



“CHEMTOX”

EVALUACIÓN DE METODOLOGÍAS QUÍMICAS ALTERNATIVAS EN
LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS TÓXICOS VOLÁTILES

INFORME DE RESULTADOS

Número de proyecto: 22200008

Expediente: IMAMCA/2022/2

Duración: Del 01/01/2022 al 31/12/2022

Coordinado en AIDIMME por: RODRIGUEZ ABAD,PABLO

Línea de I+D: TOXICIDAD DE MATERIALES



“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

ÍNDICE

1	Introducción, objetivos del proyecto.....	3
2	Resultados obtenidos.....	23
3	Actividades realizadas, desarrollo del proyecto.....	24
4	Alcance, colaboradores y público objetivo.	49
5	Acciones de difusión y transferencia.	50
6	Resumen y conclusiones.	52
7	Anexos y bibliografía.....	53

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

1 Introducción, objetivos del proyecto.

1.1 Determinación de formaldehído mediante espectroscopia de fluorescencia.

Los procedimientos fotométricos empleados normalmente para la determinación del formaldehído se basan en el empleo de la espectrofotometría UV-Vis. Esto conlleva la derivatización del analito mediante otros compuestos químicos (método de la acetilacetona o método del ácido cromotrópico) para que el formaldehído sea capaz de ser detectado en las longitudes de onda asociadas a la técnica.

Con la reducción progresiva de los límites impuestos a la emisión de formaldehído marcado en las diferentes legislaciones existentes, la determinación de formaldehído mediante estos métodos es cada vez más compleja, debido a que la cantidad admitida de formaldehído es tan baja que los valores obtenidos en los análisis se acercan cada vez más a los límites de detección de los distintos métodos. Esto provoca que a niveles bajos de emisión la precisión de los resultados disminuye drásticamente.

Una alternativa a la espectrofotometría UV-Vis es la espectroscopia de fluorescencia o fluorimetría. Esta metodología, muy similar tanto en concepto como en forma de proceder, es capaz de medir la intensidad de la luz emitida por un compuesto fluorescente al ser excitado mediante una radiación con longitud de onda muy concreta.

Esta metodología presenta una serie de ventajas significativas que mejoran de forma notable la espectrometría UV-Vis. Estas son:

- Los límites de detección obtenidos mediante la espectroscopia de fluorescencia son, en general, mucho más bajos que los que se alcanza mediante la espectrofotometría UV-Vis.
- Por otro lado, la relación señal-ruido alcanzada es superior a la que se obtiene por UV-Vis, siendo este un factor importante a la hora de definir la calidad del método analítico.
- Mientras que la espectroscopia UV-Vis requiere de muestras perfectamente disueltas, las muestras empleadas en fluorimetría pueden ser turbias e incluso opacas. Esto es debido a la construcción de los diferentes equipos y en la concepción de los mismos. Mientras que en el primer caso la radiación medida es la misma que atraviesa la muestra, en el segundo caso la radiación medida es la que emite la propia muestra. Esto conlleva que cualquier suspensión o dispersión en la muestra destinada a ser analizada mediante espectroscopia UV-Vis desvíe la radiación incidente evitando que llegue al detector, obteniéndose así resultados falsos.

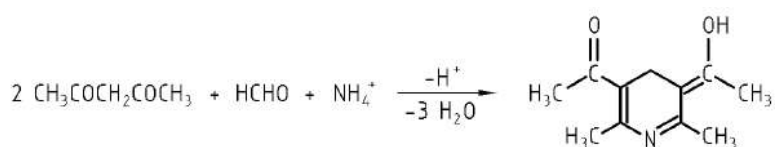
Sin embargo, a pesar de las desventajas que presenta la espectroscopia UV-Vis frente a la de fluorescencia, esta no puede ser empleada en todos los casos debido a un factor limitante de este método: la muestra a analizar debe presentar propiedades fluorescentes, esto es, la presencia de

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

un grupo fluoróforo capaz de emitir luz al ser irradiado mediante una longitud de onda determinada.

La mayor parte de las moléculas no poseen grupos fluoróforos. En algunos casos, la molécula deseada puede ser sometida a un proceso de derivatización en el que un grupo fluoróforo sea anclado químicamente sobre el analito deseado, lo que permite ser detectado mediante espectroscopia de fluorescencia. Aunque estos procesos no siempre son sencillos y puede que el esfuerzo requerido para ello no compense el resultado, hay casos en los que el proceso es viable. Este es el caso del formaldehído.

El formaldehído, como tal, es una molécula de bajo peso molecular que no posee grupos cromóforos (necesarios para poder ser medidos en espectrofotometría UV-Vis) ni grupos fluoróforos. Sin embargo, sabemos que podemos derivatizar la molécula mediante la reacción de Hantzsch de forma que pueda ser detectable mediante UV-Vis. En esta reacción, el aldehído reacciona con la acetilacetona en presencia de acetato amónico para generar diacetildihidrolutidina, según el siguiente esquema de reacción:



acetil acetona

formaldehído

ion amonio

diacetildihidrolutidina (amarillo)

Este derivado de piridina posee color, lo que permite medir de forma cuantitativa la cantidad de formaldehído que hay presente en una disolución acuosa mediante espectrofotometría UV-Vis. Pero además, este compuesto tiene propiedades fluoróforas ($\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 510 \text{ nm}$) que le permite ser medido, también de forma cuantitativa, mediante fluorimetría.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

1.2 Modificación del procedimiento operatorio para los ensayos según las normas ASTM E 1333 y ASTM D 6007 – Sustitución del método del ácido cromotrópico por el método de la acetilacetona.

Como se ha comentado anteriormente, uno de los métodos empleados para la determinación de formaldehído es el del ácido cromotrópico. Este método, empleado en las normas ASTM E 1333 y ASTM D 6007 entre otros, se caracteriza por la utilización de elevadas cantidades de ácido sulfúrico. Para evitar tener que emplear este ácido, debido a la peligrosidad que genera y los problemas medioambientales que puede generar, se desea comprobar si el ensayo se puede llevar a cabo empleando en su lugar el método de la acetilacetona anteriormente comentado, en este caso empleando la espectrofotometría UV-Vis en lugar de la espectrometría de fluorescencia, ya que hemos comprobado esta técnica presenta problemas.

Para poder llevar a cabo la sustitución de un método normativo por otro, en primer lugar se debe comprobar que el nuevo método proporciona resultados equiparables al primero, o en su lugar, que exista cierta correlación entre los métodos que nos permita conocer el resultado del ensayo según el método estándar frente al nuevo método.

De esta forma, para la realización de este estudio nos basaremos en la norma UNE EN 326-2:2011 [1]. En esta norma se describe el proceso necesario para correlacionar el método que aparece en una norma con un método alternativo.

1.2.1 Cálculos a realizar para el establecimiento de la correlación entre métodos.

Para llevar a cabo esta correlación, se parte de la idea de que se los datos van a ajustarse a una recta, ya que ambos métodos, aunque por vías distintas, obtienen resultados similares que dependen de los mismos factores. Es por ello, que es razonable pensar que ambos métodos dan resultados más altos cuando la concentración de formaldehído es más alta y más bajos a la inversa. Además, ambos métodos son normativos, aunque de normas diferentes, y se conoce suficientemente bien el comportamiento de ambos.

Así, para establecer una correlación lineal entre los resultados de un método de ensayos de referencia, que en este caso corresponde al del ácido cromotrópico, y los resultados de otro procedimiento operatorio posible, como es el método de la acetilacetona, se emplean los resultados de medidas realizadas a las mismas muestras para obtener un valor de coeficiente de correlación, r_{cal} , que se ajuste a los parámetros establecidos.

Se considera que la correlación es aceptable, cuando el valor de r_{cal} obtenido con los resultados experimentales es superior al indicado en la siguiente tabla:

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

Número de valores de ensayo, n	$r_{99\%}$
20	0,56
25	0,47
30	0,46
40	0,40
50	0,36
60	0,33
100	0,26

Valores unilaterales de r para un nivel de confianza del 99%.

Con estos datos obtenidos y habiendo comprobado que los mismos se ajustan a una recta, se puede calcular la regresión lineal y la relación resultante entre ambos métodos, que sirve para deducir la función de conversión lineal para el ajuste de los resultados comparados, siendo esta:

$$\varphi_{conv} = X_{ref} = b \cdot X_{alt} + a$$

siendo,

φ_{conv} , la función de conversión lineal,

X_{alt} , el valor obtenido a partir del método alternativo,

X_{ref} , el valor calculado a partir de la función de conversión y el valor obtenido mediante el método alternativo,

b y a , la pendiente y la ordenada en el origen de la correlación existente entre ambos métodos.

En la siguiente tabla se muestran los cálculos necesarios para obtener cada uno de estos parámetros:

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

FÓRMULAS EMPLEADAS EXTRAÍDAS DE LA NORMA UNE-EN 326-2:2011+A1	
Cálculo del coeficiente de correlación	
$r_{cal} = \frac{\sum_{j=1}^{j=n} (\bar{x}_{j,alt}) \cdot (\bar{x}_{j,ref}) - \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,alt} \cdot \sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,ref}}{n}}{\sqrt{\left(\sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,ref}^2 - \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,ref} \cdot \sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,ref}}{n} \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,alt}^2 - \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,alt} \cdot \sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,alt}}{n} \right)}}$	
Pendiente de la correlación	Ordenada en el origen de la correlación
$b = \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,ref} \cdot \bar{x}_{j,alt} - \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,ref} \cdot \sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,alt}}{n}}{\sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,ref}^2 - \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,ref} \cdot \sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,ref}}{n}}$	$a = \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,alt}}{n} - b \cdot \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_{j,ref}}{n}$

1.3 Automatización del proceso de captación y medición de formaldehído en aire – Adecuación del equipo Aerolaser AL4021 al análisis de muestras según la norma UNE-EN 717-1.

Uno de los mayores problemas que presenta el ensayo de emisión de formaldehído según la norma UNE-EN 717-1 son los largos tiempos de medida que se deben realizar para poder determinar cuándo se alcanza el estado estacionario de emisión. El procedimiento indica que se deben realizar dos medidas diarias de aproximadamente 2 horas cada una, a lo que hay que sumar el tiempo de análisis, durante todo el tiempo que dura el ensayo, que oscila generalmente entre los 14 y los 28 días. Esto, cuando se acumulan ensayos de este tipo, supone un problema de saturación del personal implicado en el ensayo.

Una solución para este problema sería intentar implantar un sistema automatizado que permitiera realizar las medidas de forma autónoma con gran independencia de los técnicos. La



“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

automatización del proceso de toma de muestra y análisis podría ser beneficiosa por varios motivos:

- La posibilidad de realizar medidas de las muestras incluso cuando no hay personal, permitiendo tomar muestra durante todas las horas del día y todos los días de la semana.
- Por como se estructura el procedimiento normativo, los días de ensayos pueden verse reducidos significativamente, sobre todo en aquellos ensayos donde el estado estacionario se alcanza rápidamente.
- La automatización además conlleva la disminución de errores humanos que puedan afectar al resultado.

En el mercado existen numerosos equipos destinados a la medición de formaldehído en aire. La mayoría de estos equipos funcionan mediante sensores electroquímicos que responden a la presencia de este aldehído. Los límites de detección que tienen estos detectores distan mucho de lo que se desea alcanzar en este ensayo, además de que estos detectores no están aceptados por la norma de ensayo.

