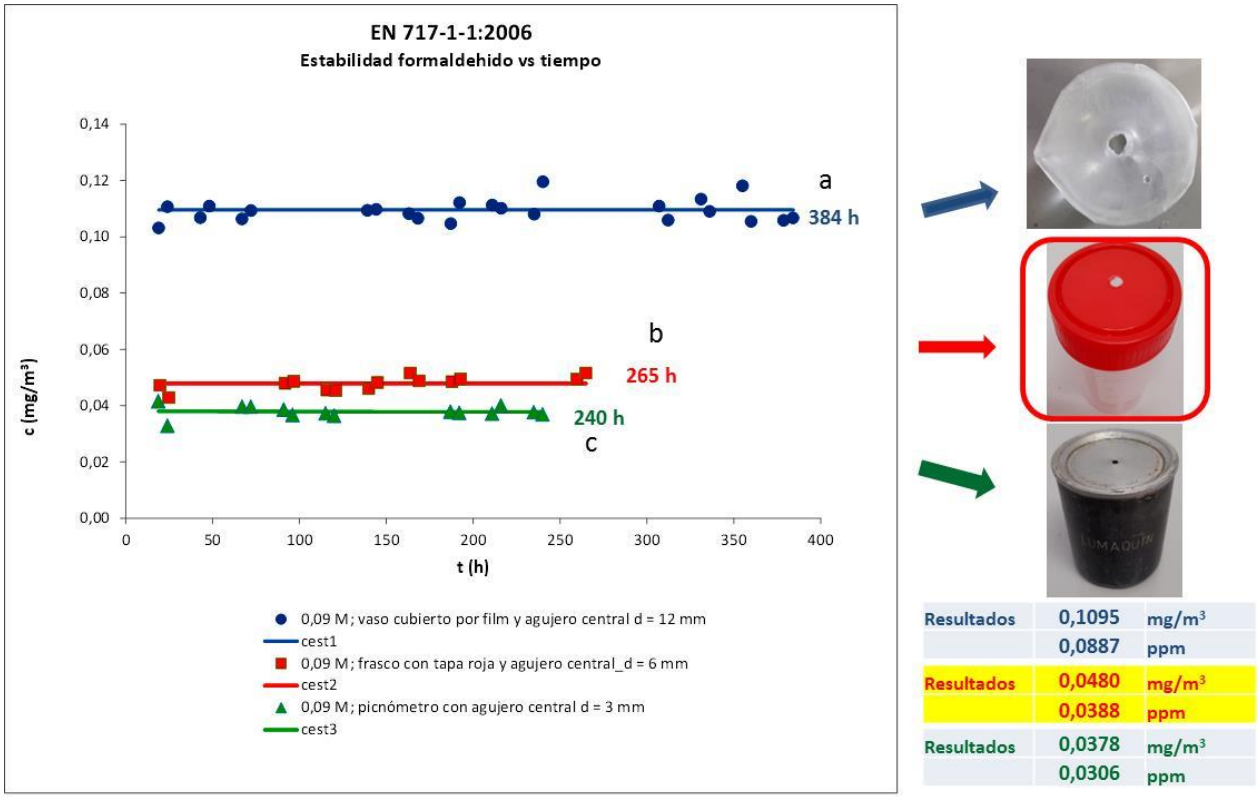


Figura 3.- Estudio comparativo en cámara de emisión 225 L, según norma UNE EN 717-1:2006, de la concentración de formaldehído 0,09 M con el tiempo, ensayado en tres prototipos diferentes. (a) Disolución acuosa de formaldehído 0,09 M en vaso cubierto por film y agujero central d = 12 mm, (b) Disolución acuosa de formaldehído 0,09 M en frasco con tapa roja y agujero central d = 6 mm y (c) Disolución acuosa de formaldehído 0,09 M en picnómetro con agujero central d = 3 mm.

Seleccionado y definido nuestro prototipo químico, Figura 3, estudiaremos su estabilidad en diferentes cámaras de emisión de distinto volumen, desarrollando durante la anualidad, una batería de ensayos de emisión aplicando las siguientes normas definidas:

- **ASTM 6007-14** "Standard test method for determining formaldehyde concentrations in Air from Wood Products using a small-scale chamber".
- **UNE EN ISO 12460-3:2016** "Tableros Derivados de la Madera. Determinación de la emisión de formaldehído. Parte 3: emisión de formaldehído por el método de análisis de gas".
- **UNE EN 717-1:2006** "Determinación de la emisión de formaldehído (Método de la cámara pequeña)" [18].

En la Tabla 2, se muestra el número de ensayos realizados durante la anualidad para cada norma aplicable, en la cual para la normativa ASTM D 6007-14 hemos realizado el ensayo en cámaras de 225 L y 1 m^3. A su vez, la UNE EN 717-1:2006 se ha aplicado únicamente para cámaras de 225 L, mientras que para arrastre gaseoso, UNE EN ISO 12460-3:2016 hemos utilizado dos cámaras de arrastres diferentes pero de igual volumen 4 L.

Tabla 2.- Ensayos realizados en diferentes cámaras de emisión y arrastre, según normativas especificadas.

	MATERIAL DE REFERENCIA QUÍMICO 0,09 M HCHO		
Nº ENSAYOS	**ASTM D 6007 (ppm)**	**EN 717-1 (ppm)**	**EN ISO 12460-3 (mg/m²·h)**
1	0,077	0,029	3,13
2	0,085	0,040	3,15
3	0,079	0,032	3,18
4	0,078	0,039	3,20
5	0,085	0,037	3,23
6	0,045	0,050	2,76
7	0,043	0,032	2,77
8	0,038	0,036	2,76
9	0,047	0,052	2,89
10	0,032	0,046	2,96
11	0,034		3,08
12	0,020		3,20
13	0,025		3,14
14			3,22
15			
16			3,41
17			3,38
18			3,35
19			3,31
20			

Cámara 225 L; Cámara 1 m^3; Cámara Arrastre 1; Cámara Arrastre 2

En la siguiente Figura 4, detallamos algunas de las cámaras de ensayo que empleamos en el proyecto y adecuadas a la normativa vigente, tanto para los preparados químicos como a los tableros derivados de madera.

Figura 4.- Cámaras de arrastre gaseoso (4 L) y de emisión (1 m^3) respectivamente.

De los resultados anteriormente obtenidos, Tabla 2, promediamos los valores por cada norma y cámaras de ensayo, Tabla 3:

Tabla 3.- Valores promedio de los ensayos realizados por norma y volumen de cámara.

	225 L	1 m^3	Cámara arrastre 1 4L	Cámara arrastre 2 4L
ASTM D 6007 (ppm)	0,057	0,043	N/A *	N/A
EN 717-1 (ppm)	0,039	N/A	N/A	N/A
EN ISO 12460-3 (mg/m²·h)	N/A	N/A	3,170	3,066

*N/A: No aplica

De la intercomparación por normativas dada en la Figura 5, se destaca una tendencia similar entre los resultados obtenidos por ASTM D 6007 y EN 717-1 en cámaras de 1 m^3 y 225 L respectivamente. Mientras que, ASTM D 6007 en 225 L muestra un valor algo superior con respecto a los anteriores. Por otra parte, los valores obtenidos en ambas cámaras de arrastre por EN ISO 12460-3, la tendencia es prácticamente idéntica.

Por consiguiente, de la interpretación de dichos resultados se manifiesta, que existe una tendencia conseguida en cuanto a la estabilidad del formaldehído gas con el tiempo. Por tanto, si que sería interesante llevar a cabo un mayor número de ensayos intercomparativos entre normas y cámaras, con ciclos de tiempo más largos y repetitivos, con el objeto de afianzar dicha disolución acuosa de formaldehído 0,09 M como un posible material de referencia.

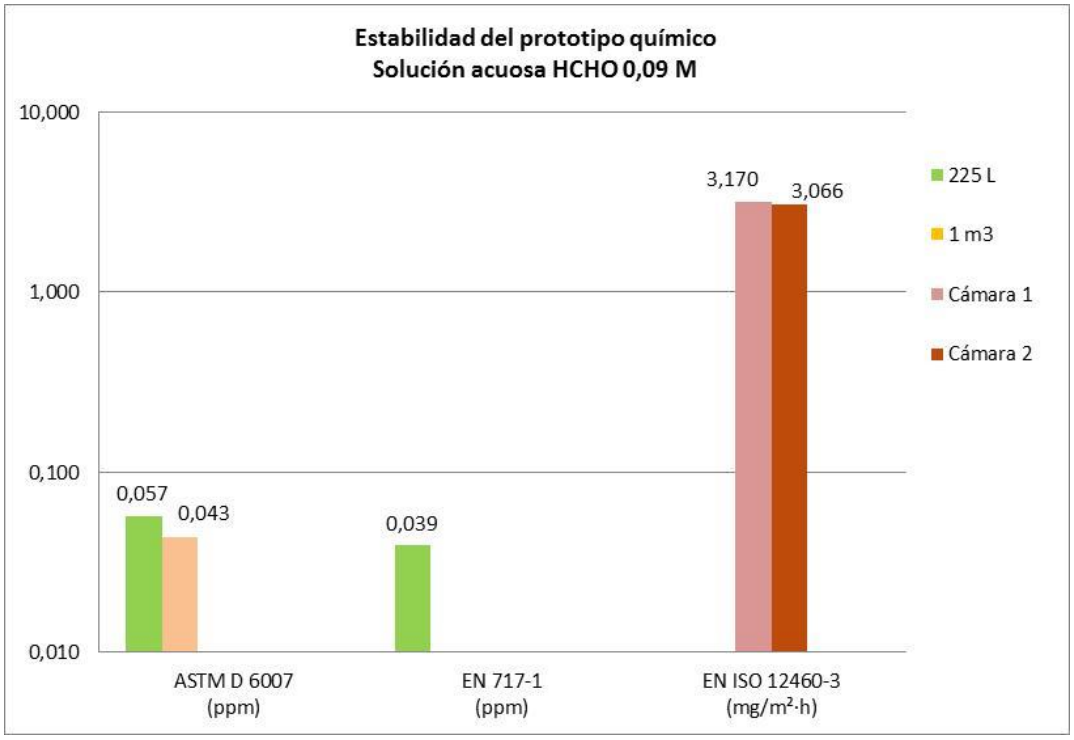


Figura 5.- Valores promedio. Estudio de estabilidad de la disolución acuosa de formaldehído 0,09 M en frasco con tapa roja (d = 6 mm) como posible material de referencia. Comparativa entre normas y cámaras de diferente volumen.

