

NO TOXIC II

Investigación de la toxicidad de los materiales y productos 2019

Programa: Líneas de I+D independiente del Plan de Actividades de carácter no económico de AIDIMME

Entregable: Memoria de justificación

Breve descripción.

En el presente documento se incluye una recopilación de las principales tareas llevadas a cabo durante la ejecución del proyecto NO TOXIC II, con el objetivo de difundir sus resultados.

Realizado por:
AIDIMME



GENERALITAT
VALENCIANA

ivACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL



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



Índice

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| 2 | OBJETIVO..... | 3 |
| 3 | ÁREAS ESTUDIADAS..... | 3 |
| 3.1 | Seguridad contacto alimentario..... | 3 |
| 3.1.1 | Implementación de la marca..... | 4 |
| 3.1.2 | Estudio de la migración específica de formaldehído en contacto seco con materiales y productos de madera | 4 |
| 3.2 | Toxicidad de aguas..... | 9 |
| | Resultados A: Microplásticos en aguas | 9 |
| | Resultados B: métodos analíticos contaminantes emergentes | 10 |
| 3.3 | Economía circular | 12 |

1 INTRODUCCIÓN

Entre las líneas estratégicas de AIDIMME se encuentra la línea de investigación sobre la toxicidad de materiales relacionada con el estudio de la posible toxicidad que se derive del uso de materiales y productos propios del hábitat.

En este sentido, ya en 2018 se realizaron algunas actividades algunas de las cuales han seguido implementándose en 2019 y otras han surgido nuevas.

A lo largo del documento se presentan los trabajos realizados en el ámbito del presente proyecto en 2019.

2 OBJETIVO

El objetivo de las acciones realizadas dentro del proyecto es ampliar el conocimiento sobre la posible toxicidad de diferentes materiales y productos utilizados en el hábitat. En concreto, se estudia la posible liberación-migración de sustancias hacia el usuario y el efecto que éstas podrían tener en la salud de los usuarios.

3 ÁREAS ESTUDIADAS

Las áreas donde se ha trabajado en 2019 son las siguientes:

- Seguridad contacto alimentario
- Toxicidad de las aguas
- Economía circular

En los siguientes apartados se especifican las tareas realizadas en cada área.

3.1 SEGURIDAD CONTACTO ALIMENTARIO

A modo de introducción, enfatizar que no se ha desarrollado todavía por parte de la administración, legislación técnica sobre materiales y objetos metálicos y de madera destinados a entrar en contacto con alimentos.

El Reglamento Marco sobre la legislación de contacto alimentario (Reglamento 1935/2004 que aplica a todos los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos) establece que los objetos y materiales destinados a entrar en contacto alimentario no deben:

- Representar un peligro para la salud humana
- Provocar una modificación inaceptable de la composición de los alimentos, o
- Provocar una alteración de las características organolépticas de éstos.

En AIDIMME se desarrolló el proyecto MEAL (IVACE fondos FEDER 2015-2018) en el que se estudiaron estos materiales destinados a entrar en contacto con alimentos. Se elaboraron unas Guías para la utilización de materiales metálicos y de madera para uso alimentario y se desarrolló una marca con el objetivo de diferenciar materiales y productos (metálicos y de madera) aptos para uso alimentario de los que no lo son.

Dado que el uso de diferentes materiales para ser utilizados en contacto alimentario es un tema que sigue generando actualizaciones de la legislación y preocupación por parte de los consumidores, también se han realizado acciones en este proyecto hacia la actualización de la información oficial disponible y desarrollo de nuevos métodos analíticos (sobre todo en madera y derivados de la madera) sobre materiales y productos metálicos y de madera en contacto con alimentos.

A continuación se presentan los trabajos realizados en el apartado de contacto con alimentos.

- Implementación de la marca
- Estudio de la migración específica de formaldehído en contacto seco (materiales de madera)
- Estudio de la migración de metales en función de su uso (materiales metálicos)

3.1.1 IMPLEMENTACIÓN DE LA MARCA

En el proyecto MEAL establecía la creación de una marca que, en ausencia de legislación específica sobre materiales y productos metálicos y de madera destinados a entrar en contacto con alimentos, reconociera aquellos materiales y productos metálicos y de madera que cumplieran unos requisitos técnicos establecidos en el proyecto (especificados en las mencionadas Guías).