Sin embargo, en el mercado si que hay unos pocos detectores que basan su funcionamiento en las reacciones químicas aceptadas por la norma. Para este estudio se empleará el modelo AL4021 de la marca Aerolaser.

1.3.1 Equipo de medición AL4021

El equipo sujeto a estudio es el HCHO-Analyzer AL4021 de la marca Aerolaser:



Equipo Medidos de Formaldehído AL4021

Este equipo es capaz de extraer el aire de una cámara climática donde se encuentra la muestra y analizar la presencia de formaldehído mediante el método de la acetilacetona, tal y como propone la norma UNE-EN 717-1, mediante el empleo de un detector de fluorescencia que tiene

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

en su interior. El equipo permite la programación de la toma de muestra mediante software. Además, mediante un equipo acoplado, permite la medida de hasta 16 cámaras diferentes, por lo que se pueden medir gran cantidad de muestras de forma simultánea y sin la presencia de un técnico que realice la toma de muestra.

Por otro lado, debido a la naturaleza del detector, la cantidad de muestra necesaria para determinar la concentración de formaldehído es más baja de lo habitual, por lo que también se reducen de forma significativa los desechos químicos que se generan.

1.3.2 Correlación entre el método normativo y el equipo de medición.

A pesar de que el equipo sigue los procedimientos analíticos requeridos por la norma, no se encuentra aceptado por la misma. Es por ello que se debe evaluar si los resultados son comparables con los obtenidos siguiendo el procedimiento normativo.

Para ello se procederá de forma similar a lo visto en el punto 1.2.1. Sin embargo, en este caso se tiene en cuenta que el método alternativo no es un método aceptado por ninguna norma por lo que los cálculos asociados difieren. En este caso, para comprobar si los dos métodos son similares, se debe verificar por un lado que las varianzas de ambos métodos son equiparables mediante el test F , y además, que la t de *student* para la comparación de resultados cumple con los requisitos mínimos, que depende del número de ensayos realizados. En la siguiente tabla se muestran los procedimientos matemáticos a aplicar:

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

FÓRMULAS EMPLEADAS EXTRAÍDAS DE LA NORMA UNE-EN 326-2:2011+A1		
Cálculo de las varianzas		Cálculo de F_{cal}
$s_{\bar{x}_j}^2 = \frac{\sum_{j=1}^{j=n} (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2}{n-1} = \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_j^2 - \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_j \cdot \sum_{j=1}^{j=n} \bar{x}_j}{n}}{n-1}$		$F_{cal} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$
Media de las diferencias	Desviación típica de las diferencias	Cálculo de t_{cal}
$\bar{\Delta\bar{x}} = \frac{\sum_{j=1}^n \Delta\bar{x}_j}{n}$	$s_{\Delta\bar{x}_j} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n \Delta\bar{x}_j^2 - \frac{\sum_{j=1}^n \Delta\bar{x}_j \cdot \sum_{j=1}^n \Delta\bar{x}_j}{n}}{n-1}}$	$t_{cal} = \frac{ \bar{\Delta\bar{x}} \cdot \sqrt{n}}{s_{\Delta\bar{x}}}$
Factor de conversión de los resultados		
$c_{conv} = \frac{\bar{\bar{x}}_{ref}}{\bar{\bar{x}}_{alt}}$		

Siendo los valores mínimos de F y t que se deben cumplir los que se indican en las siguientes tablas, teniendo en cuenta en número de ensayos que se realizan:

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

VALORES DE F CORRESPONDIENTES A LA PROBABILIDAD DEL 95%		VALORES DE t CORRESPONDIENTES A LA PROBABILIDAD DEL 99%	
Tamaño de la muestra	$F_{95\%}$	Tamaño de la muestra	t_n
6	5,05	6	3,37
8	3,79	8	3,00
10	3,18	10	2,82
12	2,82	12	2,72
15	2,48	15	2,62
20	2,17	20	2,54
25	1,98	25	2,49
30	1,84	30	2,46
40	1,68	40	2,43
50	1,61	50	2,40
60	1,54	60	2,39
100	1,38	100	2,36

En el caso de que se cumplan los requisitos indicados anteriormente, se podrá decir que los métodos son equivalentes para la medida de formaldehído según la norma UNE-EN 717-1, siendo el factor de conversión:

$$c_{conv} = \frac{\bar{x}_{ref}}{\bar{x}_{alt}}$$

Donde el numerados hace referencia al resultado que se obtiene mediante el método normativo y el denominador al resultado del método alternativo.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

1.4 Determinación de un sistema de correlación entre método de pequeña escala y de gran escala en la medición de humos.

Para la realización de este estudio, se han planteado tres métodos de ensayo distintos. En primer lugar, el método del SBI, que forma parte de los métodos de gran escala. Por otro lado, dentro de los métodos de pequeña escala se incluirán los métodos de cono calorimétrico y la cámara de generación de humos *smoke box*.

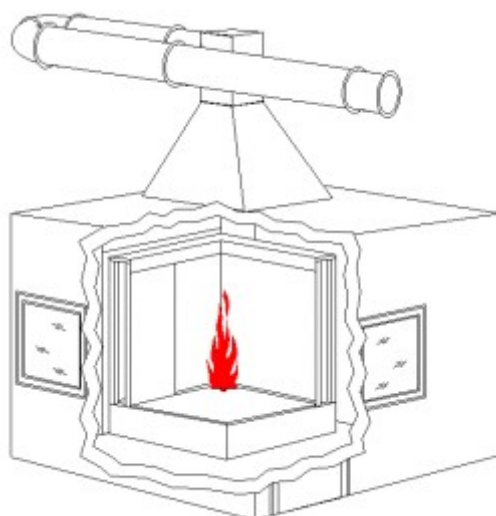
1.4.1 Método de gran escala.

1.4.1.1 Descripción del método de ensayo de SBI

El ensayo SBI es un método de ensayo de fuego desarrollado especialmente para el sistema Euroclases. La prueba tiene como objetivo la simulación de un escenario real de incendio, por ejemplo, una papelera, ubicada en una esquina entre dos paredes cubiertas con el material de revestimiento a ensayar. El ensayo SBI se utiliza para todos los productos de construcción excluidos los suelos.

El ensayo SBI fue desarrollado por un grupo de laboratorios europeos de fuego sobre la base de las especificaciones definidas por un grupo europeo de reguladores de fuego. Dicho trabajo incluyó el diseño de un prototipo, la configuración de las instalaciones de ensayo, la determinación de la precisión del método, y la generación de los datos necesarios para finalizar el sistema de clasificación.

Las probetas de ensayo SBI se instalan en un soporte de muestras con dos alas verticales hechos de material no combustible. Las probetas soporte tienen unas dimensiones de 1,0 m × 1,5 m y 0,5 m × 1,5 m formando una configuración de esquina en ángulo recto. La exposición térmica en el área de la muestra es producida por un quemador de forma triangular de gas propano colocado en la esquina inferior formada las probetas montadas en ángulo recto. La cantidad de calor producida por el quemador es de 30 kW, que resulta en una exposición máxima de calor de alrededor de 40 kW/m² en un área de aproximadamente 300 cm². El quemador simula un único objeto ardiendo. Los gases de combustión generados durante el ensayo son recogidos a través de una campana de extracción y dirigidos a un tubo de extracción equipado con sensores para medir la temperatura, la atenuación de luz, las fracciones molares de O₂ y CO₂ y la diferencia de presión. El aparato de ensayo se muestra esquemáticamente en la siguiente figura.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

Esquema del SBI

El comportamiento de la muestra se evalúa para un periodo de exposición de 20 minutos. Durante el ensayo, se mide la velocidad de liberación de calor (HRR) usando calorimetría de consumo de oxígeno. La tasa de generación de humo (SPR) se mide en el conducto de escape en base a la atenuación de la luz. La caída de las gotas o partículas de fuego se observa visualmente durante los primeros 600 segundos de la exposición al calor en la muestra. Además, y durante toda la duración del ensayo, se evalúa la propagación lateral de la llama observando si el frente de la llama alcanza el borde exterior del ala larga en cualquier altura comprendida entre 500 y 1000mm.

Los parámetros de clasificación de la prueba SBI son: índice de tasa de crecimiento del fuego (FIGRA), propagación de la llama lateral (LFS) y la liberación total de calor (THR600s). También se definen parámetros de clasificación adicionales para la generación de humo como el índice de la tasa de crecimiento de humo (SMOGRA) y la generación total de humo (TSP600s), y para la caída de gotas y partículas de acuerdo con su aparición durante los primeros 600 segundos de la prueba, que es el periodo de la prueba más determinante.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles



De izquierda a derecha: Muestra papel pintado antes del ensayo SBI, durante ensayo y después.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles



Tubo extracción de humos SBI y sistema fotométrico de detección de humos.

1.4.1.2 Sistema de clasificación Euroclases según producción de humos.

En el sistema de clasificación europeo de Euroclases, los productos de construcción y sistemas para la edificación se clasifican en tres subclases dependiendo de su producción de humos registrada en el ensayo del SBI ⁵. Los criterios para la clasificación en las subclases s1, s2 y s3 se basan en los índices **SMOGRA (SMOke Growth RATE;** tasa de velocidad de emisión de humos) y **TSP_{600s} (Total Smoke Production;** producción de humos total) tal y como se muestra en la siguiente tabla:

Clase de humos	SMOGRA (m ² /s ²)	TSP _{600s} (m ²)
s1	30	50
s2	180	200
s3	-	-

Criterios de clasificación para los parámetros relacionados con la producción de humos em el ensayo SBI

La bibliografía recoge resultados y correlaciones realizadas en los primeros años del siglo, pero posteriormente el cálculo de la producción de humos del SBI ha variado sustancialmente en las revisiones de 2012 (con la inclusión de un cálculo que mitiga la influencia por la acumulación de hollín en las lentes de medición), y de 2020 cuando la sonda de presión bidireccional fue

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

cambiada por una sonda hemisférica que consecuentemente modificó el número de Reynolds empleado en el cálculo.

1.4.2 Métodos de pequeña escala.

Se han escogidos dos métodos de pequeña escala, pero con una **diferencia metodológica** fundamental. En la cámara de generación de humos (*smoke box*) se mide el humo generado en un recinto cerrado, mientras que en el método del cono calorimétrico la medición de humos se realiza en un tubo de extracción con corriente de aire (similar al SBI).

1.4.2.1 Método del cono calorimétrico

El método de ensayo del cono calorimétrico se basa en los mismos principios físicos que el método de ensayo del SBI. Se evalúa el comportamiento de las probetas frente a la acción de niveles controlados de irradiancia con un ignitor externo. La tasa de producción de humo se calcula a partir de la atenuación de la luz del láser durante la combustión del producto. La opacidad del humo es registrada durante todo el ensayo, tanto si la probeta está inflamada o no.

El procedimiento se lleva a cabo mediante la norma **ISO 5660-1:2015**. *Ensayos de reacción al fuego. Calor emitido, producción de humo y pérdida de masa. Parte 1: Tasa de emisión de calor (método del cono calorimétrico) y tasa de producción de humos (medida dinámica)*.

Se emplean probetas de 100 mm × 100mm × espesor, mientras que el SBI se precisan probetas de 1500mm × 1000mm × espesor y 1500mm × 500mm × espesor, **reduciendo así 240 veces** el área necesaria.