2.1.2 Prototipo con tableros de fibras (MDF)

Además de la utilización de un reactivo químico como posible material de referencia de formaldehído, consideramos también la posibilidad de emplear tableros certificados que cumplan con la legislación CARB/EPA cuya emisión por ASTM sea superior a 0,045 ppm. Para ello contamos con unos tableros de fibras de densidad media, MDF de 8 mm, que ya ensayamos en su día, y cuya concentración fue de 0,051 ppm por ASTM E 1333-14. Entendemos por tableros de fibras de densidad media (MDF), a aquellos tableros compuestos por fibras celulósicas (por lo general, madera), fabricados en seco mediante el prensado de una manta formada por las fibras aglutinadas con resina [18].

Para comenzar con el estudio, cuantificamos en primer lugar el número de tableros disponibles y calculamos las superficies de las muestras que emplearemos por norma tomando como referencia la superficie total de los tableros para llevar a cabo los cortes respectivos. Con estas probetas preparadas, realizaremos una batería de ensayos durante toda la anualidad basadas en las normas ASTM D 6007-14, UNE EN ISO 12460-3:2016, UNE EN ISO 12460-5:2016 y EN 717-1-1:2006, con el fin de estudiar la estabilidad de emisión del formaldehído gas con el tiempo.

- **ASTM 6007-14** "Standard test method for determining formaldehyde concentrations in Air from Wood Products using a small-scale chamber".
- **UNE EN ISO 12460-3:2016** "Tableros Derivados de la Madera. Determinación de la emisión de formaldehído. Parte 3: emisión de formaldehído por el método de análisis de gas".
- **UNE EN ISO 12460-5:2016** "Tableros Derivados de la Madera. Determinación de la emisión de formaldehído. Parte 5: Método de extracción (denominado del perforador)".
- **UNE EN 717-1:2006** "Determinación de la emisión de formaldehído (Método de la cámara pequeña)" [18].

De los tableros seleccionados, disponemos de 6 tableros de fibras (MDF) de (1 x 1) m + 1 tablero de (1 x 0,76) m de 8 mm de espesor. Cuya superficie total para 7 tableros sería de 6,76 m^2 = 67600 cm^2. Seguidamente procedemos al corte de las muestras según las especificaciones que dicta cada norma.

✓ **ASTM D 6007-14**

$(13,0 \times 7,5)_{\text{según norma}}$ cm = 97,5 cm^2 x 72 probetas = 7020 cm^2

✓ **UNE EN ISO 12460-3**

$(40 \times 5)_{\text{según norma}}$ cm = 200 cm^2 x 24 probetas = 4800 cm^2.

✓ **UNE EN ISO 12460-5**

$(2,5 \times 2,5)_{\text{según norma}}$ cm = 6,25 cm^2 x 1500 probetas = 9375 cm^2, (equivalente a 40 perforadores más medición de humedad).

✓ **UNE EN 717-1**

$(20 \times 28)_{\text{según norma}}$ cm = 560 cm^2 x 48 piezas = 26880 cm^2.

Superficie cortada: 7020 + 4800 + 9375 + 26880 = 48075 cm^2
Superficie equivalente usada a 5 tableros (71,12% de la superficie total usada)
Superficie sobrante: 67600 – 48075 = 19525 cm^2 (~ 28,88 % sobrante)

Adicionalmente a dichas probetas cortadas, suponemos **4 tipos de acondicionamiento** con el objetivo de estudiar la evolución de estabilidad de la concentración de formaldehído gas con el tiempo, es decir, con qué tipo de acondicionamiento las probetas emiten de manera más estable y duradera sin perder sus propiedades iniciales con el tiempo:

-*Acondicionamiento 1*, cámara en condiciones normales estándar, 23 ^{o}C, 50 %, **con probetas sin film**.
-*Acondicionamiento 2*, cámara en condiciones normales estándar, 23 ^{o}C, 50 %, **con probetas envasadas en papel film**.
-*Acondicionamiento 3*, cámara en condiciones normales estándar, 23 ^{o}C, 50 **%, probetas envasadas al vacío en bolsas estriadas (rollo película - SG 22101860),** objetivo eliminación del aire interno.
-*Acondicionamiento 4*, congelador a temperaturas (< 0 ^{o}C), **probetas envasadas en papel film**.

A continuación en la Tabla 4, mostramos un cuadro resumen de los diferentes cortes y acondicionamientos llevados a cabo a la muestra patrón MDF.

Tabla 4.- Tipos de acondicionamientos y cortes según cada norma.
Tableros de fibras de densidad media (MDF) de 8 mm de espesor.

Norma aplicada	Cortes (mm)	Cámara 1 a 23°C/50 % Hr sin film 1	Cámara 1 a 23°C /50 % Hr con film 2	Cámara 1 a 23°C/50 % Hr al vacío 3	Congelador y en film (< 0° C) 4	Total piezas cortadas
EN 717 225L	200x280	12	12	12	12	48
ASTM 6007 225L	130x75	18	18	18	18	72
EN ISO 12460-3	400x50	6	6	6	6	24
EN ISO 12460-5	25x25	372	372	372	372	1488

*Muestra MDF ensayada previamente por ASTM E 1333-14, cuyo valor resultante es de 0,051 ppm.

Una vez cortadas las probetas según las especificaciones de cada norma, llevamos las muestras a sus respectivos acondicionamientos. La Figura 6 detalla la descripción de los materiales seleccionados.

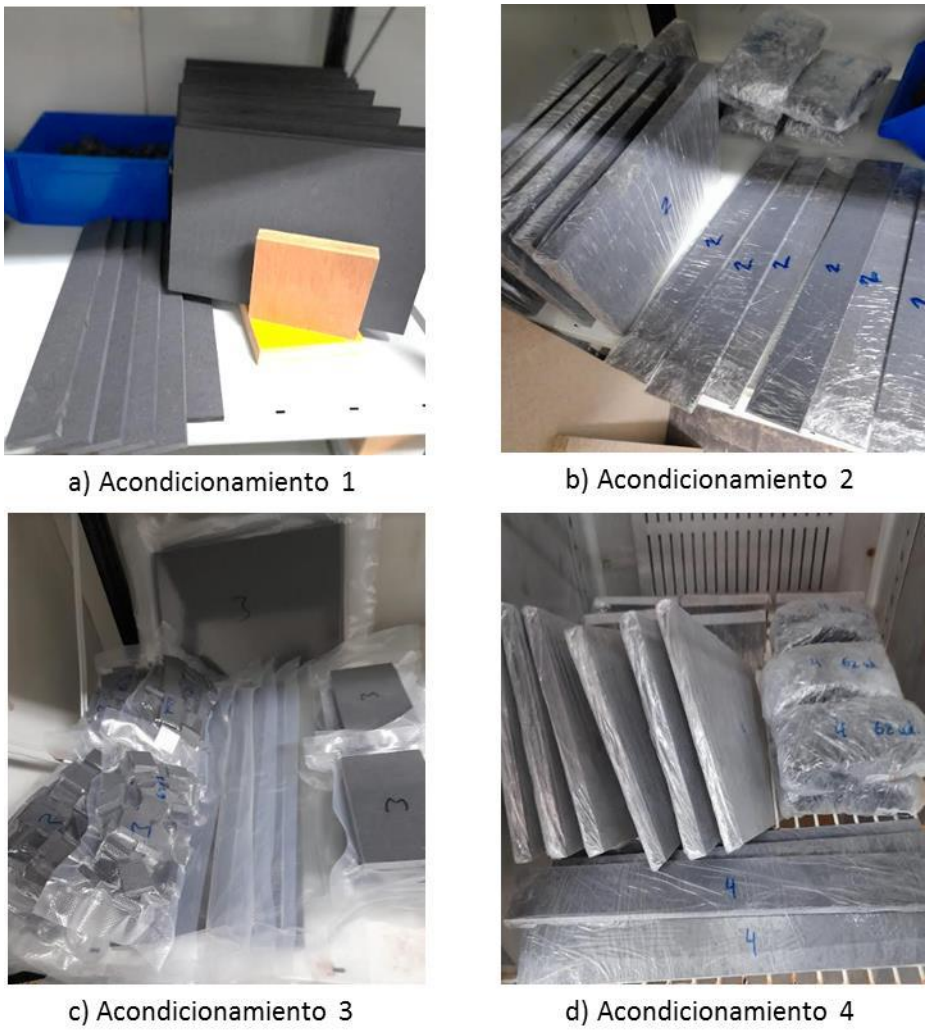


Figura 6.- Tipos de acondicionamientos de los materiales seleccionados. a) Acondicionamiento 1: Probetas sin film a 23 °C y 50 % de humedad. b) Acondicionamiento 2: Probetas envasadas con film a 23 °C y 50 % de humedad. c) Acondicionamiento 3: Probetas envasadas al vacío a 23 °C y 50 % de humedad. d) Acondicionamiento 4: Probetas envasadas en film y en congelador a temperaturas < 0°C.

Seguidamente, cuantificamos las pérdidas por tipo de acondicionamiento que han sufrido las muestras seleccionadas con respecto a su valor inicial según norma y en la semana 0. Los resultados se detallan en la Tabla 5, donde aparecen todas las pruebas realizadas durante la anualidad, por cada tipo de acondicionamiento planteado y las normas aplicadas a la muestra MDF.

Tabla 5.- Ensayos realizados a la muestra MDF (8 mm) por tipos de acondicionamientos y normas aplicadas con el tiempo.

	Acondicionamiento 1				Acondicionamiento 2			
Semana	ASTM D 6007 (ppm)	EN 717-1 (ppm)	EN ISO 12460-5 (mg/100 g ts)	EN ISO 12460-3 (mg/m²·h)	ASTM D 6007 (ppm)	EN 717-1 (ppm)	EN ISO 12460-5 (mg/100 g ts)	EN ISO 12460-3 (mg/m²·h)
0	0,051	0,059	4,5	2,7	0,051	0,059	4,5	2,7
16	0,040	0,049	4,5	2,3	0,038	0,088	4,2	2,3
23	0,024	0,045	4,5	1,8	0,032	0,064	4,3	2,7
29	0,024	0,065	4,5	1,8	0,037	0,042	4,0	2,3
36	0,023	0,046	4,2	1,7	0,036	0,036	3,4	1,8
42			3,4	1,4			3,3	2,6
50			3,2	1,4			3,1	1,7

	Acondicionamiento 3				Acondicionamiento 4			
Semana	ASTM D 6007 (ppm)	EN 717-1 (ppm)	EN ISO 12460-5 (mg/100 g ts)	EN ISO 12460-3 (mg/m²·h)	ASTM D 6007 (ppm)	EN 717-1 (ppm)	EN ISO 12460-5 (mg/100 g ts)	EN ISO 12460-3 (mg/m²·h)
0	0,051	0,059	4,5	2,7	0,051	0,059	4,5	2,7
16	0,040	0,062	4,5	5,0	0,052	0,039	4,2	2,1
23	0,041	0,023	3,9	3,8	0,046	0,068	4,5	2,8
29	0,041	0,038	4,1	4,0	0,047	0,069	4,5	2,9
36	0,034	0,049	3,8	2,3	0,044	0,058	4,2	2,4
42			3,5	1,9			4,1	2,3
50			3,1	2,4			4,1	4,0

*Valores en rojo no promediados por su desviación.

