

2019/20

REDFOR

INVESTIGACIÓN EN NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA LA REDUCCIÓN DE EMISIONES DE FORMALDEHÍDO.

Nº Expte: IMDEEA/2019/9

Programa: PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS

DIFUSIÓN DE PROYECTO

Breve descripción.

Resultados obtenidos tras la realización del proyecto REDFOR.

Realizado por:

AIDIMME



GENERALITAT
VALENCIANA

ivACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional
Una manera de hacer Europa

AIDIMME
2019/20



1. ACTIVIDADES DESARROLLADAS.

Durante esta anualidad del proyecto se han comenzado los paquetes de trabajo técnicos 2 (tareas 2.1, 2.2 y 2.3), 3 (tareas 3.1 y 3.2) y 4 (tarea 4.1) además de los paquetes de trabajo 5 (tarea 5.1), 6 (tarea 6.1) y 78 (tarea 7.1) de difusión, transferencia y gestión. Todos ellos han finalizado en la presente anualidad.

A continuación se desarrollan las actividades técnicas realizadas hasta ahora (PT2, PT3 y PT4). Las actividades de difusión y transferencia quedan descritas en los correspondientes apartados de la presente memoria de justificación y en los entregables.

PAQUETE DE TRABAJO 2.- Evaluación y optimización de los límites de detección y cuantificación de los métodos empleados en la emisión de formaldehído.

En este paquete de trabajo nos centramos en el funcionamiento de los procedimientos de análisis de formaldehído, tanto en emisión como en contenido, que no se terminaron de completar en la pasada anualidad. Estos ensayos son:

- UNE EN ISO 12460-5. *“Tableros derivados de la madera. Determinación de la emisión de formaldehído. Parte 5: Método de extracción (denominado del perforador)”*.
- JIS A 1460. *“Building boards. Determination of formaldehyde emission – Desiccator method”*.
- ASTM D6007-14. *“Determining Formaldehyde Concentrations in Air from Wood Products Using a Small-Scale Chamber”*.
- UN EN 717-1. *“Tableros derivados de la madera. Determinación de la emisión de formaldehído. Parte 1: Emisión de formaldehído por el método de la cámara”*.

Tarea 2.1.- Determinación del límite de detección y cuantificación de los métodos de análisis de emisión de formaldehído.

El límite de detección y el límite de cuantificación son datos muy importantes, derivados de datos estadísticos, que son necesarios conocer para llevar a cabo ensayos analíticos de forma idónea. Hay varios términos que se han utilizado para definir el límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LC). En general, el LD se toma como la concentración más baja de un analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse, en las condiciones establecidas del ensayo. El LC es la concentración más baja de un analito en una muestra que puede determinarse con una precisión y exactitud aceptables en las condiciones de ensayo establecidas.

Otro concepto, por lo general de mayor relevancia, es el de Límite de detección, LD (también llamado valor mínimo detectable, o CCβ). Se define como la concentración mínima del analito que puede ser detectado por el método usado con un grado específico de confianza. También se puede ver como la concentración real por la que se excede el límite de decisión (valor crítico), con suficiente grado de confianza.

Por último, se habla de establecer el nivel mínimo donde, para la realización típica de la aplicación, la respuesta es aceptable. En este caso, el límite de cuantificación, LC, hace

referencia a esto concepto, muy recurrente en métodos de validación. Se define como la concentración mínima donde, el analito no solo es detectado con suficiente confianza, sino que también se superan criterios de evaluación de calidad y precisión. Se espera que el LD se mantenga por debajo de la sensibilidad funcional del ensayo. Por lo que, el rango del LC puede ser igual al LD o muy por encima de este, pero nunca de valor inferior al LD.

El LD es una estimación de la evaluación del sesgo e imprecisión del ensayo a una concentración muy baja. Si esto alcanza los criterios requeridos para el error total del analito, lo que se llama ensayo “fit for the purpose” adecuado al propósito, el LC = LD. Si los objetivos analíticos no son alcanzados, entonces el LC toma un valor ligeramente por encima del LD.

Estimación del LD

Para métodos de validación, normalmente es suficiente con obtener un valor aproximado del LD, que implica que por debajo de éste, comienza a ser problemática la detección del analito. En este caso la aproximación de multiplicar por 3 la desviación estándar bastaría.

Cuando el trabajo está en soporte legal o con cumplimiento de especificaciones, se requiere de aproximaciones más exactas, en particular de tomar en cuenta los grados de libertad asociados.

Estimación del LC

El límite de cuantificación es la cantidad de analito más baja que puede ser determinada con una prestación aceptable. Un prestación aceptable se considera de diferentes formas por diferentes pautas que incluyen precisión, precisión y veracidad, o medida de la incertidumbre. En la práctica, sin embargo, el límite de cuantificación se calcula por la mayoría de convenios para ser la concentración de analito correspondiente de obtener la desviación estándar (s_0) a bajos niveles multiplicada por un factor, k_q . El valor por defecto de la IUPAC es 10 y si la desviación estándar es aproximadamente constante a bajas concentraciones el multiplicador corresponde a una desviación estándar relativa del 10%. Los multiplicadores 5 y 6 se han usado algunas veces los cuales corresponden a valores de una desviación estándar relativa del 20%.

De los métodos vistos durante la anterior anualidad, se decide realizar el cálculo de los límites de detección y cuantificación como se indica en la siguiente tabla:

LÍMITE DE DETECCIÓN

$$LD = 3 \cdot s_0$$

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

$$Lc = 10 \cdot s_0$$

EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO SEGÚN NORMA EN ISO 12460-5

Un ensayo común en la determinación de formaldehído en tableros derivados de la madera es el llevado a cabo mediante la norma UNE-EN ISO 12460-5. En contra del resto de métodos estudiados donde nos interesamos por la cantidad de formaldehído que la muestra es capaz de emitir al ambiente, este procedimiento se interesa en el contenido de formaldehído que posee la muestra a analizar. Esto es porque existe cierta correlación entre la cantidad de formaldehído que contiene un tablero y la cantidad que se emite al ambiente, como ya se estudió en la anterior anualidad de este proyecto.

Según la norma EN 13986, el análisis del contenido de formaldehído es el indicado para la clasificación de los tableros de partículas, de fibras y OSB como E1 o E2. Se trata de un método de determinación de este aldehído mediante un método de extracción en continuo con tolueno y de recogida del mismo en agua.

Para la determinación de los límites de detección y cuantificación procedemos de la misma forma que en el punto anterior, estudiando los ensayos en blanco. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Nº Réplica	Blanco (mg/100g ts)	Z-score	Nº Réplica	Blanco (mg/100g ts)	Z-score
1	0,03	-0,25	14	0,03	-0,25
2	0,02	-1,03	15	0,04	0,53
3	0,02	-1,03	16	0,04	0,53
4	0,04	0,53	17	0,05	1,31
5	0,03	-0,25	18	0,03	-0,25
6	0,02	-1,03	19	0,02	-1,03
7	0,04	0,53	20	0,03	-0,25
8	0,05	1,31	21	0,02	-1,03
9	0,06	2,09	22	0,03	-0,25
10	0,03	-0,25	23	0,05	1,31
11	0,03	-0,25	24	0,06	2,09
12	0,02	-1,03	25	0,02	-1,03
13	0,02	-1,03			

Promedio	Desv. Estándar
0,033	0,013

Eliminando los valores que superan el valor límite de z-score de 1,96, los resultados quedan como:

Nº Réplica	Blanco (mg/100g ts)	Z-score	Nº Réplica	Blanco (mg/100g ts)	Z-score
1	0,03	-0,08	14	0,03	-0,08
2	0,02	-1,04	15	0,04	0,88
3	0,02	-1,04	16	0,04	0,88
4	0,04	0,88	17	0,05	1,84
5	0,03	-0,08	18	0,03	-0,08
6	0,02	-1,04	19	0,02	-1,04
7	0,04	0,88	20	0,03	-0,08
8	0,05	1,84	21	0,02	-1,04
10	0,03	-0,08	22	0,03	-0,08
11	0,03	-0,08	23	0,05	1,84
12	0,02	-1,04	25	0,02	-1,04
13	0,02	-1,04			

Promedio	Desv. Estándar
0,031	0,010

Para el cálculo de los límites de detección y cuantificación, se sigue el mismo procedimiento que se marcó en la anterior anualidad. Como resumen, el primer paso a realizar es una corrección de la desviación estándar. Es con esta desviación estándar corregida con la que se realiza el cálculo de los límites.

Con los datos obtenidos en este procedimiento, se calcula el factor de corrección del blanco s'_0 :

$$s'_0 = s_0 \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}} = 0,010 \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} = 0,013 \frac{\text{mg HCHO}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$$

Quedando los límites de cuantificación y detección como:

$$LOD = 3 \cdot s'_0 = 3 \cdot 0,013 = 0,04 \frac{\text{mg HCHO}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$$

$$LOQ = 10 \cdot S'o = 10 \cdot 0,013 = 0,13 \frac{mg \text{ HCHO}}{m^2 \cdot h}$$

EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO SEGÚN NORMA JIS A 1460

En este caso se va a proceder al cálculo del límite de detección y el límite de cuantificación de otra metodología de análisis de emisión de formaldehído. A partir de los resultados obtenidos de los blancos, se volverá a calcular la puntuación z de cada uno de los valores para así poder rechazar algún valor anómalo que no esté dentro del intervalo.

El test para la determinación de la cantidad de formaldehído emitido proveniente de los tableros de construcción por el método del desecador se lleva a cabo, mediante un desecador de vidrio. La cantidad emitida de formaldehído se obtiene de la concentración de formaldehído absorbida en agua destilada o desionizada cuando las piezas de una específica área superficial estén dentro del desecador relleno con la cantidad específica de agua destilada o desionizada y hayan pasado 24 h.

Partiendo de los datos que ya empezaron a tomarse en la anterior anualidad, se hace un estudio global con todos los resultados obtenidos. A continuación de muestran estos resultados, incluyendo el análisis estadístico Z-score.

Nº Réplica	Blanco (mg/L)	Z-score	Nº Réplica	Blanco (mg/L)	Z-score
1	0,005	-0,35	26	0,020	1,54
2	0,007	-0,10	27	0,003	-0,60
3	0,017	1,16	28	0,005	-0,35
4	0,003	-0,60	29	0,003	-0,60
5	0,008	0,03	30	0,001	-0,85
6	0,006	-0,22	31	0,002	-0,78
7	0,006	-0,22	32	0,002	-0,75
8	0,006	-0,22	33	0,001	-0,87
9	0,019	1,42	34	0,002	-0,79
10	0,008	0,03	35	0,002	-0,74
11	0,017	1,16	36	0,002	-0,79
12	0,011	0,41	37	0,001	-0,87
13	0,007	-0,10	38	0,001	-0,88
14	0,001	-0,85	39	0,000	-0,96

REDFOR. Difusión del proyecto

15	0,007	-0,10	40	0,002	-0,77
16	0,023	1,92	41	0,002	-0,72
17	0,018	1,29	42	0,001	-0,91
18	0,022	1,79	43	0,002	-0,69
19	0,015	0,91	44	0,002	-0,77
20	0,022	1,79	45	0,001	-0,88
21	0,018	1,29	46	0,001	-0,82
22	0,022	1,79	47	0,002	-0,78
23	0,015	0,91	48	0,002	-0,74
24	0,022	1,79	49	0,002	-0,79
25	0,024	2,05	50	0,001	-0,82

Promedio	Desv. Estándar
0,008	0,0079

Uno los valores supera el valor límite del z-score de **1,96**, correspondiente al valor del blanco **0,024 mg/L**. Por lo tanto, este valor se elimina del cálculo y se recalcula el promedio y la desviación estándar.

Con esto, los resultados quedan de la siguiente forma:

Nº Réplica	Blanco (mg/L)	Z-score	Nº Réplica	Blanco (mg/L)	Z-score
1	0,005	-0,32	27	0,003	-0,60
2	0,007	-0,10	28	0,005	-0,35
3	0,017	1,16	29	0,003	-0,60
4	0,003	-0,60	30	0,001	-0,85
5	0,008	0,03	31	0,002	-0,78
6	0,006	-0,22	32	0,002	-0,75
7	0,006	-0,22	33	0,001	-0,87
8	0,006	-0,22	34	0,002	-0,79

REDFOR. Difusión del proyecto

9	0,019	1,42	35	0,002	-0,74
10	0,008	0,03	36	0,002	-0,79
11	0,017	1,16	37	0,001	-0,87
12	0,011	0,41	38	0,001	-0,88
13	0,007	-0,10	39	0,000	-0,96
14	0,001	-0,85	40	0,002	-0,77
15	0,007	-0,10	41	0,002	-0,72
16	0,023	1,92	42	0,001	-0,91
17	0,018	1,29	43	0,002	-0,69
18	0,022	1,79	44	0,002	-0,77
19	0,015	0,91	45	0,001	-0,88
20	0,022	1,79	46	0,001	-0,82
21	0,018	1,29	47	0,002	-0,78
22	0,022	1,79	48	0,002	-0,74
23	0,015	0,91	49	0,002	-0,79
24	0,022	1,79	50	0,001	-0,82
26	0,020	1,54			

Promedio	Desv. Estándar
0,007	0,0077

A continuación se calcula el factor de corrección del blanco donde los blancos se comprueban por duplicado.

$$s'_0 = s_0 \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}} = 0,008 \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} = 0,009 \frac{mg \text{ HCHO}}{L}$$

Luego por tanto los límites de detección y cuantificación quedarían así:

$$LOD = 3 \cdot s'_0 = 3 \cdot 0,009 = 0,03 \frac{mg \text{ HCHO}}{L}$$

$$LOQ = 10 \cdot S'o = 10 \cdot 0,009 = 0,010 \frac{mg\ HCHO}{L}$$

EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO SEGÚN NORMA ASTM D6007

Al igual que en el ensayo del desecador, JIS A 1460, se parten de valores que se tomaron en la anterior anualidad. Del mismo modo que en los casos anteriores, se procede al análisis de los resultados de los ensayos de los blancos, obteniéndose los valores que se muestran en la tabla:

Nº Réplica	Blanco (ppm)	Z-score	Nº Réplica	Blanco (ppm)	Z-score
1	0,003	-1,41	14	0,011	-0,22
2	0,026	2,03	15	0,009	-0,51
3	0,011	-0,22	16	0,015	0,38
4	0,011	-0,22	17	0,003	-1,41
5	0,014	0,23	18	0,009	-0,51
6	0,017	0,68	19	0,005	-1,11
7	0,009	-0,51	20	0,008	-0,66
8	0,017	0,68	21	0,003	-1,41
9	0,011	-0,22	22	0,024	1,73
10	0,009	-0,51	23	0,022	1,43
11	0,017	0,68	24	0,024	1,73
12	0,009	-0,51	25	0,007	-0,81
13	0,017	0,68			

Promedio	Desv. Estándar
0,012	0,007

De nuevo, aparece un valor cuyo z-score supera el valor de 1,96 límite, en concreto la réplica número 2 perteneciente a un valor de blanco de 0,026 ppm. Siguiendo el procedimiento establecido, suprimimos este valor y volvemos a hacer la valoración, quedando los siguientes valores

Nº Réplica	Blanco (ppm)	Z-score	Nº Réplica	Blanco (ppm)	Z-score
1	0,003	-1,41	14	0,011	-0,22
3	0,011	-0,22	15	0,009	-0,51
4	0,011	-0,22	16	0,015	0,38
5	0,014	0,23	17	0,003	-1,41
6	0,017	0,68	18	0,009	-0,51
7	0,009	-0,51	19	0,005	-1,11
8	0,017	0,68	20	0,008	-0,66
9	0,011	-0,22	21	0,003	-1,41
10	0,009	-0,51	22	0,024	1,73
11	0,017	0,68	23	0,022	1,43
12	0,009	-0,51	24	0,024	1,73
13	0,017	0,68	25	0,007	-0,81

Promedio	Desv. Estándar
0,0119	0,0062

A continuación se calcula el factor de corrección del blanco donde los blancos se comprueban por duplicado.

$$s'_o = s_o \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}} = 0,006 \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} = 0,008 \text{ ppm}$$

Luego por tanto los límites de detección y cuantificación quedarían así:

$$LOD = 3 \cdot S'_o = 3 \cdot 0,008 = 0,024 \text{ ppm}$$

$$LOQ = 10 \cdot S'_o = 10 \cdot 0,008 = 0,080 \text{ ppm}$$

EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO SEGÚN NORMA UNE EN 717-1

Este método de ensayo es similar al analizado en el punto anterior. El material ensayado se introduce dentro de una cámara climática y se intenta detectar el formaldehído emitido por la muestra captando el aire que hay en el interior de la cámara.

El gran problema de este ensayo son los 28 días que puede llegar a durar el ensayo que limita en gran medida el número de muestras que se pueden llegar a analizar. Con todo esto, se realiza una serie de ensayos en blanco para poder determinar los límites de detección y cuantificación correspondiente. Los resultados de estos ensayos se muestran en la siguiente tabla.