Disposición del cono calefactor y ejemplo de irradiación sobre una muestra.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

El sistema de extracción de humos está próximo, pero no conectado al sistema de ventilación, para que extraiga los productos de combustión y se pueda determinar la densidad óptica de los mismos, por medición de la transmitancia del láser que atraviesa el conducto de medición.



Vista frontal del equipo del cono calorimétrico donde se observa en la superior el tubo de medición de humos.

1.4.2.2 Método de la cámara de humos (smoke box)

El método de ensayo de la cámara de humos se basa en el análisis de la evolución de la producción de humos de una probeta de área conocida bajo la acción de una fuente de radiación. La medición de la producción de humos se mide con la densidad óptica específica.

Densidad óptica específica D_s .

Se traza un gráfico de la transmisión de la luz en función del tiempo y se determina el porcentaje de transmisión de la luz mínima, T_{\min} . T_{\min} se transforma en la densidad óptica específica máxima $D_{s,\max}$, mediante cálculo, con dos cifras significativas, empleando la siguiente ecuación:

$$D_{S, \max} = 132 \cdot \log_{10} \left(\frac{100}{T_{\min}} \right)$$

Dónde:

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

132 es el factor derivado de la expresión $\frac{V}{A \cdot L}$ para la cámara de ensayo, donde V es el volumen de la cámara, A es el área expuesta de la probeta y L es la longitud de la trayectoria de la luz.

Si se requiere, el valor de D_s a los 4 min ($D_{s,4}$), 8 minutos ($D_{s,8}$), y 20 minutos ($D_{s,20}$),

Las experiencias se realizan con las siguientes condiciones:

- La radiación aplicada sobre la probeta es de 50 kW/m² y con 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 se ensayan envueltos en film de aluminio en su cara no expuesta
- Duración de 1200 segundos.



Cámara de emisión de humos (*smoke box*)

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

Interior de la cámara de emisión de humos (*smoke box*)

1.4.3 Búsqueda correlación mediante método estadístico

Varias referencias bibliográficas indican que datos obtenidos mediante el método del cono calorimétrico (pequeña escala) pueden ser empleados para predecir la producción de humos en el método del SBI (gran escala) mediante el uso de métodos estadísticos multivariante.

Los métodos estadísticos multivariantes pueden encontrar vínculos entre diferentes variables que no son obvias para el investigador. En un solo ensayo con calorímetro de cono de un producto se registran varias variables, como el tiempo hasta la ignición, las concentraciones de gas de humo, la tasa de liberación de calor, la pérdida de masa de la muestra y la densidad óptica del humo. Otros parámetros se utilizan para describir el producto antes de la prueba, como la densidad y el grosor.

Dado que una prueba de cono calorimétrico es claramente un fenómeno multivariante, los resultados de la prueba deben ser adecuados para un análisis estadístico multivariante. Aplicado a un conjunto de resultados de pruebas de cono calorimétrico, un análisis estadístico multivariante puede ser capaz de encontrar formas de combinar variables relevantes que podrían utilizarse para predecir el comportamiento del fuego a gran escala.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

El análisis discriminante múltiple, abreviado ADM (MDA en inglés), es un método estadístico multivariante utilizado para clasificar los casos en grupos. En nuestro análisis, un caso se define como los resultados de una prueba de cono calorimétrico. Los grupos se determinan en función de una variable dependiente categórica, es decir, una variable que muestra valores discretos que pueden asignarse a clases discretas.

El análisis discriminante multivariante (MDA) puede utilizarse para:

- clasificar los casos en grupos
- investigar las diferencias entre grupos
- detectar las variables que son importantes para distinguir entre grupos
- descartar las variables que son irrelevantes para la distinción de los grupos

Cuando existe una relación entre grupos y variables, ADM encontrará la forma más sencilla de asignar los casos a un conjunto de grupos predeterminados. La clasificación se rige entonces por funciones, que incluyen sólo las variables que están más fuertemente relacionadas con la distinción de grupos.

Una función discriminante es análoga a la regresión múltiple, ya que crea una función lineal entre la variable latente L y las n variables independientes diferentes x_1, x_2, \dots, x_n que se consideran relevantes para distinguir entre grupos:

$$L = b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n + c$$

donde c es una constante. Si hay g grupos predeterminados diferentes y p diferentes variables discriminantes, se evaluará un conjunto de la menor de las $(g-1)$ o p funciones. Cada función es ortogonal a las demás, es decir, todas las funciones son independientes de las otras funciones.

Antes de realizar un análisis discriminante, hay que validar algunos supuestos relativos a los casos del de datos deben ser validadas mediante un examen estadístico. Los tamaños de la población no deben diferir demasiado, y todos los casos deben ser independientes. Se supone que las variables siguen una distribución normal multivariante, y las distribuciones dentro de los grupos deben ser simétricas. Las diferentes poblaciones deben tener una distribución de varianza aproximadamente igual para cada variable. La transformación de las variables puede ser necesaria para mejorar la normalidad, estabilizar la varianza y hacer que las distribuciones sean más simétricas. Sin embargo, el MDA es relativamente robusto frente a modestas violaciones de estos supuestos.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

1.5 Análisis termogravimétrico (TGA) acoplado con la cromatografía de gases (GC-MS)

El análisis termogravimétrico permite estudiar la liberación de sustancias de un material en función del incremento de la temperatura, es decir, a medida que aumenta la temperatura en la muestra estudiada, se van detectando variaciones de masa en dicha muestra, debido a la emisión de diferentes sustancias.

Una vez estudiadas las zonas de temperatura donde se registran las variaciones de masas (donde se emiten sustancias), se programa el equipo para dirigir dichas emisiones al cromatógrafo de gases (GC-MS).

El cromatógrafo recibe las emisiones de sustancias y las separa, pudiendo identificar y cuantificar en la mayoría de casos dichas sustancias. Este paso, en el cual se transfiere e inyecta el gas del equipo TGA al GC-MS es clave, ya que debe contar con un equipo que transfiera cuantitativamente dicho gas (sin condensaciones) al cromatógrafo.

Mediante esta técnica, se pueden identificar aquellas sustancias que se emiten, a diferentes temperaturas, desde los materiales al hábitat, pudiendo seleccionar mejor aquellos materiales que tienen emisiones menores o emiten sustancias menos preocupantes para la salud.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

1.6 Objetivos del proyecto.

Para la realización del presente proyecto se plantean los siguientes objetivos:

- Encontrar metodologías alternativas para la determinación analítica de compuestos orgánicos volátiles, con el fin de aumentar la sensibilidad de la medida y reducir los residuos contaminantes.
- Obtención de un sistema de correlación entre métodos de pequeña escala con métodos de gran escala que permita la predicción del comportamiento de un material empelando una pequeña muestra.
- Estudio de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en materiales y productos utilizados en el hábitat, en función de la temperatura prevista de uso, utilizando la técnica de la termogravimetría acoplada a la cromatografía de gases con detector de masas (TGA-GC-MS).

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

2 Resultados obtenidos

Durante el transcurso del presente proyecto se han extraído los siguientes resultados:

- Se han intercorrelacionado los resultados de los métodos de ensayo en la determinación de formaldehído en aire del ácido cromotrópico frente al de la acetilacetona. Los resultados demuestran que ambos métodos son equivalentes y que se obtienen los mismos resultados. Esto permite la eliminación del empleo método del ácido cromotrópico, que genera residuos más peligrosos que el de la acetilacetona.
- Se ha desarrollado un método de análisis de formaldehído en aire a través de un procedimiento que basa su determinación en la fluorimetría, con el fin de detectar el formaldehído libre a concentraciones más bajas que con otros métodos. Actualmente, tras el desarrollo de AIDIMME, se concluye que, aunque básicamente el método es apropiado, éste presenta ciertas debilidades, como son la alta deriva que presentan las medidas y la alta variabilidad que presenta la medida de los blancos.
- El estudio de compatibilidad entre los resultados ofrecidos por un equipo automático para la determinación de emisiones de formaldehído frente a los métodos normativos proporciona equivalencias apropiadas, aunque se encuentra previsto profundizar más en esta actividad para solventar los problemas detectados, sobre todo cuando se trata de concentraciones elevadas de formaldehído libre y los procesos de calibración.
- En el área de producción de humos y toxicidad de materiales, se ha podido llegar a la conclusión que la generación de humos depende de múltiples factores que pueden conducir a resultados diversos dependiendo de la naturaleza física del método de ensayo (medición cámara cerrada, experimento a gran escala, versus medición en tubo con extracción forzada, experimento a pequeña escala). Existiendo una aceptable correlación entre métodos, se debe continuar mejorando en este estudio.
- Por último, se ha trabajado en la optimización de la metodología de análisis basada en la cromatografía de gases (GC-MS), con el objetivo de trabajar con la cuantificación de muestras sólidas y líquidas a través de SPME (micro-extracción en fase sólida), aumentando la sensibilidad del método en dichas muestras, reduciendo así los límites de cuantificación.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

3 Actividades realizadas, desarrollo del proyecto.

3.1 Determinación de formaldehído mediante espectroscopia de fluorescencia.

El primer paso para implementar un nuevo procedimiento es realizar una curva de calibrado con la que comprobar la linealidad de la respuesta de la concentración de formaldehído frente a la intensidad de la señal que proporciona el instrumento de medida, el fluorímetro. Sin embargo, para realizar a cabo la medida, hay una serie de variables que se deben indicar en el detector del equipo para que proporcione una señal lo suficientemente alta para que se puedan detectar cantidades pequeñas de formaldehído, pero que a su vez la señal no se salga de escala cuando se trabaja con concentraciones grandes.

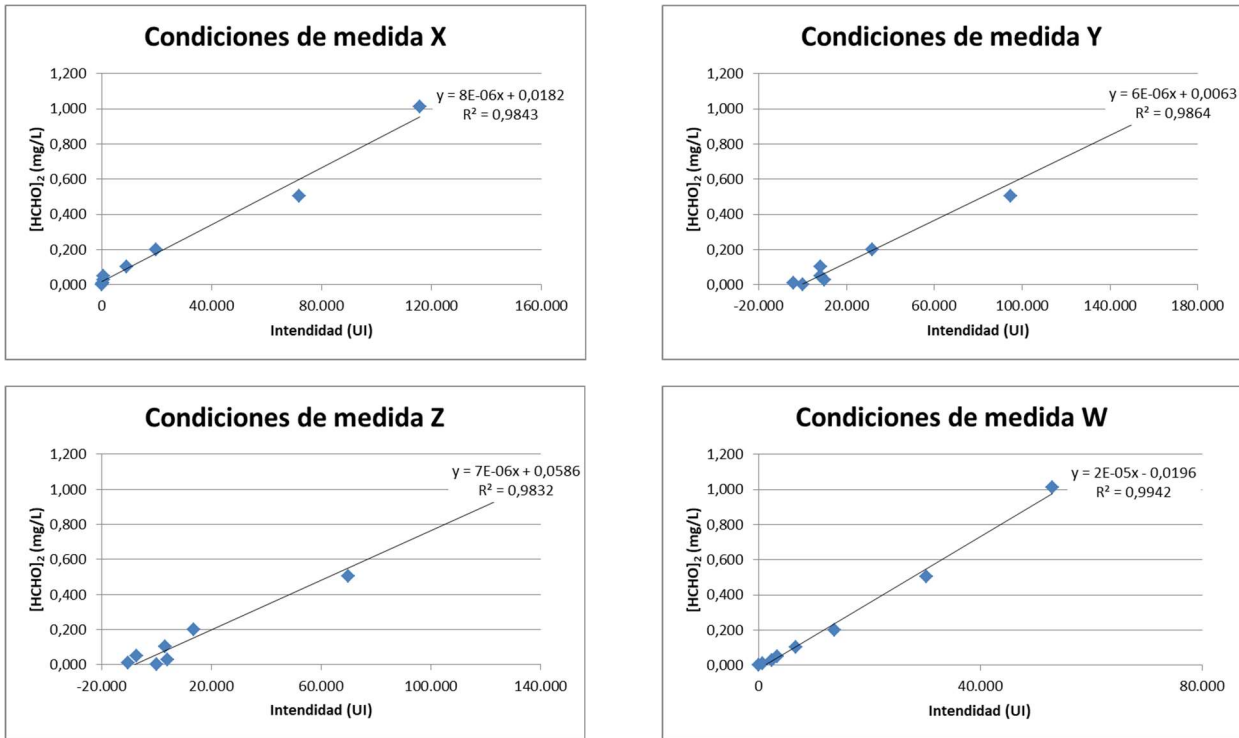
Para ello, se procede a realizar cuatro curvas de calibrado, cada una de ellas variando tanto la potencia del detector como las condiciones del fotomultiplicador. Los ensayos realizados se muestran en las siguientes tablas:

