

Universitat de Lleida

Desarrollo de nuevas metodologías para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos volátiles (COV) en cuero y productos para el acabado del cuero

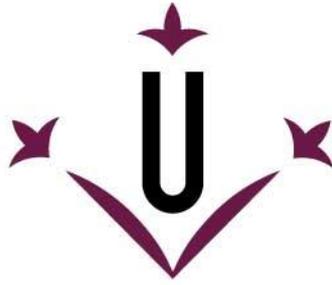
Antonia Flores Reyes

<http://hdl.handle.net/10803/673009>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



Universitat de Lleida

TESI DOCTORAL

Desarrollo de nuevas metodologías para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos volátiles (COV) en cuero y productos para el acabado del cuero.

Antonia Flores Reyes

Memòria presentada per optar al grau de Doctor per la Universitat de
Lleida

Programa de Doctorat en Enginyeria i Tecnologies de la informació

Director/a
Anna Bacardit Dalmases

Tutor/a
Anna Bacardit Dalmases

2021

ÍNDICE

<i>AGRADECIMIENTOS</i>	9
<i>RESUMEN</i>	10
<i>RESUM</i>	12
<i>ABSTRACT</i>	14
<i>GLOSARIO</i>	16
<i>JUSTIFICACIÓN</i>	18
<i>OBJETIVOS</i>	20
<i>ESTADO DEL ARTE</i>	22
CAPITULO 1: Introducción.....	53
1.1 Proceso de curtición.....	53
1.2 Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)	55
1.3 COV en la Industria del Cuero.....	57
1.4 Marco legal y directrices.....	59
1.4.1 Legislación.....	59
1.4.2 Mejores Técnicas Disponibles (MTD) en España del Sector de Curtidos	60
1.4.3 International Union of Environment (IUE)	61
CAPITULO 2: Marco teórico de las técnicas instrumentales	64
2.1 Cromatografía de gases.....	64
2.2 Micro Extracción en Fase Sólida (SPME).....	65
2.2.1 Fibra SPME	65
2.2.2 Viales SPME	67
2.2.3 Equilibrio SPME.....	68
2.2.4 Extracción SPME	70
2.2.5 Desorción SPME	71
2.2.6 Muestreo Headspace (HS)	71
2.3 Desorción Térmica (TD).....	73
2.3.1 Analitos compatibles con TD.....	73
2.3.2 Funcionamiento TD	73
2.3.3 Tipos de muestreo.....	75
2.3.4 Micro-cámara (μ CTE).....	75
2.3.5 Tubos de captación	77
CAPITULO 3: Síntesis de resinas, muestras y analitos de interés.....	79
3.1 Síntesis de resinas	79
3.2 Síntesis para el estudio.....	82
3.2.1 Síntesis de tipo poliuretano poliéster (PES)	84
3.2.2 Síntesis de tipo poliuretano poliéter (PET).....	85
3.2.3 Síntesis de tipo poliuretano poliéster - poliéter (PES- PET)	86
3.2.4 Síntesis de tipo poliuretano policarbonato (PC).....	87
3.3 Muestras.....	88

3.3.1	Resinas.....	88
3.3.2	Films	89
3.3.3	Cuero	90
3.1	Analitos de interés.....	91
CAPITULO 4: HS-SPME		95
4.1	Desarrollo del método de ensayo de COV por HS-SPME en resinas.....	95
4.1.1	Muestras.....	95
4.1.2	Material.....	95
4.1.3	Condiciones cromatográficas	96
4.1.4	Optimización de las condiciones del método HS-SPME/GC-MS para la determinación de COV	96
4.2	Método optimizado HS-SPME/GC-MS para la determinación de COV en resinas	107
4.3	Identificación de los analitos, calibrado y cuantificación.....	108
4.4	Conclusiones	111
CAPITULO 5: TD-GC-MS PARTE 1		113
5.1	Desarrollo del método de ensayo de COV por TD-GC-MS en films.....	113
5.1.1	Muestras.....	114
5.1.2	Material.....	114
5.1.3	Instrumentación	115
5.1.4	Condiciones de captación / extracción. Micro-Chamber M-CTE 250 ...	116
5.1.5	Condiciones de Desorción Térmica (TD). Unity – xr	116
5.1.6	Condiciones cromatográficas	116
5.2	Adaptación de las normas ISO 12219-3 e ISO 16000-6.....	117
5.3	Identificación de los analitos	119
5.4	Conclusiones	121
CAPITULO 6: TD-GC-MS PARTE 2		122
6.1	Desarrollo del método de ensayo de COV por TD-GC-MS (SCAN) en pieles a escala piloto	122
6.1.1	Muestras.....	123
6.1.2	Material.....	124
6.1.3	Instrumentación	124
6.1.4	Condiciones de captación / extracción. Micro-Chamber M-CTE 250 ...	124
6.1.5	Condiciones de Desorción Térmica (TD). Unity – xr	125
6.1.6	Condiciones cromatográficas	125
6.2	Normas ISO 12219-3 e ISO 16000-6.....	125
6.3	Identificación de los analitos	128
6.4	Calibrado de patrones y cuantificación.....	131
6.1	Conclusiones	139
CAPITULO 7: TD-GC-MS PARTE 3		140
7.1	Desarrollo del método de ensayo de COV por TD-GC-MS (SCAN-SIM) en pieles a escala industrial	140
7.1.1	Muestras.....	141

7.1.2	Material.....	142
7.1.3	Instrumentación	142
7.1.4	Condiciones de captación / extracción. Micro-Chamber M-CTE 250 ...	142
7.1.5	Condiciones de Desorción Térmica (TD). Unity – xr	142
7.1.6	Condiciones cromatográficas	143
7.2	Normas ISO 12219-3 e ISO 16000-6.....	145
7.3	Identificación de los analitos	146
7.4	Calibrado de patrones y cuantificación.....	149
7.5	Determinación de compuestos orgánicos volátiles totales (COVT).....	157
7.6	Conclusiones.....	161
CAPITULO 8: TD-GC-MS PARTE 4		163
8.1	Desarrollo del método de ensayo de COV por TD-GC-MS en ambiente de trabajo a escala industrial	163
8.1.1	Muestras.....	163
8.1.2	Material.....	164
8.1.3	Instrumentación	164
8.1.4	Condiciones de captación	164
8.1.5	Condiciones de Desorción Térmica (TD). Unity – xr	164
8.1.6	Condiciones cromatográficas	165
8.2	Normas ISO 16017-2	165
8.3	Identificación de los analitos	169
8.4	Resultados y conclusiones	173
CAPITULO 9: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		176
BIBLIOGRAFÍA		183

Índice de Figuras:

Figura 1: Esquema de la jeringa y la fibra para extracción SPME (Reyes Ferrera 2015)	66
Figura 2: Gráfico sobre el equilibrio en SPME (MERCK 2018)	68
Figura 3: Modalidades de muestreo (extracción): (A) Inmersión Directa (DI) - (B) Espacio de Cabeza o Headspace (HS)(Reyes Ferrera 2015)	72
Figura 4: Esquema de funcionamiento TD: Captación (A-1 y A-2), Desorción (B-1 y B-2)(Markes International 2017)	74
Figura 5: Etapas de desorción (Markes International 2019)	75
Figura 6: Esquema de muestreo	76
Figura 7: Tipos de muestreo (Markes International 2015)	77
Figura 8: Reacción de polimerización (Quintero, Gómez y Boyaca 2007)	80
Figura 9: Formación de un polímero a partir de un prepolímero y un extensor de cadena (ELAPLAS 2016)	81
Figura 10: Reactores para la síntesis de resinas de tipo poliuretano a escala piloto. Reactor 1: Formación del prepolimero (Izq.). Reactor 2 - Alargamiento de la cadena y dispersión acuosa (Der.)	82
Figura 11: Muestra de resina de tipo poliuretano	89
Figura 12: Films formados a partir de las resinas poliuretánicas	90
Figura 13: Muestras de cuero acabado con las resinas de tipo poliuretano	91
Figura 14: Gráfico tiempo de incubación (equilibrio) del isómero 1 del compuesto DPGME a TR: 6,5 min	99
Figura 15: Gráfico tiempo de incubación (equilibrio) del isómero 2 del compuesto DPGME a TR: 6,9 min	100
Figura 16: Fase extracción	101
Figura 17: Gráfico tiempo de extracción del isómero 1 del compuesto DPGME a TR: 6,5 min	102
Figura 18: Gráfico tiempo de extracción del isómero 2 del compuesto DPGME a TR: 6,9 min	102
Figura 19: Gráfico temperatura de extracción del isómero 1 del compuesto DPGME a TR: 6,5 min	103
Figura 20: Gráfico temperatura de extracción del isómero 2 del compuesto DPGME a TR: 6,9 min	103
Figura 21: Fase de desorción	104
Figura 22: Gráfico temperatura de desorción del isómero 1 del compuesto DPGME a TR: 6,5 min	105
Figura 23: Gráfico temperatura de desorción del isómero 2 del compuesto DPGME a TR: 6,9 min	105
Figura 24: Gráfico tiempo de desorción del isómero 1 del compuesto DPGME a TR: 6,5 min	106
Figura 25: Gráfico tiempo de desorción del isómero 2 del compuesto DPGME a TR: 6,9 min	107
Figura 26: Cromatograma de la resina NV004 ensayada mediante HS-SPME/GC-MS	108
Figura 27: Paquete de tubos de Tenax TA	115
Figura 28: Cromatógrafo de Gases (Iqz.) y Equipo de Desorción Térmica (Dch.)	115
Figura 29: Introducción de un tubo Tenax TA en el Desorbedor Térmico (Unity -xr)	119
Figura 30: Cromatograma del film NV004 ensayado mediante TD-GC-MS	120

Figura 31: Aspecto de la muestra NV004 tras aplicar la formulación de acabado.....	123
Figura 32: A : Muestras de cuero dentro de la Micro-Chamber. B: Captación de COV (Tiempo de muestreo).....	128
Figura 33: Cromatograma muestra de cuero con resina NV004	129
Figura 34: Jeringa para el calibrado de patrones de 1 μ L.....	132
Figura 35: Equipo de Calibración y tubo Tenax TA	133
Figura 36: Recta de calibrado de TEA (Tiempo de retención 3,6 min).....	133
Figura 37: Recta de calibrado DPGME Isómero 1 (Tiempo de retención 12,9 min.)..	134
Figura 38: Recta de calibrado DPGME Isómero 2 (Tiempo de retención 13,3 min)...	134
Figura 39: Recta de calibración dimetil glutarato. (Tiempo de retención 16,9 min).....	135
Figura 40: Recta de calibración de dimetil adipato. (Tiempo de retención 22,3 min) .	136
Figura 41: Espectro teórico e iones másicos de TEA (Tr:3,6 minutos).....	144
Figura 42: Cromatograma muestra de cuero con resina NV006	147
Figura 43: Recta de calibrado de TEA (Tiempo de retención 3,6 min).....	149
Figura 44: Recta de calibrado DPGME Isómero 1 (Tiempo de retención 11,9 min.)..	150
Figura 45: Recta de calibrado DPGME Isómero 2 (Tiempo de retención 12,1 min)...	150
Figura 46: Recta de calibrado DPGME Isómero 3 (Tiempo de retención 12,9 min)...	151
Figura 47: Recta de calibrado DPGME Isómero 3 (Tiempo de retención 13,4 min)...	151
Figura 48: Recta de calibración dimetil glutarato. (Tiempo de retención 16,9 min).....	152
Figura 49: Recta de calibración de dimetil adipato. (Tiempo de retención 22,3 min) .	153
Figura 50: Recta de calibrado de Tolueno	159
Figura 51: Captación de COV en el ambiente laboral.....	168
Figura 52: Resultados del ensayo en ambiente de trabajo mediante captación con tubo Tenax TA (muestra NV004).....	170
Figura 53: Resultados del ensayo en ambiente de trabajo mediante captación con tubo Sulficarb (muestra NV004)	172
Figura 54: Identificación de COV en ambiente de trabajo (Muestra NV004)	172

Índice de Tablas:

Tabla 1: Productos que producen emisiones de COV en las diferentes fases del proceso de curtición (Scheidl y Wegner 2013)	58
Tabla 2: Valores Límite de emisiones de COV en la industria del cuero (Ministerio de Medio Ambiente 2003; Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado 2003)	60
Tabla 3: MTD en España del Sector de Curtidos: etapa de acabados	61
Tabla 4: Clasificación de los tipos de fibras comerciales SPME (Shirey 2012)	67
Tabla 5: Tipos de tubos de captación (Markes International 2002).....	78
Tabla 6: Reacciones del isocianato (Bacardit i Dalmases y Ollé i Otero 2002).....	79
Tabla 7: Formulación etapa 1: formación de prepolímero en % de producto	85
Tabla 8: Formulación etapa 2: Dispersión acuosa del prepolímero y extensión de la cadena en % de producto	85
Tabla 9: Formulaciones de síntesis de una resina de poliuretano de tipo poliéter en % de producto	86
Tabla 10: Formulación de la síntesis de resinas de tipo poliuretano PES-PET en % de producto	87
Tabla 11: Formulaciones de resinas poliuretánicas de tipo policarbonato expresado en % de producto	88
Tabla 12: Composición DPGME (OECD 2001)	92
Tabla 13: Composición DBE-3.....	93
Tabla 14: Información química de TEA	93
Tabla 15: Fase tiempo de incubación	98
Tabla 16: Tiempo de incubación frente área total de los 2 isómeros del compuesto DPGME	99
Tabla 17:Tiempo de extracción frente área total de los 2 isómeros del compuesto DPGME	101
Tabla 18: Temperatura de extracción frente área total de los 2 isómeros del compuesto DPGME	103
Tabla 19: Temperatura de desorción frente área total de los 2 isómeros del compuesto DPGME	104
Tabla 20: Tiempo de desorción frente área total de los 2 isómeros del compuesto DPGME	106
Tabla 21: Condiciones de ensayo optimizadas HS-SPME	107
Tabla 22: Identificación de los COV de la muestra NV004 mediante el ensayo por HS-SPME/GC-MS	109
Tabla 23: Rectas de calibrado mediante patrón externo y concentraciones	110
Tabla 24: Determinación semi-cuantitativa de COV en las resinas mediante HS-SPME/GC-MS (ND: No determinado; LQ: Límite de cuantificación).....	111
Tabla 25: Condiciones de ensayo TD	116
Tabla 26: Identificación de los COV de la muestra film NV004 mediante el ensayo por TD-GC-MS.....	120
Tabla 27: Condiciones de ensayo TD	125
Tabla 28: Resultados de la muestra de cuero con la resina NV004.....	130
Tabla 29: Resumen rectas de calibración.....	136
Tabla 30: Resultados de la cuantificación de los compuestos COV objeto de estudio	138
Tabla 31: Condiciones de ensayo TD	143
Tabla 32: Método de ensayo SIM desarrollado	145

Tabla 33: Tabla resumen con los compuestos identificados de la muestra de piel acabada con resina poliuretánica NV006	148
Tabla 34: Resumen rectas de calibración.....	153
Tabla 35: Resultados de TEA en cuero	154
Tabla 36: Resultados del disolvente DPGME en cuero.....	155
Tabla 37: Sumatorio del disolvente DPGME en cuero ensayo mediante TD-GC-MS (SIM)	155
Tabla 38: Resultados del disolvente Dimetil adipato (DBE-3) en cuero.....	156
Tabla 39: Resultados del disolvente Dimetil glutarato (DBE-3) en cuero	157
Tabla 40: Compuestos identificados y no identificados en cuero.....	160
Tabla 41: COVT equivalentes a Tolueno (mg/kg).....	160
Tabla 42: Condiciones de ensayo TD	165
Tabla 43: Caracterización de los tubos de adsorción para el muestreo de COV	167
Tabla 44: Identificación de COV en ambiente de trabajo (Muestra NV004).....	171

AGRADECIMIENTOS

A mi madre Antonia Reyes, que ha estado siempre a mi lado y me ha brindado todo su apoyo de manera incondicional, tanto en los buenos como en los malos momentos. Por ayudarme a ser la persona que soy hoy en día, ya que muchos de mis logros se los debo a ella. Por el ánimo que siempre me has dado, no has dejado que me rinda pese a las veces que estado a punto de hacerlo. Siempre has confiado en mí, en mis capacidades y en mis sueños. Por todo el esfuerzo que has hecho para que yo pudiera cumplir mis ilusiones y objetivos en la vida. Gracias.