En la Figura 7, se muestra la evolución experimental de emisión del material MDF con el tiempo, donde en los gráficos Figura 7a, 7b y 7c, el efecto del acondicionamiento 4 con las normas ASTM D 6007, EN 717-1 e EN ISO 12460-5 genera menos pérdidas de emisión de formaldehído en el tiempo en comparación con el resto de acondicionamientos, situándose dicha curva de concentraciones por encima del resto en cuanto a la estabilidad y concentración inicial en la semana 0. Por otro lado, en el caso del arrastre EN ISO 12460-3 no ocurre el mismo efecto.

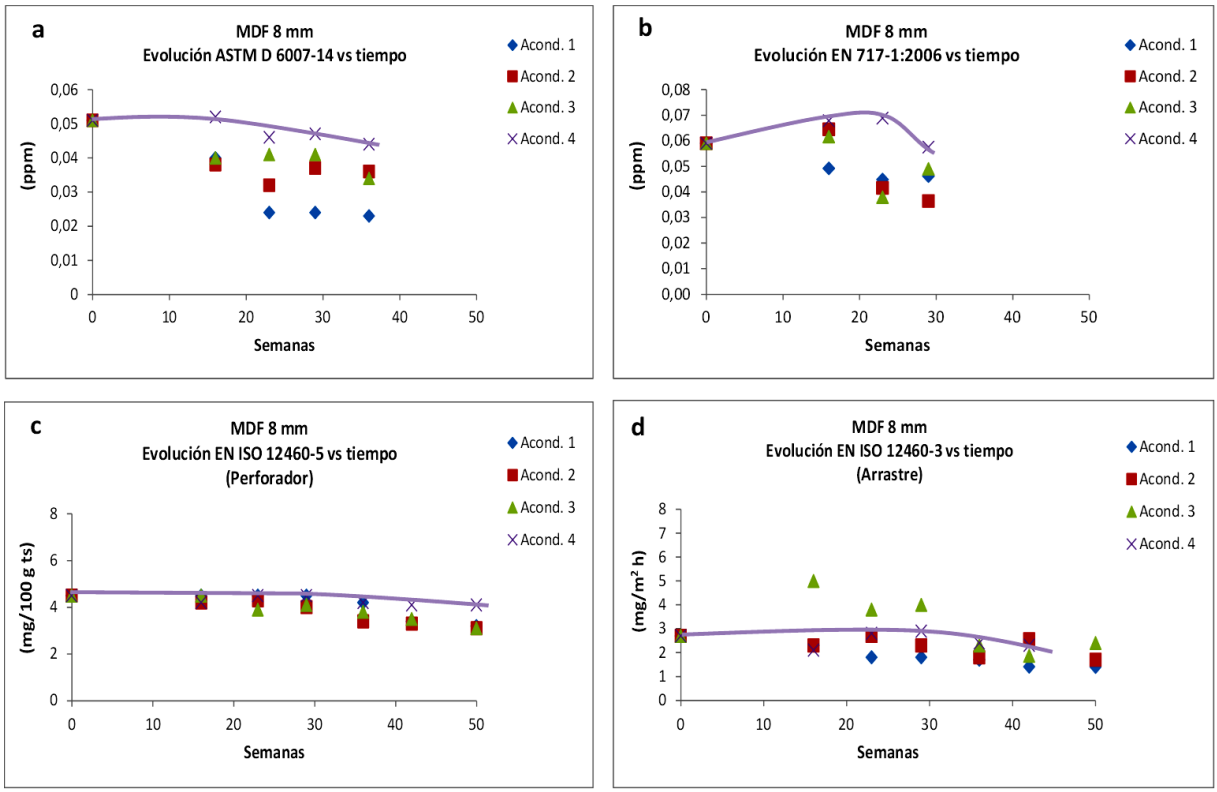


Figura 7.- Evolución con el tiempo del material MDF en los cuatro tipos de acondicionamientos planteados. a) Evolución ASTM D 6007-14 vs tiempo. b) Evolución EN 717-1:2006 vs tiempo. c) Evolución EN ISO 12460-5 vs tiempo. d) Evolución EN ISO 12460-3 vs tiempo.

En este sentido, en la Tabla 6, calculamos los % en pérdida que ha sufrido la muestra MDF 8 mm, durante la evolución de los ensayos por norma y por cada tipo de acondicionamiento.

Tabla 6.- % Pérdidas de emisión por normativa y tipo de acondicionamiento en el material MDF 8 mm.

	Acondicion. 1	Acondicion. 2	Acondicion. 3	Acondicion. 4
EN 717-1 (ppm)	21,7	38,2	16,9	2,5
ASTM D 6007 (ppm)	54,9	29,4	33,3	13,7
EN ISO 12460-3 ($mg/m^2 \cdot h$)	48,1	37,0	11,1	14,4
EN ISO 12460-5 (mg/100 g ts)	28,9	31,1	31,1	8,9

Destacamos por tanto, como el tablero de fibras MDF acondicionado en el congelador a T < 0°C, ha sufrido menos pérdidas de emisión en el tiempo con respecto al resto de tipos de acondicionamientos. Como así se refleja en la Tabla 6 para el caso de los valores de las normativas ASTM D 6007 (13,7 %), EN 717-1 (2,5 %) y EN ISO 12460-5 (8,9 %). A su vez, dichos resultados son

comparados en el diagrama de barras de la Figura 8, donde el efecto en valores de % es significativo para este tipo de acondicionamiento 4. De forma contraria, en el caso del arrastre gaseoso (EN ISO 12460-3), el % de pérdidas en el acondicionamiento 3 es algo ligeramente inferior con respecto al acondicionamiento 4, como ya indicamos en la Figura 7.

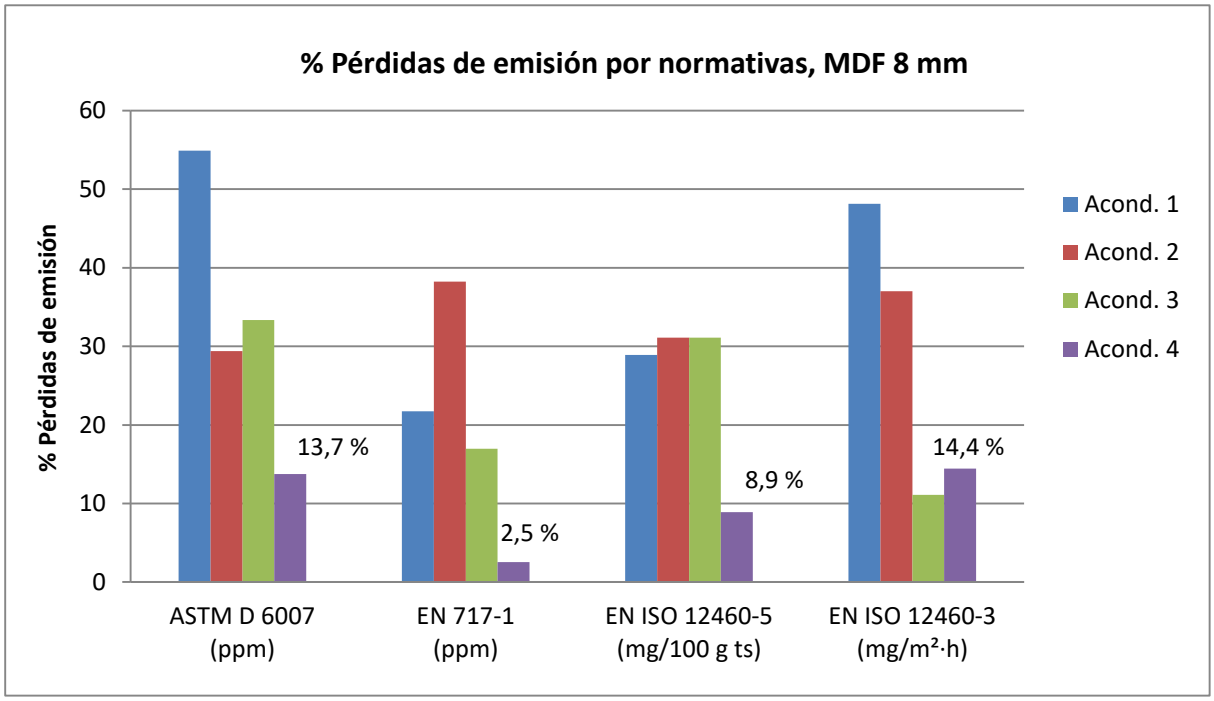


Figura 8.- Comparativa de la cuantificación del % de pérdidas de emisión de formaldehído en el material MDF 8 mm, por norma y tipo de acondicionamiento.

Por analogía realizamos la misma comparativa por gráfico de sectores en la Figura 9, destacando el mismo efecto, un bajo % de pérdidas de emisión del formaldehído gas en el material MDF durante las pruebas de ensayo por ASTM D 6007-14, EN 717-1:2006 y EN ISO 12460-5:2016. Por consiguiente, las muestras acondicionadas en el congelador a baja temperatura (< 0° C) son más estables en el tiempo ensayado, en comparación con el resto de acondicionamientos planteados, sin film, con film y al vacío, estando todas ellas en condiciones normales estándar de temperatura y humedad, 23 ºC y 50 % respectivamente.