CONDICIONES DEL DETECTOR		
Condición	Potencia	Fotomultiplicador
X	Baja	× 512
Y	Medida	× 64
Z	Alta	× 8
W	Baja	× 64

[HCHO] (mg/L)	INTENSIDADES DE SEÑAL			
	X	Y	Z	W
0,000	65048,46	93280,33	78449,10	7146,38
0,010	65215,00	89212,33	67888,17	7853,21
0,030	65631,92	103350,83	82458,80	9508,35
0,050	65723,49	101540,48	71118,20	10429,54
0,101	74077,20	101382,53	81669,28	13837,99
0,202	84627,76	124968,45	92093,57	20772,96
0,505	136809,63	188167,16	148298,14	37415,45
1,009	180823,55	252101,03	209612,92	60121,29

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

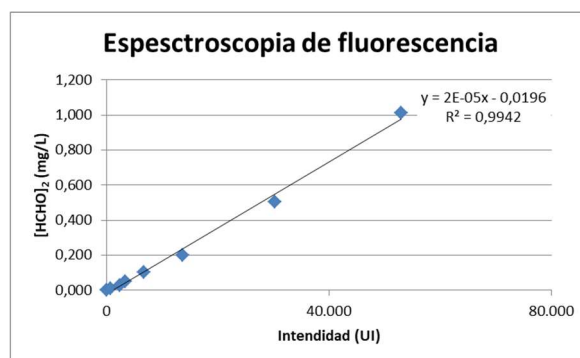
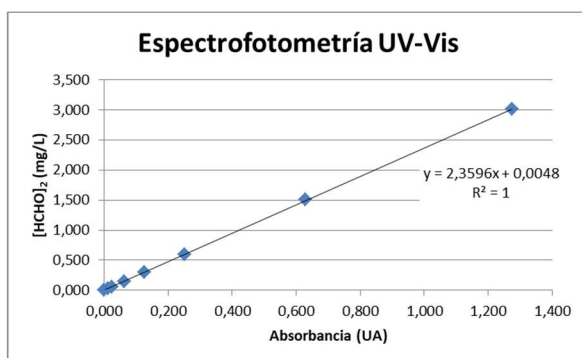
Representación de las curvas de calibrado



De todas las curvas que se han obtenido con las variaciones de las condiciones del detector, el que mejores resultados da es el que se lleva a cabo con las condiciones de potencia baja y fotomultiplicador × 64 (denominadas condiciones W). Con ellas se obtienen unos valores que se ajustan bien tanto a concentraciones altas como a bajas de formaldehído.

Si comparamos esta curva de calibrado frente a las curvas de calibrado que se obtienen mediante el método clásico de la acetilacetona medida con el espectrofotómetro UV-Vis, se puede ver que la linealidad es mejor en el caso de esta técnica mientras que en espectroscopia de fluorescencia se pueden medir concentraciones más bajas de formaldehído.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles



De esta forma, la curva de calibrado queda:

$$[HCHO] = 1,88 \cdot 10^{-5} \times I - 0,019$$

siendo,

$[HCHO]$, la concentración de formaldehído en la disolución, en mg/L

I , la intensidad de la señal fluorimétrica

Una vez obtenida la curva de calibrado, se procede a realizar las primeras pruebas, donde se trata de comparar los resultados obtenidos al utilizar la técnica fluorimétrica frente a la espectrofotometría UV-Vis.

En la siguiente tabla se muestran los primeros resultados obtenidos:

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

Ensayo	[HCHO] (mg/m ³) UV-Vis	[HCHO] (mg/m ³) Fluorescencia	Δ[HCHO] (mg/m ³)	Δ[HCHO] (%)
1	0,073	0,086	0,013	14,8
2	0,039	0,050	0,011	22,3
3	0,068	0,073	0,05	6,4
4	0,080	0,099	0,019	19,0
5	0,019	0,025	0,007	26,4
6	0,083	0,093	0,010	10,7
7	0,048	0,055	0,007	13,2
8	0,029	0,036	0,007	18,3
9	0,083	0,102	0,019	18,8
10	0,053	0,100	0,047	47,4
11	0,026	0,042	0,016	37,2
12	0,069	0,078	0,010	12,6
13	0,071	0,069	-0,002	-2,3
14	0,033	0,037	0,004	11,2
15	0,087	0,099	0,011	11,6
16	0,023	0,031	0,007	23,6
17	0,024	0,023	-0,001	-2,4

Como se puede comprobar, en general los valores obtenidos mediante espectroscopia de fluorescencia son superiores a los conseguidos mediante el método UV-Vis. La diferencia generalmente ronda entre 0,01 y 0,02. Estas diferencias, a pesar de que en valor relativo puedan parecer importantes, podrían llegar a ser aceptables. Sin embargo, se observa una tendencia siempre al alza del resultado obtenido en el fluorímetro, salvo en un par de casos donde la diferencia es prácticamente nula. Esto parece indicar que existe un error sistemático en el proceso que lleva a que los resultados siempre estén por encima de los obtenidos mediante UV-Vis.

Al estudiar el proceso fluorimétrico al detalla para encontrar posibles fallos a corregir, se observaron variaciones significativas de los blancos. Estas variaciones en los blancos adquieren gran importancia cuando se miden concentraciones cercanas al cero, como ocurre en este tipo de ensayos. En la siguiente tabla se muestran las diferencias detectadas en los blancos:

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

Blanco	Intensidad	[HCHO] (mg/m ³)
1	7883,04	0,128
2	7781,68	0,127
3	6925,41	0,110
4	6886,26	0,110
5	6159,89	0,096
6	7014,58	0,112
7	7936,53	0,129
8	7675,15	0,124
Máxima diferencia		0,033

La gran variabilidad mostrada en los blancos puede provocar una diferencia de hasta 0,033 mg/m³. Esta diferencia es muy elevada para los niveles de concentraciones de formaldehído en las que nos movemos, que suelen rondar entre los 0,020 y 0,100 mg/m³.

Para mitigar este problema, se decide incidir en el procedimiento operatorio del fluorímetro, centrándonos en una de las variables que se deben programar a la hora de adquirir la intensidad de las emisiones. Al igual que en un primer momento se comprobó la influencia de la potencia del detector y del fotomultiplicador, en este punto se va a incidir en el tiempo de integración de la señal. Teniendo como hipótesis la idea de que la señal de la emisión sufra pequeñas variaciones, el aumentar el tiempo de integración ayudaría a mitigar este problema. Con ello se realizar diferentes pruebas, midiendo un mismo blanco 10 veces a distintos tiempos de integración. Los resultados se muestran a continuación:

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

		TIEMPO DE INTEGRACIÓN (s)					
		1	3	4	5	6	10
Intensidad de la señal		9302,57	8765,52	9238,98	9070,23	9183,11	9054,76
		8950,21	9637,51	8793,01	9429,37	9064,62	9243,71
		8887,40	8957,90	9070,78	9168,23	8744,79	9398,24
		9214,13	9203,82	9180,02	8586,51	9104,07	9099,01
		9114,63	8572,40	9562,98	9120,48	8990,46	9265,44
		9576,57	8626,02	9014,86	9321,90	8878,97	8888,21
		9302,44	9449,63	8121,62	8883,11	9187,01	8969,96
		8334,67	8871,75	8683,42	8929,83	9227,57	9393,4
		9081,80	9015,63	8936,19	9044,00	8751,36	9348,67
		8291,43	9409,61	8643,21	8797,91	9015,67	9126,06
Valor medio		9005,59	9050,98	8924,51	9035,16	9014,76	9178,75
Desviación (s)		413,75	363,33	394,50	248,49	174,82	178,69
CV (%)		4,59	4,01	4,42	2,75	1,94	1,95
Δ		1285,14	1065,11	1441,36	842,86	482,78	510,03
Δ (%)		14,27	11,77	16,15	9,33	5,36	5,56

siendo,

CV(%) el coeficiente de variación de la medida,

Δ la diferencia entre el valor máximo y mínimo en las medidas, en valor absoluto o en porcentaje.

De estos datos se extrae que a mayor tiempo de integración de la señal los coeficientes de variación de la señal son menores, por lo tanto, la dispersión de los valores obtenidos para la medida de un mismo blanco es inferior que para el resto de casos. Esto es debido a que cuanto mayor es el tiempo de recepción de la señal en el detector, las pequeñas variaciones que se pueden generar en la intensidad afectan menos al valor final.