La marca comenzó su registro en la oficina de registros y patentes durante la ejecución del proyecto, pero debido a los diferentes problemas que surgieron, el registro (a nivel europeo) se prolongó durante más de un año. Durante este periodo, se han realizado varias gestiones con la oficina de registros y patentes que han generado nuevas revisiones documentales y contestaciones de los requerimientos solicitados. Además, se han ido actualizando los procedimientos internos para adaptarlos a la marca finalmente registrada.

3.1.2 ESTUDIO DE LA MIGRACIÓN ESPECÍFICA DE FORMALDEHÍDO EN CONTACTO SECO CON MATERIALES Y PRODUCTOS DE MADERA

El formaldehído es una sustancia tóxica que se añade intencionadamente en productos derivados de la madera. A muy bajas concentraciones podría llegar a detectarse en algunos productos naturales, pero donde históricamente se conoce de su presencia es en estos productos derivados de la madera por la utilización de adhesivos basados en resinas de urea-formaldehído (UF).

Las maderas macizas, es decir, maderas no manufacturadas industrialmente (a excepción de algún tipo de mecanizado), no suelen dar problemas. Sin embargo en tableros derivados de la madera (contrachapado, de densidad media, etc), el formaldehído puede emitirse o migrar (en función del ámbito de uso).

Como se ha resaltado anteriormente, no existe legislación técnica desarrollada para materiales de madera y derivados en contacto con alimentos. La legislación técnicamente desarrollada, que es la de plásticos (Reglamento 10/2011), especifica estrategias para la medición de las migraciones específicas. En concreto para el formaldehído se sugiere un simulante acuoso.

Cuando el material a estudiar está basado en la madera, con características y propiedades muy diferentes al plástico, los simulantes pueden no ser adecuados. Además, en dicho Reglamento, no se establece método para estudiar la migración de formaldehído en contacto seco.

El año pasado adaptamos el método normalizado (EN ISO 12460-3, para medir emisiones de formaldehído en materiales de madera, 0,5 horas - 60 °C) para estudiar la migración de formaldehído en materiales de madera en contacto con alimentos. Los resultados no fueron los esperados y en 2019 se han realizado dos tipos de trabajos:

- A. Estudio de más métodos de medición de la emisión de formaldehído en materiales de madera con el objetivo de conocer diferencias y/o correlaciones
- B. Adaptación de métodos de medición de la emisión de formaldehído en materiales de madera basados en el adsorbente DNPH.

Resultados A.- estudio de métodos basados en normas para la medición de la emisión de formaldehído en tableros derivados de la madera.

Para el estudio de la emisión de formaldehído en materiales de madera, se han aplicado los siguientes métodos:

Método basado en la norma EN ISO 12460-3

Se extraen probetas de 400 mm x 50 mm x espesor de la muestra de tablero y se introducen en una cámara acondicionada a $(60,0 \pm 0,5)$ °C y un valor de humedad relativa inferior al 3 % y por la que se hace circular un caudal de aire de 60 L/h.

El aire que sale de la zona de ensayo se hace borbotear en 40 ml de agua destilada con el fin de que el formaldehído arrastrado por el mismo quede disuelto en el agua, dada su gran solubilidad en ella. Se procede de esta forma durante 4 horas, recopilando en recipientes distintos el aire que circula durante cada hora.

Una vez extraído el formaldehído y obtenida la disolución, se procede a su valoración mediante espectrofotometría por el método de la reacción de Hantzsch.

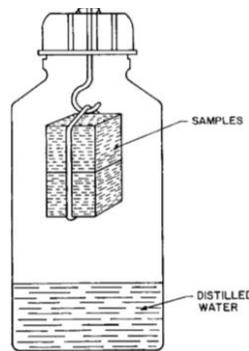
El resultado se expresa en miligramos de formaldehído emitido por metro cuadrado de superficie de muestra y hora (mg HCHO/m²·h).

Método basado en la norma EN 717-3

Se extraen probetas de la muestra de tablero de dimensiones determinadas. Se introducen en un frasco de dimensiones y volumen normalizado de manera que queden suspendidas en el frasco a una distancia definida del fondo. En el fondo, se coloca un volumen definido de agua destilada.

El agua recoge el formaldehído que la pieza va emitiendo durante un tiempo y temperatura definidas. La cantidad de formaldehído emitida por los tableros se analiza por espectrofotometría a través de la reacción de Hantzsch.