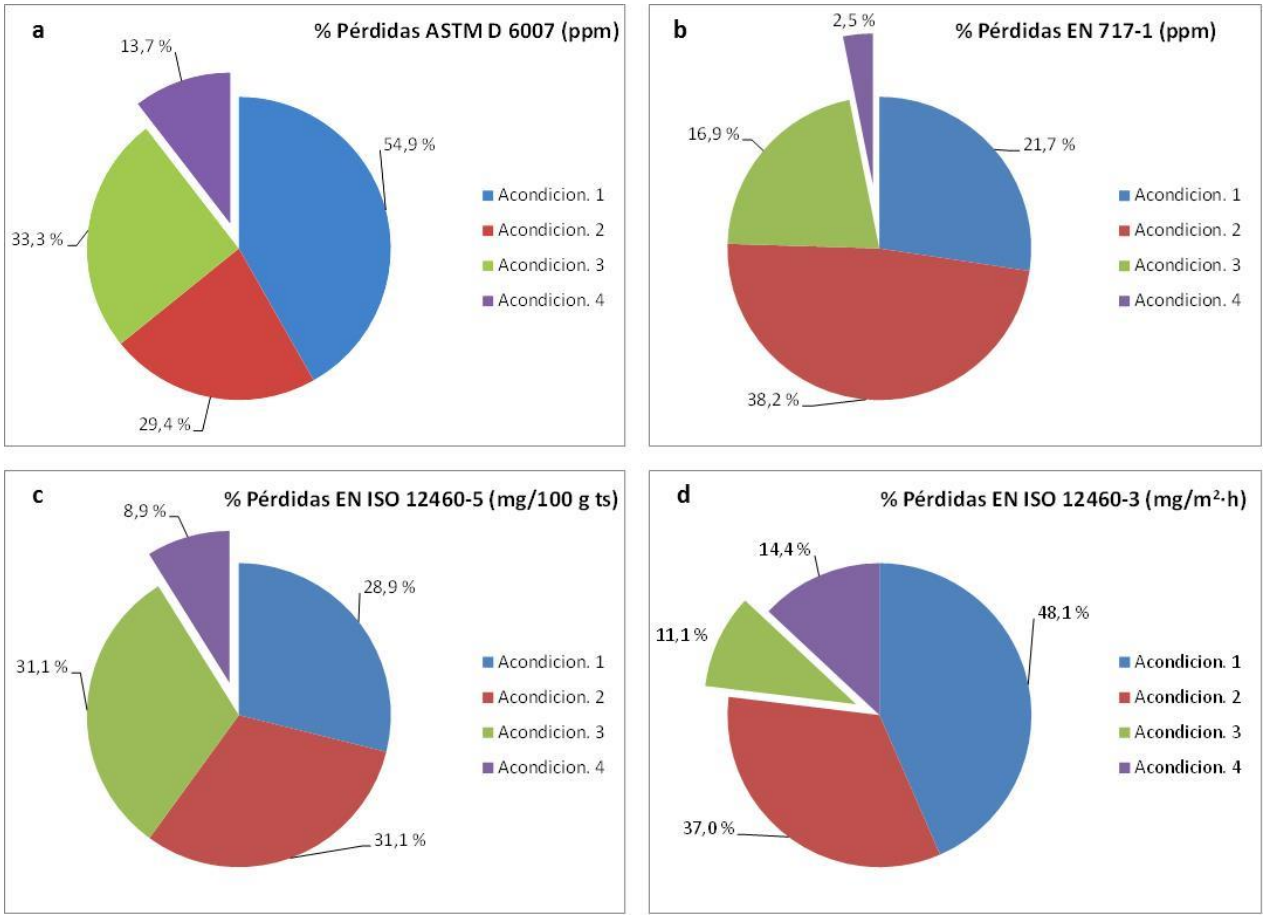


Figura 9.- Comparativa por gráfico de sectores del % de pérdidas de emisión de formaldehído gas en el material MDF 8 mm, por norma y tipo de acondicionamiento.

2.2 Humos de combustión

2.2.1 Actualización normativa

2.2.1.1 Normativa internacional ISO 19702

El uso de un interferómetro FTIR proporciona dos ventajas fundamentales en comparación con la espectroscopia de dispersión tradicional: Primero, como todas las longitudes de onda son recopiladas simultáneamente, la resolución de la señal aumenta (en intensidad). Además, el rendimiento del interferómetro FTIR únicamente viene determinado por el diámetro del haz colimado procedente de la fuente y no se ve afectado por el instrumento en sí. En los instrumentos modernos el espejo móvil del interferómetro gira a velocidad constante, y el interferograma se activa al encontrar cruces cero en los márgenes de un interferómetro secundario irradiado por un láser de helio-neón. Esto lleva a una mayor precisión en la longitud de onda en el espectro infrarrojo

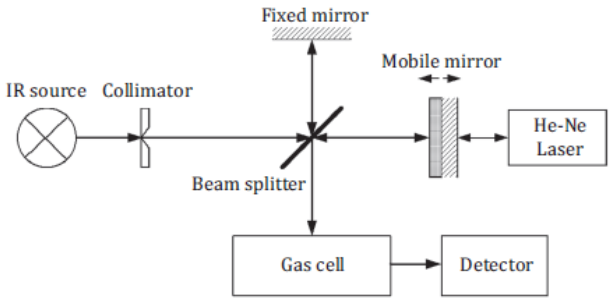


Figura 10.- Principio del interferómetro FTIR.

En la Tabla 7 se muestra un resumen de los las regiones espectrales donde se observan los picos de absorción.

Tabla 7.- Regiones espectrales donde se observan los picos de absorción.

Reference gas	Volume fraction µl/l	Spectral region		Maximum absorbance
		Start cm^{-1}	End cm^{-1}	
HCl	5 420	3 150	2 500	0,28
HBr	1 000	2 744	2 290	0,04
HF	148	4 200	4 000	0,01

Reference gas	Volume fraction µl/l	Spectral region		Maximum absorbance
		Start cm^{-1}	End cm^{-1}	
H_2O	12 000	4 000	3 400	
		2 000	1 170	
		500	—	
CO_2	15 100	3 764	3 480	0,63
		2 400	2 200	>6,0
		800	520	2,46
CO	3 005	2 264	1 975	0,17
Acrolein	322	3 457	3 374	0,01
		3 160	2 600	0,08
		1 783	1 584	0,55
		1 452	1 336	0,04
		1 200	1 100	0,08
		1 054	872	0,12
		670	500	0,02
NO	510	2 000	1 775	0,05
NO_2	470	2 939	2 815	0,08
		1 667	1 518	1,16
SO_2	960	2 525	2 442	0,04
		1 410	1 290	1,5
		1 253	1 029	0,13
		640	437	0,14
HCN	566	3 400	3 200	0,11
		1 550	1 300	0,04
		833	533	>6

.

En el siguiente gráfico, Figura 11, se muestra un esquema de las regiones espectrales para los efluentes gaseosos más habituales en incendios.

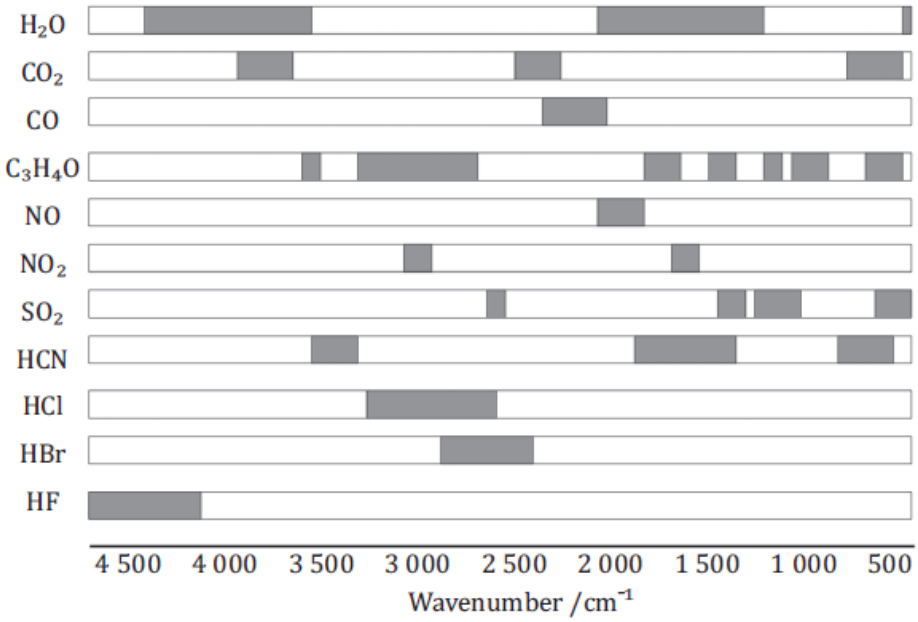


Figura 11.- Esquema regiones espectrales para los efluentes gaseosos en incendios.

2.2.1.2 Normativa ferroviaria UNE EN 45545:2021

Recientemente la normativa europea de aplicaciones ferroviarias ha sufrido una revisión profunda en la alguno de los cambios sustanciales son el cambio de método para la evaluación de la toxicidad de los efluentes gaseosos en un incendio. En la anterior versión de la norma (2013) se incluía un anexo (Anexo C) en el que se establecía el método de ensayo y la evaluación de los efluentes gaseosos producidos en un incendio ferroviario. En la reciente actualización, este anexo ha sido eliminado y se la evaluación de los componentes gaseosos se realiza mediante el método recogido en la norma UNE-EN 17084:2019: "*Aplicaciones ferroviarias. Protección contra incendios en vehículos ferroviarios. Ensayo de toxicidad de materiales y componentes".*

2.2.1.2.1 Evaluación de la toxicidad del producto

Las probetas de ensayo de un producto utilizado en un vehículo ferroviario se calientan a fin de lograr su combustión en condiciones controladas. Los gases se analizan para determinar la toxicidad potencial de los productos de combustión.

El producto se debe ensayar en relación con la superficie expuesta en las condiciones reales de uso. Las muestras deben ser representativas del producto a analizar; se deben cortar, serrar, formar o imprimir en la misma área de muestra de material, y deben tener el mismo espesor y densidad que en el uso final.

Existen dos métodos detallados que se utilizan para determinar la composición de los gases generados por la combustión de productos ferroviarios específicos:

- **Método 1:** EN ISO 5659-2. Ensayo de la cámara simple por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), que se emplea para materiales predominantes.

- **Método 2:** Horno tubular NF X70-100-2 Ensayo en pequeñas masas, para productos muy específicos (como cables, juntas, etc…).

Se analizan los siguientes 8 componentes de gas:

- CO_2, dióxido de carbono;
- HF, fluoruro de hidrógeno;
- HCl, cloruro de hidrógeno;
- HBr, bromuro de hidrógeno;
- HCN, cianuro de hidrógeno;
- SO_2, dióxido de azufre;
- NO_X, óxidos de nitrógeno.

Se calcula el **índice convencional de toxicidad** *(CIT)* a partir de estos valores.

2.2.1.2.2 Cálculo del CIT

Los requisitos de humos tóxicos se definen en términos del Índice Convencional de Toxicidad (CIT) que tiene un significado específico para materiales/elementos específicos, incluyendo dos términos:

CIT = [Término precursos] x [Término de suma]

El término precursor es esencialmente un modelo o parámetro del sistema. El término precursor que se usa en este documento define el modelo de incendio, como el área de un producto que se asume que se quema, y el volumen del espacio donde se asume que fluyen los efluentes gaseosos.

CIT nunca tienen medidas (es un término adimensional) y el Término de Suma se produce generalmente a partir de relaciones del nivel de emisión al nivel de referencia de los componentes del gas (Tabla 8).

Las concentraciones de referencia C_i de los componentes del gas de la Tabla 8, se deben utilizar en todos los cálculos para el CIT descrito. Estos valores de referencia se basan en IDLH (Inmediatamente Peligroso para la Vida y la Salud), reconocido como un límite para la exposición personal al componente de gas por NIOSH (Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional, versión 1997).