Teniendo esto en cuenta, se decide realizar una secuencia de medidas de blancos en las que se emplean tiempos de integración mayores. Los datos obtenidos se muestran a continuación:

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

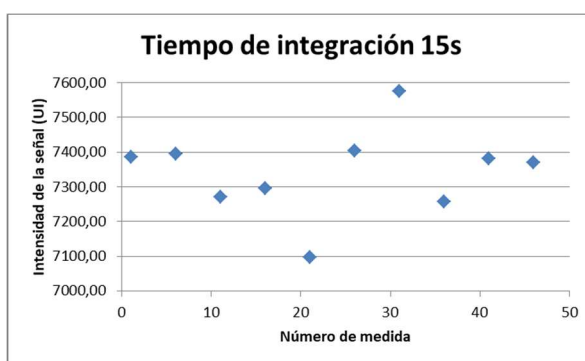
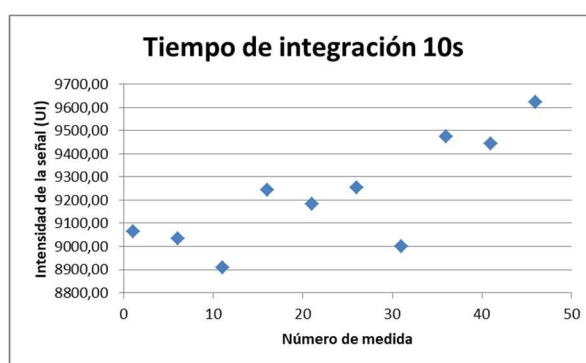
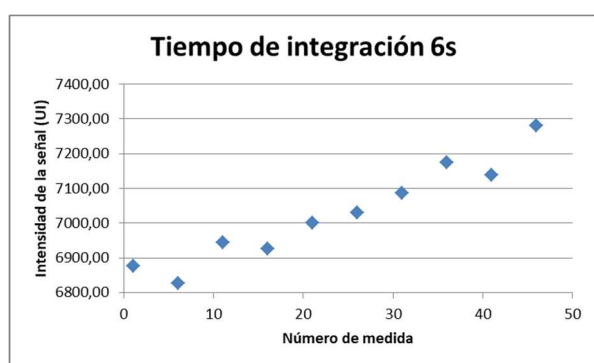
		TIEMPO DE INTEGRACIÓN (s)					
		6		10		15	
Intensidad de la señal		6961,24	7345,32	9215,46	8652,29	7324,96	7516,03
		7082,39	7046,09	9366,04	9662,71	7516,89	7227,19
		7058,50	6890,90	8713,94	9385,46	7156,42	7383,63
		6724,48	6742,62	9146,58	9261,64	7619,78	7548,54
		6557,38	7130,01	8871,67	9305,71	7316,47	7343,65
		6682,79	7358,83	9120,39	9356,12	7472,58	7672,97
		6657,16	6734,98	9007,47	8907,26	7471,62	7257,48
		6734,45	7220,96	9068,24	8837,65	7213,68	7527,87
		6757,59	6853,49	9038,21	8870,54	7464,80	7626,48
		7300,45	7267,10	8934,80	9032,60	7352,15	7793,20
		6997,05	6785,13	8920,00	9383,03	7223,80	7516,82
		7178,59	7031,12	8788,00	9721,35	7375,12	6890,78
		6985,46	7433,25	9070,11	9624,81	7368,14	7270,27
		6785,33	7342,90	8826,78	9506,10	7312,32	7272,34
		6778,23	7276,60	8943,82	9128,95	7070,88	7335,45
		6522,45	6857,21	9606,94	9627,40	7172,86	7412,55
		7134,81	7262,51	9139,63	9527,90	7369,63	7692,46
		7125,34	7191,27	9074,02	9484,57	7354,25	7736,37
		6888,00	7099,87	9288,27	9422,92	7031,93	6898,74
		6959,81	7281,69	9115,10	9152,48	7553,46	7166,00
	6743,21	7034,72	9489,48	9688,26	7213,37	7008,43	
	6882,25	7376,10	9407,78	9256,90	6868,03	7217,65	
	7176,70	7277,97	8852,65	9934,23	6886,82	7882,86	
	7321,09	7084,43	8908,59	9553,02	7122,99	7551,62	
	6884,48	7631,97	9263,16	9686,58	7395,76	7187,87	

Valor medio	7028,73	9222,95	7343,32
Desviación (s)	253,09	306,51	236,21
CV (%)	3,60	3,32	3,22
Δ	1109,52	1281,94	1014,83
Δ (%)	15,79	13,90	13,82

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

Tras la realización de 50 medidas a tiempos de integración altos, podemos ver que la dispersión vuelve a ser elevada. Hemos pasado de un CV(%) de 1,95 a 3,60 en las medidas a 6 segundos, y de 1,95 a 3,34 en las medidas a 10 segundos. Esto hace suponer que la variabilidad de las medidas es importante.

Además, si hacemos un promedio cada 5 medidas y las representamos frente a la intensidad de las señales podemos ver que parece existir una evolución al alza de la señal obtenido conforme aumenta el tiempo, siendo esto más claro en el caso 6 segundos de tiempo de integración.



Esto provoca que con las condiciones actuales no se puedan realizar medidas de formaldehído mediante espectroscopia de fluorescencia.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

3.2 Modificación del procedimiento operatorio para los ensayos según las normas ASTM E 1333 y ASTM D 6007 – Sustitución del método del ácido cromotrópico por el método de la acetilacetona.

Para comenzar a realizar esta correlación, el primer paso es decidir cuál va a ser el procedimiento de toma de muestra.

Como nos vamos a basar en la norma ASTM D 6007, se va a tomar como punto de partida el procedimiento indicado en la misma. Así, las condiciones mostradas en la norma se indica que se emplea el método del ácido cromotrópico bajo las condiciones que se muestran en la siguiente tabla:

Parámetros	Método ASTM D 6007
Líquido captador	Disolución de bisulfito sódico
Volumen (ml)	30
Tiempo de recogida (min)	60
Caudal de muestreo (l/h)	60

Así, partiendo de estas condiciones se decide realizar un procedimiento que aglutine algunas de las condiciones de este método junto a las indicadas en la norma UNE-EN 717-1 referenciadas al método de la acetilacetona. Las condiciones finales se muestran en la siguiente tabla:

Parámetros	Método ASTM D 6007 (acetilacetona)
Líquido captador	Agua destilada
Volumen (ml)	30
Tiempo de recogida (min)	60
Caudal de muestreo (l/h)	60

En principio, el único cambio que se plantea es el líquido captador, ya que en los métodos más empleados de acetilacetona se recoge el formaldehído gas haciendo borbotear el aire que lo contiene en agua destilada. Viendo los resultados que se obtengan a partir de estas pruebas se decidirá si es necesario cambiar este procedimiento o si lo podemos mantener.

Teniendo este procedimiento, se procede a analizar una serie de muestras. A continuación, se muestran los resultados obtenidos al analizar 30 muestras de tableros derivados de madera por ambos métodos.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

Muestra	Abosrbancia a 550 nm (Método cromotrópico)	Absorbancia a 412 nm (Método acetilacetona)
1	0,093	0,0190
2	0,104	0,0290
3	0,150	0,0527
4	0,150	0,0537
5	0,162	0,0596
6	0,178	0,0603
7	0,159	0,0591
8	0,174	0,0629
9	0,142	0,0410
10	0,147	0,0451
11	0,126	0,0327
12	0,122	0,0319
13	0,210	0,0683
14	0,099	0,0247
15	0,180	0,0559
16	0,127	0,0477
17	0,240	0,0711
18	0,226	0,0721
19	0,193	0,0622
20	0,273	0,0936
21	0,265	0,0913
22	0,281	0,089
23	0,092	0,0183
24	0,104	0,0197
25	0,097	0,0191
26	0,157	0,0471
27	0,183	0,0506
28	0,068	0,0259
29	0,079	0,0300
30	0,071	0,0271

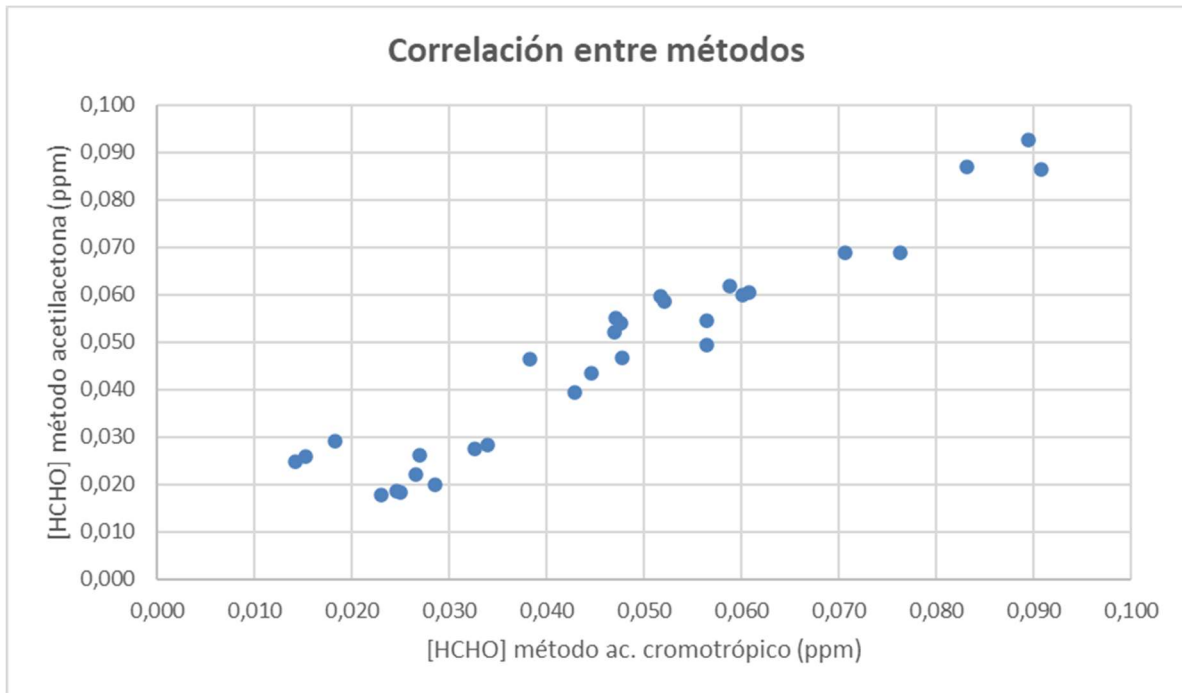
Como se puede ver, las absorbancias son de distinto rango. En general, las absorbancias del método del ácido cromotrópico son 10 veces mayor que las del método de la acetilacetona. Es por ello que para tener una mejor precisión en el método de la acetilacetona se emplea un espectrofotómetro capaz de proporcionar un decimal más a la medida.

Al aplicar las fórmulas necesarias para convertir las absorbancias en concentración de formaldehído en aire, los resultados quedan como se muestran a continuación:

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

Muestra	[HCHO] (ppm) (Método cromotrópico)	[HCHO] (ppm) (Método acetilacetona)	Δ [HCHO] (ppm) entre métodos
1	0,0249	0,0183	0,0066
2	0,0269	0,0261	0,0008
3	0,0470	0,0523	0,0053
4	0,0476	0,0541	0,0066
5	0,0517	0,0597	0,0081
6	0,0587	0,0620	0,0032
7	0,0470	0,0552	0,0082
8	0,0521	0,0587	0,0067
9	0,0429	0,0395	0,0034
10	0,0446	0,0434	0,0012
11	0,0339	0,0285	0,0054
12	0,0326	0,0277	0,0049
13	0,0601	0,0600	0,0001
14	0,0265	0,0222	0,0043
15	0,0565	0,0546	0,0019
16	0,0382	0,0464	0,0082
17	0,0763	0,0688	0,0075
18	0,0707	0,0688	0,0018
19	0,0608	0,0606	0,0002
20	0,0895	0,0928	0,0033
21	0,0831	0,0869	0,0038
22	0,0908	0,0866	0,0042
23	0,0229	0,0179	0,0051
24	0,0285	0,0201	0,0084
25	0,0246	0,0186	0,0061
26	0,0477	0,0468	0,0009
27	0,0564	0,0494	0,0070
28	0,0142	0,0249	0,0107
29	0,0183	0,0291	0,0108
30	0,0152	0,0259	0,0107

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles



Como se puede ver en la gráfica anterior, los puntos se ajustan a una recta, lo cual indica que hay correlación entre los distintos métodos. Además, si comprobamos en la tabla la diferencia existente entre los resultados obtenidos según en método del ácido cromotrópico y el método de la acetilacetona, en valor absoluto, son bajos, lo que indica que la dispersión de los mismos es pequeña.