A Josep, por estar al lado de mi madre y del mío, porque nos has apoyado a las dos. Gracias por tus muestras de ánimo. También mencionar a Marta, siempre has confiado en mí y me has dado todo tu aliento para que siguiera adelante. Por todas las conversaciones a distancia que me han ayudado a salir adelante.

Agradecer a la UdL - Campus Igualada por poder realizar mis estudios en sus instalaciones y brindarme la oportunidad de llevar a cabo esta tesis. Un agradecimiento especial para el personal de la A³ Leather Innovation Center, las cuales han sido formadoras y compañeras de trabajo, gracias por compartir vuestro conocimiento, habéis sido un apoyo muy importante. Agradecer a la Dr. Anna Bacardit la oportunidad de realizar esta tesis y por el seguimiento de esta.

También agradecer a MINECO por la financiación del proyecto No VOCs: Innovador artículo de cuero sostenible libre de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) y reticulantes (RTC-2016-4575-5), del cual forma parte esta tesis.

RESUMEN

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) surgen de los productos químicos utilizados en las diversas etapas del proceso de fabricación del cuero. Uno de los objetivos de la industria del curtido es minimizar o eliminar los COV, sin reducir la calidad del cuero. Las emisiones de COV están controladas por la legislación mediante el Anexo VII de la Directiva 2010/75/UE, Actividad nº 13; siendo el límite de 75 a 150 g de disolvente emitido por m² de cuero acabado. Los niveles de emisión de COV para estar en conformidad con las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) para la producción de cuero en Europa están entre 10-25 g / m² expresados como valores promedio anuales.

La presente tesis tiene como objetivo el desarrollo de nuevos métodos analíticos para la identificación y cuantificación de COV emitidos por nuevos polímeros diseñados a escala piloto para el acabado del cuero. Estos, son resinas de poliuretano formuladas para reducir la concentración de COV durante el proceso de síntesis. Los productos químicos que son objeto de estudio son los siguientes: dipropilenglicol monometil éter (DPGME), DBE-3 (una mezcla de ésteres dibásicos) y trimetilamina (TEA). Para llevar a cabo, las nuevas metodologías de ensayo, éstas se dividen según la matriz de la muestra. Es decir, que se ensayan las resinas, el film resultante de estas, el cuero acabado y también se realiza un estudio del ambiente de trabajo cuando el operario está manipulando las resinas y aplicando el acabado.

La microextracción en fase sólida (SPME), se utiliza en las muestras de resina y ésta es una técnica de preparación de muestras utilizada para la extracción de COV apta para muchas aplicaciones, junto con la cromatografía de gases para eluir y determinar este tipo de compuestos en muestras sólidas y líquidas. Las principales ventajas de esta técnica son la velocidad y alta sensibilidad; no requiere manipulación de muestras o procedimientos de extracción con solventes, siendo una técnica de extracción respetuosa con el medio ambiente, acelera la separación y aumenta el rendimiento. Además, esta técnica es extremadamente rentable en comparación con los métodos de extracción alternativos.

Se analizaron once muestras de resinas a escala de laboratorio mediante HS-SPME

seguido de cromatografía de gases (GC-MS). Se han identificado eficazmente DPGME y DBE-3. Los compuestos se identifican mediante un método cuantitativo utilizando curvas de calibración externas para los compuestos objetivo. La técnica no es eficaz para determinar el compuesto TEA, ya que los cromatogramas mostraron picos de baja resolución para el estándar.

La Desorción Térmica (TD) acoplada a la GC-MS es la metodología utilizada para el ensayo de films y cuero acabado con las resinas poliuretánicas sintetizadas y el aire del ambiente de trabajo mientras se realiza el proceso de aplicación. Esta técnica de extracción de analitos es altamente sensible por lo que conlleva una gran mejora en este campo de estudio. Además, esta técnica también es respetuosa con el medio ambiente ya que minimiza el uso de disolventes orgánicos para el ensayo de COV y la manipulación de la muestra es mínima.

Se ensayaron 11 muestras de films a nivel cualitativo y se pudieron identificar los 3 componentes objeto del estudio, para ello se adaptaron las normas ISO 12219-3 e ISO 16000-6. También se ensayó cuero acabado a escala piloto con el método de adquisición de datos SCAN, tanto a nivel cualitativo como cuantitativo y como resultado del estudio se determinó que la metodología podía mejorar realizando un barrido SIM, ya que uno de los isómeros del disolvente DPGME no fue viable para el ensayo cuantitativo. Se analizaron 4 muestras de cuero a escala industrial con un barrido SCAN-SIM por lo que se pudieron determinar con éxito los analitos de interés. Por lo que se refiere al análisis de COV en el ambiente de trabajo se utilizó la norma ISO 16017-2, se realizó a nivel cualitativo utilizando dos tipos diferentes de tubos sorbentes para la captación de COV.

Palabras clave: COV, HS-SPME / GC-MS, TD-GC-MS, resinas de poliuretano, cuero.

RESUM

Els compostos orgànics volàtils (COV) sorgeixen dels productes químics utilitzats en les diverses etapes del procés de fabricació del cuir. Un dels objectius de la indústria del cuir es minimitzar o eliminar els COV, sense reduir la qualitat del cuir. Les emissions de COV estan controlades per la legislació mitjançant l'Annex VII de la Directiva 2010/75/UE, Activitat n°13; sent el límit de 75 a 150 g de dissolvent emes per m² de cuir acabat. Els nivells d'emissió de COV per estar d'acord amb les Millors Tècniques Disponibles (MTD) per la producció de cuir a Europa estan entre 10-25 g/m² expressats com valors promig anuals.

Aquesta tesi té com a objectiu el desenvolupament de nous mètodes analítics per la identificació i quantificació de COV emesos per nous polímers dissenyats a escala pilot per l'acabat del cuir. Aquests, son resines de poliuretà formulades per reduir la concentració de COV durant el procés de síntesi. Els productes químics que son objecte d'estudi son els següents: dipropilenlicol monometil èter (DPGME), DBE-3 (una barreja d'esters dibàsics) i trimetilamina (TEA). Per portar a terme, les noves metodologies d'assaig, aquestes es divideixen segons la matriu de la mostra. Es a dir, que assagen les resines, el film resultant d'aquestes, el cuir acabat y també es realitza un estudi de l'ambient de treball quan l'operari esta manipulant les resines i aplicant l'acabat.

La microextracció en fase sòlida (SPME), s'utilitza en mostres de resina i aquesta es una tècnica de preparació de mostres utilitzada per l'extracció de COV apta per moltes aplicacions, junt amb la cromatografia de gasos per eludir i determinar aquest tipus de compostos en mostres sòlides i líquides. Els avantatges principals d'aquesta tècnica son la velocitat i alta sensibilitat; no requereix de manipulació de les mostres o procediments d'extracció amb dissolvents, sent una tècnica d'extracció respectuosa amb el medi ambient, accelera la separació i augmenta el rendiment. A més a més, aquesta tècnica es rentable en comparació amb altres mètodes d'extracció alternatius.

Es van analitzar 11 mostres de resines a escala de laboratori mitjançant HS-SPME seguit de cromatografia de gasos (GC-MS). S'han identificat amb èxit DPGME i DBE-3. Els

compostos s'identifiquen mitjançant un mètode quantitatiu utilitzant corbes de calibratge extern pels components objectiu. La tècnica no es eficaç per determinar el compost TEA, ja que els cromatogrames van mostrar pics de baixa resolució pel patró.

La Desorció Tèrmica (TD) acoblada a la GC-MS es la metodologia utilitzada per l'assaig de films i cuir acabat amb les resines poliuretàniques sintetitzades i l'aire de l'ambient de treball mentre es realitza el procés d'aplicació. Aquesta tècnica d'extracció d'analits es altament sensible el que implica una gran millora en aquest camp d'estudi. A més a més, aquesta tècnica també es respectuosa amb el medi ambient ja que minimitza l'ús de dissolvents orgànics per l'assaig de COV i la manipulació de la mostra es mínima.

Es van assajar 11 mostres de films a nivell qualitatiu i es van identificar els 3 components objecte de l'estudi, per portar a terme això es van adaptar les normes ISO 12219-3 i ISO 16000-6. També es va assajar el cuir acabat a escala pilot amb el mètode d'adquisició de dades SCAN, tant a nivell qualitatiu como quantitatiu i com a resultat de l'estudi es va determinar que la metodologia es podia millorar realitzant un escombrat SIM, ja que un dels isòmers del dissolvent DPGME no va ser viable per l'assaig quantitatiu. Es van analitzar 4 mostres de cuir a escala industrial amb un escombrat SCAN- SIM amb el qual es van poder determinar amb èxit els analits d'interès. Pel que fa a l'anàlisi de COV en l'ambient de treball es va utilitzar la norma ISO 16017-2, es va realitzar a nivell qualitatiu utilitzant dos tipus diferents de tubs sorbents per la captació de COV.

Palabras clave: COV, HS-SPME / GC-MS, TD-GC-MS, resines de poliuretà, cuir.

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOCs) and Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) arises from the chemicals used in the various stages of the leather manufacturing process. An important aim of the tanning industry is to minimize or eliminate VOCs and SVOCs, without lowering the quality of leather. VOCs and SCOVs emissions are controlled by the legislation through the Annex VII of Directive 2010/75/EU, Activity No 13; being the limit from 75 to 150 g of solvent emitted per m² of leather product produced. The VOC emission levels to be in conformity with the Best Available Techniques (BAT) for the leather production in Europe are between 10-25 g/m² expressed as annual average values.

The aim of this thesis is to develop new analytical methods for the identification and quantification of VOCs emitted by new polymers designed on a pilot scale for leather finishing. These are polyurethane resins formulated to reduce the concentration of VOCs during the synthesis process. The chemicals under study are the following: dipropyleneglycol monomethyl ether (DPGME), DBE-3 (a mixture of dibasic esters) and trimethylamine (TEA). To carry out the new test methodologies, these are divided according to the sample matrix. In other words, the resins, the film resulting of these resins, the finished leather are tested and a study of the work environment is also carried out when the operator is handling the resins and applying the finish.

The solid phase micro extraction (SPME) is used in resin samples and this is a sample preparation technique used for the extraction of VOCs for many applications, coupled with gas chromatography to elute and determine these type of compounds in solid and liquid samples. The main advantages of this technique are speed, high sensitivity; it does not require sample handling or solvent extraction procedures being environmentally friendly extraction technique, speeds up the separation, and increases throughput. In addition, this technique is extremely cost-efficient in comparison to alternate extraction methods.

Eleven samples of laboratory scale resins were tested by HS-SPME followed by gas chromatography (GC-MS). DPGME and DBE-3 have been identified effectively. The compounds are identified by a quantitative method using external calibration curves for the target compounds. The technique is not effective to determine the TEA compound, since the chromatograms shown poor resolution peaks for the standard.

The Thermal Desorption (TD) coupled to GC-MS was the methodology used for testing films and finished leather with synthesized polyurethane resins and the air of the work environment while the application process is carried out. This analyte extraction technique is highly sensitive so it brings a great improvement in this field of study. Furthermore, this technique is also environmentally friendly as it minimizes the use of organic solvents for VOC testing and sample handling is minimal.

Eleven film samples were tested at a qualitative level and the 3 components of the study could be identified, adapting the standards ISO 12219-3 and ISO 16000-6. Finished leather at pilot scale was also tested with SCAN data acquisition method, both qualitatively and quantitatively and as a result of the study it was determined that the methodology could be improved by performing a SIM acquisition method, since one of the isomers of the DPGME solvent wasn't viable for quantitative testing. Four leather samples were analyzed on an industrial scale with a SCAN-SIM acquisition method so that the analytes of interest could be successfully determined. Regarding the analysis of VOC in the work environment, the ISO 16017-2 standard was used, it was carried out at a qualitative level using two different types of sorbent tubes for the capture of VOCs.

Key words: VOC, HS-SPME/GC-MS, TD-GC-MS, polyurethane resins, leather.

GLOSARIO

- **μCTE:** Micro-Cámara (Microchamber)
- **ACE:** Acetona
- **ATR-FTIR:** Reflectancia Total Atenuada: Análisis Infrarrojo por Transformadas de Fourier
- **BDCM:** Bromodiclorometano
- **CAR:** Carboxeno
- **CDBM:** Clorodibromometano
- **COV:** Compuesto Orgánico Volátil
- **DCB-D4:** 1,4 diclorobenceno
- **DEHP:** di-(2-etilhexil)ftalato
- **DMF:** N,N- Dimetilformamida
- **DMFU:** Dimetilfumarato
- **DVB:** Divinilbenzeno
- **ECD:** Detector de captura de electrones
- **EGBE:** Etilenglicol butil éter
- **E-nose:** Nariz electrónica
- **FID:** Detector de Ionización de Llama (*Flame Ionization Detector*)
- **GC:** Cromatografía de Gases (*Gas Chromatography*)
- **GC-O:** Cromatografía de Gases- Olfatometría
- **HS:** Espacio de Cabeza (*Headspace*)
- **IAQ:** Calidad del aire interior
- **IPA:** Alcohol Isopropílico
- **MEK:** Metil Etil Cetona
- **MS:** Espectrometría de Masas (*Mass Spectrometry*)
- **NMF:** N-Metil formamida
- **PDMS:** Polidimetilsiloxano
- **SCAN:** Barrido completo de masas
- **SIM:** Monitorización de iones seleccionados (*Single Ion Monitoring*)
- **SPME:** Micro-Extracción en Fase-Sólida (*Solid-Phase Microextraction*)
- **SVOC:** Compuestos Orgánicos Semi-Volátiles

- **TCM:** Bromoformo
- **TCM:** Cloroformo
- **TD:** Desorción Térmica (*Thermal Desorption*)
- **TOF:** Cámara de Tiempo de Vuelo
- **UV:** Ultravioleta

JUSTIFICACIÓN

La legislación, tanto a nivel europeo (Directiva 2010/75/CE) como español (Real Decreto 117/2003), controla, limita y expone una serie de disposiciones en las instalaciones y actividades donde se utilicen disolventes orgánicos en sus procesos de producción. Este tipo de disolventes producen emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV). El control de estas emisiones de forma legal tiene como propósito contribuir a la disminución de la contaminación del medio ambiente y reducir los posibles efectos adversos sobre la salud de los operarios en las fábricas y también de los consumidores.

Los disolventes orgánicos son utilizados en la manufactura del cuero en determinadas etapas de producción, como en post-curtición y sobretodo en acabados. Debido a la legislación actual, los problemas medioambientales, los posibles efectos sobre la salud y las malas olores que pueden generar las emisiones de COV, este sector está implantando mejoras en el sistema de producción minimizando o substituyendo dichos disolventes por otros menos perjudiciales y así obtener un cuero sostenible, pero de la máxima calidad posible. Aún con estas medidas, se producen emisiones de COV, por este motivo es importante desarrollar un método de análisis para identificar y/o semi-cuantificar los COV.