Nº Réplica	Blanco (mg/m ³)	Z-score
1	0,011	0,40
2	0,010	0,25
3	0,010	0,13
4	0,006	-0,73
5	0,015	1,43
6	0,003	-1,48

Promedio	Desv. Estándar
0,009	0,004

Tal y como se a hecho en los métodos anteriores, se procede a determinar el límite de detección y cuantificación.

$$s'_o = s_o \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}} = 0,004 \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} = 0,005 \text{ ppm}$$

Luego por tanto los límites de detección y cuantificación quedarían así:

$$LOD = 3 \cdot S'_o = 3 \cdot 0,005 = 0,015 \text{ ppm}$$

$$LOQ = 10 \cdot S'_o = 10 \cdot 0,005 = 0,050 \text{ ppm}$$

1 CONCLUSIONES

Con todos los datos se ha elaborado una tabla resumen de los diferentes límites de detección y de cuantificación obtenidos en los diferentes métodos. Los datos del método UNE EN ISO 12460-3 se obtienen de las pruebas realizadas en la anterior anualidad.

	UNE-EN ISO 12460-3	UNE-EN ISO 12460-5	JIS A 1460	ASTM D6007	UNE-EN 717-1
LD	0,09 mg/m ² ·h	0,04 mg/100g ts	0,03 mg/l	0,02 ppm	0,015 mg/m ³
LC	0,29 mg/m ² ·h	0,13 mg/100g ts	0,09 mg/l	0,08 ppm	0,050 mg/m ³

Con estos valores podemos sacar las siguientes conclusiones:

- En primer lugar, los métodos UNE EN ISO 12460-3 y 12460-5 tienen unos límites de detección relativamente bajos teniendo en cuenta la aplicación de estos ensayos. La norma de clasificación de tableros derivados de la madera EN 13986:2004 marca que un tablero puede ser clasificado como E1 cuando su contenido o emisión de formaldehído según estos procedimientos es inferior a 8 mg/100g de tablero seco o 3,5 mg/m²·h.
- En cuanto a la JIS A 1460, los límites de detección y cuantificación son inferiores a 0,1mg/L, el valor más restrictivo en cuanto a la clasificación F****.
- Los mayores problemas los tenemos en los ensayos de emisión de formaldehído según las normas ASTM D 6007 y EN 717-1. En estos casos se obtienen valores demasiado elevados para los valores que se trata de cuantificar cuando se realizan estos ensayos.

Tarea 2.2.- Realización de correlaciones entre los diferentes métodos para encontrar equivalencias entre ellos.

El hecho de que existan un gran número de legislaciones alrededor del formaldehído implica que generalmente los procedimientos de determinación del mismo varíen. Esto implica que un mismo tablero, para averiguar si cumplen con legislaciones europeas, estadounidenses o japonesas, el producto a analizar deba someterse a un gran número de ensayos, lo que encarece los costes de certificación del producto y alarga en gran medida los tiempos de obtenerlos.

En emisiones de tableros derivados de la madera, los ensayos que más emplean las legislaciones a nivel mundial son la ASTM E 1333 y su igual en cámara pequeña ASTM D 6007, la JIS A 1460 y la EN 717-1, esta última con otras dos normas de apoyo que son EN ISO 12460-3 y EN ISO 12460-5, que se realizan en un tiempo muy inferior.

Si se pudiera encontrar una correlación entre todos estos métodos se podría aliviar a las empresas de los costes y el tiempo de tener que analizar el mismo producto para cada

legislación.

Para ello, continuando con el proceso que se llevó a cabo durante la pasada anualidad, se han continuado haciendo gran cantidad de ensayos para intentar encontrar algún procedimiento matemático que nos permita conocer el resultado de cada uno de los ensayos realizando uno solo.

En la siguiente tabla se pueden ver los ensayos que se han realizado durante la presente anualidad:

Tipo de tablero*	Espesor (mm)	Emisión de formaldehído					Contenido formaldehído
		EN ISO 12460-3 (mg HCHO/m ² ·h)	ASTM E1333 (ppm)	ASTM D6007 (ppm)	JIS A 1460 (mg/l)	EN 717-1 (ppm)	EN ISO 12460-5 (mg HCHO/100g ts)
PB	25		0,046				3,0
HWPW	2	0,094		0,028			
PB	18	0,80		0,068			
MDF	17	6,1				0,067	
MDF	17	4,0				0,053	
MDF	17	3,0				0,022	
MDF	17	2,2				0,029	
MDF	17	1,9				0,026	
HWPW	7	0,210	0,01				
HWPW	9	0,27	0,01				
HWPW	12	0,29	0,02				
HWPW	30	0,26	0,01				
HWPW	40	0,19	0,01				
HWPW	7	0,15	0,02				
HWPW	9	0,16	0,03				
HWPW	12	0,16	0,02				
HWPW	30	0,10	0,03				

REDFOR. Difusión del proyecto

HWPW	40	0,10	0,03			
MDF	3		0,051			2,0
MDF	3		0,05			4,0
PB	16		0,084			3,1
PB	16		0,047			3,1
MDF	4	2,9			0,050	
MDF	19	3,2			0,023	
MDF	16	3,5			0,025	
MDF	18	2,9			0,045	
MDF	19	4,1			0,023	
MDF	18	3,0			0,041	
MDF	36	3,4			0,043	
MDF	18	3,3			0,031	
PB	18	1,2			0,038	
HWPW	7	0,2	0,03			
HWPW	12	0,13	0,029			
HWPW	10	0,18	0,026			
HWPW	30	0,09	0,041			
HWPW	40	0,09	0,035			
PB	15		0,058			1,8
PB	18		0,045			4,7
PB	11		0,044			2,7
PB	16		0,056			2,6
PB	12		0,036			4,6
MDF	40	3,7			0,068	
HWPW	4	0,19				
HWPW	5	0,19				
PB	18	1,4			0,024	

REDFOR. Difusión del proyecto

MDF	18		0,049			3,6
MDF	18		0,037			3,3
MDF	19		0,039			3,0
MDF	13		0,037			1,4
MDF	8		0,042			3,9
PB	28		0,04			3,3
MDF	7		0,04			2,5
MDF	19	2,0			0,068	
MDF	18	6,9			0,057	
MDF	19	5,7			0,036	
MDF	6		0,047			5,8
MDF	16		0,041			3,4
MDF	7		0,067			5,4
MDF	18		0,056			3,5
MDF	14	4,3			0,098	
MDF	10	2,3			0,055	
MDF	6	1,7			0,040	
MDF	3	1,4			0,049	
MDF	3	1,8			0,064	
HWPW	3	0,76			0,031	
MDF	19	3,7			0,013	
PB	16	1,5			0,053	
PB	19	1,2			0,044	
MDF	6	1,9			0,041	
MDF	3	2,0			0,043	
MDF	3	1,9			0,067	
MDF	5	2,3			0,052	
PB	16		0,047			2,2

REDFOR. Difusión del proyecto

PB	18		0,033				1,7
MDF	36		0,035				1,9
MDF	25		0,056				3,3
HWPW	9	0,19	0,032				
HWPW	18	0,19	0,031				
HWPW	21	0,34	0,015				
MDF	3	2,3				0,057	
MDF	3	2,9				0,069	
MDF	3	2,2				0,070	
MDF	40	3,6		0,083		0,039	
MDF	3					0,041	4,1
HWPW	16	1,2		0,064			
MDF	16	2,1				0,020	
HWPW	20	0,20				0,010	
HWPW	30	0,16				0,010	
HWPW	3	0,17				0,010	
HWPW	7	0,12				0,010	
HWPW	15	0,18				0,010	
HWPW	3	0,13				0,010	
HWPW	4	0,14				0,010	
HWPW	25	0,15				0,010	
HWPW	30	0,19				0,010	
MDF	60	2,1				0,033	
MDF	3					0,033	3,0
MDF	3					0,048	2,2
HWPW	6					0,037	1,7
HWPW	12					0,037	2,1
HWPW	15					0,024	1,8

REDFOR. Difusión del proyecto

HWPW	20				0,030	1,8
HWPW	26				0,086	2,5
MDF	4	1,9			0,075	
PB	19	0,89			0,018	
PB	30	0,33			0,028	
PB	18	0,65			0,038	
MDF	2	0,86			0,020	
PB	19	1,70			0,021	
PB	8	0,68			0,015	
PB	17	0,69			0,021	
PB	38	0,71			0,029	
MDF	13	2,500			0,050	
MDF	8	2,0			0,050	
MDF	18	2,5			0,069	
MDF	3		0,042			3,0
MDF	3		0,06			4,9
MDF	22	1,7			0,033	
MDF	13				0,056	4,1
MDF	19				0,054	4,4
HWPW	10	0,91			0,065	
PB	38	0,66			0,021	
PB	8	1,9			0,039	
PB	15	1,4			0,027	
MDF	10		0,04			5,2
MDF	16	3,3			0,020	
MDF	2		0,052			1,7
MDF	4		0,048			2,4
MDF	19		0,056			5,2

REDFOR. Difusión del proyecto

MDF	19		0,039				4,2
MDF	16		0,042				3,1
MDF	12		0,044				2,2
MDF	10		0,042				3,2
MDF	8		0,041				3,3
MDF	19		0,042				3,9
MDF	10		0,041				3,4
MDF	7		0,052				3,9
MDF	6		0,041				5,1
PB	13		0,041				2,8
PB	16		0,053				3,2
PB	19		0,026				5,0
PB	50	2,0				0,063	
PB	19	0,65				0,028	
HWPW	6	0,19	0,022				
HWPW	12	0,47		0,032			
HWPW	15	0,22	0,018				
HWPW	18	0,68	0,044				
HWPW	30	0,21	0,024				
PB	16		0,046				2,6
PB	16		0,043				4,5
MDF	19		0,044				3,3
MDF	12		0,047				5,6
MDF	10	1,7				0,076	
MDF	3		0,064			0,116	
MDF	6		0,041			0,069	
MDF	19		0,045				3,6
PB	8		0,044				2,8

REDFOR. Difusión del proyecto

PB	37		0,039				2,4
PB	25		0,043				2,9
HWPW	5	0,09	0,01				
HWPW	5	0,40	0,029				
MDF	19			0,066			4,3
MDF	15	2,0				0,058	
HWPW	100	2,0		0,08			
HWPW	50	4,1		0,08			
HWPW	18	3,7		0,049			
HWPW	15	3,0		0,15			
HWPW	4	1,5		0,181			
HWPW	3	0,84				0,027	
HWPW	4	0,78				0,050	
HWPW	4	1,2				0,051	
HWPW	8	1,4				0,072	
HWPW	12	1,4				0,075	
MDF	19	2,5				0,041	
PB	21					0,023	2,4
HWPW	2	0,52				0,038	
HWPW	5	1,3				0,057	
HWPW	8	1,2				0,042	
HWPW	10	0,66				0,029	
HWPW	12	1,3				0,040	
MDF	3	0,33				0,006	
MDF	3	1,4				0,034	
PB	12			0,055			2,3
MDF	10	2,5				0,040	
MDF	60	2,1				0,042	

REDFOR. Difusión del proyecto

MDF	38	1,4				0,039	
PB	28			0,081		0,058	
HWPW	5	0,73				0,033	
HWPW	8	0,60				0,058	
HWPW	6	0,89				0,038	
HWPW	8	0,73				0,041	
HWPW	6	0,70				0,040	
MDF	3	1,8				0,032	
PB	45	0,53				0,018	
PB	16	1,0				0,038	
PB	5	1,2				0,043	
MDF	3	1,0		0,058	0,100	0,041	1,9
HWPW	30	0,17	0,032				
HWPW	30	0,34	0,022				
HWPW	30	0,09	0,046				
MDF	3		0,053			0,034	1,3
MDF	5		0,086				5,1
MDF	50	0,48				0,030	
PB	10			0,105		0,057	
MDF	18	3,0				0,060	
MDF	19	2,7				0,071	
MDF	16	3,0				0,056	
MDF	25	3,8				0,072	
MDF	12	1,4				0,054	
HWPW	12	0,60		0,027			
PB	19		0,053				4,3
PB	16		0,061				3,9
PB	15		0,044				4,0

REDFOR. Difusión del proyecto

PB	10	1,5				0,036	
PB	8	1,1				0,039	
MDF	16	2,2				0,019	
HWPW	16	0,26				0,028	
MDF	16		0,049				1,5
MDF	15		0,098				4,1
MDF	15		0,072				2,9
MDF	13		0,041				2,0
MDF	8		0,037				4,3
MDF	3		0,052				1,3
MDF	4		0,059				3,3
PB	40	2,40				0,063	
PB	18			0,051		0,060	
PB	15		0,064			0,064	2,9
PB	19		0,045			0,000	4,2
MDF	10		0,047			0,042	4,1
MDF	15		0,049				3,9
PB	25		0,043			0,028	2,8
PB	19		0,053				3,2
PB	16		0,046			0,062	5,0
MDF	19		0,049				3,5
MDF	19		0,054				4,6
MDF	16		0,052				2,8
MDF	12		0,063				3,1
MDF	6		0,071				6,4
MDF	18		0,047			0,048	2,9
MDF	18			0,065			6,1
MDF	4			0,032			4,2

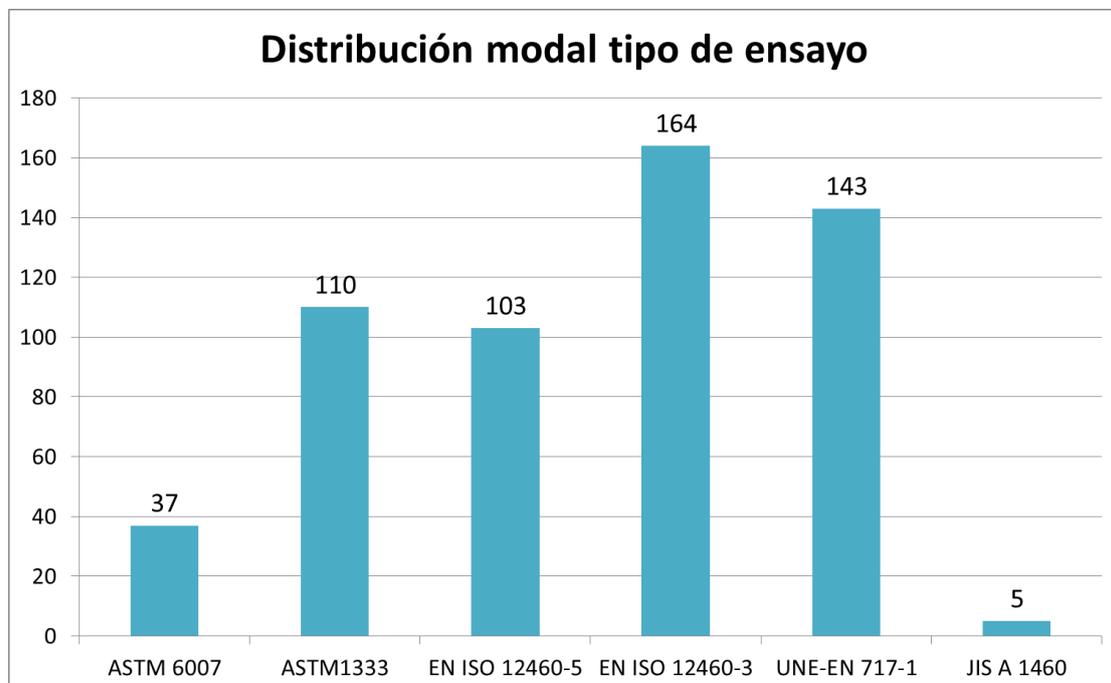
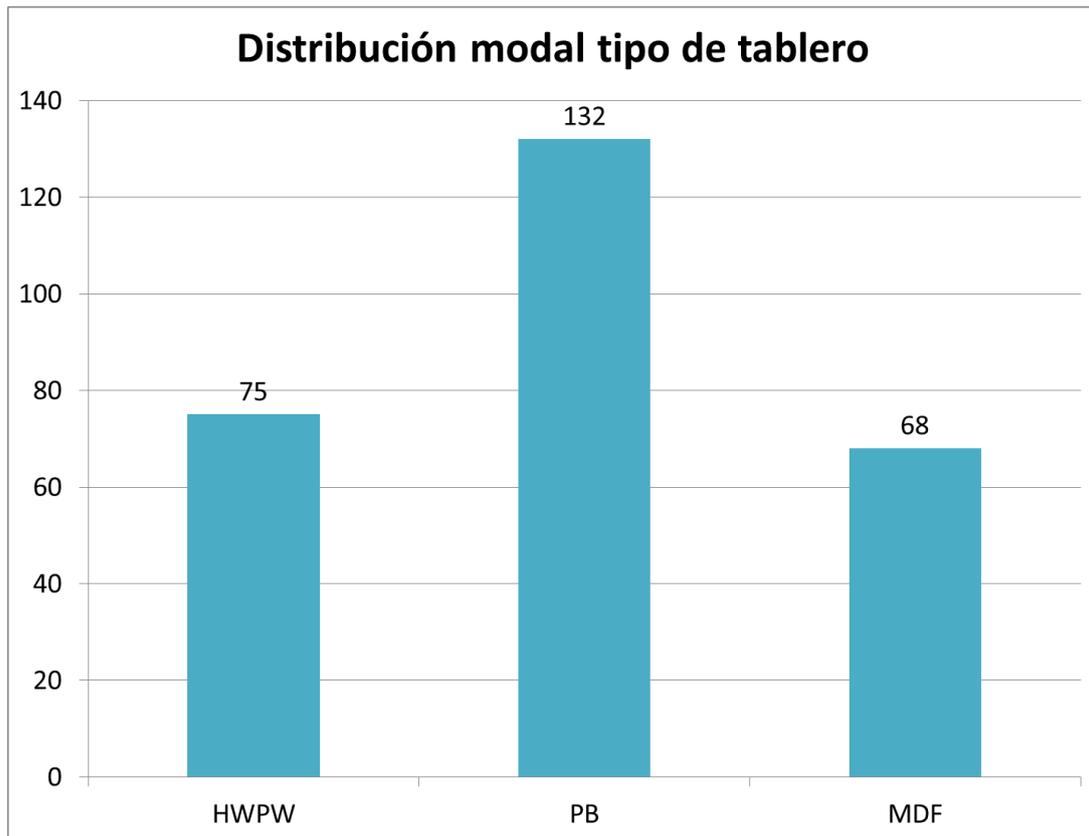
REDFOR. Difusión del proyecto

MDF	19			0,045			6,6
HWPW	6	0,38				0,020	
HWPW	14	0,38				0,017	
MDF	19			0,05			3,4
PB	12			0,058			3,5
PB	18			0,042			2,1
MDF	37			0,065			3,4
MDF	2	0,93		0,042	0,200	0,037	2,2
MDF	3	0,74		0,055	0,100	0,052	2,2
MDF	4	0,64		0,029	0,100	0,040	1,6
MDF	8	1,2		0,029	0,100	0,036	1,6
PB	40	0,60				0,028	
MDF	15			0,063		0,000	3,6
MDF	4	1,4				0,043	
MDF	9	2,2				0,0330	
MDF	11	1,7				0,0310	
HWPW	6	0,83				0,0370	
HWPW	5	0,26	0,018				
HWPW	5	1,0	0,048				
PB	15		0,048				3,6

* HWPW: Tablero contrachapado; PB: Tablero de partículas; MDF: Tablero s fibras de densidad media.