Aplicando los métodos indicados en el apartado 2.1, con estos 30 datos se puede calcular la correlación existente, que queda de la siguiente forma:

$$[HCHO]_{acetil} = 0,971[HCHO]_{crom} + 0,002$$

siendo,

$[HCHO]_{acetil}$ la concentración según el método desarrollado con acetilacetona, en ppm

$[HCHO]_{crom}$ la concentración según el método normativo con ácido cromotrópico, en ppm.

Como se puede ver, la ordenada en el origen es prácticamente 0, por lo que no existe un error sistemático por exceso o defecto de un método frente al otro. Además, la pendiente es prácticamente 1, por lo que los valores son los mismos empleando cualquiera de los dos métodos.

Además, anteriormente se indicó que para que la correlación pudiera considerarse válida, el coeficiente de correlación r_{cal} debe cumplir un valor mínimo. En el caso de 30 valores, el r_{cal} debe

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

ser superior a 0,46. En este caso, con los datos obtenidos, el coeficiente de correlación r_{cal} es de 0,96, lo que indica que se adecua muy bien a una recta.

Con todo lo visto, se puede decir que el método alternativo de la acetilacetona proporciona resultados similares a los obtenidos por el método del ácido cromotrópico. Además, debido a la correlación que se extrae de los datos experimentales, una pendiente similar a 1 y una ordenada en el origen de prácticamente 0, no es necesario aplicar ningún cálculo adicional para hacer coincidir los datos de uno u otro método.

3.3 Automatización del proceso de captación y medición de formaldehído en aire – Adecuación del equipo Aerolaser AL4021 al análisis de muestras según la norma UNE-EN 717-1.

Muestra	[HCHO] (ppm) (Método UNE-EN 717-1)	[HCHO] (ppm) (Método Aerolaser)
1	0,041	0,034
2	0,009	0,011
3	0,045	0,038
4	0,013	0,021
5	0,031	0,021
6	0,048	0,037
7	0,027	0,026
8	0,031	0,030
9	0,009	0,009
10	0,021	0,016
11	0,067	0,081
12	0,044	0,037

En una primera aproximación se han realizado una docena de ensayos. Este estudio todavía está en desarrollo y se pretende llegar a un número de 30 pruebas, tal y como se realizó en el punto 3.2, ya que a mayor número de ensayos se obtiene una idea más global de la comparación de métodos.

Con estos resultados preliminares se obtienen unos valores estadísticos de:

Estadístico	Valor obtenido	Valor límite
F_{cal}	1,1	2,82
t_{cal}	0,952	2,72

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

Al comparar estos resultados con los valores límites propuestos, teniendo en cuenta en número de muestras empleadas en el estudio, se demuestra que entre los ensayos no se observan diferencias significativas. De este modo, podemos decir que se puede emplear el equipo de análisis automático para realizar las determinaciones de la norma UNE-EN 717-1.

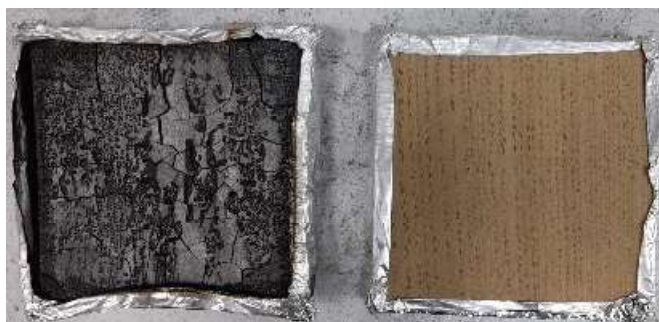
Con esto, se puede determinar el factor de conversión entre los resultados de ambos métodos. De estos datos se extrae:

$$c_{conv} = \frac{\bar{x}_{ref}}{\bar{x}_{alt}} = \frac{0,032}{0,030} = 1,067$$

3.4 Determinación de un sistema de correlación entre método de pequeña escala y de gran escala en la medición de humos.

Las probetas escogidas para la realización de las experiencias son de naturaleza y composición muy variable con el objetivo de representar el mayor número posible de elementos empleados en sectores tan diversos como la construcción, automoción y transporte.

- Tableros derivados de la madera
- Composites de cargas minerales
- Sistemas de aislamiento térmico y acústico (SATE)
- Revestimientos decorativos sándwich metálico con núcleo polimérico.
- Polímeros (plásticos)



Probetas CHEMTOX-14 antes y después como calorimétrico.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles



Probetas CHEMTOX-14 después cámara humos



Probetas CHEMTOX-19 antes y después ensayo SBI.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles



Probetas CHEMTOX-19 después ensayo como calorimétrico

En la siguiente tabla se recogen los resultados obtenidos con el **método de gran escala del SBI**, y el **método de pequeña escala del cono calorimétrico**, comparando los parámetros que aportan información acerca de la producción de humos.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

REF. CHEMTOX	CONO CALORIMÉTRICO			SBI	
	S _A : emisión total de humos por unidad de área de la muestra (m ² /m ²)			TSP600 (m ²)	SMOGRA (m ² /s ²)
	Probeta 1	Probeta 2	MEDIA		
CHEMTOX-01	57,5	0,7	29,1	12,68	0
CHEMTOX-02	0	0	0	35,67	0
CHEMTOX-03	28,1	30,9	29,5	14,96	0
CHEMTOX-07	79,5	54,5	66,95	70,17	9,16
CHEMTOX-08	547,5	574,7	561,1	61,8	11,03
CHEMTOX-09	20,1	9,8	14,95	83,39	6,63*
CHEMTOX-10	119,7	114,8	117,25	65,22	65,83
CHEMTOX-11	156,7	137,9	147,3	61,17	73,26
CHEMTOX-12	80,3	92	86,2	7,6	0
CHEMTOX-13	87,6	189,7	138,7	67,86	11,74
CHEMTOX-14	162,7	115,9	139,3	50,84	11
CHEMTOX-15	0	0	0	28,42	0,85
CHEMTOX-16	973,7	1775,2	1374,5	250,07	124,42
CHEMTOX-17	1284,9	1609,2	1447,1	152,9	49,79
CHEMTOX-18	530,8	889,8	710,3	152,01	40,02
CHEMTOX-19	1650,6	878	1264,3	188,13	19,72
CHEMTOX-20	1122,8	1197,5	1160,2	136,16	30,88

Resultados y comparativo método SBI y cono calorimétrico.

A continuación se recogen los resultados obtenidos con el **método de gran escala del SBI**, y el **método de pequeña escala de la cámara de humos (smoke box)**, comparando no sólo los parámetros que aportan información acerca de la producción de humos, sino también la clasificación final Euroclases (s1, s2, s3)

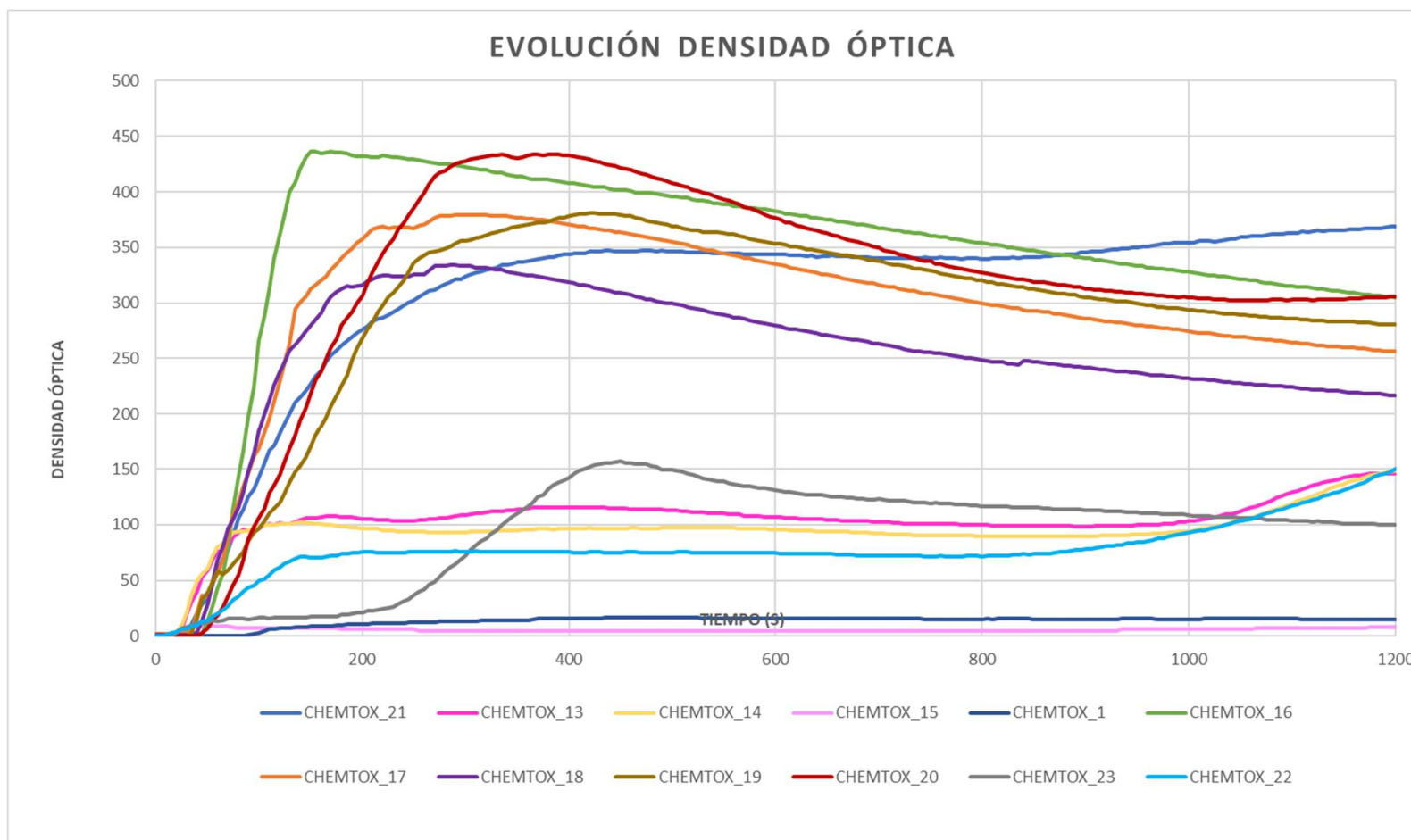
“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

REF. CHEMTOX	SBI			SMOKE BOX
	TSP600 (m ²)	SMOGRA (m ² /s ²)	Clase	Ds (max)
CHEMTOX-01	12,68	0	s1	16,5
CHEMTOX-13	67,86	11,74	s2	145
CHEMTOX-14	50,84	11	s2	146
CHEMTOX-15	28,42	0,85	s1	10
CHEMTOX-16	250,07	124,42	s3	436,5
CHEMTOX-17	152,9	49,79	s2	379,5
CHEMTOX-18	152,01	40,02	s2	334
CHEMTOX-19	188,13	19,72	s2	381
CHEMTOX-20	136,16	30,88	s2	434
CHEMTOX-21	149,48	15,39	s2	369
CHEMTOX-22	70,6	8,52	s2	150
CHEMTOX-23	130,22	10,34	s2	256,5

Resultados y comparativo método SBI y cámara de humos (*smoke box*)

En la tabla mostrada a continuación se puede apreciar la evolución de la densidad óptica media con respecto al tiempo de duración de la experiencia de las distintas probetas analizadas. Se pueden apreciar con claridad tres tipos de grupos de probetas (alta producción de humos, moderada emisión de humos y muy baja emisión de humos).