En consecuencia, el presente estudio que forma parte del Proyecto No VOCs¹, pretende desarrollar nuevas metodologías de detección y cuantificación de COV que se encuentran en los productos de aplicación de acabados, los films resultantes de estos productos y el cuero, basadas en el sistema de Micro-Extracción en Fase-Sólida (SPME) con la técnica de muestreo Headspace (HS) junto a la Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (GC-MS) y la tecnología de Desorción Térmica (TD) también acoplada a la Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (GC-MS).

¹ Proyecto No VOCs: Innovador artículo de cuero sostenible libre de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) y reticulantes. Programa Estatal I+D+i Orientada a los Retos de la Sociedad. MINECO. Retos de colaboración 2016. RTC-2016-4575-5.

La Desorción Térmica (TD) supone un avance importante respecto a las metodologías actuales debido a la mejora de la sensibilidad de detección permitiendo la identificación in situ y cuantificación simple y rápida de los COV emitidos por el cuero y en films.

La Micro-Extracción en Fase-Sólida (SPME) es una técnica de extracción de COV simple, efectiva y económica que combina el muestreo y el aislamiento de los analitos en un solo paso ahorrando tiempo al analista.

Asimismo, tanto la Micro-Extracción en Fase-Sólida (SPME) como la Desorción Térmica (TD) son técnicas respetuosas con el medio ambiente, ya que no incluyen o bien minimizan la utilización de disolventes orgánicos para realizar la extracción de los analitos y la manipulación de la muestra es mínima disminuyendo así el riesgo de contaminación de esta.

OBJETIVOS

El objetivo es llevar a término el desarrollo y puesta en marcha de nuevos métodos analíticos de detección y semi-cuantificación de COV en las diferentes matrices que se estudian en este proyecto. Debido a las diferencias del estado material de las muestras a analizar se deben utilizar las técnicas analíticas más adecuadas y así obtener resultados fiables. También se tienen en consideración las limitaciones de dichas técnicas, ya que el sistema de Desorción Térmica (TD) no es posible utilizarlo en muestras que contengan más de un 12% de agua. Por lo tanto, se clasifican los objetivos del estudio según la matriz de ensayo, tal y como se muestra a continuación:

- **Resinas para el acabado del cuero:** Desarrollo y puesta en funcionamiento de un método analítico para la caracterización y cuantificación de COV mediante el sistema de Micro-Extracción en Fase-Sólida (SPME) con la técnica de muestreo Headspace (HS) y ensayo con Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (GC-MS).
- **Film:** Adaptación y puesta a punto del ensayo normalizado ISO 12219-3² y de la norma ISO 16000-6³ para identificar COV mediante Desorción Térmica (TD) y posterior elución mediante Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (GC-MS).
- **Cuero:** Puesta en marcha del ensayo de COV en cuero acabado adaptando las normativas ISO 12219-3 e ISO 16000-6 mediante Desorción Térmica (TD) acoplada a la Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (GC-MS). Este último objetivo se divide en dos sub-apartados, ya que se desarrollan dos métodos de adquisición de datos diferentes en el cromatógrafo. El primer método se realiza en modo SCAN, el cual realiza un barrido general de los analitos presentes en la

² ISO 12219-3: Interior air of road vehicles - Part 3: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials - Micro-scale chamber method.

³ ISO 16000-6: Indoor air- Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID.

muestra. El segundo método se ejecuta en modo SIM, y solo se centra en los analitos objeto de estudio.

- **Ambiente de trabajo:** Puesta en marcha del ensayo de COV en el ambiente de trabajo adaptando la normativa ISO EN 16017-2⁴ mediante Desorción Térmica (TD) acoplada a la Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (GC-MS).

⁴ISO 16017-2: Indoor, ambient and workplace air - Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography - Part 2: Diffusive sampling.

ESTADO DEL ARTE

Tal y como se explica en los apartados de justificación de la tesis y los objetivos, en este estudio se utilizan dos metodologías de ensayo diferentes, la Micro-Extracción en Fase Sólida (SPME) y la Desorción Térmica (TD) por lo que a continuación se describirá el estado del arte de cada una de estas técnicas.

- **Micro-Extracción en Fase Sólida (SPME)**

La Micro-Extracción en Fase-Sólida (SPME) es una técnica simple y efectiva que elimina la necesidad de utilizar disolventes por lo que es respetuosa con el medio ambiente y combina muestreo y aislamiento de los analitos en un solo paso con el consiguiente ahorro de tiempo para el analista. Esta metodología fue desarrollada a principios de la década de los 90s por Pawliszyn et al. como nuevo método de muestreo y preparación de muestras para su posterior análisis mediante cromatografía, la cual posteriormente fue ampliada por Zhang y Pawliszyn con la modalidad de extracción de Espacio de Cabeza (HS). (Ouyang y Pawliszyn 2006; Marsol-Vall et al. 2017; Lan et al. 2017; Tunick, Iandola y Van Hekken 2013). La modalidad de muestreo HS se utiliza tanto en muestras sólidas como líquidas cuando el objetivo es la determinación de compuestos volátiles en la muestra o cuando la matriz está muy sucia, ya que esta modalidad de extracción la fibra se expone, pero no entra en contacto con la muestra, alargando así la vida útil de esta. (MERCK 2018; Reyes Ferrera 2015; López-Grimau y Gutiérrez 2005)

Desde su concepción, esta técnica se ha aplicado en varias áreas como el medio ambiente, alimentación, aromas y perfumes y también en farmacéutica. Miles de artículos sobre SPME han sido publicados. Entre estos, aproximadamente el 40% se centra en aplicaciones sobre el medio ambiente y la cantidad de literatura sobre este tema aumenta cada año. (Ouyang y Pawliszyn 2006)

En la industria alimentaria se utiliza esta técnica tal y como se explica en el artículo de J. Torrens y M. Riu-Aumatell que junto a su equipo estudió 49 componentes volátiles presentes en los vinos tanto blancos como tintos mediante HS-SPME/GC-MS. En este

estudio se optimizó el tipo de fibra SPME. Se ensayaron el comportamiento de cuatro fibras SPME comerciales diferentes polidimetilsiloxano (PDMS), PDMS - divinilbenceno (DVB), carboxeno (CAR) - PDMS, PDMS - DVB - CAR. La fibra PDMS-DVB- CAR fue la más apropiada para la obtención del perfil volátil más amplio en vinos. Las mejores condiciones de extracción con este tipo de fibra se fijaron en 40 minutos a 35°C. La elección de esta fibra y de las condiciones de extracción se determinaron experimentalmente, ya que con esta fibra y las variables de tiempo y temperatura se obtuvieron mayores áreas de los compuestos volátiles estudiados en los vinos. También se tuvo en cuenta la reproducibilidad del ensayo aplicando las condiciones optimizadas en los dos tipos de vinos, obteniendo así un método válido para los dos tipos de muestra. (Torrens et al. 2004)

Otro estudio donde se utiliza esta metodología de ensayo en la industria alimentaria es la que realizó en 2013 Michael H. Tunick y su equipo, que optimizó diferentes métodos ensayos mediante HS-SPME para leche, queso y suero de leche en polvo. Las técnicas para determinar COV en productos lácteos mediante HS-SPME/GC-MS se han de optimizar para obtener resultados de la máxima confianza con las mínimas modificaciones del método y tiempos de análisis. En este estudio se optimizaron las variables de incubación y extracción de los analitos mediante HS-SPME. Las condiciones cromatográficas se adaptaron a cada una de las matrices de ensayo, ya que estas no se comportan de la misma manera y se optimizaron también las rampas de trabajo para que los picos cromatográficos tuviera el mayor grado de elución posible. Antes de realizar los ensayos para optimizar el método de extracción de volátiles, las muestras se congelaron para evitar posibles contaminaciones y el día antes del análisis, estas se almacenaron en nevera.

Las muestras de leche se analizaron usando diferentes condiciones de equilibrio y extracción. Todas las muestras se sometieron a un proceso de equilibrio a 40°C durante 1, 5 y 30 minutos. Los volátiles se adsorbieron sobre la fibra SPME a 40°C durante 30 y 60 minutos. En este caso concreto las abundancias relativas en los cromatogramas aumentaron con el máximo nivel de tiempo y temperatura. Los resultados del estudio con leche indican que, al incrementar el tiempo de análisis de las muestras, aumenta el número de compuestos detectados. No obstante, se ha de tener en cuenta que las extracciones a

altas temperaturas pueden concentrar compuestos de mayor peso molecular en las fibras y desplazar los de menor peso molecular debido a la capacidad de la fibra SPME.

Para las muestras de queso se siguió el mismo procedimiento, pero la temperatura tanto de incubación como de extracción fue de 60°C y el tiempo de extracción fue de 60 y 30 minutos, siendo esta última la óptima. Un tiempo más largo de extracción puede causar que la fibra se sature y pierda volátiles.

Las condiciones HS-SPME/GC-MS para la extracción de volátiles en muestras de suero de leche en polvo a 40°C durante 30 min produjeron mejores resultados que durante 1h a 40°C o 2h a 50°C. Además, se determinó que el período de equilibrio óptimo era de 30 minutos.

En resumen, se debe alcanzar un equilibrio entre la detección de los compuestos que están presentes en las muestras y evitar la formación de nuevos compuestos químicos en esta y así completar el análisis de manera oportuna según la matriz a analizar. (Tunick, Iandola y Van Hekken 2013)

La Universitat de Lleida y la *Università degli Studi di Torino* realizaron un estudio conjunto sobre el perfil volátil de la fibra proveniente de nueve subproductos de frutas de la industria alimentaria (elaboración de zumos). Los subproductos ricos en fibra pueden servir como agentes de carga no calóricos y económicos para el reemplazo parcial de harinas, grasas y azúcares. Un aspecto clave para la utilización de estas fibras, es el aroma, por este motivo se estudia la composición volátil de estas.

El objetivo del estudio fue la caracterización volátil de varias matrices, las fibras analizadas fueron de manzana, pera, melocotón, zanahoria, pulpa de limón, naranja, cáscara de naranja, mandarina y cáscara de mandarina mediante HS-SPME/GC-MS. Las muestras se obtuvieron de varios lotes de materia prima industrial procesada de una línea de producción de zumos operativa. El peso de la muestra varió entre 100 mg y 1 g, dependiendo de la matriz. La fibra se homogeneizó en 10 ml de agua saturada con sal y se colocó en un vial SPME de 20 ml. La fibra que se utilizó fue CAR/PDMS/DVB de 50 y 30 μm , la extracción se produjo a 50°C durante 45 minutos con una agitación de 250

r.p.m. La desorción de la fibra se realizó a 250°C durante 5 minutos. Se trabajó en modo split 1:5, se usó como gas portador helio con un flujo de 1 mL/min. La temperatura del horno se programó a 50°C (1 minuto) hasta 160°C con un incremento de 3°C por minuto, luego aumentó la temperatura hasta llegar a los 250°C con un incremento de 20°C por minuto manteniendo esta última temperatura durante 2 minutos. Los resultados mostraron un % RSD satisfactorio <11%, los cromatogramas revelaron una gran similitud entre las muestras de cítricos y que la fracción volátil de las muestras de manzana, pera, melocotón y zanahoria eran relativamente pobre. (Marsol-Vall et al. 2017)

En el campo de la medicina también se utilizó esta tecnología de análisis. En 2019 diversas universidades de Brasil se unieron para realizar un estudio sobre la determinación de COV en diversas partes de la planta del género *Plectranthus* mediante HS-SPME e hidrodestilación. Este tipo de planta tiene aproximadamente 300 especies y son nativas de África, Asia y Australia. Alrededor de 62 especies se utilizan como plantas medicinales, ya que tienen propiedades antisépticas, purgantes, se utilizan en el tratamiento de alergias, dolor de estómago y muelas.

Aunque la composición química de las hojas de esta especie y sus propiedades farmacológicas se han investigado detalladamente, no existe ningún estudio sobre las propiedades químicas ni medicinales de las raíces y los tallos, por tal motivo, en este estudio mediante la tecnología HS-SPME y su posterior análisis por GC-FID (detector de ionización de llama) para análisis cuantitativo y GC-MS para análisis cualitativo y la hidrodestilación se determinaron los COV de todas las partes de la planta.

Se identificaron 73 COV en raíces, tallos y hojas de la especie *Plectranthus*, el 23,3 % de los COV fueron determinados únicamente por HS-SPME, el 27,4 % por hidrodestilación y el 49,3% de los compuestos identificados fueron extraídos con ambos métodos, la metodología SPME fue más eficaz para los compuestos más volátiles mientras que la hidrodestilación fue más adecuada para separar compuestos de mayor masa molar. (Camelo et al. 2019)

Otro estudio relacionado con la salud y que utilizó esta técnica para aislar los analitos de interés fue el realizado en 2008 por Wang y Lu, en el que se determinaron diferentes tipos

de compuestos químicos en la saliva de trabajadores del sector del cuero. La saliva es un tipo de muestra que ayuda al diagnóstico de enfermedades, controlar el consumo de drogas y también se utiliza para el control a la exposición de disolventes peligrosos. El objetivo del estudio fue establecer un método analítico mediante HS-SPME y su posterior elución por GC-MS alternativo, mediante el cual la matriz de saliva puede ser controlada para la identificación de múltiples compuestos tales como la metil etil cetona (MEK), alcohol isopropílico (IPA) y N,N-dimetilformamida (DMF) que son disolventes comunes utilizados en la fabricación de cuero, así como también la acetona (ACE) y la N-metil formamida (NMF).

Esta técnica se pretendía utilizar como método de control alternativo e investigar la posible exposición del trabajador a disolventes peligrosos, para ello se empleó una fibra SPME de CAR-PDMS de 75 μm y se evaluaron los parámetros de extracción y desorción para obtener así unos resultados fiables. Los límites de detección fueron de 0,004; 0,003; 0,006; 0,05 y 0,10 $\mu\text{g/mL}$ para ACE, MEK, IPA, DMF y NMF respectivamente. La validación del método se realizó con patrones enriquecidos con saliva en blanco, y se hizo una correlación entre HS-SPME y el método tradicional de ensayo. Los coeficientes de correlación fueron mayores a 0,9960 para cada analito y no se encontraron diferencias significativas entre los dos métodos comparados. El ensayo por SPME obtuvo unos límites de detección más bajos y una buena precisión. Una vez validado el método se realizaron análisis de muestra de saliva reales en trabajadores de una fábrica de cuero sintético. (Wang y Lu 2009)

En 2012 se realizó otro estudio relacionado con el sector sanitario, en el cual se utilizó la metodología HS-SPME para la determinación de COV en sangre y su posterior análisis mediante GC-MS. Algunos de estos compuestos químicos pueden ser perjudiciales para la salud de ahí la importancia de identificar su presencia en sangre.

Este estudio se centró en 60 analitos indicados en el método EPA 524.2. Se optimizaron las variables del método de extracción HS-SPME para obtener la máxima sensibilidad posible. La extracción se realizó a 30°C durante 50 minutos y la desorción a 250°C durante 50 segundos. Las condiciones cromatográficas obtenidas fueron las siguientes: helio como gas portador con un flujo de 1,4 mL/min se trabaja con un split 1:100, la rampa de

trabajo empieza a 35°C durante 5 minutos y se incrementan 3°C por minuto hasta llegar a los 50°C, una segunda rampa con un incremento de 5 °C/minuto hasta los 130°C y una última rampa de 8°C por minuto hasta llegar a una temperatura final de 200°C. Se trabaja en modo SIM, esto quiere decir que el sistema solo se centra en los analitos problema.