Como resumen de todos estos ensayos, podemos ver en el siguiente gráfico la distribución de cada uno de los tipo de tablero y los ensayos realizados:

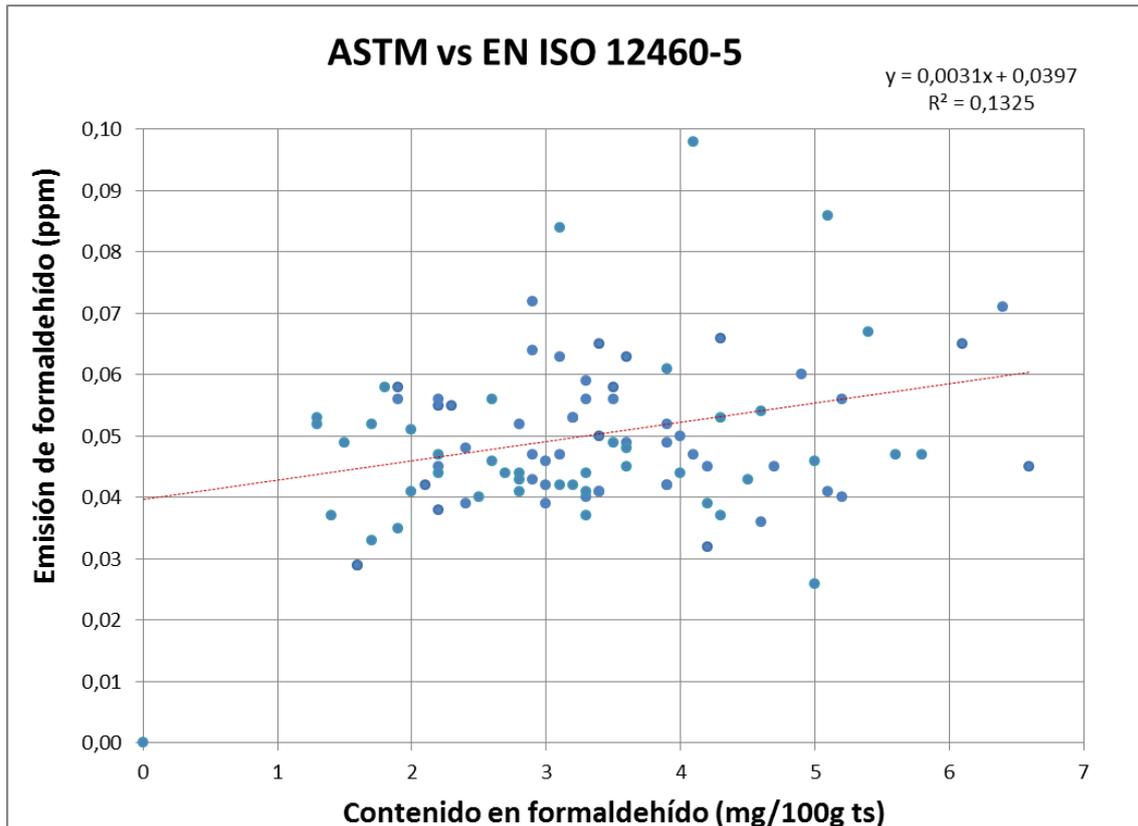
REDFOR. Difusión del proyecto



Con todos estos datos obtenidos experimentalmente, vamos a proceder a comprobar si los resultados entre los distintos métodos pueden ser correlacionados.

Hay que comentar que todos estos ensayos se han realizado a tableros de diferentes fabricantes, por lo que los procesos de fabricación pueden variar notablemente, tanto en la resina empleada como en los tiempos de prensado, siendo estos dos factores clave a la hora de determinar la emisión de formaldehído.

Correlación entre método EN ISO 12460-5 frente a emisión según métodos ASTM



En la pasada anualidad ya se comprobó que existía una fuerte correlación entre los métodos de emisión ASTM E 1333 y ASTM D 6007, por lo que vamos a tratar los resultados de ambos ensayos conjuntamente.

En este tipo de ensayos, se introduce el punto (0,0) en los datos, con el fin de indicar de que cuando el tablero no contiene formaldehído, la emisión será nula.

Los datos reflejados en la gráfica no muestran ninguna correlación aparente. El coeficiente de correlación es extremadamente bajo y la pendiente es casi nula, factores que indican que estos dos ensayos no muestran una tendencia común. De este modo, para un mismo valor de emisión de formaldehído según las normas ASTM podemos obtener un gran número de valores de contenido.

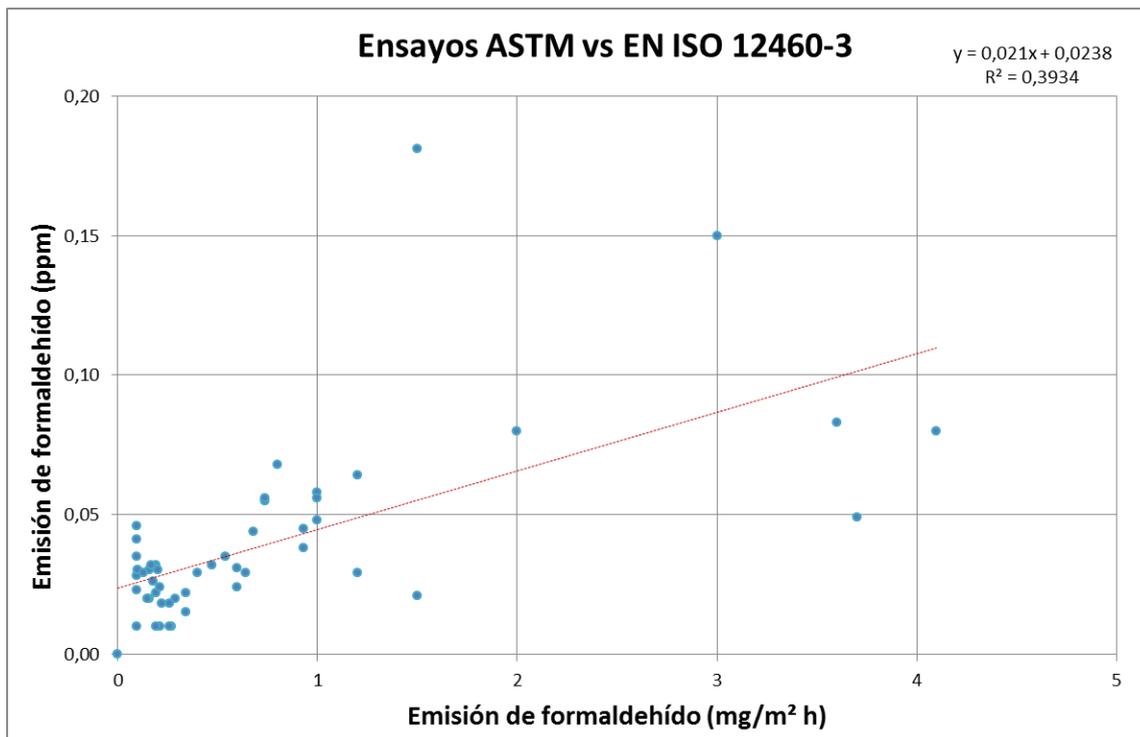
Los datos representados aparecen como una nube de puntos donde no se refleja ninguna correlación aparente. Esto queda demostrado con el valor del coeficiente de correlación (R^2). Valores cercanos a cero de este parámetro estadístico indican que se encuentra una dependencia entre ambos valores, es decir que independientemente del valor de contenido de

formaldehído, la emisión de este compuesto puede ser elevada o baja.

No hay que olvidar que esto es lógico hasta cierto punto. Mientras que el método EN ISO 12460-5 mide el contenido en formaldehído que posee un tablero, se emita o no, el segundo solo mide las emisiones, por lo que estos dos valores no tienen por qué estar interrelacionados.

Del mismo modo, no podemos olvidar que estas muestras provienen de fabricantes diferentes e incluso de diferentes tipos de tableros. Cada fabricante de tableros tiene una forma de producir única e intervienen factores, como la resina empleada, el proveedor de la misma o el tiempo y temperatura de prensado de tablero. Una variación en alguno de estos parámetros puede significar un cambio importante en los resultados obtenidos. Tratándose de diferentes productores, todas estas variables pueden no tener mucho en común, lo que dificulta la búsqueda de correlaciones.

Correlación entre método EN ISO 12460-3 frente a emisión según métodos ASTM



Aunque se observa que la relación entre los dos ensayos es mejor que en caso del contenido de formaldehído frente a los ensayos de emisión ASTM, ésta está muy lejos de considerarse una buena correlación. Se puede ver que el coeficiente de correlación se ha triplicado y que la dispersión parece menor que el caso de contenido.

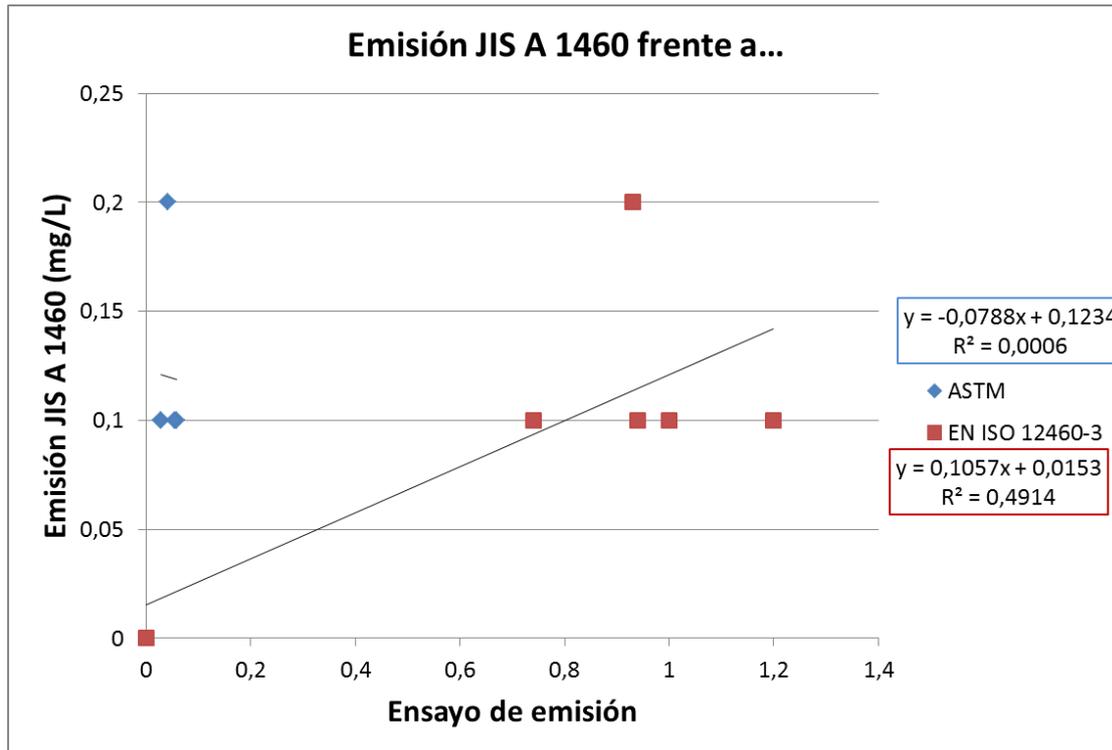
Mientras que en el caso anterior achacábamos esta diferencia a que se miden propiedades distintas como son la emisión y el contenido, en este caso el problema puede deberse a las diferentes temperaturas a las que se realizan los ensayos. Mientras que los métodos según ASTM se realizan a temperatura ambiente, en el caso del ensayo EN ISO 12460-3 la emisión se lleva a cabo a 60°C, facilitando una mayor emisión de compuestos volátiles como es el

REDFOR. Difusión del proyecto

formaldehído.

Correlación entre método JIS A 1460 frente otros ensayos de emisión

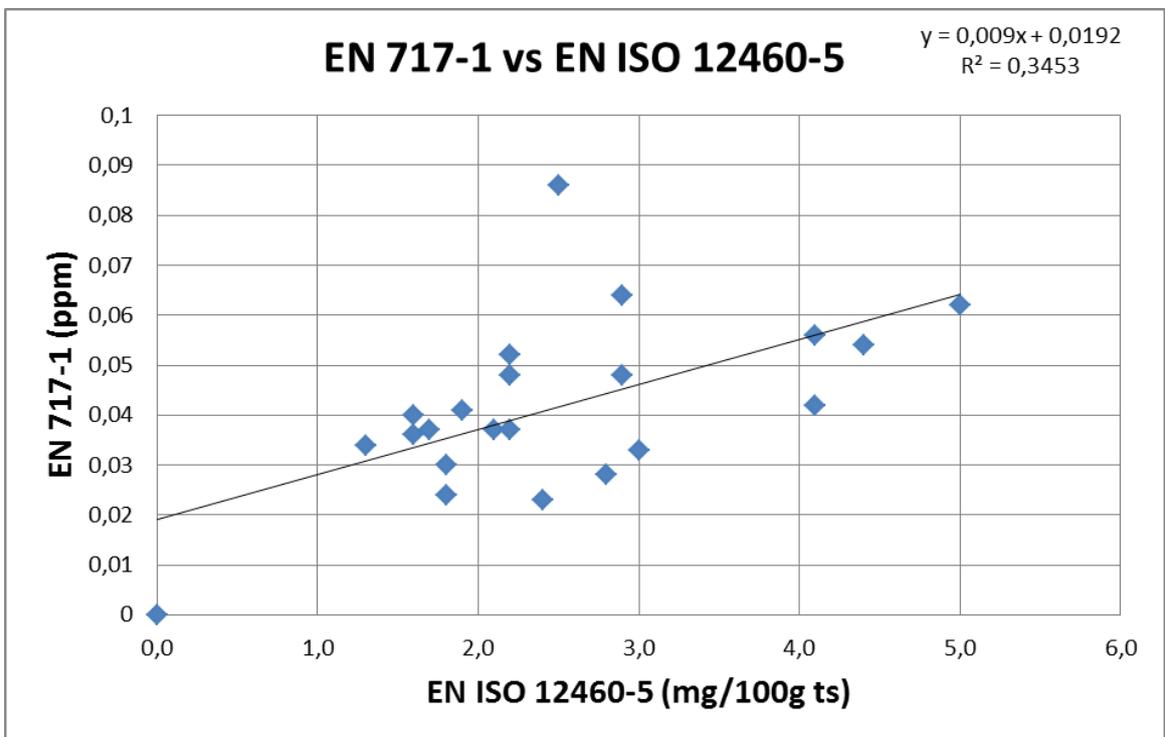
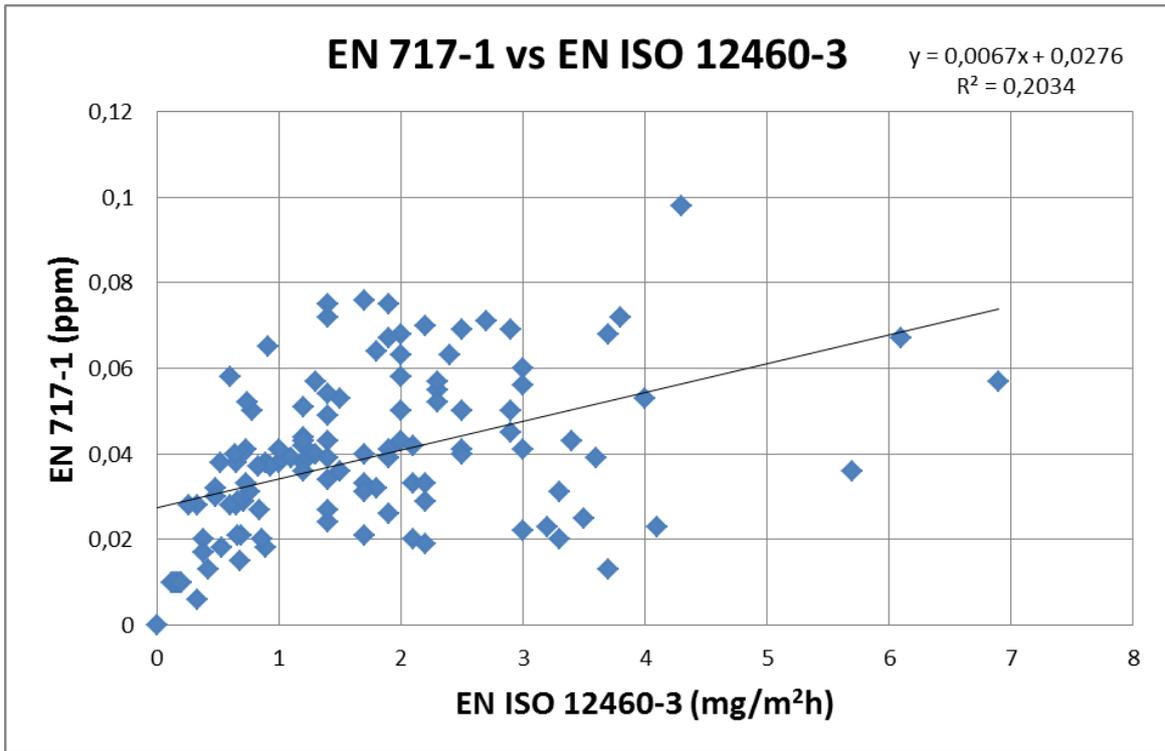
Se han realizado pocas pruebas respecto a la emisión de formaldehído según la norma JIS A 1460. Viendo los resultados preliminares se optó por no continuar con estas pruebas. A continuación se muestra un intento de correlación frente a la emisión ASTM D 6007 y UNE EN ISO 12460-3. Como se puede ver, los resultados no son buenos, en especial en el caso de la ASTM D 6007.