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles



“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

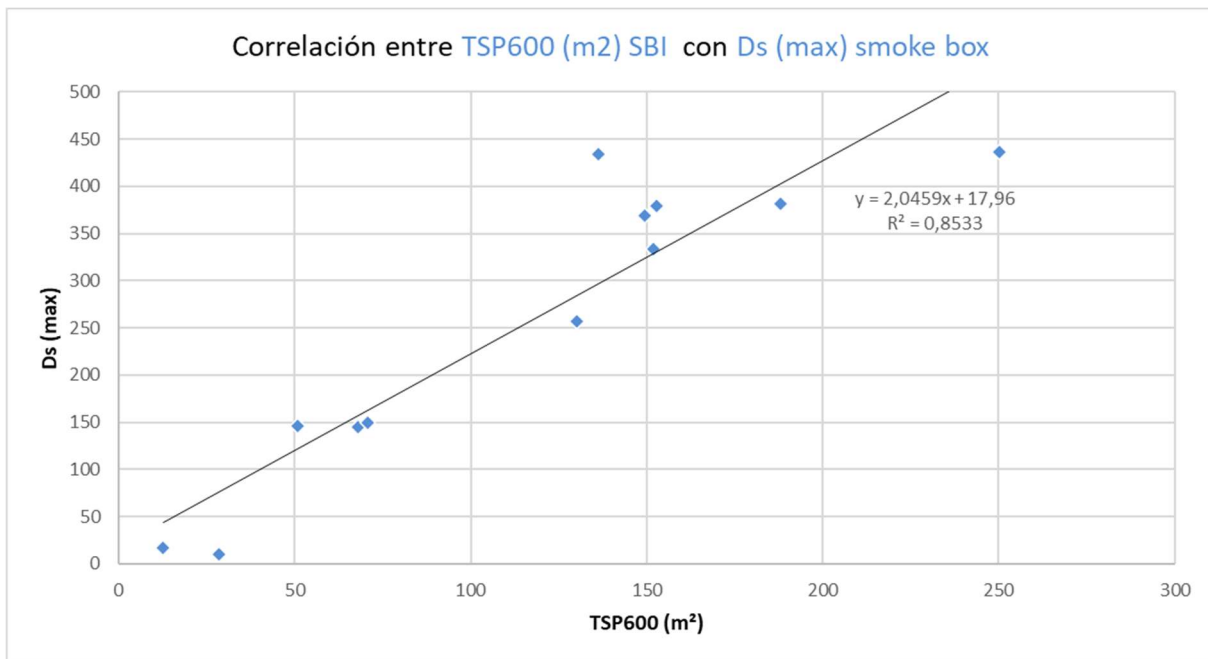
3.4.1 Correlación de métodos.

Con los datos recogidos en el apartado 3.4 y teniendo en cuenta el objetivo del proyecto de búsqueda de correlación de los métodos de ensayos se llevó a cabo el tratamiento estadístico de los datos según lo explicado en el apartado 1.4.3, empleando el análisis discriminante multivariante (MDA).

Debido a la diferente naturaleza física de los métodos de ensayo, no ha sido posible llegar a ninguna correlación utilizando el análisis discriminante multivariante, como estaba inicialmente previsto.

3.4.1.1 Correlación entre cámara humos (smoke box) y SBI.

No obstante, se ha encontrado una relación entre el parámetro TSP600s (producción total de humos) del ensayo de gran escala del SBI con el parámetro de densidad óptica del método de pequeña escala de la cámara de humos. La correlación se realiza con el parámetro TSP600s, ya que el parámetro SMOGRA no ofrece ningún tipo de correlación.



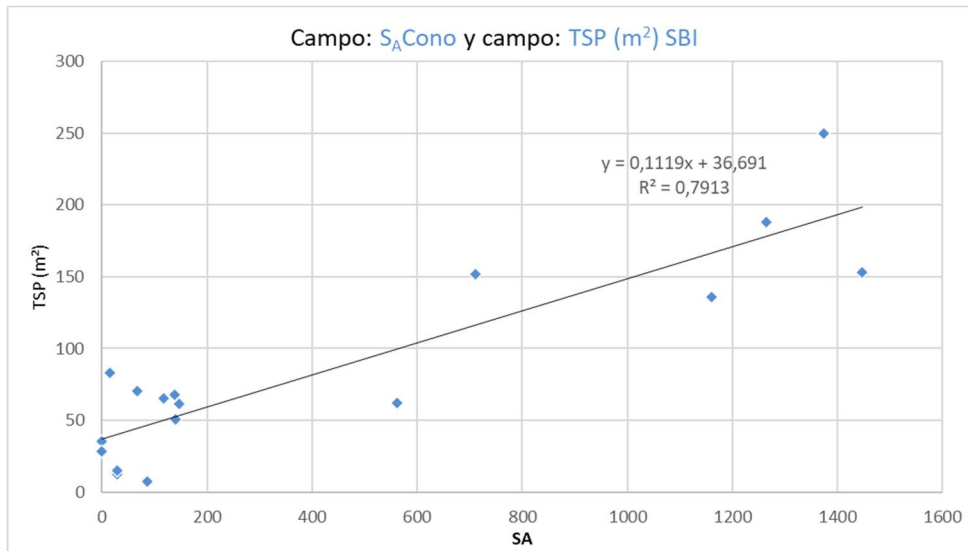
Relación entre TSP (SBI) y Ds (cámara humos)

Se obtiene una correlación aceptable si queremos predecir inicialmente la clasificación de Euroclases (s1,s2,s3) atendiendo únicamente al valor de densidad óptica. Resaltar que los valores frontera de cambios de clasificación se producen para valores TSP600s = 50 m² para clase s2 y TSP600 = 200m² para clase s3.

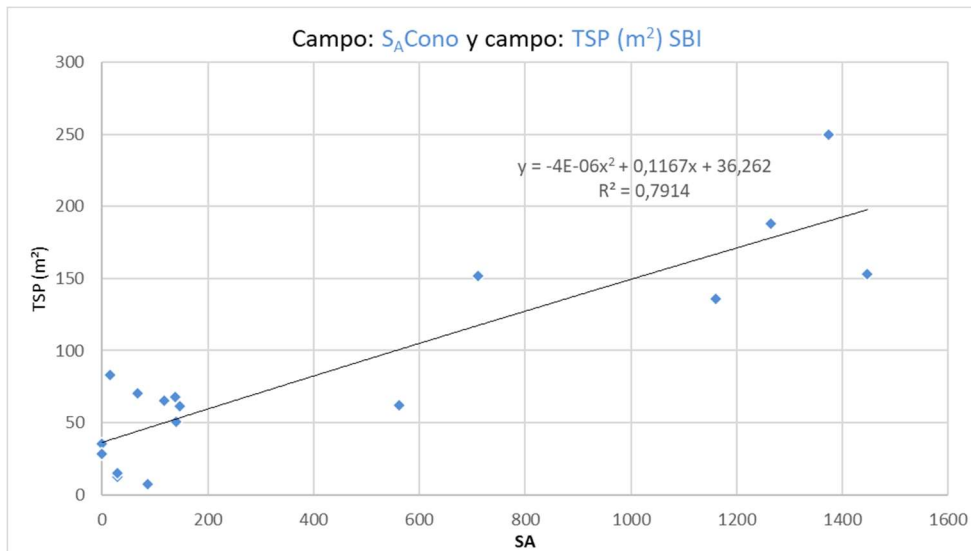
“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

3.4.1.2 Correlación entre cono calorimétrico y SBI.

Como se puede ver en las gráficas adjuntas no se ha encontrado una correlación aceptable entre el método de pequeña escala del cono calorimétrico con el método de gran escala del SBI con los parámetros que miden la producción de humos.



Búsqueda correlación lineal



Búsqueda correlación polinómica

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

Los diferentes mecanismos de ignifugación y escenarios de quemado y de producción de humo ponen en juego multitud de variables que deben ser analizadas conjuntamente para poder discriminar aquellas no influyentes.

3.4.1.3 Correlación entre cono calorimétrico y cámara de humos (*smoke box*)

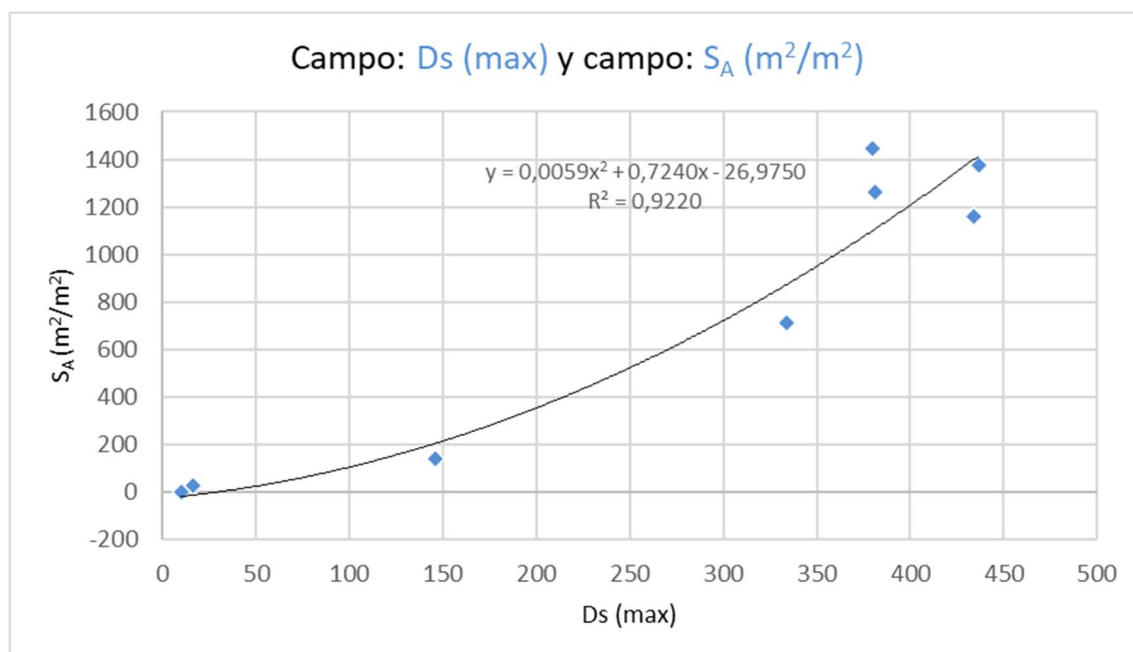
También se han comparado los resultados obtenidos entre los métodos de pequeña escala ya que ambos están basados en principios físicos distintos.