El método se validó y obtuvo una precisión entre 1,35 y 8,27% y una exactitud entre un 6,78 y un 14,06%. Se estudiaron los COV de interés tanto a nivel cualitativo como cuantitativo en muestras de sangre de áreas industriales de Corea del Sur y muestras de sangre de una zona de control, el estudio mostró que la concentración de COV en sangre de la zona industrial era superior que en la zona de control. (Lee et al. 2012)

El control de la calidad del agua es importante y por lo tanto se necesitan métodos de ensayo eficaces y rápidos. En 2008 V. H. Niri y su equipo desarrollaron un método rápido para la extracción y análisis de COV, en aguas potables con la técnica HS-SPME. Se utilizó la técnica instrumental GC junto a una cámara de tiempo de vuelo (TOF) y un detector MS, obteniendo así una velocidad de adquisición rápida y potente. La contaminación del agua es un problema creciente en todo el mundo, lo que lleva a un aumento de problemas de salud y falta de agua potable en algunas zonas. Los COV son los contaminantes más comunes en el agua potable, las fuentes de contaminación de las aguas pueden ser la eliminación de efluentes industriales y desechos, vertidos de petróleo o gasolina o bien pesticidas y herbicidas utilizados en agricultura.

El nivel máximo permitido de estos compuestos suele ser muy bajo por lo que se necesitan métodos de ensayo muy sensibles, por este motivo la GC junto HS-SPME es una buena opción de análisis para este tipo de muestras. Se optimizó la extracción de analitos mediante HS-SPME, para ello escogieron el tipo de fibra que mejores resultados ofrecía siendo esta DVD/CAR/PDMS. La fibra CAR/PDMS también presentaba unos resultados favorables para la mayoría de COV estudiados. También se estudió el efecto iónico añadiendo sal a las muestras, ya que generalmente aumenta la cantidad de analitos en la parte de Headspace del vial, pero se observó que para los COV su adicción no era un hecho significativo. El tiempo de incubación fue 1 minuto. La temperatura de extracción óptima fue de 35°C y el tiempo de extracción fue de 1 minuto para los COV más volátiles y de 2 minutos para los menos volátiles. La temperatura del inyector del cromatógrafo

óptima fue de 270°C y la desorción durante 45 segundos. El método optimizado permitió estudiar 27 COV presentes en el agua potable, se determinó que esta tecnología de ensayo es rápida y sensible, además se sugiere como alternativa al método oficial EPA 624 (purga y trampa). (Niri, Bragg y Pawliszyn 2008)

Otro estudio relacionado con el agua fue realizado en 2014 por diversos centros de investigación de Portugal, que optimizaron las condiciones analíticas del ensayo por HS-SPME para la determinación de trihalometanos en muestras de agua de piscinas. Los trihalometanos son compuestos volátiles generados por productos de desinfección para la inactivación de microorganismos en las piscinas. La reacción entre el cloro o el bromo con precursores orgánicos presentes en el agua de la piscina como el sudor, cabello, orina, saliva, etc... pueden originar reacciones dando lugar a este tipo de compuestos volátiles.

Los componentes volátiles que se detectan con mayor frecuencia son el cloroformo (TCM), bromodiclorometano (BDCM), clorodibromometano (CDBM) y el bromoformo (TBM) siendo estos posiblemente cancerígenos, de aquí la importancia de su determinación. Las condiciones de ensayo (incubación, extracción y desorción) HS-SPME varían según el analito, pero el volumen de muestra fue el mismo para todos los ensayos, 1,6 ml de muestra (agua de piscina) se introdujeron en un vial de 4 mL SPME. El vial se calienta a baño maría con una placa calefactora con agitador, cuya velocidad de agitación se fija en 300 r.p.m.

La separación de los analitos se realiza por GC con un detector de captura de electrones (ECD). Se utilizó helio como gas portador a un flujo de 1,2 mL/min. Las condiciones de trabajo del cromatógrafo fueron las siguientes: el horno se mantuvo a 40°C durante 2 minutos, luego se inició una rampa de 10°C por minuto hasta llegar a los 100°C, esta temperatura se mantuvo durante 2 minutos y se volvió a elevar la temperatura hasta los 150°C mediante un incremento de 15°C por minuto. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 250°C y de 300°C respectivamente.

Para la optimización del ensayo mediante HS-SPME se utiliza el diseño experimental factorial examinando así gran cantidad de factores simultáneamente y así poder determinar cuáles tienen efectos significativos en el análisis. Se concluyó que las mejores

condiciones de extracción eran de 45°C durante 25 minutos y un tiempo de desorción de 5 minutos. Este método se aplicó a 27 muestras de agua de piscinas de Oporto. El único analito detectado en todas las muestras fue cloroformo, 4 de las muestras excedieron el valor de referencia para este tipo de compuesto en aguas de piscinas indicado por la Autoridad de Salud portuguesa. (Maia et al. 2014)

El estudio relacionado con la calidad del agua realizado en 2016 por Hamed Piri-Moghadam, Fardin Ahmadi y Janusz Pawliszyn dónde realizaron una revisión sobre diversos métodos oficiales normalizados (US EPA 8272:2007 (*PAHs in sediment water*); ISO 27108:2013 (pesticidas en aguas); ISO 17943 (COV en aguas); ASTM D 6520:2000 y ASTM D 6889:2003) y la validación entre inter-laboratorios de estos métodos.

El objetivo de estos análisis es el control de contaminantes presentes en el agua, tales como pesticidas, COV y compuestos fenólicos, entre otros. El propósito del estudio fue mostrar que la metodología SPME podría adoptarse como protocolo estándar en los laboratorios. Para ello, se comparó la extracción de analitos mediante SPME con las técnicas oficiales de preparación y extracción de analitos. El ensayo de aguas mediante SPME tiene una precisión y repetitividad similares a la de los métodos oficiales con la ventaja de la exclusión del uso de disolventes orgánicos. Cada vez se acepta más por parte de organizaciones como la US-EPA, ISO y ASTM el método SPME como un método oficial de rutina en diversas aplicaciones y muestras. (Piri-Moghadam, Ahmadi y Pawliszyn 2016)

En 2018 la *University of Environmental and Life Sciences* junto la *Iowa State University* determinaron por primera vez a escala laboratorio los COV de los desechos carbonizados derivados de la combustión. Las muestras se generaron a partir de la torrefacción de residuos municipales. La técnica utilizada fue HS-SPME y GC-MS y se identificaron 84 COV, muchos de ellos tóxicos como, por ejemplo, derivados del benceno o el tolueno. Los COV con mayores emisiones fueron nonanal, octanal y heptanal. En este estudio no se optimizó el método de muestreo, pero se realizó en base a consideraciones prácticas y ensayos preliminares con el objetivo de extraer los analitos de la manera más confiable la mayor cantidad de COV posible mediante una extracción relativamente corta. La metodología SPME es útil para estudiar las emisiones de COV y los resultados obtenidos

proporcionan una base inicial de tipos y cantidades de COV emitidos por los desechos carbonizados. (Białowiec et al. 2018)

M. C. Gutiérrez y M. Droguet en 2002, utilizaron la técnica HS-SPME con el objetivo de identificar los compuestos causantes del mal olor en una muestra textil, concretamente en una prenda confeccionada en algodón y poliéster. Ésta, estaba almacenada en una bolsa de plástico junto con un cartón y desprendía un olor no identificado desagradable.

Algunos de los compuestos causantes del mal olor suelen ser COV por lo que se realizó un ensayo de la prenda por HS-SPME para su posterior elución por GC-MS. Al tratarse de una muestra sólida se tomó 1 g de esta y se cortó en trocitos más pequeños para poder introducirla en el vial SPME. Las condiciones cromatográficas eran las siguientes: 40°C (inicial), 120°C (final), gradiente: 3°C/min. La inyección se efectuó en modo split 1:75 a 200°C. El modo de adquisición era SCAN y la identificación de los COV se realizó a partir de su espectro de masas a través de la librería NIST. Los resultados del ensayo mostraron que el mala olor provenía de hidrocarburos aromáticos, disolventes clorados y sulfuros orgánicos, concretamente dimetil disulfuro y dimetil trisulfuro. Como conclusión se determinó que los principales causantes del mal olor de la prenda eran los sulfuros, que curiosamente provenían del cartón que estaba dentro de la bolsa donde se almacenaba la prenda. (Gutiérrez y Droguet 2002)

En 2005 M. C. Gutiérrez junto a V. López-Grimau continuó con el estudio de componentes que causan mal olor en tejidos, pero en este caso se centra en la trimetilamina. Se ensayó una muestra textil con fuerte olor a pescado. Las condiciones de ensayo variaron respecto al estudio anterior, el peso de la muestra fue de 2 g y las condiciones cromatográficas también se adaptaron a la naturaleza del analito. Se trabajó en modo splitless y SCAN. Los resultados muestran que el olor proviene de la trimetilamina y la hexamina, se concluyó que con la técnica de extracción HS-SPME se obtiene un resultado cualitativo de forma rápida permitiendo identificar el origen del mal olor y evitando así el ensayo de aminas normalizado. (López-Grimau y Gutiérrez 2005)

El dimetilfumarato (DMFU) es un polvo cristalino blanco que se utiliza para evitar el crecimiento de hongos y moho en diversos productos. Este compuesto químico ha sido

motivo de gran preocupación en la Comunidad Europea, ya que se identificó como causante de varias reacciones alérgicas. Motivo suficiente para que en 2009 Narizzano y su equipo desarrollara un método de análisis para la determinación de DMF en cuero mediante HS-SPME y su posterior determinación por GC-MS y por extracción por solventes (SE).

El DMF se utiliza como biocida para evitar el deterioro de artículos de cuero durante su almacenamiento o transporte, este químico está prohibido dentro de la UE, pero fabricantes externos a este territorio podrían usar este biocida y luego exportar los productos. La Directiva Europea establece un límite máximo de 0,1 mg de DMFU/ kg, a pesar de ser un tema de gran importancia no existía hasta el momento ningún método analítico propuesto.

Se desarrollaron y validaron varios métodos para el análisis de DMFU en gel de sílice y en diversos productos de cuero por extracción con solvente (SE) o bien mediante HS-SPME junto con GC-MS. Se proyectaron estos métodos con el objetivo de poder realizarse de manera fácil, rápida y con una instrumentación de uso común en el laboratorio.

El método SE, es una técnica de extracción con solvente, en este caso acetona y se emplea en muestras de gel de sílice y otros productos similares, la repetitividad y precisión para este compuesto fueron aceptadas. El límite de cuantificación se ajusta a los requisitos de las normativas europeas. El segundo método, HS-SPME se utilizó en muestras en las cuales no se puede realizar la extracción con solventes, principalmente cuero, aunque también se aplicó al gel de sílice. El peso de las muestras estudiadas fue de 5 gramos. Se testaron dos fibras diferentes, una fibra de PDMS y otra fibra de DVB-CAR-PDMS, siendo la primera la que proporciona una mejor linealidad para el DMFU y una mejor respuesta para el analito. Los cromatogramas se adquirieron en modo SCAN/SIM, el modo de escaneo completo (SCAN) se utiliza para la identificación del analito de estudio, mientras que la modalidad SIM es más útil para la cuantificación de este. La cuantificación se realiza mediante patrón interno y para ello se estudia la utilización del naftaleno-D8 y el 1, 4 diclorobenceno-d4 (DCB-D4), siendo el primero el más adecuado. Se utilizaron viales SPME de 40 mL herméticos, las muestras se calentaron a 80°C en un

baño termostático y el tiempo de equilibrio fue de 5 minutos. El tiempo de extracción fue de 30 minutos mientras que el tiempo de desorción de la fibra en el inyector del GC fue de 10 minutos. Se determinó que ambos métodos de ensayo son fáciles de ejecutar por el analista, son confiables y brindan respuestas rápidas. (Narizzano et al. 2009)

Otro estudio relacionado con la industria del cuero y la utilización de la técnica HS-SPME y posterior elución mediante GC-MS fue el realizado en 2010 en A³ Leather Innovation Center, donde también se desarrolló un método analítico para la detección del dimetilfumarato (DMFU). Este compuesto causa dermatitis y lesiones cutáneas, se solía hallar DMFU en cueros procedentes del mercado asiático, ya que en estos lugares de origen se utilizaba este producto químico, motivo por el cual la Unión Europea prohibió la presencia del DMFU.

En consecuencia, los laboratorios del sector del cuero y confección de calzado se vieron obligados a desarrollar un método analítico válido para este compuesto, ya que no existe ningún método oficial, y así evitar consecuencias en el consumidor. Se desarrolló un ensayo de DMFU mediante HS-SPME ya que es un método que no destruye la muestra y evita la utilización de disolventes orgánicos, esta metodología es rápida y simple. Una vez extraído el analito se procede a su ensayo mediante GC-MS, si se detecta la presencia de DMFU en la muestra se procede a realizar un segundo ensayo mediante la extracción sólido-líquido (SLE) con acetona y seguidamente se determina de forma cuantitativa el DMFU en su posterior ensayo por GC-MS.

El método cuantitativo se validó en términos de linealidad, precisión, sensibilidad y recuperación, demostrando así su fiabilidad. La cuantificación se realizó usando naftaleno-D8 como patrón interno. Los límites de detección fueron de 0,005 mg/kg y 0,03 mg/kg para los métodos HS-SPME/GC-MS y SLE-GC-MS, respectivamente. Dado que los límites están por debajo del límite máximo de 0,1 mg/kg impuesto por la Unión Europea, los métodos propuestos para la detección y cuantificación de DMFU son adecuados para aplicarlos en muestras de cuero. (Cuadros et al. 2010)

De Souza y su equipo en 2012 desarrollaron un nuevo procedimiento analítico basado en la técnica HS-SPME/GC-MS en modo SIM para la determinación de 16 fenoles en

muestras de cuero. Se optimizaron las condiciones de ensayo HS-SPME por medio de dos diseños experimentales, un diseño factorial fraccional de dos niveles seguido de un diseño compuesto central.

La fibra SPME que se utilizó fue de poliacrilato (PA) de 85 μm . Las condiciones óptimas para la extracción fueron las siguientes: 200 μL de agente derivatizante (anhídrido acético), 20 mL de solución acuosa saturada de NaCl y un tiempo y temperatura de 50 minutos y 75°C. Todas las condiciones optimizadas se obtuvieron con una masa de muestra de cuero fija (250 mg), el volumen del vial de 40 mL y el pH del tampón fosfato de 12 a una concentración de 50 mmol/L.

Los límites de detección oscilan entre 0,03 y 0,20 ng/g y el porcentaje de la desviación estándar relativa es inferior al 10,23%. Se demostró que el método validado es adecuado para la determinación y cuantificación de fenoles en muestras de cuero, ya que es una tecnología simple, rápida y sensible. (de Souza Silveira et al. 2012)

En la industria del cuero esta metodología de ensayo también se utiliza tal y como indica un estudio realizado en el centro de investigación A³ Leather Innovation Center junto el CSIC en 2013. Se desarrolló un ensayo mediante HS-SPME acoplado al GC-MS para la determinación de COV más habituales en el acabado del cuero.