El resultado del ensayo se indica en miligramos de formaldehído por litro de agua destilada (mg/L).



Esquema de colocación de las probetas

Figura 1.- Montaje utilizado para medir la emisión de formaldehído según EN 717-3

Resultados

Se han analizado diferentes materiales de madera por los dos métodos. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

| | método | |
|---------------|----------|----------------|
| | EN 717-3 | UNE-EN 12460-3 |
| | mg/kg | mg/m2h |
| mdf | 0,34 | 0,28 |
| mdf | 0,36 | 0,72 |
| mdf | 0,52 | 0,67 |
| contrachapado | 0,02 | 0,01 |
| contrachapado | 0,02 | 0,004 |
| mdf | 0,73 | 1,52 |

Tabla 1.- Resultados correlación métodos de medida de la emisión de formaldehído en tableros.

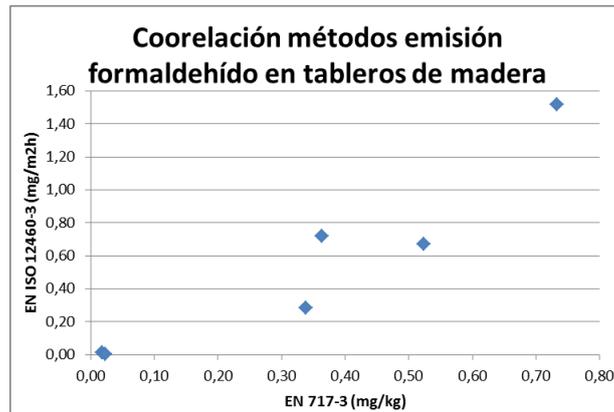


Figura 2.- Correlación entre los resultados encontrados en la medida de la emisión de formaldehído por dos métodos diferentes.

En la gráfica se puede observar que existe una cierta correlación entre los resultados de emisión de formaldehído.

Las condiciones de ensayo (tiempos, temperaturas de ensayos, superficie de muestra, etc) son diferentes y las unidades finales también (mg/kg frente mg/m²h). Por tanto, aunque se observa una cierta correlación entre métodos, éstos no son adecuados para estudiar la migración del formaldehído en materiales de madera utilizados con alimentos secos (enteros sin pelar).

Las unidades que se utilizan en el Reglamento desarrollado para plásticos (Reglamento 10/11) son las de mg/kg o mg/dm² en migración global.

Se debe desarrollar un método que utilice un adsorbente (al igual que el Tenax para migraciones específicas de compuestos orgánicos en general en el Reglamento de plásticos) para el estudio de la migración específica del formaldehído en condiciones de contacto seco en materiales de madera.

Resultados B.- Adaptación métodos con adsorbentes del formaldehído

Las normas que miden la emisión de formaldehído en materiales utilizan como adsorbente del formaldehído el DNPH. Este compuesto es un reactivo que al atrapar el formaldehído, lo transforman en un derivado más estable que se puede determinar más tarde por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

En el laboratorio se han estudiado las condiciones de uso previstas para determinados uso (cajas de fruta) y se han tomado del Reglamento 10/2011 las condiciones de uso normalizadas para migración específica (tiempos y temperaturas).

Se ha estudiado cómo realizar el montaje experimental (celdas, introducción del reactivo DNPH, localización durante el ensayo, etc...) para materiales de madera en contacto con alimentos. Se pueden utilizar celdas de contacto alimentario tipo A (EN 1186-1). En su interior, en contacto con la superficie de tablero a estudiar o en vidrio de reloj suspensión, se debería introducir una cantidad de DNPH durante la duración del ensayo.



Figura 3.- Inicio del experimental para mejorar el método de migración específica de formaldehído (contacto seco).

Al finalizar el experimental, se tomaría el DNPH y se realizaría una determinación cromatográfica con HPLC.

Después de definir los parámetros del montaje experimental se ejecutaron varias pruebas con muestras reales pero los resultados obtenidos no fueron muy buenos hasta la fecha, debido a que las señales que se obtienen no eran las adecuadas.

Para la continuación de este tipo de tareas se proponen para años siguientes los siguientes puntos:

- Utilización de patrones
- Valoración del estudio de recuperaciones con muestras reales
- Estudio del factor de corrección ambiental (factor que ha de aplicarse al determinar todo el formaldehído que migra desde una superficie. En condiciones reales, el formaldehído migra en fase gas y solo una parte interactúa con el alimento, el resto se pierde en el ambiente).