Tabla 8.- Concentraciones de referencia de los componentes del gas.

Componente de gas	Concentración de referencia en mg/m^3
CO_2	72 000
CO	1 380
HBr	99
HCl	75
HCN	55
HF	25
NO_x	38
SO_2	262

Para el método 1, para un tiempo de recopilación de datos determinado, el CITG se define de la siguiente manera:

$$CIT_G = \frac{0{,}51\text{m}^3 \times 0{,}1\text{m}^2}{150\text{m}^3 \times 0{,}004\,225\text{m}^2} \times \sum_{i=1}^{i=8} \frac{c_i}{C_i}$$

Donde el modelo es:

- Producto quemado expuesto de $0{,}1\text{m}^2$;
- Los efluentes gaseosos se dispersan en 150 m^3;
- El volumen de la cámara de ensayo es $0{,}51\text{m}^3$;
- El área de superficie expuesta de la probeta de ensayo es $0{,}004225\text{m}^2$;
- c_i es la concentración medida en mg/m^3 para cada gas en la cámara de humo de la Norma EN ISO 5659-2;
- C_i es la concentración de referencia medida en mg/m^3 para cada gas.

2.2.2 Muestras seleccionadas. Descripción

Se ha realizado la caracterización de tres materiales representativos del Hábitat, como son:

- Tablero contrachapado
- Espuma para mobiliario tapizado
- Recubrimiento polimérico para revestimiento de paredes y superficies.

Tablero contrachapado (AIRTOX-01)

Muestras correspondiente a un tablero contrachapado ignifugado de 30mm de espesor formado con chapas de okumé, Figura 12.

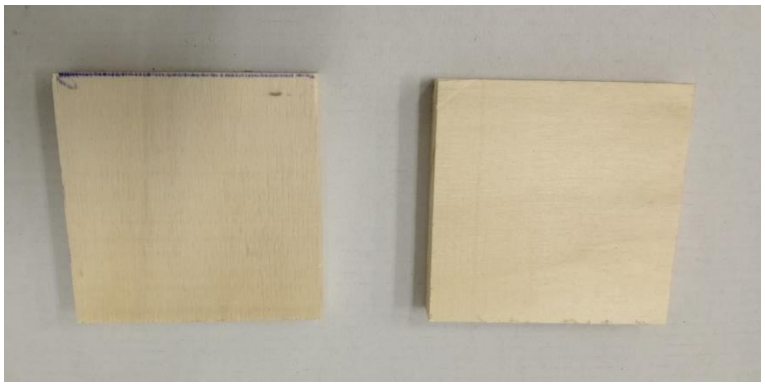


Figura 12.- Aspecto de las muestras AIRTOX-01 (tablero contrachapado).

Espuma para mobiliario tapizado (AIRTOX-02)

Muestras correspondientes a colchón de 130mm de espesor formado por un tejido de recubrimiento de 0,8mm de espesor, una barrera impermeable de 0,5mm y una espuma de poliuretano CMHR de 130mm de espesor y densidad 30 Kg/m^3, Figura 13.

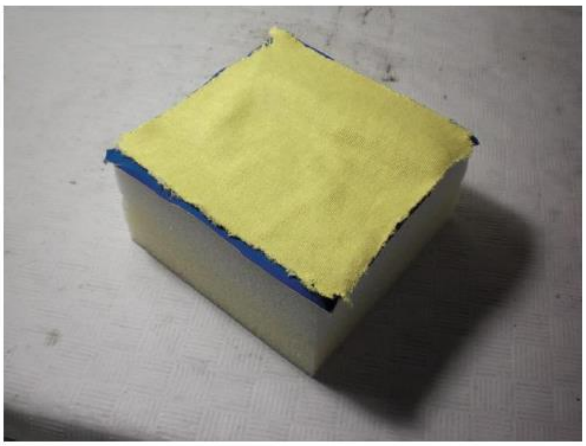


Figura 13.- Aspecto de las muestras AIRTOX-02 (espuma de poliuretano recubierta).

Recubrimiento polimérico (AIRTOX-03)

Muestra correspondiente a recubrimiento polimérico de 2mm de espesor total, basado en polietileno recubierto con capa de laminado de alta presión, Figura 14.

Figura 14.- Aspecto de las muestras AIRTOX-03 (recubrimiento polimérico)

2.2.3 Método de ensayo

Se han realizado los ensayos siguiendo las indicaciones técnicas descritas en la nueva norma UNE-EN 17084:2019*: "Aplicaciones ferroviarias. Protección contra incendios en vehículos ferroviarios. Ensayo de toxicidad de materiales y componentes".*

Se disponen en el marco retenedor, muestras de 75mm x 75 mm x espeso envueltas en papel de aluminio, tal y como se aprecia en las siguientes imágenes, Figura 15:

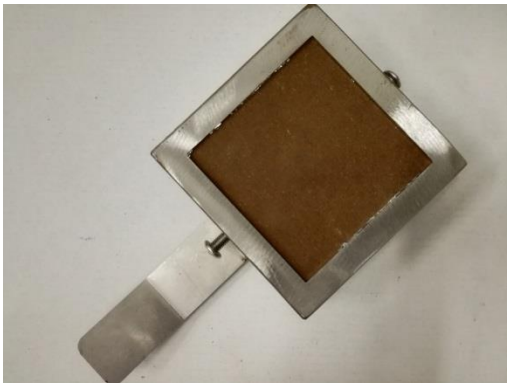


Figura 15.- Muestra AIRTOX-01 insertada en el marco retenedor.

A continuación se describen las condiciones de ensayo:

- La radiación aplicada sobre la probeta es de 50 kW/m^2 sin presencia de llama.
- Las probetas se disponen en posición horizontal
- La distancia entre la superficie de la probeta y el foco radiante es de 25mm.
- Los productos ensayados presentan un espesor superior a 12,5mm y por lo tanto en todos los casos y se ensayan envueltos en film de aluminio.
- El ensayo tiene una duración de 1200 segundos.

2.2.4 Galería fotográfica de las experiencias realizadas

Figura 16.- Cámara de emisión de humos (smoke box), toma de muestra y aparato FTIR.

Figura 17.- Detalle de la célula del equipamiento FTIR.

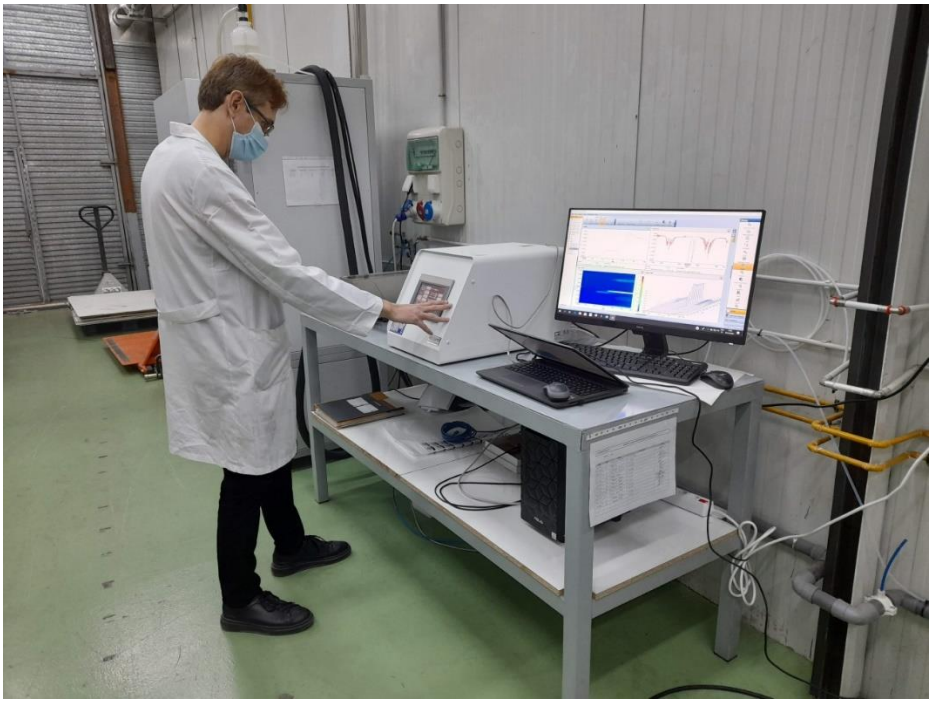


Figura 18.- Toma de efluentes gaseosos y análisis FTIR.

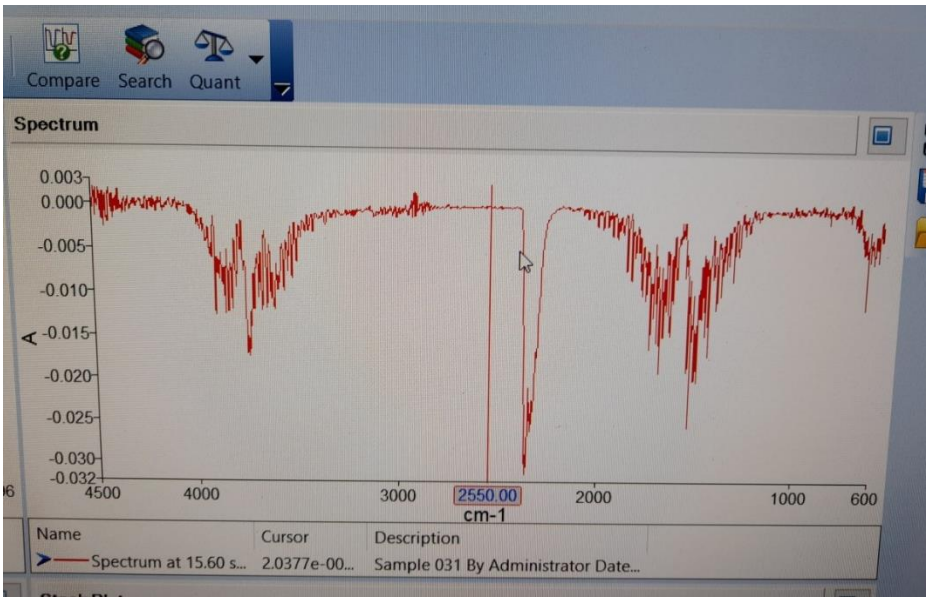


Figura 19.- Espectro FTIR correspondiente al monóxido de carbono (CO).