REF. CHEMTOX	SMOKE BOX CONO	
	Ds (max)	S _A (m ² /m ²)
CHEMTOX-01	16,5	29,1
CHEMTOX-13	145	138,7
CHEMTOX-14	146	139,3
CHEMTOX-15	10	0
CHEMTOX-16	436,5	1374,5
CHEMTOX-17	379,5	1447,1
CHEMTOX-18	334	710,3
CHEMTOX-19	381	1264,3
CHEMTOX-20	434	1160,2

Comparativa de los métodos de pequeña escala (cono y *smoke box*)

Analizando los resultados se obtiene una buena correlación con una línea de tendencia polinómica de segundo grado.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles



Relación entre TSP (SBI) y D_s (cámara humos)

1.5 Análisis termogravimétrico (TGA) acoplado con la cromatografía de gases (GC-MS)

El reto del estudio se centra en el estudio de los parámetros analíticos que verifiquen su utilización en los campos donde se quiere aplicar la técnica (materiales para el hábitat):

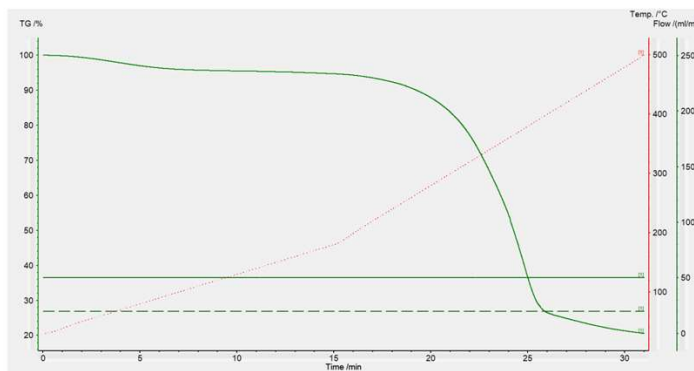
- Identificación de sustancias o familias de sustancias
- Cuantificación vs semicuantificación
- Límites de detección
- Reproducibilidad

Para ello se han escogido diferentes materiales del hábitat con alta probabilidad de ser utilizados cerca de fuentes de calor:

- Polímeros plásticos utilizados en luminarias
- Textil para luminarias
- Materiales utilizados en electrodomésticos (estufas/radiadores, ordenadores, televisores, hornos)

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

Para cada material se ha estudiado el termograma, seleccionando aquellas temperaturas en las que se encuentran variaciones de masa. Dichas temperaturas se han tomado más tarde para programar inyecciones al GC-MS.



Termograma (TGA) polímero plástico luminarias.

Tras seleccionar las temperaturas donde se han registrado cambios en la masa de la muestra estudiada (temperaturas de emisión), se programan las inyecciones al sistema GC-MS.

En la siguiente tabla se pueden observar los resultados obtenidos:

Muestra	Compuestos Identificados
Plástico luminaria	Diethyleneglycol dimethacrylate
	Indane-1,3(2H)-dione, 2-(2-methyl-3,5-dinitrophenylimino)-
	3,4-Dihydroxyphenylglycol, 4TMS derivative
	Heptasiloxane, hexadecamethyl-
Textil luminaria	Aliphatic hydrocarbons
	Halogenated hydrocarbons
	Aromatic hydrocarbons
Plástico radiador	3,4-Dihydroxyphenylglycol, 4TMS derivative
	Heptasiloxane, hexadecamethyl-

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

Como se puede observar, esta técnica puede ser un complemento importante para las empresas que fabrican productos utilizados en el hábitat, con el objetivo de escoger aquellos materiales que, al estar sometidos a condiciones específicas (como altas temperaturas), pueden emitir compuestos orgánicos volátiles que disminuyan la calidad del aire interior en dicho hábitat.

Esta herramienta, está en línea con las estrategias europeas de seguridad y sostenibilidad desde el diseño (safe and sustainable by design, SSbD), pudiendo la empresa valorar la utilización de materias primas desde el diseño adecuadas al uso previsto (condiciones específicas de tiempo y temperatura).

El análisis termogravimétrico acoplado a la cromatografía de gases permite realizar un estudio cualitativo. Con el objetivo de realizar una aproximación a la cuantificación de los compuestos orgánicos volátiles emitidos, se ha complementado este estudio con análisis de los mismos materiales utilizando la técnica Micro Extracción en Fase Sólida (SPME). En esta técnica se calienta el vial que tiene el material de estudio y los compuestos que se desprenden de éste son absorbidos en una fibra previamente acondicionada (con alta capacidad de concentración y por tanto de disminuir el límite de cuantificación frente a otras técnicas), con una posterior desorción en el cromatógrafo de gases, para su identificación y cuantificación. Se ha podido semicuantificar compuestos con un límite de cuantificación de 1 µg/kg.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

4 Alcance, colaboradores y público objetivo.

Sectores Objetivos por CNAE

CNAE: 172 - Fabricación de artículos de papel y de cartón - Nº de empresas objetivo: 1 (0 de la Comunidad Valenciana)

CNAE: 1621 - Fabricación de chapas y tableros de made - Nº de empresas objetivo: 490 (207 de la Comunidad Valenciana)

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

5 Acciones de difusión y transferencia.

AIDIMME
INSTITUTO TECNOLÓGICO

ES | EN | PRINT

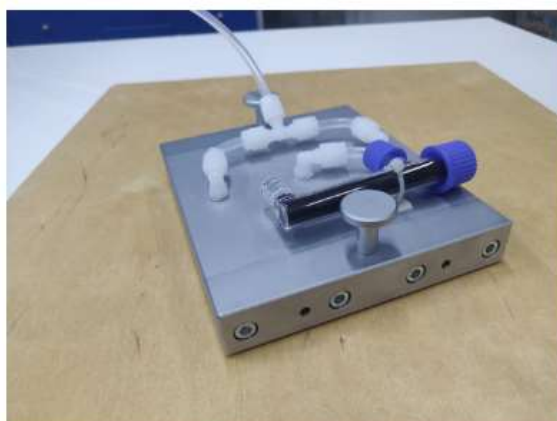
AIDIMME / Difusión de proyectos / Detalles

Solicita Información

Súscríbete a nuestro Informativo

"FGVA - TOXO CHEMTOX"

CHEMTOX - EVALUACIÓN DE METODOLOGÍAS QUÍMICAS ALTERNATIVAS EN LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS TÓXICOS VOLÁTILES.



Número de proyecto: 22200009
Expediente: IVAMCA/2022/2
Duración: Del 01/01/2022 al 31/12/2022
Coordinado en AIDIMME por: RODRÍGUEZ ABAD,PABLO
Línea de I+D: TOXICIDAD DE MATERIALES

Evalúe nuestro proyecto ☆☆☆

NOTICIAS PUBLICADAS

Difusión general
<https://actualidad.aidimme.es/2023/01/03/fin-proyectos-i-...>
<https://actualidad.aidimme.es/2023/01/03/aidimme-resulta-...>
<https://actualidad.aidimme.es/2022/11/03/congreso-habita-...>
<https://actualidad.aidimme.es/2022/10/03/aidimme-feria-h-...>
<https://actualidad.aidimme.es/2022/04/19/aidimme-project-...>

Difusión técnica, transferencia
<https://actualidad.aidimme.es/2022/05/31/inicio-chemtox-...>

DESCRIPCIÓN

El presente proyecto trata de encontrar metodologías alternativas de medida para la determinación de compuestos químicos nocivos, entre ellos la determinación de COV en ambientes interiores, como el formaldehído, o la determinación de sustancias de alto peso molecular en tintas. Para ello, estas metodologías deben poder correlacionarse con el método normalizado, manteniendo, como mínimo, la misma selectividad y sensibilidad, y además aportar una evidente mejora en el proceso, como puede ser la disminución de reactivos químicos implicados, la reducción de residuos generados o la posibilidad de emplear menor cantidad de muestra.

SUBVENCIÓN

3.204.948€ €

<https://actualidad.aidimme.es/2023/01/03/fin-proyectos-ivace-2022/>



“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

<https://actualidad.aidimme.es/2023/01/03/aidimme-resultados-de-investigacion-2022/>

<https://actualidad.aidimme.es/2022/11/03/congreso-habitat-2022-difusion-y-transferencia-de-proyectos/>

<https://actualidad.aidimme.es/2022/10/03/aidimme-feria-habitat-valencia/>

<https://actualidad.aidimme.es/2022/04/19/aidimme-proyectos-en-ejecucion/>

<https://actualidad.aidimme.es/2022/05/31/inicio-chemtox/>

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

6 Resumen y conclusiones.

En el presente trabajo se han intentado poner a punto a punto diferentes métodos alternativos a los normativos que permitan obtener beneficios respecto a los métodos de referencia, como por ejemplo la reducción de residuos contaminantes o la mejora de los límites de cuantificación.

En el caso de la determinación de formaldehído por métodos alternativos, se ha conseguido buenos resultados al sustituir el método del ácido cromotrópico por el de la acetilacetona, eliminando así el uso del ácido sulfúrico de forma que se dejan de generarse residuos altamente contaminantes.

Por otro lado el intento del empleo de métodos fluorimétricos en este proceso necesita de un estudio más profundo con el que poder afrontar los problemas que han ido surgiendo durante el proyecto.

A su vez, el empleo de equipos automatizados para la determinación del formaldehído proporciona buenos resultados preliminares, aunque se requiere de más tiempo para poder ajustar el método.

Por otro lado, en lo concerniente al área de producción de humos, se ha podido llegar a la conclusión que la generación de humos depende de múltiples factores que pueden conducir a resultados diversos dependiendo de la naturaleza física del método de ensayo (medición cámara cerrada, experimento a gran escala, versus medición en tubo con extracción forzada, experimento a pequeña escala). Existiendo una aceptable correlación entre métodos, se debe continuar mejorando en este estudio.

Por último, se ha trabajado en la optimización de la metodología de análisis basada en la cromatografía de gases (GC-MS), con el objetivo de trabajar con la cuantificación de muestras sólidas y líquidas a través de SPME (micro-extracción en fase sólida). Este estudio está en sus inicios y se debe seguir avanzando.

“CHEMTOX” - Evaluación de metodologías químicas alternativas en la determinación de compuestos tóxicos volátiles

7 Anexos y bibliografía.

Hansen, A S. Hovde P J. Prediction of Smoke Production in Large and Intermediate Scale Tests based on Bench Scale Test Results. A Multivariate Statistical Analysis. Proceedings of Fire and Materials 2001 Conference, January 22-24, 2001, San Francisco, USA, pp 363-374.

Steen Hansen, P. Hovde, Prediction of smoke production based on statistical analyses and mathematical modelling, Interflam proceedings 2001 pp 113-124, Interscience communications Ltd, London (2001).

T. Hakkarainen, Correlation studies of SBI and Cone Calorimeter test results, Interflam proceedings 2001 pp 519-530, Interscience communications Ltd, London (2001).

UNE-EN 13501-1:2019. Clasificación en función del comportamiento frente al fuego de los productos de construcción y elementos para la edificación. Parte 1: Clasificación a partir de datos obtenidos en ensayos de reacción al fuego, 62p, Asociación Española de Normalización, Madrid (2019)

UNE-EN 13823:2021. Ensayos de reacción al fuego de productos de construcción. Productos de construcción, excluyendo revestimientos de suelos, expuestos al ataque térmico provocado por un único objeto ardiendo, 114p, Asociación Española de Normalización, Madrid (2019).

ISO 5660-1:2015. Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement), 55p, International Standard Organization (ISO), Geneva (2015).

ISO 5659-2:2018. Plásticos. Generación de humo. Parte 2: Determinación de la densidad óptica mediante el ensayo en una cámara simple. (ISO 5659-2:2017), 65p, Asociación Española de Normalización, Madrid (2018).

S. García, R. Cánovas, N. Carpintero, R. Pérez. Influencia del comportamiento frente a la reacción al fuego de los materiales típicamente usados en una habitación en el desencadenamiento de un incendio, IV Fire Engineering Conference, 13-14 December 2016, Universitat Politècnica València, España.