3.2 TOXICIDAD DE AGUAS

En el marco de la toxicidad de las aguas, se han realizado tareas en dos temas diferentes:

- A. Microplásticos en aguas
- B. Estudio de métodos analíticos con el objetivo de disminuir el límite de detección en contaminantes emergentes

RESULTADOS A: MICROPLÁSTICOS EN AGUAS

Dentro del proyecto NO TOXIC se ha realizado una búsqueda bibliográfica del estado del arte de las técnicas utilizadas en la eliminación, de las fuentes más probables, de las técnicas de análisis y detección utilizadas, y de la presencia y abundancia de microplásticos (MPs, partículas entre 5 mm y 1 μ m) en aguas provenientes de diferentes lugares: agua en crudo, proveniente de ríos, pantanos y acuíferos, y agua tratada proveniente de diferentes EDAR que aplican tratamientos diversos. Este estudio ha permitido conocer que los MPs son omnipresentes en todos los lugares naturales estudiados y que se encuentran en grandes cantidades, sobre todo en los lugares más próximos a núcleos urbanos. Además, los lodos generados en EDAR y reutilizados como abono en agricultura contiene la mayor parte de los MPs que se han eliminado tras el tratamiento, por lo que vuelven al medio ambiente, primero en los suelos y luego a las masas naturales de agua por medio de la escorrentía tras las lluvias. También, se ha comprobado que las aguas tratadas en EDAR y utilizadas para el consumo humano también contienen una cantidad de MPs nada despreciable, pero menor que en el caso de las aguas sin tratar.

Otro dato interesante es el relativo a los métodos de caracterización de MPs. No existe un método rápido, fiable y concreto para la cuantificación, detección y caracterización efectiva de MPs en aguas. Además, la inexistencia de normativa hace que las EDAR no centren sus esfuerzos en la eliminación de MPs.

La búsqueda bibliográfica también se ha centrado en los efectos que producen los MPs en el medio ambiente y en la salud humana. Los efectos generados al medio ambiente son muy diversos, pero los más comunes son los siguientes:

- la muerte de animales por ingestión de MPs
- la adhesión a la superficie de los MPs de contaminantes refractarios hidrofóbos y su posterior liberación en otros lugares o dentro de los organismos que los ingieren
- la formación de biofilms de microorganismos que son transportados a otros lugares, recorriendo enormes distancias, y colonizan los lugares donde antes no se encontraban.

A pesar de todo esto, la OMS emitió un informe sobre MPs en el que no se consideran aún un peligro para los seres humanos, pero que esto es debido a la falta de estudios de toxicidad y de una concentración límite segura en el consumo. En este sentido, le dan más importancia a los nanoplásticos (partículas < 1 μ m), ya que pueden atravesar las membranas celulares.

Tras del estudio del estado del arte, se realizó un ensayo de eliminación de MPs, en concreto PET de baja densidad, utilizando la electrocoagulación como método avanzado de eliminación de residuos.

En resumen, se preparó una muestra de agua sintética utilizando aguas de salida de EDAR, partículas de PET de baja densidad de un tamaño superior a los 500 μm y se añadió un surfactante (SDS) para conseguir dispersar las partículas de PET homogéneamente por toda la muestra. Se utilizaron 3 ánodos de hierro y 2 cátodos de aluminio, la conductividad utilizada fue de $\approx 2 \text{ mS}$ y la densidad de corriente de 15 A/m^2 . La electrocoagulación se llevó a cabo durante 20 minutos y se tomaron 4 muestras: inicial, 10 y 20 min, y a los 2 días. Tras filtrar cada una de las muestras y compararlas con la inicial se pudo observar que en la muestra tomada a los 20 min de iniciar la electrocoagulación se había eliminado más del 94 % de los MPs.

El proyecto NO TOXIC también financió la asistencia a la jornada técnica sobre los MPs en aguas titulada "Los microplásticos: preocupación emergente en las aguas. Incidencia, evaluación de sus potenciales efectos, análisis y determinación, y eliminación" que tuvo lugar, en el marco de Efiagua 2019, el pasado 2 de octubre de 2019 en la Feria de Valencia. La jornada fue organizada por la revista y portal web TECNOAQUA y el Grupo de Trabajo de Microplásticos de la Comisión 2ª de la Asociación Española de Abastecimientos de Agua y Saneamiento (AEAS).