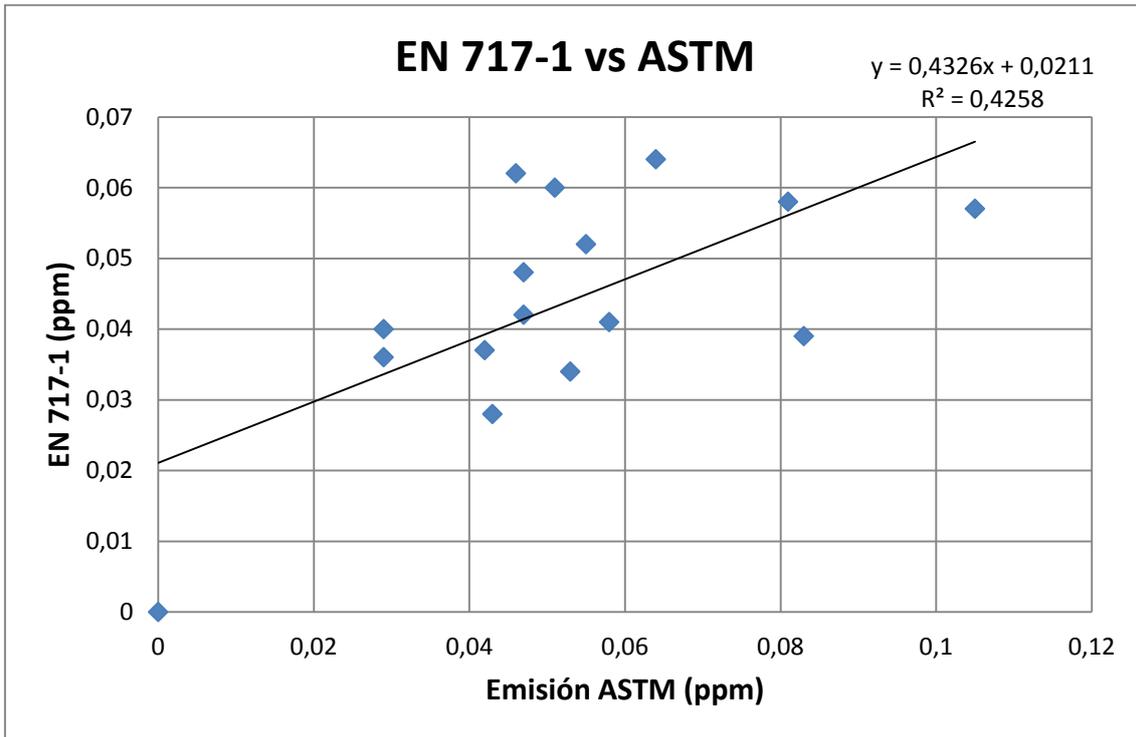


Correlación entre método EN 717-1 frente a EN ISO 12460-3

Durante la presente anualidad se ha empezado a realizar ensayos según el procedimiento descrito por la norma UNE EN 717-1. Al igual que las normas ASTM E 1333 y ASTM D 6007, se trata de un ensayo en cámara climática a una temperatura y humedad que se mantiene constante durante todo el tiempo que dura el análisis, pudiendo alargarse este hasta los 28 días, ya que la norma europea busca alcanzar el estado estacionario de emisión de formaldehído mientras la muestra se encuentra en el interior de la cámara.

Bajo estas condiciones, se intenta correlacionar este método con los vistos anteriormente. A continuación se muestran las gráficas de algunas de estas pruebas.





En los tres casos vistos seguimos teniendo correlaciones donde el coeficiente de correlación es bajo. Aunque se observa cierta tendencia de que a valores altos de emisión según la EN 717-1 se obtienen valores elevados de los métodos frente a los que se compara, no podemos conseguir una ecuación matemática que nos asegure que a cierto valor de uno de los ensayos podamos obtener el resultado de todos los demás.

Con los datos obtenidos hemos conseguido comprobar que no es posible realizar una buena correlación entre los distintos métodos, debido probablemente a factores que afectan a la homogeneidad de las muestras con las que se trabaja, ya que no todos los tipos de tableros se comportan igual, ni siquiera distintos espesores de un mismo tablero. Habiendo comprobado esto, se decide no continuar con este paquete de trabajo.

Tarea 2.3.- Realización de intercomparaciones de los diferentes métodos para comprobar el correcto funcionamiento de los procesos.

Durante la presenta anualidad se han llevado a cabo una serie de intercomparaciones con diferentes centros a nivel europeo y mundial con el fin de poder comprobar el correcto funcionamiento de los métodos empleados durante el presente proyecto.

El formaldehído es un compuesto que se degrada con facilidad al quedar expuesto a la luz solar y al aire, tanto en disolución como en el aire. El por ello que no sé pueden preparar patrones de concentración conocida que duren el tiempo necesario para llevar a cabo procesos de validación de métodos.

Una solución muy extendida cuando se da este tipo de problemas es realizar ensayos de intercomparación junto con otros laboratorios donde empleando todos la misma muestra, se realiza el ensayo y posteriormente se comprueban los resultados obtenidos entre los participantes. Aquellos que obtienen resultados muy dispares respecto al resto o se alejen estadísticamente del valor medio obtenido, se consideran que no son capaces de dar buenos

REDFOR. Difusión del proyecto

resultados.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en dichas intercomparaciones:

Ensayo de emisión de formaldehído según ASTM D 6007 y ASTM E 1333:

Se ha llevado a cabo un ensayo de intercomparación a nivel mundial entre un gran número de laboratorios de trece nacionalidades diferentes. En este caso, dado que los ensayos de emisión según las normas ASTM E 1333 y ASTM D 6007 son equivalentes, cada participante podía realizar la intercomparación dependiendo de la cámara climática que poseyera. En la siguiente tabla se muestran los participantes de esta prueba:

Nombre del laboratorio	Localización
Composite Panel Association (CPA)	EE. UU.
Benchmark Holding (BMI)	EE. UU.
PFS TECO	EE. UU.
Fraunhofer-Institut for Wood Research (WKI)	Alemania
Mutuagung Lestari	Indonesia
Xuzhou MUTU EPTS Co.	China
Hardwood Plywood and Veneer Association	EE. UU.
SCS Global Services	EE. UU.
Entwicklungs – und Prüflabor Holztechnologie (EPH)	Alemania
Engineered Wood Products Association (EWPA)	Suecia
SGS – Hong Kong	China
AIDIMME	España
Centro Ricerca (CATAS)	Italia
FCBA Technological Institute	Francia
Eberswalde Materialprüfanstalt Branderburg (MPA)	Alemania
Instytut Technologii Drewna (ITD)	Polonia
SGS-CSTC-Guangzhou	China
Danish Technological Institute (DTI)	Dinamarca

Vyzkumny a Vyvojovy Ustav Drevarsky (VVUD)	República Checa
Laboratorio Prevenzione Incendi (LAPI)	Italia
NTA Incorporated	EE. UU.
SGS-Taiwan	Taiwan
SGS-CSTC-Shangai	China
TUV Rheinland – Shenzhen	China
Wood.be	Bélgica
Forestwood Industries	EE. UU.
Intertek Testing Services – Shangai	China
Intertek Testing Services – Hong Kong	China
Intertek Testing Services – Shenzhen	China
TUV Rheinland – Hong Kong	China
Laboratorio Tecnologico per la Qualita (CosMob)	Italia
Certification Services (CSI)	EE. UU.
TUV Rheinlad, Shangai	China
Osrodek Badawczo Rozwojowi Przemyslu Plyt Drewnopochodnych (OBRPPD)	Polonia
Timber Products Inspection	EE. UU.
Intertek – York	EE. UU.
UL Environment – Marietta Lab	EE. UU.
IL Environment - China Lab	China
Internation Cetification Testing Technology (ICTT Corp)	China
International Code Council Evaluation Service, LLC (ICC-ES)	EE. UU.

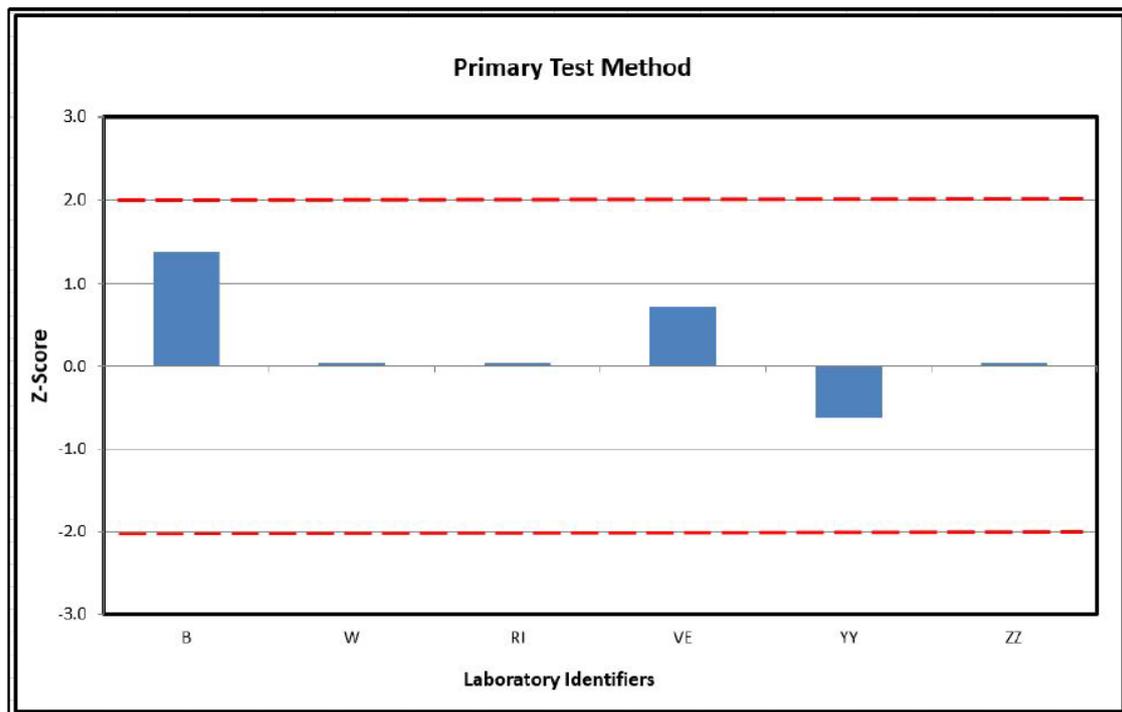
En las siguientes tablas y gráficas se muestran los datos finales de la intercomparación. Hay que indicar que aquel que superara el valor de 2,0 en el z-score se considera como valor aberrante, lo que significa que no obtiene buenos resultados.

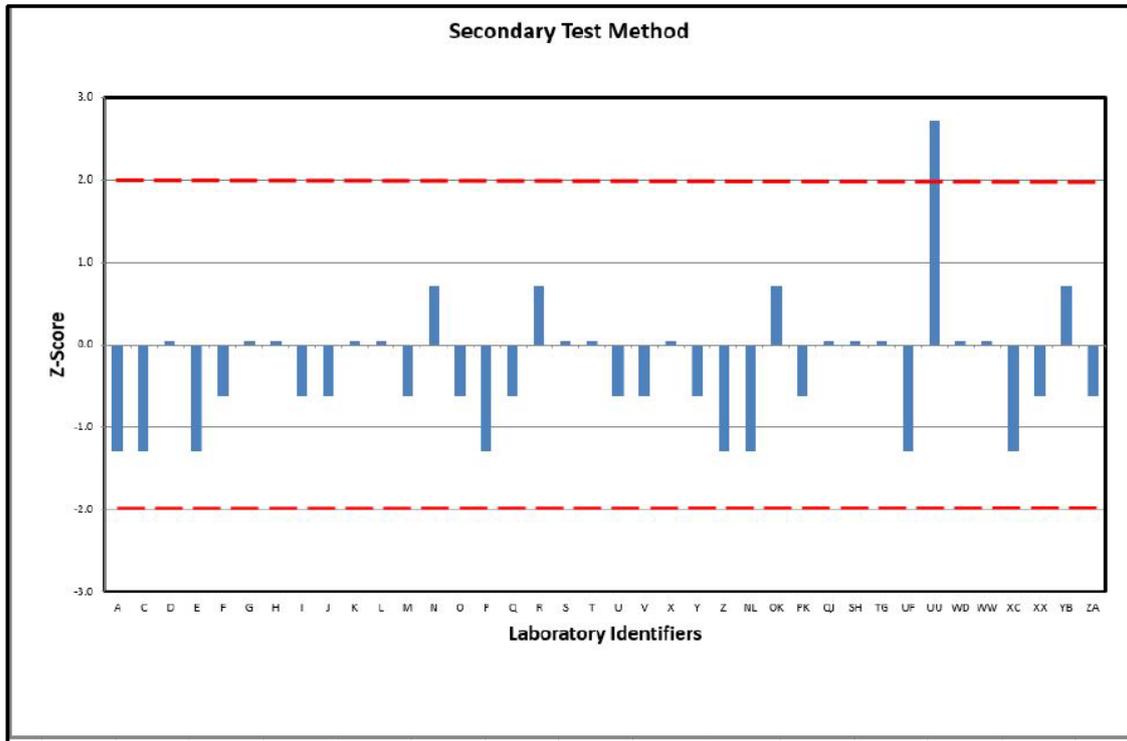
Tal y como se nos indica en el tratamiento de los datos, a AIDIMME le corresponde la letra R

REDFOR. Difusión del proyecto

en la intercomparación, obteniendo como resultado de la prueba una concentración de 0,05 ppm lo que corresponde con un z-score de 0,71, por lo que nuestros datos son considerados como buenos y, por tanto, podemos decir que las cámaras de ensayo funcionan correctamente y el proceso ocurre según norma.

Parameter	Primary Test Method	Secondary Test Method
Number of Laboratories	6	38
Assigned Consensus Value (\bar{x})	0.039 ppm	0.039 ppm
Acceptable Standard Deviation	+/- 0.015 ppm	+/- 0.015 ppm
Z-scores	$z \leq +/- 2.0$	$z \leq +/- 2.0$
Repeatability Measurements (precision)	≤ 0.02 ppm	≤ 0.02 ppm
Range in Reported Mean Results	0.03 – 0.06 ppm	0.02 – 0.08 ppm
Number of Laboratories Identified for Follow-up	None	





Ensayo de contenido en formaldehído según norma EN ISO 12460-5

Del mismo modo que en el caso anterior, se procede a realizar ensayos de intercomparación entre diferentes laboratorios encargados de realizar este tipo de ensayos. En este caso, los ensayos se han realizado de forma independiente frente a un único laboratorio.