Las condiciones óptimas de ensayo se determinaron experimentalmente y se estableció que el tiempo de extracción es de 10 minutos y 65°C de temperatura, la etapa de desorción óptima es de 280°C durante 50 segundos. Otro aspecto importante que se tuvo en cuenta fue el acondicionamiento de la fibra después de su uso para asegurar su correcto funcionamiento, para asegurar la limpieza de la fibra SPME sigue en el inyector del cromatógrafo durante 10 minutos a 280°C. Otra variable fue la elección de la fibra, esta fue seleccionada también de forma experimental, la fibra óptima fue CAR/PDMS 75 μm . El peso de la muestra 0,7 g, la cual se cortó en trocitos justo antes de introducirla en el vial y sellarlo. Además, las condiciones cromatográficas también se optimizaron experimentalmente utilizando y/o modificando varias rampas de trabajo.

Las condiciones definitivas fueron las siguientes: el gas portador fue helio con un flujo

de 2 mL/min y un split de 1:25. La temperatura del horno se inició a 55°C durante 1 minuto, seguidamente se inicia una rampa de 6°C/min hasta llegar a los 180°C y por último se inicia otra rampa de 15°C por minuto hasta los 230°C.

Los resultados mostraron que este método podría resultar útil a nivel cualitativo y semi-cuantitativo ya que los valores RSD variaron desde el 3 al 30%. Se ha de tener en cuenta que el cuero es un material poco homogéneo y los COV se van liberando con el paso del tiempo. El método HS-SPME/GC-MS una vez validado se aplicó en muestras de cuero acabado comerciales siendo de utilidad para identificar ciertos COV incluidos en el Reglamento REACH como sustancias SVHC (*Substances of Very High Concern*). (Cuadros et al. 2013)

En 2014 se determinó por primera vez hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) en cuero. Este estudio realizado en China tenía el objetivo de determinar 9 de estos compuestos químicos utilizando la técnica HS-SPME junto a GC-MS. En este proyecto utilizaron una fibra PDMS de fabricación propia cuyos resultados compararon con una fibra SPME comercial. Se desarrolló el método y también se realizó la optimización de las variables. Las muestras para el estudio eran variadas, ya que se utilizó tanto cuero sintético como cuero natural.

El peso de la muestra fue de 50 mg de cuero triturado al cual se le añadieron 1 mL de acetona y 0,5 mL de metanol. La mezcla se extrajo mediante ultrasonidos durante 30 minutos y luego se añadieron 20 ml de NaSO₄ al 10%. Antes de la extracción el vial se colocó en un dispositivo magnético a 1000 r.p.m. durante 30 minutos, la extracción se realizó durante 60 minutos. La fibra se introdujo en el puerto del GC para su desorción. La temperatura del inyector fue de 270°C y se utilizó el modo splitless. El gas portador fue helio a un flujo de 1,2 mL/min. La temperatura inicial del horno fue de 50°C durante un minuto, seguidamente incrementó 20°C por minuto hasta llegar a los 150°C. Luego una segunda rampa de 10°C por minuto hasta llegar a los 250°C. Se comparó la eficiencia de extracción de la fibra PDMS casera con la de la misma fibra comercial y se concluyó que la fibra casera era viable para este experimento, por lo que fue la fibra elegida para la optimización del método. (Ke et al. 2014)

Dos centros de investigación de Lyon se unieron en 2014 para realizar un estudio para la determinación de COV mediante HS-SPME/GC-MS tanto en cuero como en textil. Las autoridades estatales francesas tomaron una serie de medidas para reducir las emisiones de COV y la presencia de productos que puedan desprender este tipo de componentes químicos en circulación, por lo tanto, se construyó un conjunto de 28 COV que incluían 20 compuestos halogenados alquilo y aromáticos, dos éteres y 6 hidrocarburos como estándares o modelos de la mayoría de COV que posiblemente se encontrarían en productos comerciales de cuero y textil.

Se utilizaron diversas matrices de cuero (piel de oveja curtida al cromo) y textil (algodón teñido) con cantidades conocidas de la mezcla de los 28 COV objeto del estudio. Se pesaron 20 mg de muestra y se cortaron en cuadrados de aproximadamente 5 mm, estas se introdujeron en el vial SPME. La extracción se realizó con un muestreador automatizado, los viales SPME se colocaron en un conjunto de bloques calefactados a 90°C. Las muestras se agitaron durante 45 minutos a 500 r.p.m. seguidamente se extrajeron los analitos y se desorbieron en el inyector del cromatógrafo a 230°C. Se trabajó en modo SIM (*Single Ion Monitoring*) para cuantificar los COV y en modo SCAN para su identificación. El método HS-SPME/GC-MS tiene un límite de cuantificación validado estadísticamente de 2,5 mg/kg para los 28 COV estudiados. (Chorier et al. 2014)

Dado que esta metodología de ensayo se puede aplicar a gran variedad de matrices y muestras para la determinación de COV, puede ser una opción viable para el estudio de COV en resinas para el acabado del cuero. Es importante destacar, que en la mayoría de estudios realizados enfatiza la exclusión del uso de disolventes orgánicos para la extracción de los analitos y una manipulación de la muestra poco invasiva o nula. También se destaca la rapidez y sencillez del método, además queda claro que un aspecto muy importante es la optimización de este, ya que así se obtienen respuestas cromatográficas mucho más grande respecto al área.

- **Desorción Térmica (TD)**

La técnica analítica conocida como desorción térmica (TD) proporciona la capacidad de determinar compuestos volátiles o semi-volátiles sin el uso de solventes en una amplia

gama de matrices de diferentes muestras como en el aire, juguetes, materiales de construcción, cabinas de automóviles, perfiles de sabor o fragancias y alimentos. Esta técnica también proporciona análisis en aplicaciones para pruebas forenses y emisiones de volátiles generales. Los sistemas TD se combinan con la cromatografía de gases (GC) siendo un método altamente sensible y versátil. (Agilent Technologies Inc. 2019a; 2019b)

Las cámaras de emisiones de gran tamaño se utilizan para determinar los COV en materiales de construcción en unas condiciones ambientales controladas. Por otro lado, las emisiones de COV de molduras de automóviles normalmente se testan mediante un proceso de desorción térmica utilizando un sistema de μ -CTE (micro-cámara) para la captación de los componentes volátiles. Esta es una herramienta que implica una detección rápida adecuada para el control de calidad a nivel industrial. El artículo publicado en 2007 de T. Schripp estudió el grado de correlación entre los métodos de captación de emisiones de compuestos volátiles en cámaras convencionales versus micro-cámaras, se realizaron experimentos con diferentes condiciones de temperatura, flujo de aire y tiempo de acondicionamiento de la muestra. Se obtuvo una buena correlación tanto a nivel cualitativo como cuantitativo en ensayos a temperatura ambiente.

Los parámetros que influyeron en mayor medida en la correlación de resultados para los experimentos realizados a altas temperaturas fueron la masa de la muestra y el tiempo de acondicionamiento. También se observó que dentro de las limitaciones de homogeneidad de las muestras el sistema μ -CTE proporcionó datos reproducibles.

Los métodos convencionales para medir las emisiones de COV, bajo unas condiciones determinadas requieren el uso de cámaras de emisiones de gran dimensión que normalmente necesitan un tiempo y un coste alto. La μ -CTE utilizada en el estudio consta de 6 micro-cámaras cilíndricas de acero inoxidable. Las seis micro-cámaras tienen suministrado simultáneamente un flujo controlado de aire sintético. El dispositivo consta de un regulador que permite la selección de un rango de flujo bajo o alto, en el proceso experimental de Schripp se utilizó el rango de flujo alto. Se utilizaron tubos de Tenax TA que se disponen en la salida de la micro-cámara.

El ensayo de las emisiones de compuestos orgánicos de referencia se llevó a cabo

mediante cámaras de vidrio de 1 m³ de acuerdo con la norma DIN EN ISO 16000-9 además de una cámara comercial de prueba de emisiones de acero inoxidable del mismo tamaño que la de vidrio. Tanto como para la identificación como para la cuantificación de volátiles, se tomaron muestras de volúmenes conocidos de aire de la cámara a través de tubos Tenax TA usando una bomba de aire.

Los tubos Tenax TA muestreados por ambos métodos de captación fueron desorbidos mediante un sistema TD y posteriormente eluidos mediante GC-MS. Los analitos se identificaron en base a los espectros de masas que se obtuvieron y se cuantificaron utilizando el factor de respuesta del tolueno. Para el ensayo se muestrearon tres tipos de materiales diferentes: revestimiento para paredes, espumas de poliuretano y plástico granular de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Tanto la espuma como el plástico se muestrearon a 65°C de acuerdo con el método estándar para emisiones en la industria automotriz.

Los resultados cromatográficos muestran que existe una buena correlación cualitativa entre los dos métodos de extracción de analitos para todas las matrices estudiadas. La correlación cuantitativa también fue buena para la mayoría de los COV, las excepciones se justificaron por la alta volatilidad de los analitos afectados por la transferencia de calor al tubo Tenax TA en la μ -CTE. (Schripp et al. 2007)

Un estudio realizado en 2007 en Taiwan pretendió determinar los COV presentes en coches nuevos. Se estudió el efecto de la temperatura en las emisiones de COV, por ello se realizaron pruebas en automóviles con y sin el aire acondicionado funcionando. Las principales fuentes de emisiones de COV son el cuero y la tela, por lo que se analizaron varios componentes del interior del coche.

Se testaron 5 marcas de automóviles nuevos, tanto de Taiwan como importados. Se extrajeron 12 COV por medio de la TD y se analizaron mediante GC-FID. Los COV de piezas interiores y adhesivos se ensayaron por SPME junto con GC/MS (técnica mencionada en el apartado anterior del estado del arte).

Las concentraciones variaron de forma notable entre marcas, la reducción de la

temperatura de la cabina redujo la mayoría de los niveles de COV, pero el impacto no fue estadísticamente significativo. Los ensayos revelaron que el hidroxitolueno butilado (BHT) era el químico más común, se identificaron hidrocarburos alifáticos de cadena larga, particularmente C14-C17 y de xileno y tolueno en muestras de adhesivos. Se determinó que con el paso del tiempo el nivel de COV dentro de las cabinas de los coches nuevos iba disminuyendo.

Previo al ensayo las puertas y ventanas de los vehículos se cerraron 1 hora antes del muestreo. Los dispositivos de muestreo se instalaron en un soporte y estos se colocaron en el vehículo abriendo la puerta durante un tiempo máximo de 10 segundos para reducir posibles interferencias. Las muestras se tomaron cerca de la posición del hombro del asiento del conductor para asegurarse que reflejaran las condiciones de la zona respiratoria del conductor. Las muestras de COV se absorbieron en tubos multi-lecho que se conectaron a bombas de muestreo portátiles y se desorbieron mediante TD junto a GC-FID. El tiempo de muestreo fue de 45 minutos y la velocidad de la bomba fue de 150 mL/min. Se seleccionaron los 12 compuestos volátiles más comúnmente encontrados en las muestras, los cuales fueron seleccionados en base a estudios previos. El gas portador fue nitrógeno con un flujo 1 mL/min, las muestras se desorbieron a 330°C durante 10 minutos. La temperatura del horno fue de 35°C mantenida durante 10 minutos, se aumentó hasta los 220°C la cual se mantuvo durante 8 minutos.

El promedio de la desviación estándar relativa de los duplicados fue inferior al 18% en todos los COV objeto de estudio. El estudio demostró que los niveles de COV dentro de las cabinas de los vehículos nuevos superan de forma notable las emisiones de automóviles más antiguos. También se demostró que la grasa utilizada para lubricar piezas mecánicas era la fuente más probable de alcanos de cadena larga, mientras que los adhesivos eran la principal fuente de tolueno y xileno en las cabinas. (Chien 2007)

En 2009, el *Institute of Industrial Product Inspection* y la *Chinese Academy of Inspection and Quarantine* se unieron para realizar un estudio sobre la determinación de aminas aromáticas provenientes de colorantes azoicos en fase líquida. Las aminas aromáticas se utilizan en la industria química y muchas de estas tienen consecuencias perjudiciales para los humanos. El principal origen de las aminas aromáticas son los colorantes azoicos, los

cuales se utilizan en textil, cuero, papel, pinturas y diversos bienes de consumo. Algunas investigaciones han demostrado que estos colorantes pueden descomponerse en aminas aromáticas mutagénicas y cancerígenas durante el uso por la reducción del grupo azo. Por este motivo el Parlamento Europeo prohíbe el uso de 22 de estas aminas tanto en cuero como en textil.

Se han desarrollado varios métodos analíticos para la determinación de aminas aromáticas a partir de la reducción de colorantes azoicos, estos métodos suelen dividirse en tres pasos: la reducción de los colorantes en una solución acuosa, seguida de la extracción de las aminas de la solución y la determinación mediante el análisis instrumental.

Sin embargo, aún existen algunos problemas por resolver en la aplicación de estos métodos, por lo que en el presente estudio se propuso un enfoque alternativo a los métodos ya existentes, basado en la Desorción Térmica (TD). En este trabajo, las aminas se extraen directamente en un tubo Tenax TA y seguidamente se procede a la desorción por TD para su posterior determinación mediante GC-MS. Con esta metodología se determinaron 21 aminas aromáticas con una alta sensibilidad y buena reproducibilidad. Este método se aplicó en muestras textiles y los resultados obtenidos, se compararon con el método convencional obteniendo una buena correlación entre ellos.

La muestra textil se cortó en trozos y luego se añadió 17 mL de solución tampón precalentada a 70°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. A continuación, se añadieron 3 mL de ditionito sódico en solución acuosa para reducir los grupos azo y se mantuvo otros 30 minutos a 70°C. Una vez se enfrió la muestra, esta se filtró para su posterior extracción mediante TD. La desorción del tubo se realizó a 300°C durante 30 minutos mientras que la trampa fría se mantuvo a 5°C, el flujo de desorción fue de 50 mL/min. La desorción de la trampa fría se realizó a 360°C durante 5 minutos y el split fue de 1:40. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: 100°C durante un minuto, seguida de una rampa de 8°C/min hasta los 200°C seguida de otro incremento de temperatura de 10°C/min hasta los 230°C. Una última rampa de 2°C/min hasta los 250°C, esta temperatura se mantuvo durante 8 minutos. El gas portador fue helio a un flujo de 1 mL/min. El ensayo cualitativo se realizó en modalidad SCAN y la cuantificación en modo SIM.

Este método alternativo de análisis demostró su eficiencia para la determinación de aminas en muestras textiles. La principal ventaja de este método es el bajo consumo de disolventes orgánicos. Aunque en contrapartida, algunas de estas aminas tienen un alto punto de ebullición por lo que presentan colas y son difícil de desorber rápidamente. Sin embargo, esta técnica puede proporcionar algunas ideas nuevas sobre la extracción de aminas. (Zhang et al. 2009)

El control de la calidad del aire dentro de instituciones culturales es una nueva área de investigación, elucidar la fuente de emisión de componentes contaminantes del aire puede ser una tarea particularmente difícil, pero estudios realizados han determinado que los objetos patrimoniales pueden ser y/o actuar como fuente emisora. Algunos de estos objetos contienen plástico fruto del progreso industrial, material que genera emisiones de COV. Por este motivo, Mitchell y su equipo observó la necesidad de utilizar métodos de analíticos no invasivos/destructivos que puedan identificar los componentes volátiles de este tipo de muestras de interés cultural. Se evaluaron una total de 41 muestras y se recogieron los analitos a 23°C y a 70°C en tubos Tenax TA comerciales. Las muestras variaron en edad, forma, tamaño, color, textura y se cortaron con una masa aproximada de 100 mg.