RESULTADOS B: MÉTODOS ANALÍTICOS CONTAMINANTES EMERGENTES

Todos los días, las industrias, la agricultura y la población en general utilizan agua y liberan productos químicos en las aguas residuales. Muchos productos químicos, que tradicionalmente no se consideraban contaminantes, se están descubriendo en agua que previamente no se había detectado o se están detectando a niveles que pueden ser significativamente diferentes de lo esperado. Estos productos químicos, cuyos efectos sobre el medio ambiente y la salud humana son desconocidos, son productos que habitualmente no tienen legislación desarrollada. Generalmente se les conoce como "contaminantes emergentes" (EP en inglés).

Por el mismo motivo, algunos de ellos no cuentan con métodos normalizados para su determinación y análisis, y si cuentan con ellos, tienen límites de detección elevados que hacen inviable su aplicación.

En este apartado se han realizado tareas orientadas a conocer qué tipo de contaminantes emergentes se encuentran en las aguas residuales con mayor frecuencia, qué métodos y analíticos se encuentran disponibles en la actualidad para ese tipo de contaminantes.

Inicialmente los contaminantes emergentes solían relacionarse con las siguientes familias de compuestos:

- Fármacos
- Hormonas
- Productos de higiene personal
- Compuestos perfluorados
- Drogas
- Nanopartículas

Se ha legislado sobre este tema en varias ocasiones y en 2015, a través de la Decisión de Ejecución 2015/495/UE se crea la primera lista de lo que podría denominar Contaminantes Emergentes. Entre ellos:

- Estrógenos:
 - Estrone, E1
 - 17- β -estradiol, E2
 - 17- α -ethimylestradiol, EE2
- Fármacos:
 - Diclofenac
 - Azithromycin
 - Clarithromycin
 - Erythromycin
- Antioxidantes
 - 2,6-ditert-butyl-4-methylphenol, BHT
- Filtros ultravioleta
 - 2-rthylhexyl 4-methoxycinnamate, EHMC
- Pesticidas
 - Methiocarb
 - Neonicotinoids imidacloprid
 - Thiacloprid
 - Thiamethoxam
 - Clothianidin
 - Acetamiprid
- Herbicidas
 - Axadiazon
 - Triallate

La técnica más utilizada para determinar estas sustancias es la cromatografía de gases, con detección de masas (GC-MS). La dificultad se encuentra en la concentración en la que estos contaminantes emergentes se encuentran en las aguas (residuales y seguramente en menor concentración, en aguas de consumo).

Algunos de estos compuestos se ha observado que son refractarios a tratamientos en depuradoras convencionales y se han estudiado otros tipos de tratamiento para su eliminación (membranas, oxidación avanzada, etc).

Sobre este tema, se propone continuar con el estudio e implementación de metodologías de análisis de los contaminantes emergentes en los laboratorios de AIDIMME a través de cromatografía de gases (GC-MS) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

3.3 ECONOMÍA CIRCULAR

En este apartado desde AIDIMME se plantea la posibilidad de utilizar plástico reciclado en muebles donde el plástico reciclado alcance la calidad deseada. Para ello, se realiza un estudio de las partes de muebles donde se utilizan plásticos, estudiando la calidad de los mismos necesaria para su utilización.

A continuación se muestran los muebles estudiados junto con las características de cada uno.

| TIPO | PROVEEDOR | MODELO | IMAGEN | DESCRIPCIÓN | PARTES | | |
|--------|----------------|--------------|---|--|-------------------------|------------------|--------------------------------|
| SILLA | VONDOM S.L.U. | LOVE MINI |  | Fabricado en polipropileno por inyección con gas y reforzado con fibra de vidrio | Integramente PP | | |
| SILLA | DILEOFFICE | EQUIS BLANCA |  | Asiento :Carcasa de polipropileno con soporte fabricado en madera contrachapada de haya. Relleno de goma flexible de alta densidad (30Kg/m3). Respaldo :Fabricado en polipropileno. Relleno de goma flexible de alta densidad (25Kg/m3) Ruedas : Perfil bajo de rodadura silenciosa y suave. Fabricado en polipropileno, especial para suelos delicados | Asiento | Respaldo | Ruedas |
| SILLA | RESINAS OLOT | SHAPE |  | Silloncito para uso interior. Carcasa inyectada en polipropileno con fibra de vidrio. Estructura de las patas en acero pintado. Carcasa y estructura del mismo color. | Asiento | Respaldo | Patatas |
| SILLÓN | ACTIU BERBEGAL | EFIT |  | 1.- Respaldo fabricado en (PP) con fibra de vidrio al 30% con ranuras que facilitan la transpiración. Lamina de espuma de PU tapizada. 4.- Asiento de espuma inyectada de PUR flexible 55-60Kg/m3. 8.- Base de 5 radios de aluminio inyectado o poliamida con fibra de vidrio. 9.- Bases y ruedas poliamida o aluminio inyectado. | Asiento | Respaldo | Base |
| | | | | | PU flexible | PP con FV al 30% | PA con FV o Aluminio inyectado |
| | | | | | Ruedas | | |
| | | | | | PA o aluminio inyectado | | |