Para llevar a cabo esta intercomparación se ha enviado a diez laboratorios diferentes cinco muestras distintas, realizándose los ensayos de forma simultanea frente a AIDIMME.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos en las distintas intercomparaciones:

Intercomparación	Resultados AIDIMME (mg/100 g ts)	Resultado laboratorio (mg/100 g ts)	Diferencia resultados (mg/100 g ts)
1	4,0	3,6	0,4
	4,4	4,0	0,4
	3,9	3,5	0,5
	6,3	6,3	0,0
	3,4	3,7	0,3
2	2,6	2,5	0,1

REDFOR. Difusión del proyecto

	3,0	3,0	0,0
	2,8	2,8	0,0
	2,9	2,9	0,0
	4,4	4,5	0,1
3	2,1	2,4	0,3
	4,2	3,7	0,5
	4,3	3,8	0,5
	1,3	1,5	0,2
	5,4	5,2	5,2
4	3,0	3,4	0,4
	5,8	5,3	0,5
	2,5	2,7	0,2
	6,7	6,9	0,2
	6,3	6,3	0,0
5	2,4	2,0	0,4
	0,6	1,1	0,5
	2,5	2,3	0,2
	4,2	4,1	0,1
	1,7	1,3	0,4
6	1,4	1,5	0,1
	1,4	1,7	0,3
	3,2	3,6	0,4
	1,9	1,8	0,1
	2,8	2,3	0,5
7	2,3	2,1	0,2
	1,4	1,2	0,2
	2,2	1,7	0,5

	3,3	3,7	0,4
	3,3	2,9	0,4
8	3,4	4,2	0,8
	2,6	3,1	0,5
	2,7	3,3	0,6
	4,0	4,1	0,1
	4,0	5,1	1,1
9	2,7	3,0	0,3
	3,3	3,2	0,1
	2,7	2,7	0,0
	6,3	6,8	0,5
	3,1	3,9	0,8
10	2,4	2,8	0,4
	6,2	6,5	0,3
	2,4	2,9	0,5
	2,2	2,6	0,4
	2,5	2,7	0,2

Según la norma de ensayo, dos réplicas no son válidas cuando la diferencia entre ambos ensayos supera los 0,5 mg HCHO/100g tablero seco. Aunque este valor es solo válido para ensayos intralaboratorio, se ha decidido tomar el mismo valor para los ensayos de intercomparación interlaboratorio.

Teniendo esto en cuenta, la mayoría de las intercomparaciones se consideran correctas, salvo en la excepción de la intercomparación 8, donde tres de las cinco muestras superan este valor crítico. En el caso de la intercomparación 9 solo ha fallado uno de los cinco ensayos, por lo que podemos considerar que la intercomparación es aceptable.

Ensayo de emisión de formaldehído según norma EN ISO 12460-3

Por último, se ha llevado a cabo un ensayo de intercomparación del ensayo de emisión de formaldehído según la norma EN ISO 12460-3. En este caso se han realizado cinco ensayos con el laboratorio CHIMAR HELLAS, empresa griega acreditada para la realización de estos ensayos.

A continuación se muestran los resultados:

Resultado AIDIMME (mg HCHO/m ² ·h)	Resultado CHIMAR HELLAS (mg HCHO/m ² ·h)	Diferencia con la media (mg HCHO/m ² ·h)	Diferencia (%)
0,19	0,11	0,04	27
0,07	0,10	0,015	18
0,22	0,56	0,17	44
3,6	3,1	0,25	7
3,5	3,1	0,2	9

En este caso, al igual que se ha hecho con el ensayo de contenido, se ha considerado que la aceptación de la intercomparación si se cumple las condiciones necesarias indicadas en la norma para no realizar una tercera réplica. En este caso son:

- el valor medio de emisión de las dos determinaciones es $> 1,0 \text{ mg/m}^2\cdot\text{h}$ y si las dos determinaciones se desvían en más del 20% de la media;
- el valor medio de emisión de las dos determinaciones es $\leq 1,0 \text{ mg/m}^2\cdot\text{h}$ y si las dos determinaciones se desvían en más de $0,2 \text{ mg/m}^2\cdot\text{h}$ de la media.

En los cinco ensayos se puede ver que cumple con las condiciones de aceptación de la intercomparación, por lo que podemos validar el método de ensayo.

Estas intercomparaciones que hemos realizado han servido para asegurarnos del buen funcionamiento de los equipos de medida, por lo que se ha decidido no realizar ninguna intercomparación más.

PAQUETE DE TRABAJO 3.- Evaluación de la influencia en la emisión de formaldehído de las materias primas de tableros derivados de la madera.

Como se ha podido ver hasta ahora, el estudio de este trabajo se centra en el estudio de las emisiones de formaldehído en tableros derivados de la madera. Hasta ahora se han analizado distintos tipos de tablero como pueden ser los tableros de partículas, los MDF y los tableros contrachapados.

Dado los límites de formaldehído existente hasta hace unos años, la mayor proporción de la emisión de formaldehído de un tablero derivado de la madera se debían a la resina empleada en el proceso de producción, mayoritariamente resinas con base urea-formaldehído, frente a una pequeña parte que pudiera provenir del resto de materiales empleados en su fabricación, en este caso mayoritariamente madera.

En la actualidad, con la continua reducción en los límites permitidos de emisión de los tableros, el formaldehído proveniente de la madera virgen está tomando mayor importancia. Como ejemplo de esto podemos tomar la ley de EEUU (CARB y EPA). Mientras que en un tablero

contrachapado el límite máximo permitido de emisión de formaldehído es de 0,05 ppm, un tableros NAF (non-added formaldehyde) producidos con resinas sin formaldehído debe tener una emisión inferior a 0,04 ppm.

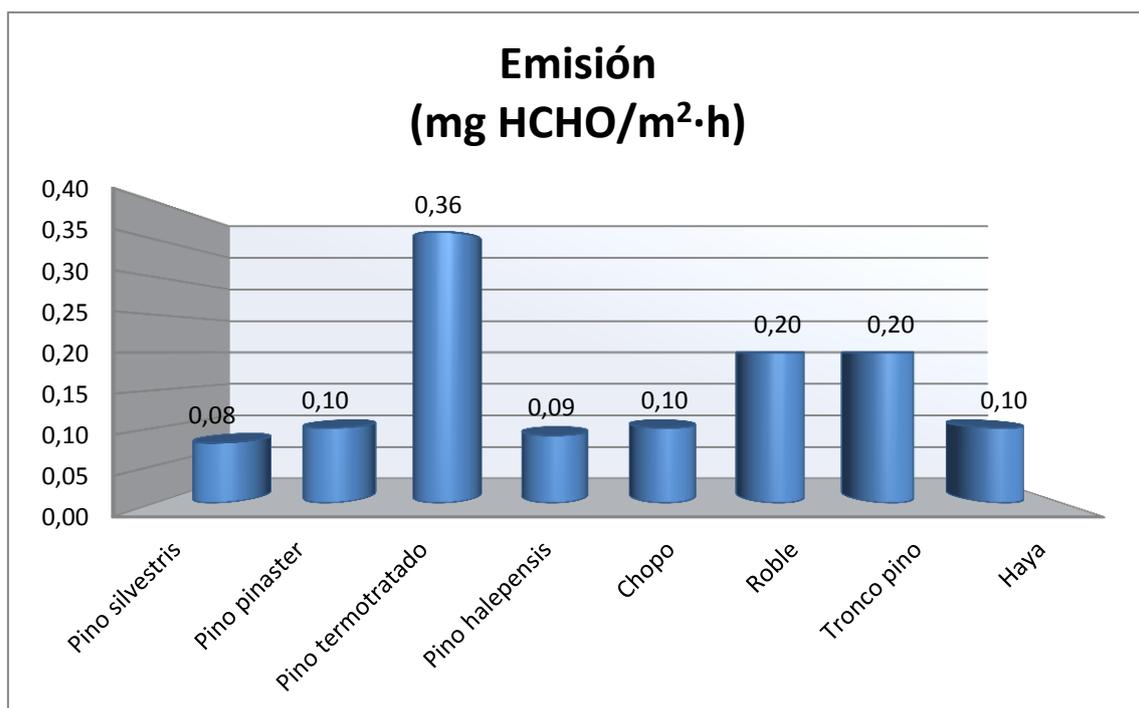
Tarea 3.1.- Determinación de la emisión de formaldehído de la madera virgen.

Teniendo en cuenta que cada ensayo de emisión tiene unas condiciones (temperatura, humedad, tiempo, etc.) diferentes, se ha decidido determinar el formaldehído de la madera virgen por diferentes métodos. Estos métodos han sido:

- UNE EN ISO 12460-3. "Tableros derivados de la madera. Determinación de la emisión de formaldehído. Parte 3: Emisión de formaldehído por el método de análisis e gas".
- UNE EN ISO 12460-5. "Tableros derivados de la madera. Determinación de la emisión de formaldehído. Parte 5: Método de extracción (denominado del perforador)".
- JIS A 1460. "Building boards. Determination of formaldehyde emission – Desiccator method".
- ASTM D6007-14. "Determining Formaldehyde Concentrations in Air from Wood Products Using a Small-Scale Chamber".
- UN EN 717-1. "Tableros derivados de la madera. Determinación de la emisión de formaldehído. Parte 1: Emisión de formaldehído por el método de la cámara".

EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO EN MADERAS SEGÚN NORMA UNE EN ISO 12460-3

A continuación, podemos observar los valores obtenidos el conjunto de ensayos realizados sobre muestras de madera maciza. Se ha realizado una selección del conjunto de ensayos, en los que se observa mejor la emisión más representativa de las muestras de este tipo de material.



ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

- Tipo de madera. Emisión mayor o menor en función del tipo de madera

Como podemos ver en los resultados obtenidos, destaca el valor para este ensayo de la madera termotratada, que da unos valores más elevados de emisión, probablemente por la inducción a la generación de formaldehído por el incremento de temperatura, como se ha visto en la parte de introducción teórica.

- Valores comparados con los legislados

Según la norma UNE-EN 13986:2006+A1, los tableros E1 deben tener como máximo un valor de emisión de 3,5 mg/m²h.

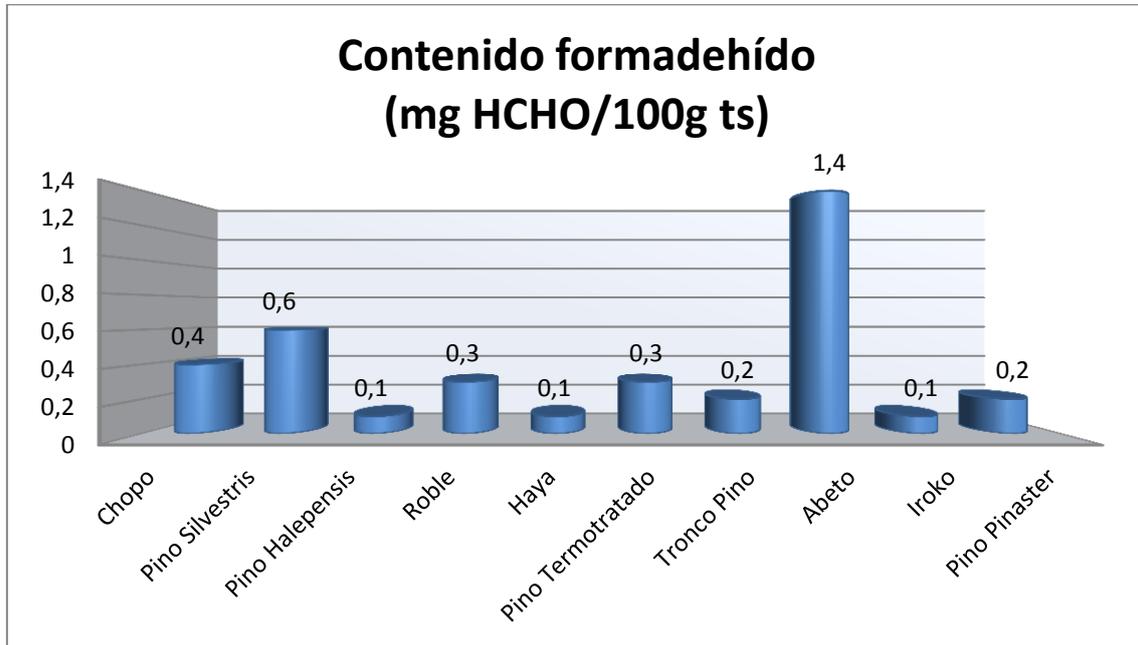
Como se puede observar en la siguiente tabla, respecto al valor marcado por la norma, tan sólo se hallan valores alrededor del **10 %** en el caso de la madera de pino termotratado. El resto de maderas ensayadas arrojan valores de alrededor del **2 al 6 % del valor**.

Madera	Emisión (mg HCHO/m ² ·h)	% respecto al valor E1
Pino silvestris	0,08	2%
Pino pinaster	0,10	3%
Pino termotratado	0,36	10%
Pino halepensis	0,09	3%
Chopo	0,10	3%
Roble	0,20	6%
Tronco pino	0,20	6%
Haya	0,10	3%

EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO EN MADERAS SEGÚN NORMA UNE EN ISO 12460-5

El valor del “perforador” se considera el valor del contenido de formaldehído del tablero sometido a ensayo. El resultado del ensayo se haya influenciado por la antigüedad de la muestra, condiciones de envejecimiento, contenido de humedad, etc...

Los valores del contenido se expresan en forma de mg de HCHO por 100 g de muestra de tablero seco. En la siguiente gráfica podemos observar los resultados obtenidos tras la realización del protocolo de ensayo conforme esta norma, a una serie de muestras de madera maciza.

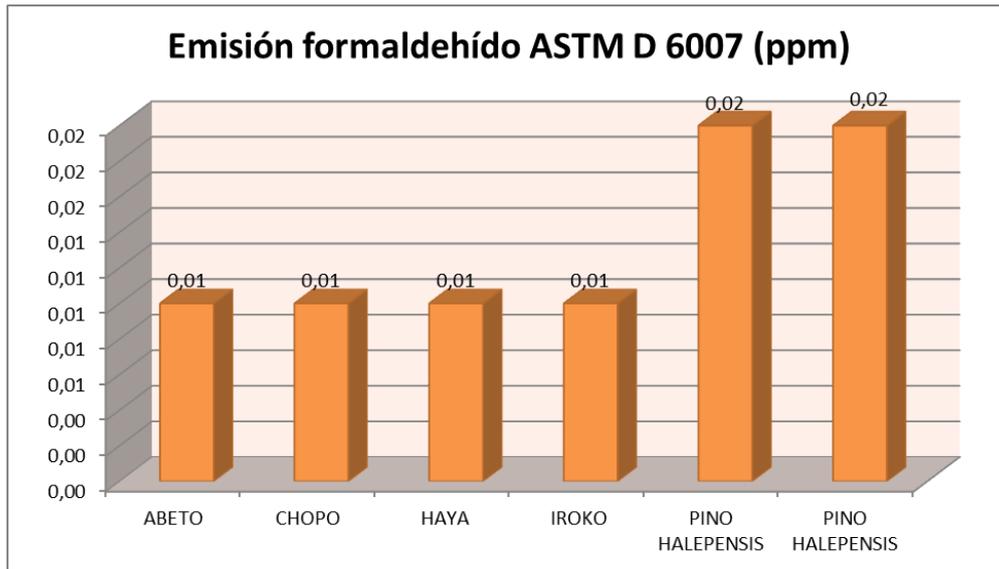


Madera	Contenido formadehído (mg HCHO/100g ts)	%RESPECTO AL VALOR E1
Abeto	1,4	18%
Pino Silvestris	0,6	8%
Chopo	0,4	5%
Pino Termotratado	0,3	4%
Roble	0,3	4%
Pino (Tronco)	0,2	3%
Pino Pinaster	0,2	3%
Haya	0,1	1%
Iroko	0,1	1%
Pino Halepensis	0,1	1%

EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO EN MADERAS SEGÚN NORMA ASTM D 6007

Tal y como se ha comentado anteriormente, Este método de ensayo mide la concentración de formaldehído en el aire, emitida por muestras de materiales derivados de la madera, en unas condiciones de temperatura y humedad.