Los analitos de cada una de las muestras se extrajeron utilizando el sistema μ CTE (micro-cámara), este sistema contenía 6 micro-cámaras individuales de acero inoxidable. Cada salida de estas micro-cámaras se conectó a un tubo de muestreo Tenax TA para recolectar los COV emitidos por cada muestra. Una de las micro-cámaras se utiliza como blanco y por lo tanto no se introduce ninguna muestra en su interior. Una vez introducidas las muestras en el interior de la μ CTE se cierran herméticamente a una temperatura constante de 23°C durante 1 hora. También se realizó una segunda extracción a 70°C durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, se pasó aire comprimido seco a través de cada micro-cámara a una velocidad de 100 cm³/min, durante 2 minutos, para eliminar los componentes volátiles emitidos desde cada compartimento de la cámara hacia los tubos de muestreo Tenax TA. También se realizó el mismo ensayo con las muestras envejecidas mediante su exposición a la luz UV (ultravioleta).

Los tubos se analizaron mediante TD-GC-MS, el gas portador fue helio y el programa de

temperatura fue de 40°C durante 10 minutos con un incremento de 5°C por minuto hasta los 270°C. Los analitos se identificaron mediante la librería de espectros de masas NIST.

En conclusión, el estudio considera viable la aplicación del ensayo mediante TD-GC-MS como método no invasivo de análisis de COV emitido por objetos que contienen plástico. Se utilizó este ensayo en objetos de acetato de celulosa, poliuretano, nitrato de celulosa, caucho, polietileno, polipropileno y en polímeros a base de estireno. Se recomienda realizar el ensayo a 23°C en la micro-cámara en base a la evaluación de los resultados que se obtuvieron en el estudio. Los estudios de degradación y envejecimiento de las muestras fue un primer intento para evaluar las alteraciones de las emisiones de COV para luego ser ensayadas mediante TD-GC-MS. Pese la viabilidad del ensayo, aun se ha de trabajar en este campo para mejorar los resultados obtenidos. (Mitchell, Higgitt y Gibson 2014)

Los COV que se encuentran en espacios interiores pueden afectar a la salud humana, las principales fuentes de emisiones suelen ser los materiales de construcción, los muebles y los productos de limpieza. Para abordar esta problemática, el estudio publicado en 2014 en la revista *Chemosphere* tiene como objetivo desarrollar un método analítico para el control de las emisiones de COV. Además, los resultados obtenidos serán comparados mediante un estudio de inter-laboratorios. La heterogeneidad de los materiales dificulta el encontrar un tipo de muestra para utilizar como referencia, por ello también se desarrollará un material estándar que este especialmente dirigido a compuestos menos volátiles que el tolueno. Para ello, se utilizan 12 lacas estándar del mismo fabricante y adquiridas en la misma tienda, 6 lacas son de tipo acrílico y 6 de tipo alquídicas. Los analitos objeto de estudio fueron estireno, N-metil-a-pirrolidona, 2-etil-1-hexanol, 1,2-dimetil-ftalato, n-hexadecano y 1,2-di-n-butyl-ftalato.

La extracción de los COV se realizó mediante un sistema μ -CTE, el cual contiene 6 micro-cámaras. Se conectaron tubos de Tenax TA en las salidas de las micro-cámaras y se pasó un flujo constante de 30 mL/min de aire puro (aire líquido) y una temperatura de 25°C para barrer los COV emitidos por las muestras hacia los tubos. La extracción se realizó durante 8 minutos, también se fijaron días para ensayar las muestras, los días fueron 1, 3, 7, 9, 11, 14, 16, 18 y 21.

Los tubos de Tenax TA, se desorbieron en un sistema de termodesorción junto un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas. El proceso de desorción térmica se inició a 30°C durante 1 min hasta los 260°C con un intervalo de 30°C por minuto. El horno del GC se programó a 40°C durante 4 minutos luego se incrementó 10°C por minuto la temperatura hasta los 150°C durante 1 minuto, una vez transcurrido el tiempo se volvió a incrementar la temperatura hasta los 300°C con intervalos de 8°C por minuto. El gas portador fue helio con un flujo de 1,4 mL/min y la modalidad de adquisición de datos fue SIM. Los analitos fueron calibrados externamente mediante 12 soluciones con concentraciones que fueron de 1 a 200 ng/L, estos fueron disueltos en metanol. En los tubos Tenax TA se inyectaron 1 µL de las soluciones de los patrones disueltos en metanol.

El resultado del estudio de las lacas como material de referencia estándar, las de tipo alquídicas emitieron altas concentraciones de COV enmascarando las señales de los analitos de interés, además se sobrecargó el sistema analítico del GC. Los niveles de emisión de COV no disminuyeron con el paso de los días, por lo tanto, este tipo de lacas fueron excluidas del estudio. Por el contrario, las lacas de tipo acrílico casi no muestran emisiones, lo que proporcionan un sustrato mucho más adecuado como material de referencia en las pruebas de emisiones de COV y las curvas de los analitos de estudio mostraron un comportamiento típico con el paso de los días. (Nohr et al. 2014)

Un estudio realizado en Polonia halló emisiones de hidrocarburos aromáticos en juguetes introducidos en productos alimenticios de chocolate. El método de ensayo utilizó el sistema µ-CTE, el número total de muestras estudiadas fueron 52, de promedio las emisiones de hidrocarburos aromáticos de los juguetes estudiados hechos de poliamida fueron los siguientes: benceno: $0,45 \pm 0,33$ ng/g; tolueno: $3,3 \pm 2,6$ ng/g; etilbenceno: $1,4 \pm 1,4$ ng/g; p, m-xileno: $2,5 \pm 4,5$ ng/g; y estireno: $8,2 \pm 9,9$ ng/g. En el caso de los juguetes estudiados hechos de copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno, las emisiones promedio de benceno, tolueno, etilbenceno, p, m-xileno y estireno fueron: $0,31 \pm 0,29$ ng/g; $2,5 \pm 1,4$ ng/g; $4,6 \pm 8,9$ ng/g; $1,4 \pm 1,1$ ng/g; y 36 ± 44 ng/g, respectivamente.

El estudio muestreó 52 juguetes de plástico seleccionados al azar, estos juguetes estaban colocados dentro de productos alimentarios de chocolate comprados en supermercados de Polonia. Las muestras se extrajeron del producto de chocolate, se limpiaron los

posibles restos de éste, se numeraron y se procedió al pesaje. El peso medio de los juguetes fue de $6,1 \pm 1,3$ g. Una vez pesados, los juguetes se almacenaron en bolsas de polietileno con sello hermético.

Para la detección de los compuestos volátiles emitidos por los juguetes, se aplicó la metodología TD previa extracción de los analitos mediante μ -CTE. Este dispositivo cuenta con 4 micro-cámaras independientes de 52 cm por 16 cm, cada una de estas cápsulas opera con un flujo de gas y temperatura controlados. Se situó el juguete a ensayar en la micro-cámara, este se acondicionó durante 1 hora a 40°C, el flujo de nitrógeno fue de 50 mL/min y el tubo adsorbente era de Tenax TA. El análisis se efectuó utilizando un equipo de desorción térmica en dos etapas y la posterior determinación mediante GC-MS. Las condiciones analíticas del proceso de desorción fueron de 280°C durante 12 minutos, una vez desorbidos los analitos, la trampa fría pasa a calentarse hasta los 300°C rápidamente durante 5 minutos para transportar los compuestos volátiles al cromatógrafo de gases. La velocidad del gas portador, en este caso helio fue de 1,5 ml/min, el split fue de 1:7 y el detector trabajó en modo SIM. El programa de temperatura del horno fue de 50°C durante 5 minutos, seguidamente se incrementó la temperatura hasta los 150°C con una velocidad de 7°C por minuto, una segunda rampa de 15°C/min se inició hasta llegar a los 250°C, manteniendo esta temperatura durante 10 minutos.

La cuantificación de los analitos se llevó a cabo mediante una calibración externa, para ello se mezclaron 13 COV, se inyectaron 1 μ L de esta mezcla a diferentes concentraciones en tubos de Tenax TA mientras se pasaba gas inerte por el tubo, en este caso helio a 50 mL/min durante 10 minutos. Una vez finalizado este proceso, se ensayaron los tubos aplicando las mismas condiciones de análisis que con las muestras. Los resultados que se obtuvieron indicaron que el uso del sistema de μ -CTE para el control de calidad de objetos cotidianos hechos de materiales plásticos es exitoso y aún más cuando estos productos proceden de fabricantes poco conocidos o importados de otros países. (Maré et al. 2015)

Otro estudio realizado en China publicado en 2016 evaluó las concentraciones de COV dentro de las cabinas de los vehículos en diferentes condiciones de conducción. Las concentraciones medias de los analitos fueron 16,73 mg/m³ de benceno, 66,02 mg/m³ de

tolueno, 14,20 mg/m³ de xileno, 6,78 mg/m³ de etilbenceno, 28,09 mg/m³ de estireno, 16,43 mg/m³ de formaldehído, 12,47 mg/m³ de acetaldehído y 20,65 mg/m³ de la suma de acetona y acroleína.

Todos los COV que se determinaron dentro de las cabinas de los vehículos no superaron los límites establecidos en China. Se ensayaron 16 vehículos de uso personal en tres condiciones de ventilación: ventilador apagado y recirculación apagada, ventilador encendido y recirculación apagada y por último ventilador encendido y recirculación encendida. Las concentraciones medias de COV aumentaron cuando la ventilación cambió de estar el ventilador encendido y la recirculación apagada a el ventilador apagado y la recirculación apagada, también se observó un aumento cuando la ventilación pasó de estar con el ventilador encendido y la recirculación apagada a estar los dos dispositivos encendidos.

Se ensayaron dos modelos de vehículos, uno con acabados de cuero y otro con acabados en tela, siendo los primeros los que mostraban una mayor concentración de COV en cabina. También se observó que los vehículos nuevos (menos de 1 año de uso) mostraban una mayor concentración de COV que los modelos antiguos (5 años de uso) y que las concentraciones de COV aumentan significativamente con la temperatura ambiente. El tolueno, estireno, etilbenceno y xileno fueron los COV más sensibles a esta variable.

Las medidas de COV se dividieron en dos pasos: muestreo y análisis. Las bombas de muestreo se ajustaron a un caudal de aire constante durante las pruebas y se tomaron muestras de COV en dos tubos de muestreo diferentes. Para hidrocarburos aromáticos, el aire de muestreo se extrajo a través de un tubo de Tenax TA, durante 20 minutos a un flujo de 200 mL/min. Este tipo de tubo se utilizó para los analitos siguientes: benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y estireno, previo ensayo los tubos fueron acondicionados con helio durante 2 horas a 225°C.

Los tubos de Tenax TA se desorbieron térmicamente a 270°C durante 5 minutos, luego los analitos se concentraron en la trampa fría a -30°C para luego volver a desorberse a 270°C hacia el GC. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: el horno se programó a 40°C durante 3 minutos, luego se inició una rampa de 2°C por minuto hasta

llegar a los 60°C a continuación empezó la última rampa de 20°C/min hasta llegar a los 250°C. El modo de adquisición de los analitos fue SCAN.

En cambio, para los compuestos carbonilo se utilizó un cartucho de sílice recubierto con 2,4 dinitrofenilhidrazina durante 20 minutos y a un flujo de 400 mL/min. Este cartucho reacciona con los analitos de formaldehído, acetaldehído, acetona y acroleína. Este tipo de cartucho se utiliza para análisis mediante HPLC. (Xu et al. 2016)

El uso de plásticos en materiales de construcción y electrodomésticos son capaces de emitir algunos tipos de Compuestos Orgánicos Semi-volátiles (SVOC) que pueden causar problemas de salud incluso en concentraciones bajas. Uno de los plastificantes más utilizados es el di-(2-etilhexil) ftalato (DEHP), el cual puede causar asma y alergias.

Para la determinación de DEHP en 2018 se utilizó la metodología de ensayo de Desorción Térmica (TD) previa extracción del analito mediante una micro-cámara y posterior elución mediante GC-MS. El análisis de componentes volátiles de este estudio se basa en el método normalizado japonés JIS A 1904 (Determinación de la emisión de SVOC en edificios), este ensayo estandarizado podría relacionarse con la ISO 16000-25.

Para poder medir con precisión la emisión de este tipo de SVOC, se examinó los efectos de la temperatura, la humedad relativa, la concentración de partículas en el aire y el flujo en la micro-cámara sobre las tasas de emisión de SVOC. La tasa de emisión de SVOC liberado en del suelo de PVC aumentó a altas temperaturas y a altas concentraciones de partículas en el aire, pero no dependió de la humedad relativa.

En este proyecto la micro-cámara está hecha de vidrio tratado con silano. Esta tiene una forma cilíndrica con una entrada de aire y una salida donde se recogen los analitos extraídos de la muestra. Los SVOC se adsorben fácilmente en la micro-cámara a temperatura ambiente, después de recoger las emisiones de gases de la muestra en condiciones de temperatura ambiente, la muestra se retira y se calienta a altas temperaturas para volver a extraer los componentes volátiles. Los SVOC adsorbidos en el interior de la micro-cámara se recogen y la tasa de emisión se determina sumando las emisiones de ambas temperaturas. (Lee y Seo 2018; NORMADOC 2020)

En 2018 se publicó un estudio en la revista LWT - Food Science and Technology en el cual se desarrolló un método simple, rápido y confiable que utiliza la tecnología del sistema de μ -CTE combinada con un sistema de TD acoplado a un GC-MS para investigar diferencias en aromas de tres tés verdes con sabor a castaña. Los parámetros de extracción tales como el peso de muestra, el tiempo de extracción y la temperatura de la micro-cámara se evaluaron mediante diseño experimental para lograr la máxima eficiencia de extracción. La repetibilidad y precisión del método se comprobaron en condiciones óptimas y se identificaron un total de 97 compuestos volátiles en 15 muestras de té verde.

El té verde es reconocido debido a su aroma peculiar, normalmente a castaña en tés de alta calidad, aunque los compuestos volátiles están presentes en el té en pequeñas cantidades, alrededor del 0,01% del peso seco total, tiene un gran impacto en el sabor. Hasta ahora, muchas técnicas analíticas para el análisis de aroma en té se han llevado a cabo mediante Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masa, Cromatografía de Gases – Olfatometría (GC-O) y Nariz Electrónica (E-nose) entre otros métodos. Actualmente, la GC-MS combinada con otros métodos se ha convertido en una herramienta eficaz para el análisis del perfil volátil del té con el objetivo de evaluar la calidad de este.

Previo al análisis instrumental, la preparación de la muestra es un paso clave en el proceso analítico, ya que se aíslan/extraen los componentes volátiles de interés de la matriz de la muestra. Existen muchas técnicas de extracción, como puede ser la extracción Soxhlet. Pero, este tipo de técnicas presentan inconvenientes como la formación de compuestos artificiales, la degradación del analito por el uso de disolventes y reacciones de los compuestos debido a las altas temperaturas. Además, este tipo de métodos requieren más tiempo de mano de obra y tienen una baja eficiencia de extracción. Por ello, en este estudio se pretendió utilizar un método simple y que evita el uso de disolventes, siendo así respetuoso con el medio ambiente como es la μ -CTE. Este sistema permite la recolección rápida de todo el perfil de vapor de muestras botánicas.