2.2.5 Resultados obtenidos

Muestra AIRTOX-01. Tablero contrachapado ignifugado

Valores de Toxicidad (4 min)	Unidades	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Valor medio
Dióxido de carbono (CO_2)	ppm	2556	7153	2469	4059
	mg/m^3	3966	10926	3805	6233
Monóxido de carbono (CO)	ppm	1560	194	1601	1118
	mg/m^3	1541	188	1570	1099
Cloruro de hidrógeno (HCl)	ppm	ND	ND	ND	ND
	mg/m^3	ND	ND	ND	ND
Fluoruro de hidrógeno (HF)	ppm	ND	ND	ND	ND
	mg/m^3	ND	ND	ND	ND
Óxido de nitrógeno (NO_x)	ppm	75	39	43	52
	mg/m^3	122	62	68	84
Bromuro de hidrógeno (HBr)	ppm	ND	ND	ND	ND
	mg/m^3	ND	ND	ND	ND
Cianuro de hidrógeno (HCN)	ppm	15	ND	25	13
	mg/m^3	14	ND	23	12
Dióxido de azufre (SO_2)	ppm	29	ND	31	20
	mg/m^3	65	ND	70	45

Valores de Toxicidad (8 min)	Unidades	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Valor medio
Dióxido de carbono (CO_2)	ppm	5111	12410	4942	7488
	mg/m^3	7852	18645	7530	11342
Monóxido de carbono (CO)	ppm	2347	405	2551	1768

	mg/m^3	2295	387	2474	1719
Cloruro de hidrógeno (HCl)	ppm	ND	ND	ND	ND
	mg/m^3	ND	ND	ND	ND
Fluoruro de hidrógeno (HF)	ppm	ND	ND	ND	ND
	mg/m^3	ND	ND	ND	ND
Óxido de nitrógeno (NO_x)	ppm	52	56	65	57
	mg/m^3	83	88	103	91
Bromuro de hidrógeno (HBr)	ppm	ND	ND	ND	ND
	mg/m^3	ND	ND	ND	ND
Cianuro de hidrógeno (HCN)	ppm	28	8	50	29
	mg/m^3	26	7	47	27
Dióxido de azufre (SO_2)	ppm	28	ND	46	25
	mg/m^3	62	ND	103	55

Índice Convencional de Toxicidad (CIT)					
CIT (4 min)	adimensional	0,39	0,15	0,30	0,28
CIT (8min)	adimensional	0,38	0,24	0,47	0,36
CIT_G	adimensional	**0,39**	**0,24**	**0,47**	**0,36**

Muestra AIRTOX-02. Colchón espuma poliuretano ignifugada

Valores de Toxicidad (4 min)	Unidades	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Valor medio
Dióxido de carbono (CO_2)	ppm	2123	1829	1628	**4059**
	mg/m^3	3269	2871	2573	**6233**
Monóxido de carbono (CO)	ppm	46	49	21	**1118**

	mg/m^3	45	49	21	**1099**
Cloruro de hidrógeno (HCl)	ppm	5	1	2	**ND**
	mg/m^3	7	2	3	**ND**
Fluoruro de hidrógeno (HF)	ppm	ND	1	5	**ND**
	mg/m^3	ND	1	3	**ND**
Óxido de nitrógeno (NO_x)	ppm	ND	1	2	**52**
	mg/m^3	ND	2	3	**84**
Bromuro de hidrógeno (HBr)	ppm	14	ND	ND	**ND**
	mg/m^3	40	ND	ND	**ND**
Cianuro de hidrógeno (HCN)	ppm	9	4	2	**13**
	mg/m^3	8	4	2	**12**
Dióxido de azufre (SO_2)	ppm	ND	2	2	**20**
	mg/m^3	ND	3	5	**45**

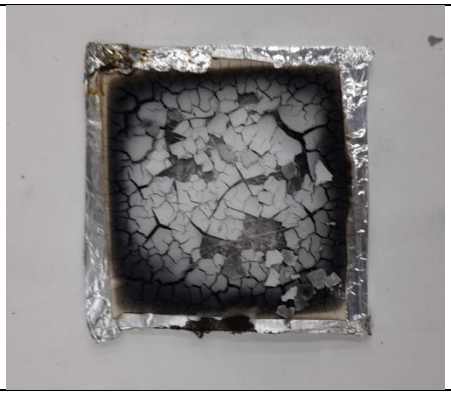
Valores de Toxicidad (8 min)	**Unidades**	**Muestra 1**	**Muestra 2**	**Muestra 3**	**Valor medio**
Dióxido de carbono (CO_2)	ppm	6084	5708	5120	**5637**
	mg/m^3	9245	8869	7944	**8686**
Monóxido de carbono (CO)	ppm	74	80	42	**65**
	mg/m^3	72	79	41	**64**
Cloruro de hidrógeno (HCl)	ppm	3	5	ND	**4**
	mg/m^3	4	6	ND	**5**
Fluoruro de hidrógeno (HF)	ppm	ND	ND	2	**2**
	mg/m^3	ND	ND	1	**1**
Óxido de nitrógeno (NO_x)	ppm	10	7	ND	**9**
	mg/m^3			ND	
Bromuro de hidrógeno (HBr)	ppm	2	ND	10	**6**

	mg/m^3	6	ND	29	**18**
Cianuro de hidrógeno (HCN)	ppm	7	9	4	**7**
	mg/m^3	6	8	3	**6**
Dióxido de azufre (SO_2)	ppm	5	ND	5	**5**
	mg/m^3	11	ND	11	**11**

Índice Convencional de Toxicidad (CIT)					
CIT (4 min)	adimensional	0,059	0,022	0,031	0,037
CIT (8min)	adimensional	0,070	0,058	0,050	0,059
CIT_G	adimensional	**0,070**	**0,058**	**0,050**	**0,059**

Muestra AIRTOX-01

Muestra AIRTOX-02



Muestra AIRTOX-03

Figura 20.- Aspecto de las muestras AIRTOX tras ensayo ISO 5659-2.

Clasificación de los materiales del Hábitat

Teniendo en cuenta los requisitos para los materiales ferroviarios, tanto la muestra AIRTOX-01 como la muestra AIRTOX-02 obtienen un valor inferior al 0,75 para el CIT_G. Sin embargo, la muestra del recubrimiento polimérico, AIRTOX-03, obtuvo un valor muy alto en la emisión de humos y por este motivo no se realiza el cálculo del nivel de toxicidad mediante FTIR.

2.3 Emisión de COVs, en función de la temperatura, en materiales del hábitat

A través de la técnica del análisis termogravimétrico (TGA) acoplado a la cromatografía de gases con detector de masas (GC-MS), se puede estudiar la emisión de volátiles desde diferentes materiales en función de la temperatura.

Se introduce la muestra en el TGA y comienza a incrementarse la temperatura. El TGA mide la masa con una precisión de µg, detectando pérdidas de masa debidas al incremento de temperatura. Estás pérdidas de masa indican la emisión de compuestos volátiles que serán enviados al cromatógrafo, Los dos equipos (TGA y GC-MS) se acoplan a través de un sofisticado sistema que transporta los gases emitidos en condiciones óptimas hacia el inyector del cromatógrafo (Figura 21).

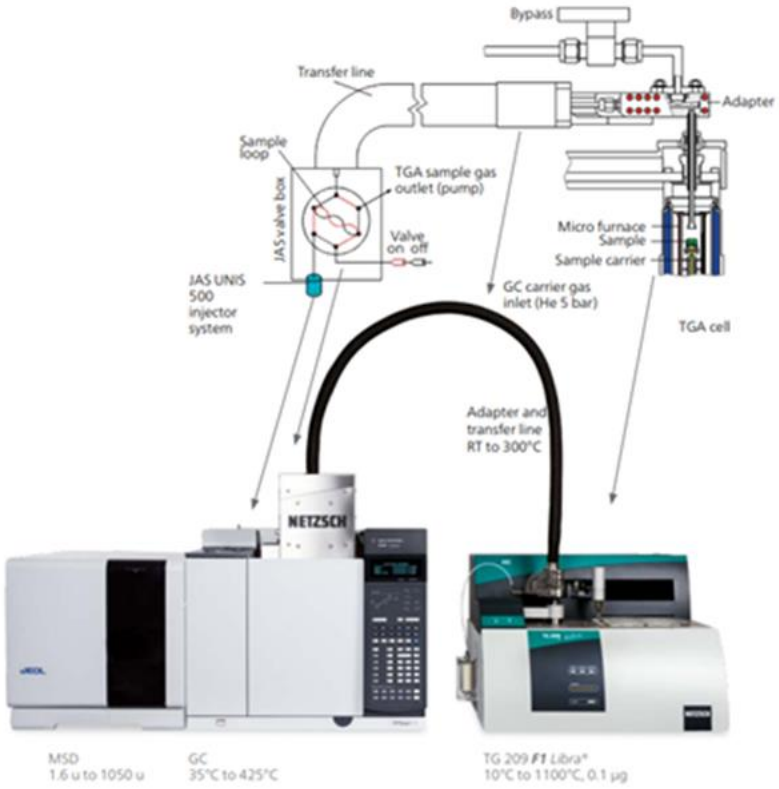


Figura 21.- Sistema de acople entre el TGA y el GC-MS.

En el presente proyecto (2021), se ha puesto a punto la tecnología para estudiar posteriormente (2022) la toxicidad de los diferentes materiales que se encuentran en el Hábitat.

A continuación se muestran los trabajos de puesta a punto de la tecnología.

Se han seleccionado para la puesta a punto del método dos muestras:

- Madera jardín con posible tratamiento de creosota
- Material composite WPC

Elementos de madera cruda con el aspecto de la madera creosotada se utilizan con frecuencia en el diseño de espacios exteriores como jardines y parques.

El uso de madera creosotada en parques y jardines (públicos y privados) está prohibida por su toxicidad. En estaciones frías la creosota no suele volatilizarse y su presencia puede no ser detectada. En estaciones con temperaturas elevadas, la creosota se volatiliza creando un ambiente tóxico alrededor de su ubicación.

Por otro lado, se ha considerado ensayar un material formado por el composite WPC, habitual en Hábitats interiores.

A continuación se muestran los resultados obtenidos:

En la Figura 22 se observa que, conforme aumenta la temperatura existe una ligera pérdida de masa. Al llegar aproximadamente a los 200 °C, se aprecia un descenso de masa significativo, que indica que a dicha temperatura comienza a haber una importante volatilización de compuestos. Una vez realizado el termograma, se escoge la temperatura, dicha temperatura para introducir la muestra de gases volatilizados en el cromatograma para su estudio.