Los resultados obtenidos son lo que se muestran a continuación:



Los valores que marca la normativa, en este caso la CARB o EPA son los que se muestran a continuación:

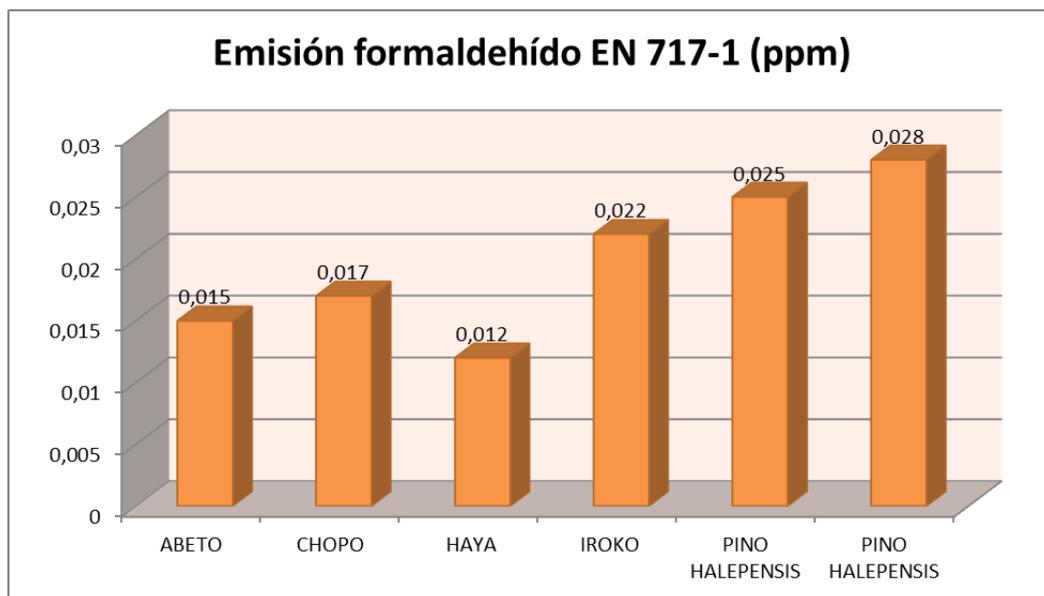
Tipo de tablero	Valor (ppm)
Tablero de partículas (PB)	0,09
Tablero de fibras de densidad media (MDF)	0,11
Tablero de fibras de pequeño espesor (tMDF)	0,13
Tablero contrachapado (HWPW)	0,05

Con estos valores, se puede calcular el porcentaje de influencia de cada madera en la emisión del tablero final, tal y como se ve en la siguiente tabla:

Madera	Emisión (ppm)	Porcentaje en PB (%)	Porcentaje en MDF (%)	Porcentaje en tMDF (%)	Porcentaje en HWPW (%)
Abeto Chopo Haya Iroko	0,01	11	9	8	20
Pino Halepensis	0,02	22	18	16	40

EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO EN MADERAS SEGÚN NORMA UNE EN 717-1

El procedimiento de análisis es similar al indicado en la norma ASTM D 6007. Del mismo modo que en el punto anterior, la cámara debe mantener unas condiciones de temperatura y humedad contraladas, la cantidad de muestra a analizar debe mantener unas proporciones en relación a las dimensiones de la cámara, etc. Las mayores diferencias entre ambos métodos son el método analítico de determinación de la concentración de formaldehído y el tiempo que dura el ensayo, pudiendo llegar a 28 días si no se alcanza antes el estado estacionario. Bajo estas condiciones de ensayo se obtuvieron los siguientes resultados:



Estos resultados se pueden comparar con la clasificación E1 del mismo modo que se ha hecho para las pruebas según las normas EN ISO 12460-3 y EN ISO 12460-5. El límite para cumplir E1 con este ensayo es de 0,124 mg/m³, que equivale a 0,100 ppm. Así, cada tipo de madera puede contribuir a la emisión de los tableros como se indica a continuación:

Madera	Emisión (ppm)	% Respecto a E1
Abeto	0,015	15
Chopo	0,017	17
Haya	0,012	12
Iroko	0,022	22
Pino Halepensis	0,027	27

EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO EN MADERAS SEGÚN NORMA JIS A 1460

Bajo estas condiciones, después de realizar las medidas sobre una serie de muestras de madera virgen, se obtienen los siguientes resultados:

Madera	Valor (mg/L)
Haya	0,0
Pino Silvester	0,0
Pino termotratado	0,0
Pino Pinaster	0,0

Como se puede ver en la tabla, bajo las condiciones de ensayo según la norma JIS A 1460:2001 no se aprecia que las maderas emitan formaldehído, por lo menos a niveles detectables. Incluso en el caso del pino termotratado, que era uno de los que presentaba mayor emisión según la norma UNE EN ISO 12460-3, no se observa que se produzca emisión.

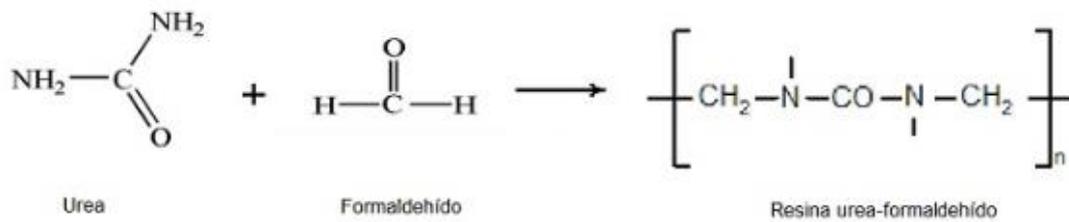
CONCLUSIONES

Como se puede ver, los valores son bastantes similares para todos los tipos de madera analizados. Las temperaturas a las que se realiza el ensayo pueden ser uno de los principales motivos, a diferencia de otros procedimientos de ensayo normalizados. Aun así, debido a los valores tan bajos que indica la legislación, estas bajas emisiones pueden representar un porcentaje elevado en los tableros derivados de la madera, en especial en el caso de los tableros contrachapados donde los límites legislativos son especialmente bajos.

Tarea 3.2.- Determinación de la emisión de formaldehído en resinas empleadas en el proceso de fabricación.

En la fabricación de los tableros derivados de la madera se pueden emplear diferentes resinas. Una de las más empleadas es la de urea formaldehído. Como su propio nombre indica, esta resina se forma por la polimerización de la urea a la que se le añade un exceso de formaldehído, tal y como se muestra en la siguiente figura:

REDFOR. Difusión del proyecto



Esta resina proporciona al tablero buenas propiedades físicas, que junto con ser una de las resinas más asequibles, explican su extenso uso. Pero debido a la adición del exceso de formaldehído en el proceso de polimerización, parte de este producto queda sin reacción, por lo que con el tiempo el formaldehído se va emitiendo a la atmósfera.

Existen sustitutos a esta resina, como pueden ser las resinas fenólicas o las melanina-formaldehído, cuya emisión de formaldehído, incluso empleando este compuesto en su formación, son considerablemente más bajas, incluso nulas en algún caso. Sin embargo, su elevado precio hace que estos compuestos solo se utilicen cuando alguna otra propiedad física del tablero lo requiera, como puede ser la resistencia a la humedad, donde estas resinas se comportan de forma notablemente superior.

DETERMINACIÓN DE FORMALDEHÍDO LIBRE MEDIANTE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

Las resinas de urea formol ensayadas son las empleadas comercialmente por las empresas del sector.

Para poder conocer el efecto que causa la presencia de resinas capaces de liberar formaldehído, bien sea porque queda una parte de este compuesto sin reaccionar, o bien porque se libera por hidrólisis de las resinas, se realizaron un conjunto de ensayos con dos principales tipos de resinas, que a priori son las más empleadas en la fabricación de tableros derivados de la madera. Las resinas de urea formol son aquellas que producen una mayor emisión posterior de formaldehído en los tableros en los que se emplea. Por otro lado tenemos muestras de resina fenol-formaldehído, que se emplea en aquellos tableros que deben tener unas prestaciones mejores ante factores tales como la humedad. Este tipo de resinas tienen una menor emisión de formaldehído. Para llevar a cabo estas pruebas contamos con dos muestras de cada tipo de resina.

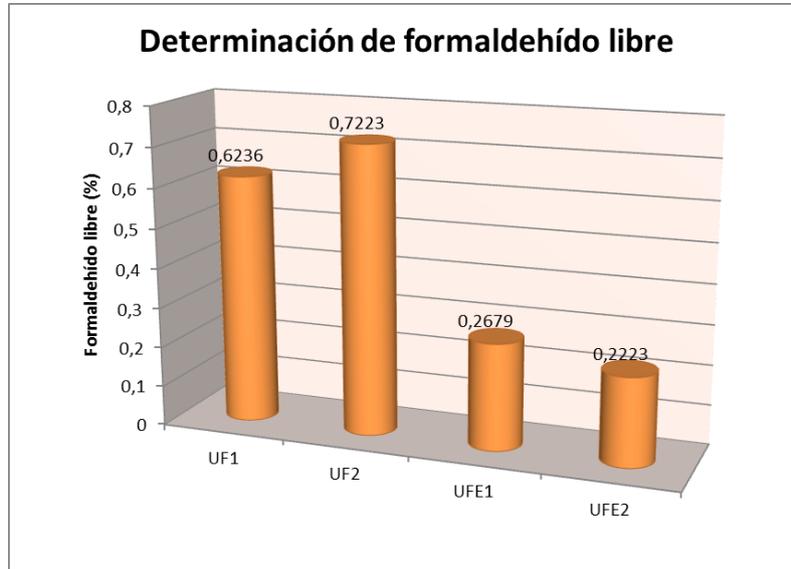
DETERMINACIÓN DE FORMALDEHÍDO LIBRE

Las muestras analizadas en cada uno de las pruebas realizadas que se han llevado a cabo corresponden a cuatro muestras, dos de resina de urea-formol (UF1, UF2) y dos de fenol formol (UFE1, UFE2).

A diferencia de los tableros derivados de la madera, no existe una norma para determinación de la emisión de formaldehído de las muestras de resina. Sin embargo, sí que existe un procedimiento para determinar la cantidad de formaldehído libre que presenta la resina antes de curar.

Para la determinación de formaldehído libre se sigue el siguiente procedimiento, extraído de la norma UNE EN 1243.

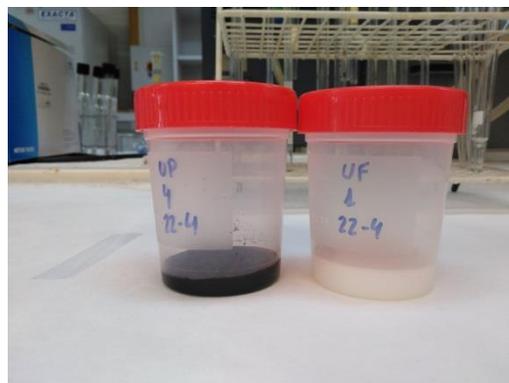
Aplicando el procedimiento sobre las cuatro muestras se obtuvieron los siguientes resultados



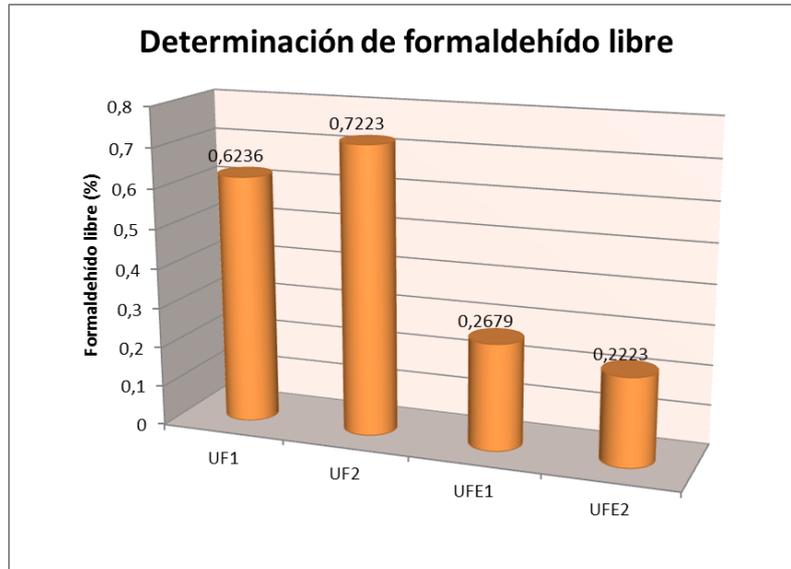
Como se puede apreciar los resultados de formaldehído libre en las resinas de urea formaldehído son superiores a los obtenidos en las resinas de fenol-formaldehído. Este resultado concuerda con el hecho de que estas resinas obtengan valores de emisión más elevados.

EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO SEGÚN DIFERENTES METODOS

A parte de determinar el formaldehído libre de dichas resinas, también se trabajó en determinar la cantidad de formaldehído que estas resinas son capaces de emitir antes del proceso de curado de las mismas. Para ello se prepararon una serie de botes de área de apertura igual en todos los casos para que el resultado de emisión no dependiera del área de la resina expuesta. Los ensayos siguieron los procedimientos de las normas, pero sustituyendo las muestras de tablero por las resinas



En primer lugar, se procedió a realizar los ensayos de formaldehído libre sobre las cuatro resinas. El primer problema importante de este ensayo aparece al llevar a cabo el ensayo sobre las dos muestras de resina de fenol-formaldehído., ya que el intenso color que posee de partida esta resina impide la correcta detección del punto de viraje del color, tal y como se explica en la norma correspondiente (UNE EN 1243). Esto se solucionó en parte trabajando con disoluciones más diluidas a lo indicado en la norma.

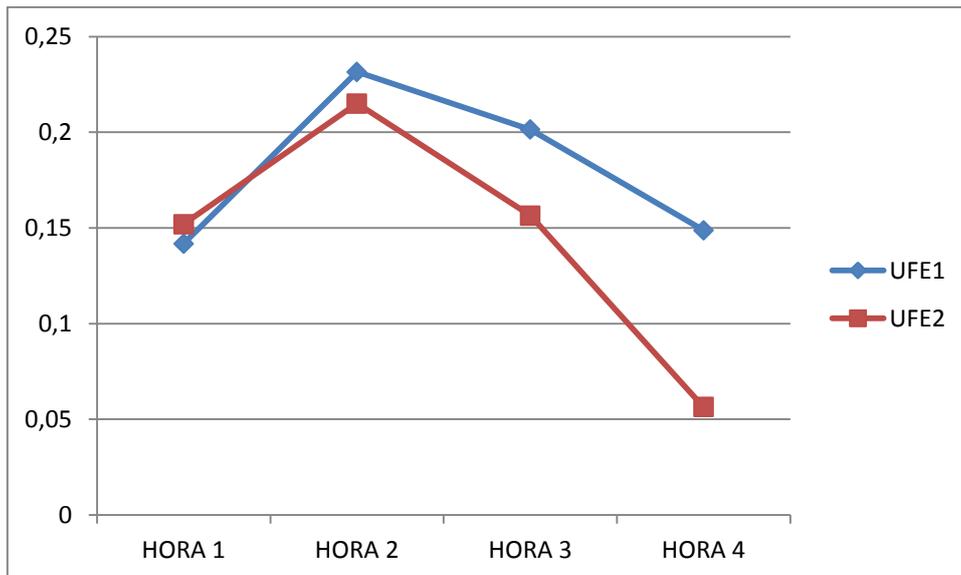
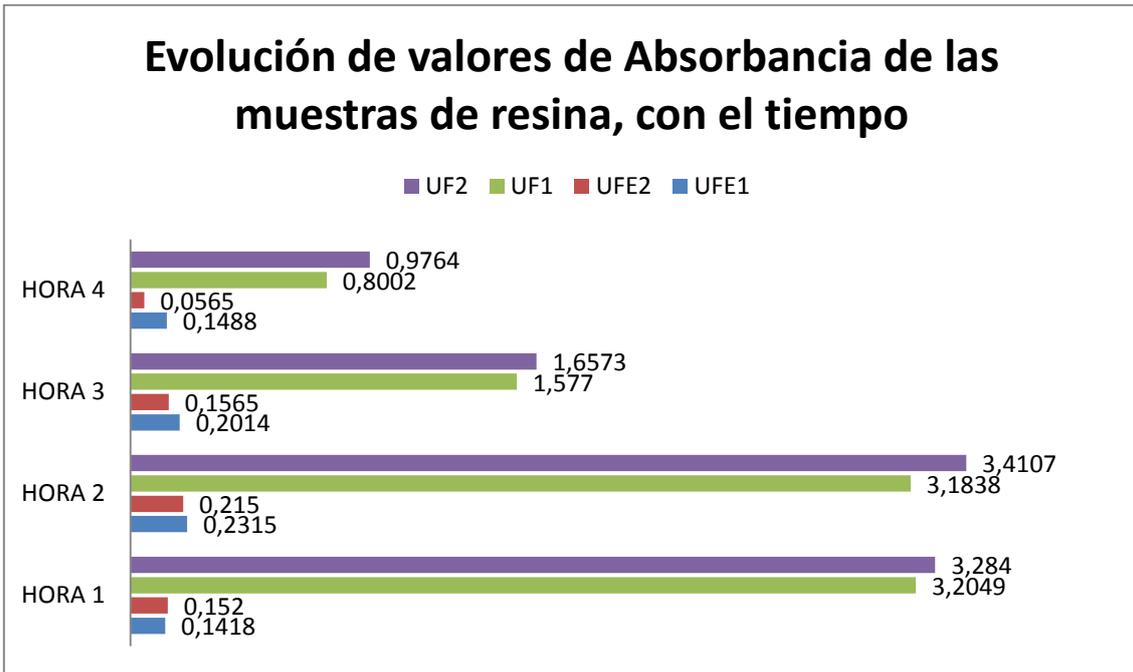


Como se puede apreciar los resultados de formaldehído libre en las resinas de urea formaldehído son superiores a los obtenidos en las resinas de fenol-formaldehído. Este resultado concuerda con el hecho de que estas resinas obtengan valores de emisión más elevados.

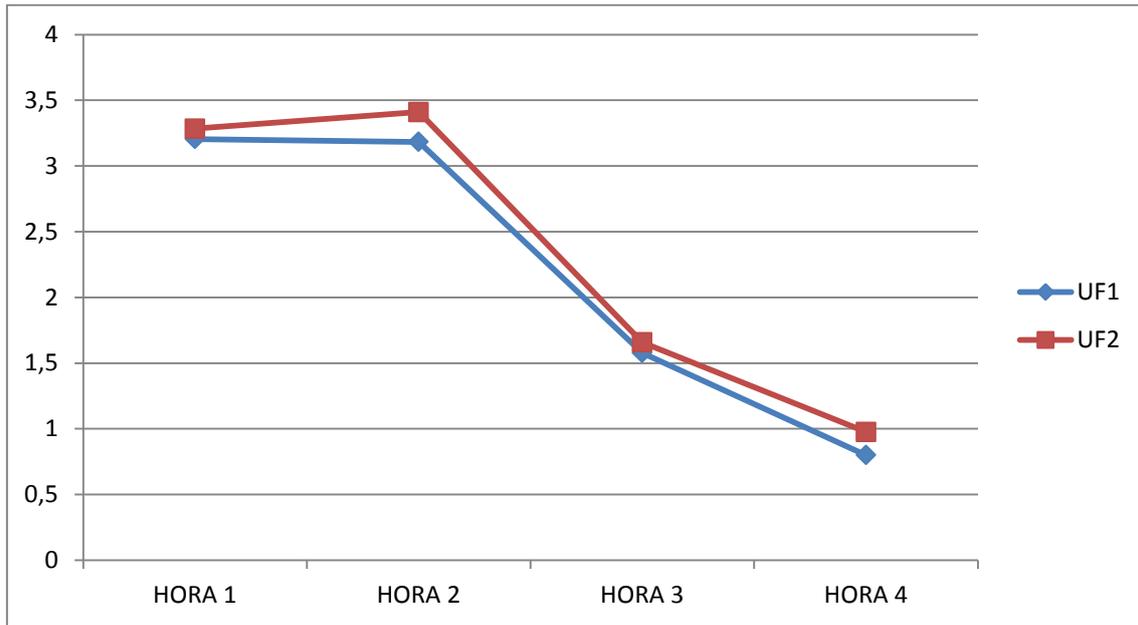
Por otro lado, pasando a emisiones de formaldehído, se realizaron una serie de ensayos para comprobar su comportamiento en este aspecto.