Se utilizó una unidad μ -CTE de 6 micro-cámaras de acero inoxidable y con revestimiento inerte. Las muestras de té se introdujeron en las micro-cámaras con decanoato de etilo como patrón interno y se incubaron a 80°C. Durante la extracción se utilizó nitrógeno

puro con un flujo de 50 mL/min y el período de muestreo fue de 15 minutos. El método optimizó mediante el diseño experimental, las variables fueron: el peso de la muestra (0,5; 1,0 y 1,5 g), el tiempo de extracción (5, 10 y 15 minutos) y la temperatura de la micro-cámara (40, 60 y 80°C). Los tubos utilizados fueron de Tenax TA. El ensayo de los componentes volátiles se realizó con un desorbedor térmico automuestreador acoplado a un GC-MS. La desorción se realizó a 270° durante 5 minutos, los compuestos se transfirieron del tubo a la trampa fría que está a -20°C. Seguidamente, se llevó a cabo la segunda desorción desde la trampa fría hasta el cromatógrafo, la temperatura pasó de -20°C a 290°C. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: la temperatura del horno empezó a 40°C y se elevó hasta los 88°C a una velocidad de 3°C/min, posteriormente aumentó hasta los 290°C con un incremento de 10°C/min y permaneció a esta temperatura durante 10 minutos. Se trabajó en Splitless y se utilizó helio como gas portador a una velocidad de 1,3 mL/min.

El análisis cualitativo de los COV de los tés se realizó mediante la comparación de los espectros de masa con los compuestos de referencia del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST). El contenido relativo de cada compuesto químico se calculó en comparación con el área del pico de decanoato de etilo (patrón interno). Las muestras de té se analizaron de acuerdo con los estándares “Metodología de evaluación sensorial del té” (GB / T 23376-2009) y “Términos de las pruebas sensoriales del té” (GB / T 14487-2008).

Por primera vez, el perfil volátil de 15 muestras de té verde con tres características de sabor diferentes se determinó con éxito usando el sistema de extracción de μ -CTE combinado con la tecnología TD-GC-MS. Las condiciones óptimas de extracción obtenidas por diseño experimental fueron 1 g de muestra, 15 minutos de extracción y 80°C de temperatura en la micro-cámara. Los resultados que se obtuvieron en el estudio sugiere que esta metodología nueva puede proporcionar una técnica factible y rápida para diferenciar los tés verdes de acuerdo con sus características volátiles siendo una buena alternativa a las técnicas de extracción de volátiles tradicionales. (Yang et al. 2018)

Liang et al. realizaron otro estudio relacionado con los COV en automóviles. En este estudio, se determinaron los COV en aire dentro de las cabinas de vehículos nuevos para

evaluar el riesgo para la salud humana e identificar la principal fuente de emisión de estos. Las concentraciones de BTEXS (suma de benceno, tolueno, etilbenceno, xileno y estireno) oscilaron entre 19 y 719 $\mu\text{g} / \text{m}^3$, con un valor medio de 176 $\mu\text{g} / \text{m}^3$, mientras que las concentraciones de aldehídos (suma de formaldehído y acetaldehído) variaron de 43 a 121 $\mu\text{g} / \text{m}^3$ con un valor promedio de 69 $\mu\text{g} / \text{m}^3$.

Los niveles de COV en cabina estaban por debajo de las limitaciones decretadas en China. Sin embargo, incluso teniendo en cuenta la disminución de los COV con el tiempo, los valores estimados de riesgo de cáncer por inhalación para los COV totales manifestaron que la exposición por inhalación a los COV dentro de estos vehículos puede causar riesgos potenciales para la salud (tanto cancerosos como no cancerosos).

Para identificar la fuente dominante de emisión COV en el vehículo, se ensayaron 19 piezas interiores: incluido el techo, el tablero, las alfombras, los asientos y los paneles de las puertas, correspondientes a diecinueve vehículos específicos. Los resultados demostraron que la alfombra era la fuente más importante de COV en cabina, estos estaban relacionados con riesgos de cáncer, mientras que los asientos eran el principal contribuyente a los riesgos no cancerosos en el vehículo.

Para llevar a cabo este estudio se utilizó una cámara estanca de tamaño 10 m x 5 m x 4 m, donde se controlan las condiciones de temperatura, humedad y flujo de aire. El aire suministrado a la cámara pasó previamente por un filtro de partículas, un desecante, un deshumidificador y por diferentes filtros de carbón activado para minimizar el efecto de COV de fondo. Para el ensayo de COV en el vehículo, este se trasladó a la cámara de prueba ambiental y luego se equilibró durante más de 6 horas con las puertas y ventanas abiertas. El muestreo del aire se realizó después de cerrar el coche durante 16 horas, este se efectuó a una altura de 20 cm del techo del vehículo y en el punto medio de los dos reposacabezas delanteros. También se realizaron muestras en blanco fuera del automóvil. Los compuestos de benceno, tolueno, etilbenceno, xileno y estireno fueron captados en tubos de Tenax TA, en cambio los aldehídos se extrajeron mediante tubos de DNPH.

Se utilizó el ensayo instrumental mediante TD-GC-MS para la identificación y cuantificación de los analitos captados en tubos Tenax TA. Estos se desorbieron a 300°C

durante 5 minutos, los compuestos desorbidos pasaron a la trampa fría desde donde se enviaron al GC-MS para su posterior elución. En el caso de los tubos de DNPH donde se capturaron los aldehídos, estos fueron eluidos con acetonitrilo, posteriormente el eluyente se analizó mediante HPLC. (Liang et al. 2019)

La exposición de los seres humanos a contaminantes en el aire, sobretodo en ambientes interiores, es un problema de salud importante ya que las personas pasan un 80-90% del tiempo en edificios cerrados de promedio. La calidad del aire interior (IAQ) depende de la aparición de varios productos químicos, entre ellos los COV. Por ello, un estudio realizado en Italia por Rovelli y su equipo, seleccionaron 12 COV (benceno, tolueno, etilbenceno, o-, m-, p-xileno, etileno, etilenglicol butil éter (EGBE), 2-etilhexanol, estireno, alcohol bencílico, α -pineno y el d-limoneno) para ser analizados por TD-GC-FID.

Las concentraciones de los compuestos seleccionados se investigaron previamente al aire libre y a continuación en 9 hogares diferentes en Como (norte de Italia), durante un ciclo de lavado de lavavajillas, ya que se suponía que estaba relacionado con una emisión importante de algunos COV como pueden ser el d-limoneno y/o α -pineno. Los COV objetivo del estudio, se sometieron a un muestreo activo basado en adsorbentes sólidos (tubos de Tenax), para posteriormente realizar un análisis cuantitativo y su determinación mediante TD-GC-FID. El método de ensayo fue optimizado antes del muestreo y testado bajo condiciones reales, se obtuvo una buena separación entre picos y una sensibilidad satisfactoria, con un bajo límite de detección (entre 0,14 y 0,31 ng) y de cuantificación (entre 0,47 y 1,02 ng).

La primera evaluación realizada al aire libre, se llevó a cabo con 4 tubos, los resultados mostraron que existía una baja variabilidad entre muestras, con desviaciones estándar relativas menores al 5%. Luego, se procedió a realizar el muestreo en el interior del hogar, todos los COV fueron estudiados y en términos de problemas de salud, las concentraciones de estos estuvieron muy por debajo de los niveles de seguridad establecidos.

El análisis de COV se llevó a cabo utilizando un desorbedor térmico automatizado, el

modo de desorción se realizó en dos etapas y se acopló a un GC-FID. La primera fase de desorción de los tubos Tenax se realizó a 280°C durante 6 minutos con helio a un caudal de 20 mL/min. En esta etapa de desorción primaria, los COV eluidos se transfirieron del tubo a la trampa fría (*cold trap*) a una temperatura de -30°C. La segunda fase comenzó con el calentamiento rápido de la trampa fría de -30°C hasta los 300°C. De esta forma, los COV se desorbieron por segunda vez y se inyectaron en la columna del cromatógrafo de gases mediante una línea de transferencia a 200°C. Las condiciones cromatográficas aplicadas fueron las siguientes: se inicia la temperatura del horno a 50°C durante 5 minutos, seguido de una rampa de 2°C/min hasta alcanzar los 100°C, otra rampa se inicia con un incremento de 10°C/min hasta los 200°C, temperatura que se mantiene durante 10 minutos. Se utiliza helio (1 mL/min) como gas portador y nitrógeno (30 mL/min) como gas auxiliar. (Rovelli et al. 2019)

Los ftalatos son compuestos contaminantes que se pueden encontrar en materiales de construcción y de consumo, los cuales causan problemas en la salud. El estudio publicado en 2019 llevado a cabo por Braish y su equipo, desarrollo y validó un método de ensayo para la determinación de 8 tipo de ftalatos en suelos de vinilo mediante desorción térmica automatizada y cromatografía de gases junto un detector espectrometría de masas. También se utilizó un sistema μ -CTE para la captación de los analitos. Las calibraciones fueron lineales obteniendo una R^2 superior a 0,99 y un límite de detección de 0,004 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La desviación estándar relativa de todos los ftalatos fueron inferiores al 15%.

Se desarrolló un método analítico robusto, mediante la desorción térmica automatizada acoplada a un GC-MS. Los tubos de Tenax TA se desorbieron en un sistema de dos etapas y se trabajó en modo SIM. La μ -CTE consta de 4 micro-cámaras de acero inoxidable, se siguieron las recomendaciones de la norma ISO 16000-25 para la extracción de los analitos de interés. Previo al ensayo las micro-cámaras se limpian a fondo y se realizan pruebas en blanco con tubos Tenax TA para verificar la ausencia de contaminación. Para desarrollar el estudio se eligieron dos suelos de vinilo como fuente de emisión de ftalatos, estos se cortaron del mismo diámetro que las micro-cámaras y se cubrió la parte posterior con papel de aluminio para limitar la emisión a la superficie del suelo. La temperatura y el flujo del gas portador se ajustaron a los valores óptimos de muestreo previo equilibrio de 20 – 30 minutos.

El estudio concluyó con un método desarrollado y validado que además es robusto y sensible para la cuantificación de los 8 ftalatos seleccionados, el hecho de aplicar microcámaras en el ensayo resulta prometedor para la caracterización de estos compuestos químicos en materiales de construcción. (Braish et al. 2019)

La calidad del aire dentro de los vehículos es un tema de interés, las cabinas de los vehículos se consideran un microambiente, ya que el espacio es relativamente pequeño y este está expuesto a posibles emisiones de COV procedentes de una gran variedad de materiales. Aunque, la industria automotriz con la introducción de nuevos materiales y mejora de los procesos de fabricación intenta minimizar estas emisiones, las principales fuentes de emisión de COV siguen siendo los materiales del interior del vehículo.

Por ello, en marzo de 2020 se publicó en la revista *Building and Environment* un estudio sobre el muestreo de COV en automóviles nuevos en China. El estudio llevado a cabo por la *Tsinghua University* en Beijing mejora la determinación de las diferentes familias químicas de COV, poniendo especial énfasis en aquellos volátiles que puedan resultar perjudiciales para la salud. Se muestrearon 86 automóviles fabricados entre 2017 y 2018, teniendo en cuenta los 10 modelos de vehículos más vendidos en el mercado chino. El muestro de COV se realizó con los vehículos estacionados y con puertas y ventanas cerradas, ya que este tipo de muestreo es el peor escenario posible por lo que a la exposición humana se refiere.

Se adsorbieron estos analitos en el interior de la cabina de los vehículos mediante tubos Tenax TA para posteriormente realizar el análisis mediante TD-GC-MS. El desorbedor térmico utilizado fue una unidad de dos etapas, la desorción del tubo se mantuvo a la temperatura de 250°C durante 10 minutos y la desorción de la trampa fría se realizó a 300°C durante 3 minutos. El nitrógeno se empleó como gas portador durante la desorción a un caudal de 55 mL/min. En cambio, el gas portador en el proceso cromatográfico fue helio a un flujo constante de 1 mL/min, el split utilizado fue 1:30. La temperatura del horno se inició a 40°C durante 3 minutos, a continuación, se aumentó hasta los 230°C mediante una rampa de 10°C por minuto y el tipo de muestreo utilizado fue SCAN.

Los COV se identificaron mediante la comparación del tiempo de retención con los

obtenidos para este tipo de compuestos y los espectros de masas de la biblioteca NIST. La cuantificación de los analitos se realizó mediante una calibración externa, se realizaron rectas con 8 concentraciones diferentes (20 ng, 50 ng, 80 ng, 100 ng, 200 ng, 500 ng, 800 ng y 1000 ng) que se inyectaron en 8 tubos Tenax TA y se analizaron utilizando el mismo procedimiento que con las muestras. Las curvas de calibración presentaron una $R^2 > 0,99$ para todos los COV cuantificados. Se utilizaron 9 compuestos para la cuantificación: benceno, tolueno, etilbenceno, p-xileno, m-xileno, o-xileno, estireno, acetato de butilo y undecano, mientras que los COV no identificados o que no correspondían a estos 9 compuestos volátiles se calcularon como equivalentes de tolueno. El límite de detección fue de 1 ng para cada analito. La desviación estándar relativa fue entorno al 15%, también se realizaron duplicados de blancos cuya RSD era inferior al 5%.

Se encontraron 200 COV diferentes en los 86 vehículos ensayados, de estos se consideraron los 52 COV más comunes y/o importantes para ser estudiados. Los 52 compuestos volátiles se clasificaron en 4 grupos en función de su estructura química: 32,8% de compuestos alifáticos, 19,2 % de compuestos carbonilo, 19,2 % de compuestos aromáticos y 28,8% de otro tipo de compuestos volátiles. De estos COV se identificaron 13 que podrían ser perjudiciales para la salud humana. (Lv et al. 2020)

La Desorción Térmica (TD) es un método de vanguardia, ya que los estudios realizados son muy recientes y estos se centran sobre todo en la industria automovilística y en materiales de construcción. También existe una amplia gama de cámaras de captación de compuestos volátiles dependiendo del objetivo del estudio, el tamaño de la muestra y la inversión económica. Los resultados obtenidos mediante esta técnica son prometedores a nivel de ensayos y análisis de COV, no obstante, se ha de seguir investigando y perfeccionando el uso de este sistema para sacar el máximo partido a esta herramienta.

CAPITULO 1: Introducción

1.1 Proceso de curtición

La piel en crudo que llega a las fábricas está formada por tres capas: la epidermis, la dermis y tejido subcutáneo. La epidermis y el tejido subcutáneo no tienen interés para el curtidor por lo que serán eliminadas durante las diferentes etapas del proceso, quedando solamente la dermis. (Morera i Prat 2002)

Las etapas de curtición se dividen en tres grandes grupos: operaciones de ribera, curtición y por último post-curtición y acabados.