| TIPO | PP | PU | PET | PC |
|--------|---|--|---|---|
| SILLAS |  |  |  |  |

| TIPO | IMAGEN | DESCRIPCIÓN |
|----------------|---|--|
| Sillón terraza |  | Sillones fabricados en PE. |
| Sillon de bar |  | 1.- Asiento y respaldo: PP 2.- Patas: aluminio |

| TIPO | IMAGEN | DESCRIPCIÓN | |
|------|--|-------------------------------|--------------|
| MESA |  | | Porcentaje % |
| | | Aluminio 100 % rec. | 36,16 |
| | | Acero | 0,56 |
| | | Cartón | 5,78 |
| | | Tablero melamina | 55,39 |
| | | POLIAMIDA | 0,59 |
| MESA |  | Cantos de ABS espesor de 2 mm | |
| MESA |  | | |

| TIPO | IMAGEN | DESCRIPCIÓN PARTES | | |
|--------------------|---|--------------------|-------------------|--|
| | | Base | Cesta | Ruedas |
| Carro de la compra |  | Acero zincado | PP con aditivo UV | No se especifica |
| Cesta de la compra |  | Cesta | | Ruedas |
| | | PP | | Ruedas fijas: núcleo de PA ideal para altas cargas con banda de rodadura caucho, material flexible y silencioso. |

| TIPO | PROVEEDOR | MODELO | IMAGEN | DESCRIPCIÓN |
|------------------------------|-----------|---------------------|---|------------------|
| SALVASIFÓN | SAMBEAT | Omega 1 |  | Integramente ABS |
| Organizador salvasifón | SAMBEAT | Omega 3 |  | Integramente ABS |
| Distribuidor interior puerta | SAMBEAT | DIB 1. |  | Integramente ABS |
| Organizador salvasifón | SAMBEAT | Omega 8 |  | Integramente ABS |
| Distribuidor interior cajón | SAMBEAT | SPACE 60 / SPACE 20 |  | Integramente ABS |
| Cuelga espejos | SAMBEAT | KESP |  | Integramente ABS |

| TIPO | IMAGEN | DESCRIPCIÓN |
|------------|--|---|
| CUBERTERO |  | Integramente ABS |
| CAJÓN |  | Integramente ABS, pero la guía puede ser de plástico o metálica |
| ESTRUCTURA |  | Resina de estireno acrolonitrilo (SAN) |

En el estudio se ha podido concluir que el material más utilizado es el polipropileno para la fabricación de sillas de plástico de restaurante o de terraza, y que para los asientos y respaldo de oficina el material plástico más utilizado es el poliuretano ya que tiene la cualidad de añadirle aditivos espumantes que hacen que sean flexible, aunque debido a la versatilidad de materias primas y aplicaciones, existen sillas de casi todos los tipos de plástico.

En el caso de las mesas, habitualmente el plástico se utiliza en menores proporciones. Los tipos de plástico utilizados son el ABS y las poliamidas.

En otros productos, como los carros de la compra, el plástico utilizado suele ser el polipropileno de nuevo.

En los accesorios de la cocina, el plástico más utilizado es el ABS.

Y por último, se ha podido encontrar información sobre el tipo de plástico de unas patas de muebles de cocina, el cual es un polímero de estireno acrilonitrilo (SAN por sus siglas en inglés).

En las siguientes anualidades se propone continuar con el estudio de la calidad de los plásticos reciclados, de la ausencia de sustancias perjudiciales para la salud y de la posibilidad de utilizar este tipo de plástico reciclado en algunas partes de muebles que, por su uso, lo permitan.