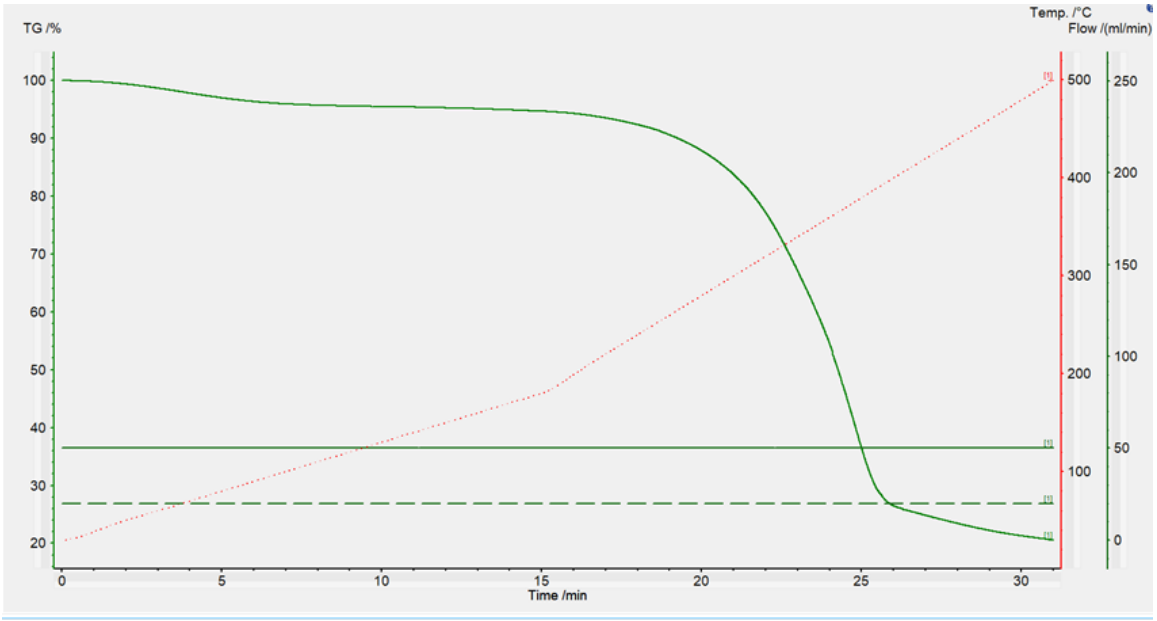


Figura 22.- Termograma de la muestra de madera.

Los resultados se muestran a continuación:

En la Figura 23, se observan diferentes picos a partir del minuto 14 que son posteriormente identificados por el detector de masas. Entre ellos, se identifican dos hidrocarburos aromáticos policíclios (PAHs), compuestos habituales de la creosota.

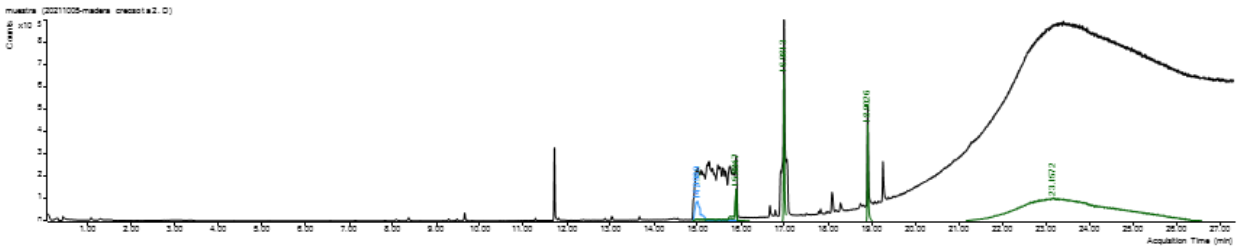


Figura 23.- Cromatograma de los volátiles de la muestra de madera. (Temperatura de la muestra = 200 °C)

Tabla 9.- Compuestos identificados en la muestra de madera (Figura 23).

Component RT	Compound Name	CAS munber
16,98	Phenanthrene	85-01-8
18,90	Fluoranthene	206-44-0

En la Figura 24 se observan dos perdidas de masa (aproximadamente a 300 y 450 °C). Se inyecta en el cromatógrafo la segunda que es la que corresponde a una mayor pérdida de masa.

Por ello, se escogen las temperaturas de 470 °C como las adecuadas para enviar la muestra de gases volatilizados de la muestra al cromatógrafo.

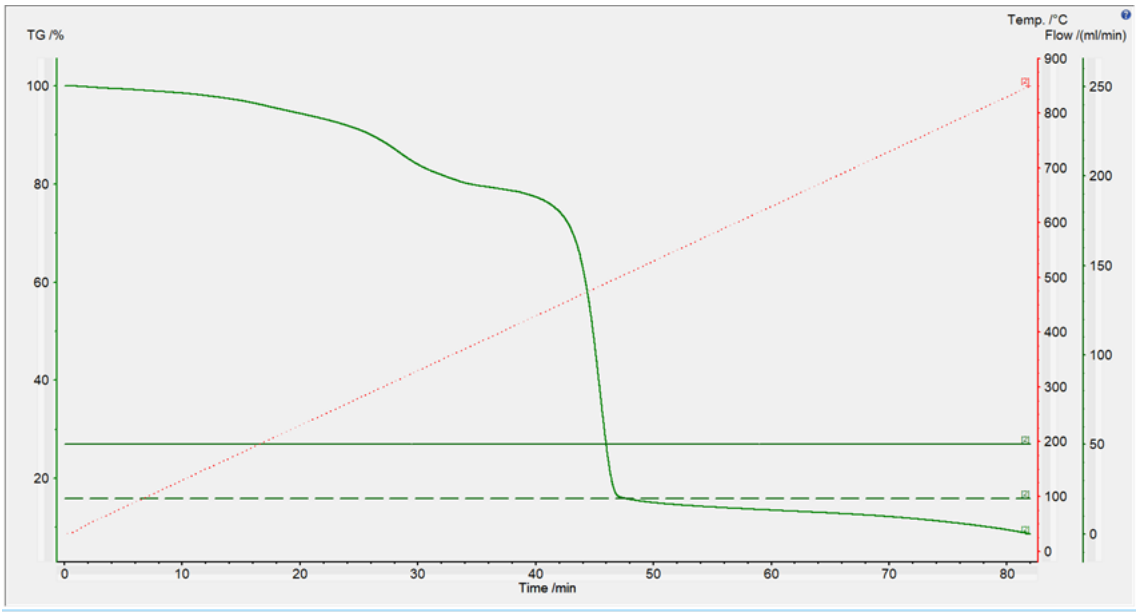


Figura 24.- Termograma de la muestra de composite WPC.

A continuación se muestran los resultados obtenidos:

Como se observa en la Figura 25, se observan diferentes picos desde el principio del cromatograma.

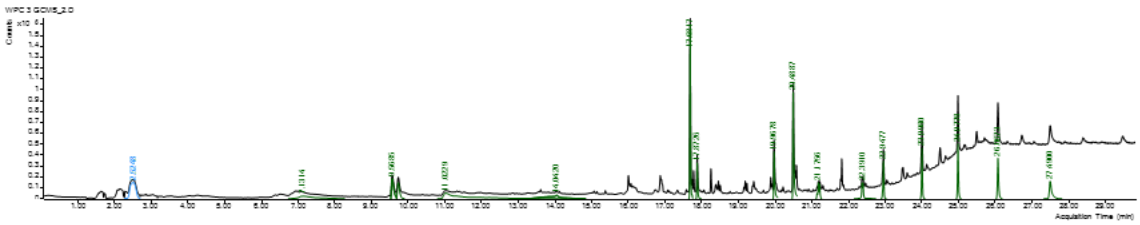


Figura 25.- Cromatograma de la muestra volatilizada de WPC estudiada.

Éstos han sido identificados en la siguiente Tabla 10:

Tabla 10.- Compuestos identificados en la muestra de composite WPC (Figura 25).

Component RT	Compound Name	CAS number
2,52	Glutaraldehyde	111-30-8
7,13	Furfural	98-01-1
9,56	2-Methyl-4-pyridinamine 1-oxide	14045-17-1
9,56	Butan-2-one, 3-(2-ethynyl)(isopropyl)amino-	339590-58-8
9,72	2-Methyl-4-pyridinamine 1-oxide	14045-17-1
11,02	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	620-02-0
14,04	d-Proline, N-methoxycarbonyl-, pentadecyl ester	1000320-79-7
14,04	l-Proline, N-methoxycarbonyl-, tetradecyl ester	1000313-77-1
17,68	Cyclohexadecane	295-65-8
17,87	1-Eicosanol	629-96-9
19,96	Dimethyl palmitamine	112-69-6
20,48	Ethylamine, N-methyl-N-hexadecyl-	66997-40-8
21,17	Heneicosyl heptafluorobutyrate	1000351-83-8
22,39	1-Decanol, 2-hexyl-	2425-77-6
22,94	Tetracosane	646-31-1
23,99	Hexacosane	630-01-3
24,97	Octacosane	630-02-4
26,06	Hentriacontane	630-04-6
27,48	Hentriacontane	630-04-6

2.4 Sustancias reguladas en tintas y adhesivos para embalajes

2.4.1 Muestras seleccionadas. Descripción

Las muestras seleccionadas para alcanzar los objetivos del proyecto consistían principalmente en:

- Embalajes destinados al transporte de frutas y verduras, de amplio consumo en la Comunidad Valenciana
- Envases de cartón ondulado para productos grasos, como panadería y bollería

2.4.2 Metodología

Para elaborar una metodología que permitiese la evaluación de las migraciones de las sustancias reguladas en tintas y adhesivos para embalajes de cartón, se consideró como punto de partida lo recogido en el Reglamento 10/2011, y sus posteriores modificaciones, y la Ordenanza Suiza 817.023.21. También se ha incluidos lo indicado en las diferentes partes de la 21 CFR 175 estadounidense, donde se recoge la legislación de los adhesivos y diferentes acabados, y de la Reglamentación XXXVI para papel de Alemania.

Los pasos que se dieron para realizar estas pruebas consistieron, en primer lugar, en la recopilación de información sobre las sustancias reguladas presentes en la composición de las tintas y de los adhesivos empleados en las actividades del proyecto. Esta información se obtuvo directamente de las empresas fabricantes y se trató de forma estrictamente confidencial, a petición de las mismas. Las sustancias reguladas encontradas fueron distintos monómeros, productos de descomposición, aldehídos, biocidas, colorantes, plastificantes y aditivos de uso dual. Complementariamente, también se evaluó la presencia de bisfenol A, bisfenol S y ftalatos.

Para realizar las pruebas de migración se partió de las condiciones de uso de los embalajes y naturaleza de los productos a contener, junto con las características de la sustancia a evaluar. Estas condiciones fueron las siguientes:

- Embalajes para frutas y verduras: productos secos, acuosos, ácidos o no, en transporte refrigerado.
- Envases para panadería y bollería: productos secos, productos secos con grasa contenida o en superficie, en almacenamiento a temperatura ambiente, pero con un posible llenado en caliente.