En primer lugar se optó por la realización del ensayo según la norma EN ISO 12460-3. Como ya se ha comentado anteriormente, el resultado se obtiene inicialmente en mg HCHO/L, determinando el contenido de formaldehído que ha sido retenido en los frascos lavadores, y se decide expresarlos en relación con los gramos introducidos en el crisol.

Este modo de expresión no contempla el tiempo, y corresponde al sumatorio de la emisión tras cuatro horas de ensayo.

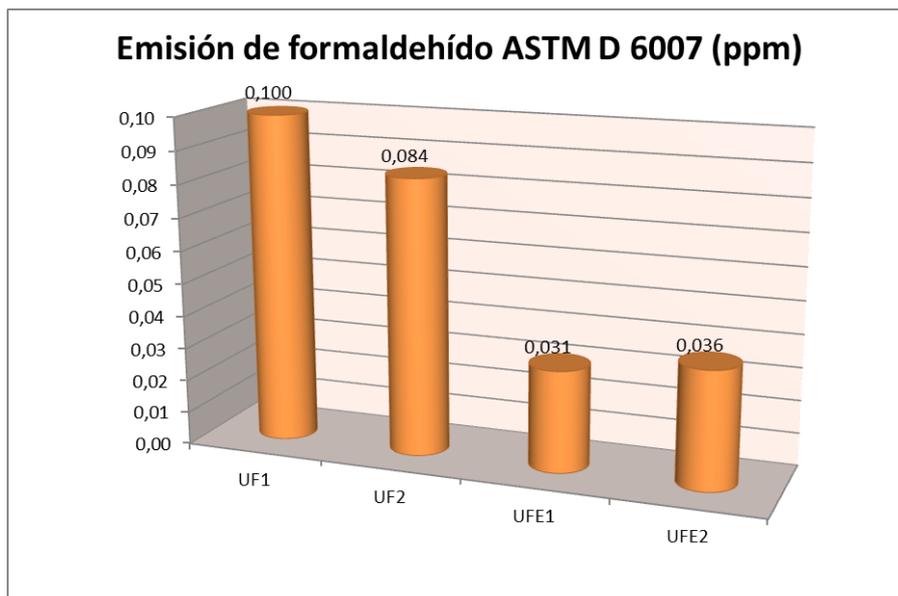


REDFOR. Difusión del proyecto



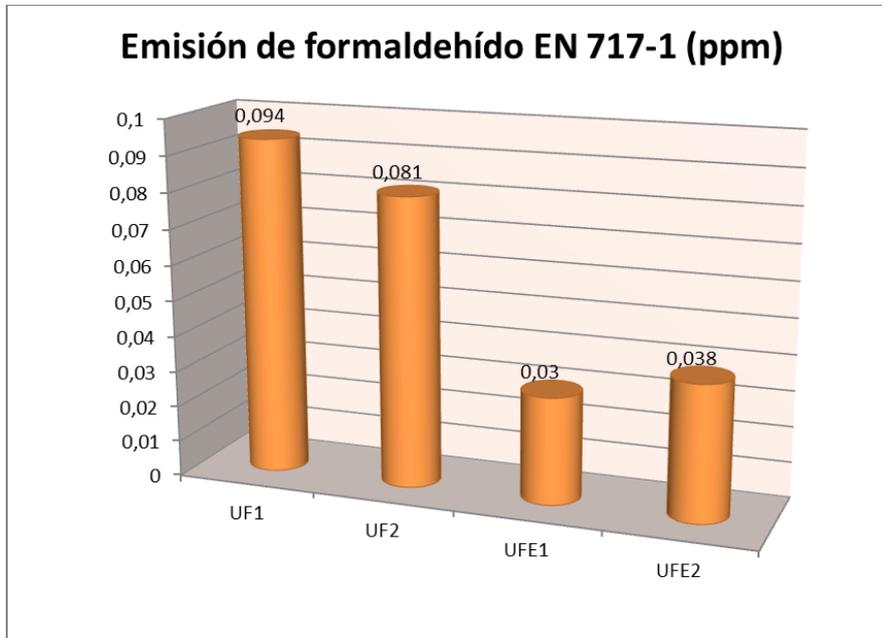
Las mismas muestras se analizaron también según la norma ASTM D 6007, destinada a evaluar la emisión de tableros derivados de la madera. Del mismo modo que en el punto anterior, al no tratarse de una muestra sólida en la cual medir el área, se introdujo la misma cantidad de las cuatro resinas y se midieron las emisiones de formaldehído. Siendo esto así, los valores obtenidos solo pueden considerarse como una comparativa entre los cuatro resultados, ya que al no haber una estandarización de introducción de muestra no podremos saber cuál es su influencia sobre el tablero final.

En este caso, los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:



Por último, se realiza sobre las cuatro resinas un ensayo de emisión de formaldehído según la

norma europea EN 717-1. Del mismo modo que en el caso anterior, la muestra se introduce como líquida y el valor obtenido solo tiene validez para comparar diferentes resinas que se analicen bajo las mismas condiciones de preparación de muestra. Tras el ensayo en cámara hasta alcanzar el estado estacionario a los 28 días, el resultado es el siguiente:



CONCLUSIONES

Como se puede ver, se ha estudiado la emisión de formaldehído en resinas que se emplean en la fabricación de dichos tableros. Al contrario de lo que ocurre en las maderas, los datos obtenidos no proporcionan un valor absoluto que pueda influir en la fabricación final si no que, debido a la naturaleza líquida de la muestra, los resultados solo sirven para comparar distintos tipos de resina entre sí. Teniendo esto en cuenta, se han realizado una serie de ensayos sobre cuatro resinas diferentes que han demostrado cuales de ellas son más proclives a proporcionar un valor de emisión superior en el producto final. Con esto en mente, se ha decidido no continuar estudiando otras resinas debido a que no nos van a proporcionar resultados en valor absoluto.

PAQUETE DE TRABAJO 4.- Medición de concentración de formaldehído atmosférico en diferentes ambientes.

En la actualidad, las diferentes legislaciones tratan de reducir al mínimo la emisión de formaldehído en los productos destinados a ambientes interiores. Sin embargo, no hay que olvidar que el formaldehído no solo proviene de los productos manufacturados.

La principal fuente de generación del formaldehído es la combustión. Diariamente estamos expuestos a este compuesto debido a las industrias, incendios, automóviles, etc. Las frutas, la madera, el café, tienen formaldehído que es potencialmente emitido a la atmósfera.

REDFOR. Difusión del proyecto

Es por ello, que tratar de conseguir un ambiente de concentración de formaldehído nulo en el aire es una tarea imposible.

Es este punto del proyecto nos planteamos cual es la concentración mínima de formaldehído que nos podemos poner como meta en un ambiente de interior. La lógica nos hace pensar que sin un sistema específico de extracción de formaldehído, no se puede exigir una concentración en un ambiente de interior inferior a un ambiente externo.

Es por ello, que se este paquete de trabajo se tratará de conocer la concentración de formaldehído en diferentes ambientes para saber sobre qué niveles basales nos movemos.

Tarea 4.1.- Definición del método de medición a seguir.

Un punto crítico a la hora de realizar cualquier tipo de medida ambiental es el método empleado para capturar la muestra. Una mala elección de los parámetros de medida puede llevar a no detectar el compuesto que se esté buscando como captar tanto producto que se sature el detector.

Por ello, antes de realizar las tareas de toma de muestra el primer paso es detectar las variables que entran en juego en este proceso y determinar las condiciones óptimas para ello.

Revisando diferentes normas de toma de muestra de formaldehído en aire, se han detectado como puntos clave a tener en cuenta para la optimización del procedimiento de recogida de muestra los siguientes:

1. Procedimiento analítico: en las diversas normas de análisis de formaldehído en aire se presentan diferentes procedimientos de análisis de para llevar a cabo la concentración de este compuesto en aire. Entre ellos, los más comunes son el método de la acetilacetona, conocido como la reacción de Hantzsch, el método del ácido cromotrópico, etc.
2. Soporte de recogida: dependiendo del procedimiento analítico que se vaya a realizar, la recolección del formaldehído atmosférico emplea diferentes tipos de captadores de naturaleza completamente distinta. Es importante conocer los *pros* y *contras* de cada uno de ellos para poder optar por la mejor opción.
3. Volumen de muestra recogido: este punto es importante ya que dependiendo del procedimiento analítico y el soporte de recogida a utilizar, podremos trabajar con unos volúmenes de aire a recoger u otros. Métodos más sensibles nos permitirán trabajar con volúmenes más bajos, aunque concentraciones pequeñas de formaldehído requerirán volúmenes mayores. En la práctica, el volumen recogido depende de dos factores:
 - 3.1. Caudal de recogida
 - 3.2. Tiempo de recogida

Todos estos puntos se encuentran interconectados de una forma u otra. El soporte de recogida viene condicionado por el procedimiento analítico, ya que cada método tiene unos parámetros distintos. Del mismo modo, el volumen de muestra depende de la sensibilidad del procedimiento analítico y, a su vez, del soporte de recogida, ya que éste puede afectar al caudal de recogida.

Veamos a continuación cada uno de estos puntos con más detalle.

DETERMINACIÓN DEL PROCESO ANALÍTICO

Revisando los diferentes procedimientos de captación de compuestos orgánicos volátiles y, más concretamente de formaldehído, nos encontramos con cuatro grandes métodos que son ampliamente utilizados. Estos son:

A.- Método de la acetilacetona:

Se trata de un método colorimétrico donde la captación del formaldehído se realiza haciendo borbotear el aire a través de agua destilada. El formaldehído, al diluirse en agua para convertirse en el diol geminal correspondiente, que es altamente soluble en agua, lo que evita que se produzcan pérdidas del analito.

A continuación, se hace reaccionar una alícuota de esta disolución con acetilacetona mediante la reacción de Hantzsch, lo que proporciona un compuesto coloreado que puede ser analizado espectrofotométricamente.

Este método es uno de los más extendidos y es referencia en las múltiples normas de ensayo de determinación de formaldehído, tanto a nivel europeo como mundial.

B.- Método del ácido cromotrópico:

Al igual que el anterior, se trata de un método colorimétrico que permite la determinación de formaldehído en aire. Aunque puede presentar una serie de interferentes, como son los fenoles, también se emplea de forma general para la determinación de este compuesto. En este caso, el aire se capta haciendo pasar el aire a analizar a través de una disolución de bisulfito de sodio, donde queda retenido el formaldehído. A continuación, se toma una alícuota de la disolución y le añade ácido cromotrópico y ácido sulfúrico concentrado, reaccionando todo para dar una disolución de color morado cuya intensidad varía con la cantidad de formaldehído disuelta.

C.- Método del DNPH:

La 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) es un compuesto que se emplea ampliamente en la detección cualitativa o cuantitativa de formaldehído debido a su alta reactividad con grupos carbonílicos. El método es poco selectivo, ya que reacciona con gran cantidad de aldehídos y cetonas, pero tiene una gran ventaja ya que puede analizarse a través de cromatografía líquida.

Esto nos permite la separación de los distintos compuestos carbonílicos y la cuantificación de los mismos a niveles de partes por billón (ppb). Esto mismo es lo que convierte al método en uno de los mejores para la determinación de formaldehído.

D.- Método del tenax:

Las bajas concentraciones que se encuentran de compuestos orgánicos volátiles en aire y los límites legalivos que se imponen sobre estos compuestos han llevado a utilizar metodologías de detección con unos límites de cuantificación muy bajos. La mayor parte de los estudios que se realizan para la determinación de COV en aire requieren del empleo de cromatógrafos de gases.

Como captador para este tipo de ensayos se suele emplear el tenax (óxido de poli-2,6-difenilfenileno), ya que es capaz de adsorber gran cantidad de estos compuestos que después, mediante termodesorción, pueden ser analizados por cromatografía gaseosa con bajos límites de cuantificación.

SOPORTE DE RECOGIDA

Tal y como se ha comentado anteriormente, el soporte de recogida depende completamente del procedimiento analítico que se vaya a medir después.

Partiendo de la base de las cuatro opciones antes mencionadas, aparecen dos opciones:

A.- Soporte en fase acuosa:

Tanto el método de la acetilacetona como del ácido cromotrópico basan la recogida de la muestra en la difusión de aire a través de un líquido, ya sea agua destilada pura o una disolución de bisulfito sódico. Esto tiene una serie de ventajas e inconvenientes que hay que valorar.

En el caso de las ventajas, que el soporte sea líquido beneficia a la recogida de la muestra ya que ejerce poca resistencia al paso del aire, lo que implica que la bomba de muestreo necesaria para hacer borbotear el aire sufre menos, por lo que la autonomía de la misma aumenta.

En el caso de las desventajas, el transporte y manipulación de muestras líquidas fuera del entorno de un laboratorio se complica, además de que el almacenamiento de las muestras requiere mucho más cuidado, ya que en disolución los compuestos son menos estables.

B.- Soporte en fase sólida:

En contraposición al punto anterior, los métodos de análisis del DNPH y el tenax se realizan en fase sólida. En el caso del DNPH se hace pasar el formaldehído a través de un lecho de sílicagel que tiene adsorbida la hidracina. El formaldehído presente en el aire reacciona con el DNPH quedando anclado químicamente, el cual luego puede ser extraído fácilmente para su análisis.

Por otro lado, el tenax no reacciona químicamente con los COV. En su caso, los compuestos orgánicos volátiles se adsorben en la superficie del tenax, pudiendo desorberse posteriormente mediante temperatura.

En este caso, las ventajas y las desventajas se intercambian con las del soporte en fase acuosa. Las bombas de recogida sufren más porque se fuerza a pasar aire a través de un sólido, por lo que se acorta el tiempo de autonomía de la bomba de muestreo. Por otro lado, el almacenaje y transporte es mucho mejor y el problema de inestabilidad de la muestra se reduce

drásticamente.

VOLUMEN DE MUESTRA RECOGIDO

Este punto es de suma importancia en el momento de la recogida de la muestra. Hay que tener en cuenta que en el ambiente existe cierta cantidad de formaldehído que queremos recoger. Sin saber de antemano cual es esta cantidad, podemos encontrarnos con que recojamos menos cantidad de aire de la necesaria, lo que conllevaría a que no podamos detectar el formaldehído después de analizar la muestra en el laboratorio, o que recojamos en exceso, lo que conllevaría a una saturación del captador de formaldehído que empleemos y se detecte menos cantidad de la que realmente hay.

Además, hay que tener en cuenta que el volumen recogido depende de los factores comentados anteriormente: el tiempo y el caudal de aire de recogida.

Como se ha comentado en el punto del soporte de recogida, el caudal de recogida va a depender tanto de la potencia que tenga la bomba de muestreo como del soporte de recogida. Es obvio que a misma potencia de bomba, en fase acuosa se recogerá con un caudal mayor que con una fase sólida, y además esta sufrirá menos por lo que el tiempo de autonomía de la misma será mayor.

Por otro lado, no hay que olvidar que no los tiempos de medida no deben ser demasiado amplios. En tiempos de medida largos, las fluctuaciones propias del entorno pueden hacer que las medidas no sean reales ya que la cantidad de formaldehído en aire puede variar con el tiempo.

El por ello que hay que llegar a un equilibrio entre el caudal y el tiempo de recogida de forma que se obtengan resultados representativos del momento de medida.

SELECCIÓN DEL MÉTODO

Teniendo en cuenta lo comentado anteriormente, en primer lugar se optó por buscar cual sería nuestro sistema de recogida de aire. Esta bomba debe tener dos características esenciales. En primer lugar, debe ser portátil, ya que las medidas se van a realizar en el exterior. Por otro lado, la bomba debe proporcionar un caudal de aire lo suficientemente elevado para poder trabajar con sistemas de recogida acuosos o sólidos, y además debe mantener el caudal constante durante periodos de medida largos, lo que nos ayudará a tomar diferentes medidas al día.

Para este estudio se ha optado por emplear una bomba de muestreo de aire de la marca Gilian, modelo LFS-113D, ya que ha proporcionado buenos resultados en experiencias previas.

Antes de confirmar el uso de esta bomba, se ha realizado una serie de pruebas para comprobar que el caudal se mantiene constante en el tiempo. Empleando sistemas de recogida sólidos y acuosos, se ha dejado la bomba funcionando y se ha comprobado el caudal de forma periódica para comprobar la autonomía de la misma. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos.