Teniendo en cuenta los productos y condiciones, las condiciones de migración se fijaron en:

- Obtención de disoluciones acuosas, tras inmersión de la muestra en agua durante 24 horas a 23 °C, de acuerdo con las UNE-EN 645:1994 y Erratum UNE-EN 645:2005 (extracto en agua fría).
- Obtención de disoluciones en isooctano y en etanol al 95%, respectivamente, tras inmersión de la muestra en dichos disolventes durante 24 horas a 23 °C de acuerdo con la norma UNE-EN 15519:2008.
- Extracciones según lo indicado en la 21 CFR 175.300: inmersión durante 24 horas en agua a 48,9 °C; inmersión durante 48 horas en agua a 21,1 °C y e inmersión durante 30 minutos en n-heptano a 21,1 °C
- Migración en MPPO (óxido de polifenileno modificado) durante 10 días a 40 °C, con y sin control de humedad. Cuando se realizó un control de humedad, ésta se llevó a valores altos (90 % HR), para cubrir las condiciones del transporte de frutas y verduras

Las anteriores condiciones de migración cubren todos los tipos de alimento objeto del proyecto, a la vez que el almacenamiento y transporte refrigerado y el llenado en caliente hasta 90 °C.

En el caso de las disoluciones, se analizaron en busca de las diferentes sustancias reguladas empleando cromatografía de gases (GC-MS), Figura 26, o cromatografía líquida (HPLC-MS), seleccionando una u otra técnica teniendo en cuenta la sensibilidad de la misma, de acuerdo con la sustancia a evaluar.

Figura 26.- Cromatografía de gases (GC-MS).

Cuando la migración se llevó a cabo en MPPO, una vez completado el periodo de migración, se realizó una extracción sólido/líquido con metanol, que posteriormente es analizado por cromatografía líquida (HPLC-MS), Figura 27, en la búsqueda de las sustancias reguladas.

Figura 27.- Cromatografía líquida de alta precisión (HPLC-MS).

2.4.3 Resultados obtenidos

Los resultados obtenidos muestran que los biocidas y los aldehídos, no superan los límites establecidos en las regulaciones. Tampoco es relevante la presencia de aditivos de uso dual. Un ejemplo de ello, se muestra en la siguiente Tabla 11, que recoge dos biocidas ampliamente empleados en adhesivos y tintas, con los límites indicados en el Reglamento 10/2011:

Tabla 11.- Sustancias biocidas empleados en adhesivos y tintas.

Sustancia	Número CAS	Límite
1,2-Bencisotiazolin-3-ona.	002634-33-5	0,5 mg/kg
2-Metil-4-isotiazolin-3-ona	002682-20-4	0,5 mg/kg

Sin embargo, no se puede decir lo mismo de los bisfenoles A y S y de los ftalatos. Los límites de bisfenol A y bisfenol S quedan fijado en 0,05 mg/kg, tanto en el Reglamento 10/2011 como el la Reglamentación XXXVI. No fue fácil encontrar muestras que superaran esos límites. Las que lo superaron presentaron valores que abarcaron desde el doble hasta 10 veces el límite.

Un caso similar fue el de los ftalatos. Siguiendo lo indicado en la Reglamentación XXXVI los evaluados fueron los tres que muestra la Tabla 12:

Tabla 12.- Sustancias biocidas.

Sustancia	Número CAS	Límite
Ftalato de bis(2-etilhexilo) - DEHP	000117-81-7	1,5 mg/kg
Ftalato de dibutilo - DBP	000084-74-2	0,3 mg/kg
Diisobutil ftalato - DIBP	000084-69-5	0,3 mg/kg
Suma DBP + DIBP		0,3 mg/kg

Los valores de DEHP no se superaron en ningún momento, si bien los valores de límite de DBP y DIBP si fueron superados, si bien los máximos encontrados no se elevaron por encima del 20 % del valor regulado. También fue muy habitual encontrar que los ftalatos cumplían por separado, pero la suma DBP + DIBP superaba el valor establecido.

3 Resumen y conclusiones.

3.1 Materiales de referencia

-Por vía química, hemos obtenido como posible material de referencia de formaldehído, una disolución acuosa de dicho componente 0,09 M a partir de una disolución comercial de formaldehído 37-38 % wt/wt (35,96 M) estabilizado en metanol. En el estudio de emisión del componente orgánico (Figura 5), existe una estabilidad de dicho componente gas en cuanto a intercomparación entre normativas ASTM D6007, EN 717-1 y EN ISO 12460-3, ensayadas en diferentes cámaras de emisión. A su vez, el preparado químico, es contenido en un frasco de tapa roja con agujero de 6 mm de diámetro en su superficie, vertidos 40 mL en su interior. Con el fin de asegurar dicha disolución preparada como prototipo químico, convendría desarrollar un estudio más exhaustivo de pruebas de estabilidad del formaldehído gas en el tiempo con el mismo formato. Desarrollando más ensayos intercomparativos entre normas y probados en cámaras de emisión de diferente volumen.

-Por vía de un prototipo derivado de la madera, tableros de fibras de densidad media (MDF), de los ensayos efectuados entre normativas y en diferentes condiciones de acondicionamiento, llegamos a la conclusión, de que el tablero de fibras (MDF) acondicionado en congelador a T < 0 °C y envasado en film, ha sufrido menos pérdidas de emisión del componente gas en el tiempo con respecto a su valor inicial y al resto de tipos de acondicionamiento. Indicativo de que el material de fibras acondicionado en frío y envasado en film, permite mantener mejor sus propiedades de partida. Además el % de pérdida de emisión según refleja la batería de ensayos aplicados de acuerdo a las normas ASTM D 6007 (13,7 %), EN 717-1 (2,5 %) y EN ISO 12460-5 (8,9 %), así lo demuestra, ver Tabla 6.

3.2 Humos de combustión

3.2.1 Clasificación de los materiales del Hábitat

-Teniendo en cuenta los requisitos para los materiales ferroviarios, tanto la muestra AIRTOX-01 como la muestra AIRTOX-02 obtienen un valor inferior al 0,75 para el CIT_G. Sin embargo, la muestra del recubrimiento polimérico, AIRTOX-03, obtuvo un valor muy alto en la emisión de humos y por este motivo no se realiza el cálculo del nivel de toxicidad mediante FTIR.

Los dos primeros materiales cumplen con los requisitos más exigentes de la normativa ferroviaria y podrían ser empleados en cualquier tipo de vagón (nivel HL3). Sin embargo el recubrimiento polimérico, únicamente podría ser empleado en vagones de nivel HL1, por su gran capacidad a generar humos.

3.3 Emisión de COVs, en función de la temperatura, en materiales del hábitat

-Esta técnica es muy adecuada para estudiar la posible toxicidad de diferentes materiales utilizados en el Hábitat, en función de la temperatura a la que pueden ser sometidos (cables eléctricos, materiales en fuente lumínicas, aparatos electrónicos y eléctricos, etc…).

Una vez conseguido poner a punto el método en 2021, en 2022 se desea continuar con el estudio de dichos materiales.

3.4 Sustancias reguladas en tintas y adhesivos para embalajes

-Tras realizar las pruebas, se detectó que existen limitaciones en la evaluación de estas sustancias reguladas, principalmente cuando éstas presentan un elevado peso molecular. Una de esas limitaciones se presenta en la extracción de la sustancia del embalaje. En este caso, la migración con MPPO no será adecuada debido a la baja volatilidad de los compuestos y la extracción mediante disoluciones tampoco asegura una correcta migración, porque suelen ser poco solubles. Para asegurar el cumplimiento de la legislación en estos productos, se necesitaría llevar a cabo pruebas específicas, dopando muestras con concentraciones conocidas, para posteriormente realizar las extracciones y confirmar o descartar su efectividad. Ello permitiría, por un lado, mejorar las técnicas de migración, pero también (y siempre basado en los resultados obtenidos) poder indicar el cumplimiento directo de dichas sustancias, bajo determinadas circunstancias.

4 Referencias bibliográficas.

(1) S. Kowatsch, Formaldehyde, en "Phenolic Resins: A Century of Progress", L. Pilato (ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (**2010**), Cap.3.

(2) Hodgson AT, Levin H. Volatile organic compounds in indoor air: a review of concentrations measured in North America since 1990-LBNL-51715; (**2003**).

(3) Salthammer T., Giesen R., Schripp T., *Chemosphere* 184 (**2017**) 900-906.

(4) Salthammer, T. Environmental test chambers and cells. In: Salthammer, T.,Uhde, E. (Eds.), *Organic Indoor Air Pollutants*. WILEY-VCH, Weinheim, pp. (**2009**) 101-115.

(5) Wenjuan W., Howard-Reed C., Persily A., and Zhang Y., *Environ. Sci. Technol.* (**2013**), 47, 7848-7854.

(6) Wiglusz R, Jarnuszkiewicz I, Sitko E, Wolska L. *Bull Inst Mar Trop Med* (**1990**); 41:73.

(7) Cempel M, Nikel G. *Bromat Chem Toksykol* (**1996**); 4:413.

(8) Wiglusz R, Sitko E, Jarnuszkiewicz I. *Bull Inst Mar Trop Med* (**1991**); 42:51.

(9) Zinn TW, Cline D, Lehmann WF. Forest Products Journal (**1990**); 40:15.

(10) Wiglusz R, Jarnuszkiewicz I, Sitko E, Wolska L. *Bull Inst Mar Trop Med* (**1990**); 41:79.

(11) Nikel G, Cempel M. *Bromat Chem Toksykol* (**1996**); 4:417.

(12) Wiglusz R, Sitko E, Jarnuszkiewicz I. *Bull Inst Mar Trop Med* (**1995**); 46:53.

(13) Gunschera, J., Mentese, S., Salthammer, T., Andersen, J.R., (**2013**). Impact of building materials on indoor formaldehyde levels: effect of ceiling tiles, mineral fiber insulation and gypsum board. Build. Environ. 64, 138-145.

(14) Zhang, L. P.; Steinmaus, C.; Eastmond, D. A.; Xin, X. K.; Smith, M. T. Formaldehyde exposure and leukemia: A new meta-analysis and potential mechanisms. Mutat. Res./Rev. Mutat. Res. (**2009**), 681 (2−3),150−168.

(15) Crank, J., (**1975**). The Mathematics of Diffusion. Oxford University Press, London. European Collaborative Action, (**2013**). Harmonisation Framework for Health Based Evaluation of Indoor Emissions from Construction Products in the European Union Using the EU-LCI Concept. Urban Air, Indoor Environment and Human Exposure. Publications Office of the European Union, Luxembourg.

(16) IARC, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, World Health Organization, (**2006**).

(17) Chae-Jin Na, Mi-Ji Yoo, Daniel C.W. Tsang, Hyoun Woo Kim, Ki-Hyun Kim, *Journal of Hazardous Materials* 366 (**2019**) 452-465.

(18) AIDIMME/RC-PM-CARB-EPA/R4. "Reglamento de Certificación de Productos Derivados de la Madera de baja emisión de formaldehído conforme a la US EPA TSCA Title VI y CCR 17 ATCM 93120", Septiembre **2019**.