Bomba Gillian – Modelo LFS-113D

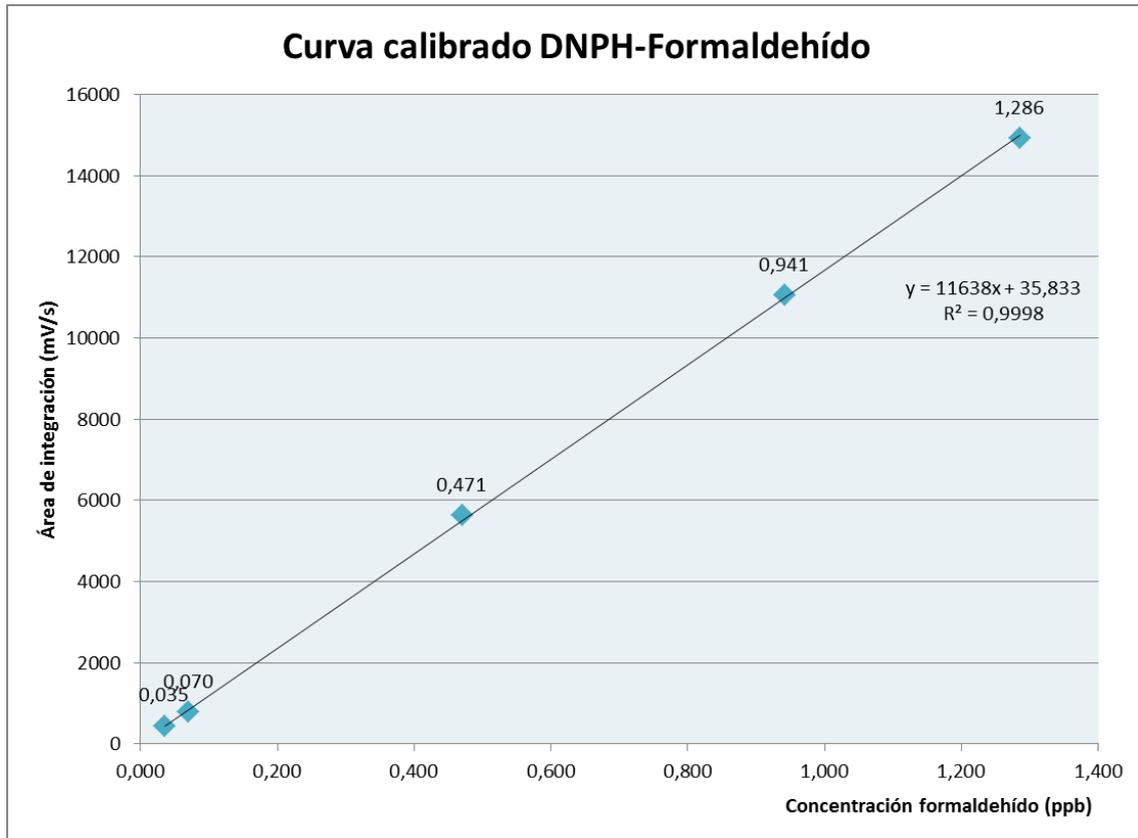
Soporte sólido		Soporte acuoso	
Tiempo (h)	Caudal (L/min)	Tiempo (h)	Caudal (L/min)
1	0,48	1	1,40
2	0,49	2	1,42
3	0,49	3	1,40
4	0,35	4	1,41
5	0,24	5	1,13
6	0,19	6	0,98
7	0,12	7	0,78

Como se puede ver, el soporte sólido ejerce una mayor obstrucción al paso del aire que el acuoso. Poniendo la bomba a potencia máxima, se obtienen valores de caudal el tres veces inferior en el caso del primero respecto al segundo. Además, el caudal permanece inalterado durante más tiempo en el caso del soporte acuoso, siendo tres horas en el primer caso y cuatro en el segundo.

Con esto en mente, el siguiente paso es decidir qué procedimiento analítico se va a realizar. De entre todos los descritos anteriormente, y con los resultados obtenidos en las medidas de la bomba, se decide optar por el procedimiento de recogida mediante DNPH. Las razones son las siguientes:

- Se trata de un compuesto sólido, siendo más fácilmente transportable y de mejor posibilidad de almacenaje.
- A pesar de no ser un procedimiento específico para el formaldehído, al emplear un HPLC en la determinación final, se puede cuantificar con facilidad separándolo de otros compuestos carbonílicos.
- Del mismo modo, al emplear el HPLC en el procedimiento de medida, se pueden alcanzar resoluciones que no son posibles mediante métodos colorimétricos.
- Es un procedimiento aprobado por el [Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo](#) para la determinación de formaldehído en ambientes de trabajo.
- Frente al tenax presenta la ventaja de ser específico para compuestos carbonílicos. Además en cromatografía CG/MS es probable que el formaldehído, siendo un compuesto de bajo peso molecular no sea detectado.
- Por último, se venden de forma comercial cartuchos preparados de DNPH/Silicagel, de concentración reproducible e ideados especialmente para este tipo de medidas.

Teniendo en cuenta esto, se ha preparado una curva de calibrado para determinar el límite de cuantificación que podemos llegar a alcanzar mediante el empleo de DNPH, siendo este de 3,5 ppb.



Por último, se ha decidido realizar las tomas de muestra de formaldehído de una hora a caudal máximo, lo que nos posibilitará realizar hasta un máximo de tres medidas diarias según lo visto respecto a la autonomía de la bomba.

Resumen de condiciones de medida de formaldehído en aire

Procedimiento de análisis	Captación de formalehído mediante DNPH, midiendo la concentración total mediante el uso de HPLC
Captación del analito	La captación se realiza en fase sólida, mediante cartuchos comerciales DNPH-Silica Sep-Pak®, de la marca Waters
Bomba de medida	Gillian, modelo LFS-113D
Tiempo de toma de muestra	1 hora
Caudal de toma de muestra	0,48 L/min
Volumen de muestra recogido	28,8 L

Tareas 4.2. y 4.3.- - Evaluación de la concentración de formaldehído en ambientes antropogénicos y biogénicos.

Los resultados de estas tareas se muestran en conjunto ya que se realizan de forma conjunta y están altamente interconectadas.

Durante el desarrollo de esta tarea se han realizado tomas de muestra de aire de diferentes ambientes que nos permitan ver la cantidad de formaldehído presente en el aire en diferentes zonas. Para ello, en primer lugar se han seleccionado diferentes zonas acorde a unos criterios y posteriormente se han tomado las muestras.

SELECCIÓN DE ZONAS DE MUESTREO

Partiendo de la base de que se han de tomar dos zonas diferenciadas de muestreo, una zona natural para determinar la emisión biogénica y otra urbana que centre el estudio en emisiones antropogénicas, se realiza una distribución de estos en los que se tiene en cuenta la diversidad forestal, la disposición geográfica, el tamaño de las poblaciones y el clima. Juntando esto factores se seleccionan diez puntos de medida diferentes, cinco de cada zona, siendo estos:

A.- Zonas naturales

- Dos puntos en Pinares área interior de entre las extensiones fijadas según “Plan de acción Territorial forestal de la Comunitat Valenciana”.

Se selecciona dos puntos de muestreo según lo descrito anteriormente:

- 1) Rincón de Ademuz: Puebla de san miguel- Cerro Calderón: CV 363 entre barranco de la alfejosa y barranco cañada de Jorge. Esta zona no está incluida en la red de vigilancia (el rincón de ademuz, de interés por la gran extensión de pinos citados).
 - 2) Sierra del Toro-Bejis/Barracas→ Carretera de Bejis hacia el área recreativa de la “Fuente de los clóticos” o “el cerro de la cruz” un camino aislado de difícil acceso. Esta zona está cerca de una estación de medición incluida en la red de vigilancia (Viver).
- Dos puntos en Humedales área costera.
- 3) L’Albufera: estación de medición cerca de Silla o, alternativamente, el “Tancat de la pipa”. Finalmente, y por cuestiones de accesibilidad, se realiza cerca del puerto de Catarroja (canal de acceso a la laguna de L’Albufera), ubicación que forma parte del parque natural de la albufera, en dirección al “Tancat de la pipa” (área de reserva- proyecto de restauración del hábitat natural de Lálbufera, donde hay arrozales, agua dulce de L’Albufera, mejora de la calidad del agua y por ende mayor biodiversidad). Esta zona no está incluida en la red de vigilancia.
 - 4) Sagunto Marjal dels Moros (Puçol), la estación de medición incluida a la red de vigilancia se llama Sagunt CEA (1,7 km del marjal).

REDFOR. Difusión del proyecto

- Un punto en zona de secano cultivos área interior.
- 5) Utiel-requena, zona de viñedos entre ambas ciudades, cerca del pueblo Calderón. La RVVCCA incluye una estación de medición en otra localidad cercana a ésta (Caudete de las fuentes).

B.- Zonas urbanas

La densidad de población es un factor que puede influir en la toma de muestras por lo que se ha dividido y seleccionado los puntos según este parámetro:

- Grande: densidad de población y actividad económica alta. Capitales tales como Valencia, Castellón y Alicante.
- Pequeño: densidad de población y actividad económica baja. Pueblos del interior de la comunidad valenciana con un marcado carácter rural.
- Medianos: ciudades con densidad de población y economía en el rango entre las dos citadas anteriormente. Por ende, situadas fuera del litoral, pudiendo o no ser de interior, sin un carácter rural marcado.

Se seleccionan 5 puntos urbanos de muestreo, los cuales se han hecho coincidir con aquellas estaciones de la red de vigilancia que muestrean contaminantes relevantes para el formaldehído (potencialmente precursor de ozono) como pueden ser el ozono, NOx, así como condiciones climatológicas etc, con el objetivo de poder acudir a los registros de dichas estaciones, si fuese necesario. Además de quedar ampliamente justificado la situación geográfica de cada punto en los diversos estudios de la RVVCCA.

- Dos puntos en Urbana Grande en zonificación litoral

1) VALENCIA CAPITAL:

Estación de avenida de Francia y boulevard sud cementerio coinciden con los parámetros de medida seleccionados. Por cercanía a la ruta (menor gasto de combustible) se escoge Boulevard sud parking cementerio (enlace:<http://www.cma.gva.es/cidam/emedio/atmosfera/jsp/pde.jsp?PDE.CONT=320&estacion=499&titulo=46250050-Val%E8ncia%20-%20Bulevard%20Sud&provincia=46&municipio=250&red=0&PDE.SOLAPAS.Mostrador=1111>)

2) CASTELLÓN DE LA PLANA: “Patronat de esports” ya que las demás son en azotea (enlace:

<http://www.cma.gva.es/cidam/emedio/atmosfera/jsp/pde.jsp?PDE.CONT=320&provincia=12&municipio=40&red=0&estacion=400&titulo=12040015%20-%20Castell%F3%20-%20Patronat%20d%B4Esports&PDE.SOLAPAS.Mostrador=1111>)

- Dos puntos de muestreo en Zona mediana.
 - 3) Provincia de valencia podrían ser Alzira, Gandia, Torrent.

Por cercanía en la ruta (menor gasto de combustible) se escoge Torrent. (enlace: <http://www.cma.gva.es/cidam/emedio/atmosfera/jsp/pde.jsp?PDE.CONT=320&provincia=46&municipio=244&red=0&estacion=545&titulo=46244003%20-%20Torrent-El%20Vedat&PDE.SOLAPAS.Mostrar=1111>)
 - 4) Provincia de alicante: Alcoy.

<http://www.cma.gva.es/cidam/emedio/atmosfera/jsp/pde.jsp?PDE.CONT=320&provincia=3&municipio=9&red=0&estacion=278&titulo=03009006%20-%20Alcoi%20-%20Verge%20dels%20Liris&PDE.SOLAPAS.Mostrar=1111>
- Un punto en la Zona pequeña: cerca del recorrido de interior zona forestal biogénica (menor gasto de combustible).
 - 5) Ya que en rincón de Ademuz no hay puntos de red de vigilancia cerca, se escoge Viver, que está cerca de la zona de pinares de Castellón.

(<http://www.cma.gva.es/cidam/emedio/atmosfera/jsp/pde.jsp?PDE.CONT=320&provincia=12&municipio=140&red=0&estacion=316&titulo=12140002%20-%20Viver&PDE.SOLAPAS.Mostrar=1111>)

PUNTOS DE MUESTREO

Se ha designado un nombre a cada punto de muestreo según su ubicación para un manejo más práctico de los datos, como se muestra en la siguiente tabla:

Punto	Ubicación	Coordenadas GPS
UG1	Urbano Grande 1: Valencia, Boulevard Sud-Cementerio	39.4498468,-0.3955390
UG2	Urbano Grande 2: Castellón, Calle Benicarló	39.9859315,-0.0323461
UM1	Urbano Medio 1: Alcoy, Av. de la Hispanidad	38.7073505,-0.4679737
UM2	Urbano Medio 2: Torrente, Plaza de América	39.4298108,-0.4789326
UP1	Urbano Pequeño 1: Viver, Plaza (Iglesia)	39.9214038,-0.5968123
ZH1	Zona Humedal 1: Catarroja, puerto vía "Tancat de la pipa"	39.388420,-0.3703256
ZH2	Zona Humedal 2: Sagunto, Marjal dels Moros	39.6253536,-0.2633569
ZP1	Zona Pinares 1: Bejís, Fuente de los Cloticos	39.927330,-0.735146
ZP2	Zona Pinares 2: Ademúz, Val de la Sabina-Puebla San Miguel	40.0589019,-1.2588636
ZS	Zona Secano: Utiel-Requena, Pueblo Calderón, Viñedos	39.5322252,-1.1883131

Cada medida fue realizada durante una hora, a continuación se muestran los emplazamientos de los puntos de muestreo incluyendo la hora de inicio a la que se hizo la medida.

Punto	Puntos de Muestreo	
UG1		
16:02 h		

REDFOR. Difusión del proyecto

<p>UG2</p> <p>10:13 h</p>		
<p>UM1</p> <p>10:45 h</p>		
<p>UM2</p> <p>9:02 h</p>		
<p>UP1</p> <p>11:40 h</p>		
<p>ZH1</p> <p>13:30 h</p>		

REDFOR. Difusión del proyecto

<p>ZH2</p> <p>12:42 h</p>		
<p>ZP1</p> <p>13:48 h</p>		
<p>ZP2</p> <p>11:55 h</p>		
<p>ZS</p> <p>15:13 h</p>		

RESULTADOS OBTENIDOS

Tras la toma de muestras (durante 1 hora con la bomba a caudal máximo con el filtro insertado 0,48 l/m), se almacenan los filtros en su empaquetado hermético correspondiente bajo refrigeración hasta su análisis por HPLC para la determinación del formaldehído presente.

REDFOR. Difusión del proyecto

Se muestra la tabla resumen con los resultados obtenidos en el análisis de determinación del formaldehído:

MUESTRA	Área (mV sec)	t (min)	[HCHO] (ppb)	L. Q. (ppb)
UG-1	308,8	6,642	2,8	3,5
UG-2	56,3	6,75	0	3,5
UG-2- rep	91,3	7,017	0,1	3,5
UM-1	361,9	6,642	3,4	3,5
UM-2	2,3	6,442	0	3,5
UM-2- rep	99,5	6,792	0,2	3,5
UM-2- rep 2	264,7	7,042	2,2	3,5
UP-1	319,7	6,642	2,9	3,5
ZH-1	271,6	6,642	2,3	3,5
ZH-2	NO	-	0	3,5
ZP-1	233,8	6,642	1,9	3,5
ZP-2	187,2	6,642	1,3	3,5
ZS-1	179	6,642	1,2	3,5

Se observa que los valores obtenidos son muy bajos, estando por debajo del L.Q. establecido. No se identifican diferencias significativas entre las muestras, por lo que no existe una tendencia que emerja de las fuentes antropogénicas/biogénicas.

Los resultados finales quedan de la siguiente manera,

MUESTRA	Formaldehído (ppb)	Valor
UG-1	2,8	< L.Q
UG-2	0,1	< L.Q
UM-1	3,4	< L.Q
UM-2	0,8	< L.Q
UP-1	2,9	< L.Q
ZH-1	2,3	< L.Q
ZH-2	0	< L.Q
ZP-1	1,9	< L.Q
ZP-2	1,3	< L.Q
ZS-1	1,2	< L.Q

CONCLUSIONES

Al analizar los resultados obtenidos, se ve una baja concentración del formaldehído presente en el aire ambiental, tanto urbano como rural. Esto puede ser debido a diversos factores. Uno de los factores limitantes del ensayo es el tiempo empleado en la toma de muestra. Al aumentar el tiempo de recolección del contaminante, es posible que aumente el valor de los resultados por encima del límite de detección. Se ha escogido un tiempo de muestreo de 60 minutos por su similitud en ensayos de aire interior y riesgo de exposición al contaminante. Pero, uno de las alternativas a estudiar es la viabilidad de aumentar este tiempo de muestreo a dos horas ininterrumpidas o plantear otra serie de ciclos de muestreo. Si bien es cierto que el material a disposición y equipo de toma de muestras permite una buena autonomía, no es suficiente para realizar dicho aumento para varios puntos de muestreo en el mismo día. Otro de los factores limitantes son las condiciones climatológicas. Durante la toma de muestra en varios puntos, la dirección y velocidad del viento, así como la insolación, fue variando, incluso durante el tiempo de muestreo. El cambio repentino en la dirección y el aumento de la velocidad puede haber diluido la concentración del contaminante en condiciones normales. Además, es bien sabido el efecto del sol (UV) en la descomposición del formaldehído. Finalmente, la baja concentración de formaldehído también puede ser debido a la baja presencia de este en el aire.