- **Ribera:** Las operaciones de ribera las constituyen el remojo, el pelambre y el calero, el descarnado y el dividido, el desencalado y el rendido, el desengrase y el piquel.
 - Remojo: La primera operación en el proceso de curtidos y tiene como objetivo rehidratar y eliminar la suciedad de la piel. (Morera i Prat 2002)
 - Pelambre y calero: El objetivo del pelambre es la eliminación de la epidermis y del pelo o lana de la piel. En el calero se realiza una hidrólisis química para crear puntos de reacción química cuyo efecto sobre la piel es un hinchamiento de ésta y la saponificación de parte de la grasa natural de la piel. (Morera i Prat 2002; Soler i Solé 2000)
 - Descarnado y dividido: En el descarnado se realiza una limpieza de la piel eliminando el tejido subcutáneo y adiposo con el objetivo de facilitar la penetración de los productos químicos aplicados en las fases posteriores de curtición y tener un espesor más regular en toda la piel. En el dividido la piel se secciona de manera transversal separándola en dos partes. (Morera i Prat 2002; Soler i Solé 2000)

-
- Desencalado y rendido: En el desencalado se elimina la cal y los productos alcalinos del interior de la piel provocando un deshinchamiento de la piel. En el rendido se hidroliza la piel mediante enzimas provocando un “aflojamiento” de ésta. (Morera i Prat 2002; Soler i Solé 2000)
 - Desengrase: El objetivo principal de esta etapa es eliminar en lo posible la grasa natural de la piel. (Morera i Prat 2002)
 - Piquel: En el proceso de piquel la piel se prepara para la curtición en el caso de que la curtición sea mineral. Para curticiones vegetales esta operación no es necesaria. El piquel tiene un segundo objetivo que es eliminar completamente los productos alcalinos combinados con el colágeno de la piel y así interrumpir definitivamente el efecto del rendido. (Morera i Prat 2002; Soler i Solé 2000)
 - **Curtición**: La finalidad de la curtición es estabilizar el colágeno de la piel frente a la descomposición. Existen dos tipos de curtición principales.
 - Curtición mineral: Para ello se emplean sales minerales, la más utilizada es la sal de cromo porque aporta una serie de propiedades al cuero como la elasticidad o el tacto. La sal de aluminio es más común en artículos de peletería porque no da color al pelo. (Soler i Solé 2000)
 - Curtición vegetal: Tal y como indica su nombre se utilizan extractos vegetales ricos en taninos, ya que estos compuestos tienen la propiedad de curtir la piel. (Morera i Prat 2002)
 - **Post-curtición y acabados**: La etapa de post-curtición consta de los siguientes procesos: el escurrido y el rebajado, la neutralización, la recurtición, la tintura y el engrase y por último el secado del cuero. Una vez se han finalizado los procesos de post-curtición se ha de realizar el acabado del cuero.
 - Escurredo y rebajado: Una vez finalizado el proceso de curtición se ha de reducir el contenido de agua del cuero mediante el escurrido de la piel y así facilitar la operación de rebajado que tiene como objetivo igualar el espesor del cuero y dejarlo a un grueso determinado. (Morera i Prat 2002)

- Neutralización: En este proceso se eliminan los ácidos fuertes que contiene el cuero para evitar la hidrólisis lenta del colágeno y como consecuencia la pérdida de resistencias del cuero. (Soler i Solé 2000)
- Recurtición: El objetivo de la recurtición es tratar el cuero con uno o más productos para obtener determinadas cualidades como pueden ser las resistencias físicas, el tacto o la igualación de la tintura entre otras propiedades. (Morera i Prat 2002)
- Tintura y engrase: La tintura del cuero comprende un conjunto de operaciones cuyo objeto es conferir a la piel curtida una coloración determinada. Después se realiza el engrase del cuero para mantener las fibras de la piel lubricadas y así obtener un cuero flexible. (Morera i Prat 2002)
- Secado: El secado consiste en evaporar gran parte del agua que contienen los cueros. (Morera i Prat 2002)
- Acabados: Los objetivos de este proceso son aumentar las propiedades del material curtido. Incrementar la protección frente la humedad y a la suciedad y a su vez mejorar el aspecto de la piel cubriendo los defectos producidos en las operaciones previas del proceso de fabricación, así como aumentar las resistencias y solideces exigidas para cada artículo. (Bacardit i Dalmases y Ollé i Otero 2002)

1.2 Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)

Los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) son aquellos hidrocarburos que se encuentran en estado gaseoso a temperatura ambiente normal o que son muy volátiles a esta temperatura. Se puede considerar como COV aquel compuesto orgánico que a 20°C (293,15 K) tenga una presión de vapor de 0,01 kPa o más. (EUR-LEX. European Union Law 2010)

Estos compuestos suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a 12 y contienen otros elementos como el oxígeno, el flúor, el cloro, el bromo, el azufre o el nitrógeno. Su número supera el millón, pero los más abundantes en el aire son el metano, el tolueno, n-butano, i-pentano, etano, el benceno, n-pentano, el propanol y el etileno.

Los COV se clasifican en 3 grupos respecto a su peligrosidad:

- **Compuestos extremadamente peligrosos para la salud:** como el benceno, cloruro de vinilo y el 1,2 dicloroetano.
- **Compuestos de clase A:** estos suelen causar daños significativos en el medio ambiente como, por ejemplo: el acetaldehído, la anilina o el tricloroetileno.
- **Compuesto de clase B:** tienen menor impacto en el medio ambiente, en este grupo se encuentra la acetona y el etanol. (MITECO; Ministerio para la transición ecológica. 2019)

Según la EPA (*Environmental Protection Agency*) los compuestos orgánicos volátiles también se pueden clasificar por su volatilidad, según sus siglas en inglés como:

- ***Very Volatile Organic Compounds (VVOC):*** este tipo de compuesto tiene un rango de ebullición de los 0°C a los 50-100°C, como por ejemplo el butano o el propano.
- ***Volatile Organic Compounds (VOC):*** el rango de ebullición de esta familia de compuestos químicos va de 50-100°C hasta los 240-260°C, dentro de este grupo se encuentra la acetona o el tolueno.
- ***Semi-Volatile Organic Compounds (SVOC):*** estos compuestos volátiles tienen un rango de ebullición de los 240-260°C a los 380-400°C, como pueden ser los ftalatos. (The CMM Group 2020)

Los COV biogénicos son aquellos que tienen un origen natural y los antropogénicos son debidos a procesos realizados por el ser humano como la utilización de combustibles entre otras cosas. La presencia de COV está fundamentalmente influenciada por actividades en las que se utilizan disolventes orgánicos.

Este tipo de compuestos químicos afectan tanto de manera medioambiental como directamente sobre la salud del ser humano. (MITECO; Ministerio para la transición ecológica. 2019) Las consecuencias en la salud pueden variar mucho, ya que depende de la naturaleza del compuesto químico, el grado de peligrosidad y el período de exposición

al mismo; éstas pueden ir desde la ausencia de efectos conocidos hasta un grado de toxicidad grave. La exposición a largo plazo a los compuestos orgánicos volátiles puede causar lesiones de hígado, riñones y en el sistema nervioso central. La exposición a corto plazo puede causar irritación de los ojos y de las vías respiratorias, dolor de cabeza, mareos, trastornos visuales, fatiga, pérdida de coordinación, reacciones alérgicas en la piel y trastornos de la memoria. (RISTOX 2010) La principal preocupación con este tipo de compuestos es que algunos pueden llegar a ser cancerígenos, mutagénicos y reprotóxicos (CMR). Además, algunos COV generan olores molestos que según la capacidad olfativa de cada ser humano pueden producir rechazo o desconfianza a los consumidores. (Chorier et al. 2014)

Los efectos medioambientales que originan las emisiones de COV son preocupantes a nivel atmosférico, ya que los COV destruyen la capa de ozono y además estos componentes junto los óxidos de nitrógeno y la luz solar, son precursores del ozono troposférico (ozono a nivel del suelo), que es perjudicial para la salud provocando daños respiratorios. También produce lo que se conoce como *smog fotoquímico* que es una niebla de color marrón rojizo. (MITECO; Ministerio para la transición ecológica. 2019)

1.3 COV en la Industria del Cuero

La industria del cuero proporciona una amplia gama de bienes de consumo al convertir un producto de desecho de la industria cárnica en cuero. Este sector produce en total alrededor de 23-24 mil millones de pies cuadrados de cuero al año y el valor total estimado es aproximadamente 50 mil millones de \$. (Dixit et al. 2015; International Council of Tanners 2018)

Teniendo en cuenta estas cifras, un tema de gran importancia en la producción de cuero son los posibles problemas medioambientales y de salud generados por las emisiones de COV. Estas emisiones se producen en las diferentes etapas tal y como se muestra en la siguiente tabla.

<u>RIBERA</u>	<u>CURTIDO-TINTURA</u>	<u>ACABADOS</u>
		
Piel en crudo	Piel curtida	Cuero acabado
COV	COV	COV
<ul style="list-style-type: none"> - Compuestos de amonio - Fungicidas - Emulsionantes - Tensioactivos no iónicos 	<ul style="list-style-type: none"> - Fungicidas - Formaldehído - Engrasantes - Dispersantes 	<ul style="list-style-type: none"> - Emulsionantes - Tensioactivos - Agentes de tacto - Disolventes

Tabla 1: Productos que producen emisiones de COV en las diferentes fases del proceso de curtición (Scheidl y Wegner 2013)

La industria del cuero ha dado pasos importantes en materia medioambiental, las emisiones a la atmósfera se han reducido en los últimos 10 años. Substituyendo los métodos convencionales por tecnologías en base acuosa, como por ejemplo en el desengrasado del cuero. (International Council of Tanners 2018)

La etapa del acabado del cuero tiene una especial importancia ya que es donde se producen la mayor cantidad de emisiones debidas al uso de disolventes. En el acabado de la piel curtida se consumen más de 10 toneladas al año de disolvente, además de los disolventes incluidos en los propios productos comerciales de acabado. Esto implica grandes emisiones de COV, se estima que se generan 40 kg de COV por tonelada de piel en bruto (aproximadamente 250 kg de cuero acabado). Como ya se ha explicado anteriormente, los COV son directamente perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente por lo que su emisión está restringida tanto a nivel europeo como nacional. (Ministerio de Medio Ambiente 2003)

1.4 Marco legal y directrices

1.4.1 Legislación

Dada su importancia como contaminantes, el Consejo de la Unión Europea aprobó el 11 de marzo de 1999 la Directiva 1999/13/CE relativa a la limitación de las emisiones de COV originadas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones. Esta Directiva fue transpuesta a la legislación española mediante el Real Decreto 117/2003. El objetivo es evitar o bien reducir los efectos de las emisiones de COV sobre el medio ambiente y las personas.

El 7 de enero de 2014 la Directiva 1999/13/CE quedó derogada por la Directiva 2010/75/UE del 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales, que expone disposiciones para instalaciones y actividades que utilicen disolventes orgánicos e impone valores límite de emisión para éstas. Las modificaciones introducidas por la Directiva 2010/75/UE se han realizado a nivel nacional modificando el Real Decreto 117/2003. (MITECO; Ministerio para la transición ecológica. 2019; EUR-LEX. European Union Law 1999; 2010)

Los valores límite para las emisiones de COV en la industria del cuero según el Real Decreto 117/2003:

Contaminante	Umbral (Umbral de consumo de disolvente en toneladas/año)	Valores límite de emisión total	Disposiciones especiales
COV	10-25	85 g/m ²	Los límites de emisión se expresarán en gramos de disolvente emitidos por metro cuadrado de producto producido. Para los procesos de recubrimiento de cuero en mobiliario y bienes especiales de cuero utilizados como pequeños productos de consumo tales como bolsos, cinturones, carteras, etc.
	>25	75 g/m ²	
	>10	150 g/m ²	
*Nota: Para las empresas con un consumo menor de 10 toneladas de disolvente por año no existe límite de emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles.			

Tabla 2: Valores Límite de emisiones de COV en la industria del cuero (Ministerio de Medio Ambiente 2003; Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado 2003)

1.4.2 Mejores Técnicas Disponibles (MTD) en España del Sector de Curtidos

Como ayuda para el otorgamiento de la Autorización Ambiental Integrada que exige la Ley 16/2002, el Ministerio de Medio Ambiente se propuso un intercambio de información sobre las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) en España en algunos sectores, dando lugar a la Guía de MTD en España del Sector de Curtidos. El objetivo de esta guía, además de cumplir un requisito legal, es el de disponer de técnicas útiles para una administración ambiental competente en el sector, teniendo en cuenta las particularidades de esta industria.

Existen varias técnicas emergentes en las diferentes fases del proceso para obtener un cuero sostenible, por lo que concierne al uso de disolventes orgánicos se pretende conseguir un acabado del cuero libre de disolventes y así reducir las emisiones de COV, tal y como se muestra en la Tabla 3.

Producto	Disolventes
Función	Aplicación de las capas del acabado
Etapas donde se usa	Acabados
Inconvenientes	Emisión de COV
Alternativas	<ul style="list-style-type: none"> - Sustituir por sistemas basados en disoluciones acuosas - Disminuir la proporción de disolventes en las bases

Tabla 3: MTD en España del Sector de Curtidos: etapa de acabados

Para asumir este objetivo se pretende sustituir los sistemas basados en disolventes orgánicos no halogenados por sistemas acuosos. No siempre es posible optar por productos de base acuosas, por ello también se pueden utilizar sistemas de bajo contenido en disolventes orgánicos o bien sistemas basados en disolventes orgánicos no aromáticos. Otra de las medidas es el cambio de sistemas tradicionales de acabado basados en productos poliméricos por ligantes basados en resinas con bajo contenido en monómeros y como última alternativa es el uso de polímeros que contienen grupos N-metilolamina. (Ministerio de Medio Ambiente 2003)

La guía MTD se basa en el documento BREF titulado *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins: Industrial Emission Directive 2010/75/EU: (Integrated Pollution Prevention and Control)*, disponible online⁵ exclusivamente en versión inglesa.

1.4.3 International Union of Environment (IUE)

La comisión IUE es una de las comisiones de la *International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS)*, la cual tiene como objetivo la elaboración de una serie de guías y/o disposiciones para la gestión medioambiental en el sector del cuero basadas en las experiencias y avances en las industrias de curtición de diferentes países. (IULTCS 2020)

⁵ Documento BREF: <https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/reference-reports/best-available-techniques-bat-reference-document-tanning-hides-and-skins-industrial-emissions>

Algunas de las guías relacionadas con las emisiones de COV y el uso de disolventes se describen brevemente:

- **IUE 1 (*Recommendations on Cleaner Technologies for Leather Production*)**

La comisión de la IUE tiene en cuenta las tecnologías ambientales aplicadas actualmente por las empresas de curtidos más avanzadas además de los desarrollos de los centros de investigación. En esta guía se entiende que la tecnología más limpia puede definirse como la mejor tecnología ambiental y económicamente viable (*BATNEEC, Best Available Technology Not Entailing Excessive Cost*).

Para la reducción de las emisiones de COV es fundamental el uso de productos o sistemas para el acabado del cuero en base acuosa y así garantizar un proceso limpio, pero también se debe tener en cuenta el uso de reticulantes. Los productos utilizados para el acabado del cuero deben cumplir con los límites impuestos por las regulaciones ambientales y de salud de los trabajadores.

- **IUE 8 (*Recommendations for Odour Control in Tannery*)**

Los olores en las tenerías tienen diferentes orígenes, ya sea por la putrefacción de las pieles, la liberación de amoníaco y de sulfuro de hidrogeno y de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV). Para el control de estos olores, las empresas de curtidos deben estar bien ventiladas y el aire de las áreas más conflictivas debe ser tratado, ya sea de forma biológica o bien mediante tratamientos químicos.

Los COV en la industria del cuero provienen básicamente de los disolventes utilizados en el acabado, la mayoría de los cuales emiten un olor fuerte. Se debe restringir al mínimo los disolventes como el acetato de butilo, el acetato de etilo, la acetona, la metil isobutil cetona (MIBK) y la metil etil cetona (MEK). Los productos en base agua como el formaldehído o el glutaraldehído son tóxicos cuando están presentes en el aire, aunque sea en concentraciones bajas (el límite de seguridad del formaldehído es de 0,6 mg/m³). El almacenamiento del cuero con acabados que contienen disolventes orgánicos en su

formulación pueden generar problemas de seguridad y salud laboral si la ventilación no es la adecuada.

- **IUE 10 (*Restricted Chemical Substances in Leather*)**

Existen diferentes regulaciones y/o reglamentos que se utilizan para prevenir la presencia de algunas sustancias químicas restringidas y son válidas en varios países, estas regulaciones son una medida de precaución y no se basan necesariamente en evaluaciones de riesgo. Una de las regulaciones con mayor influencia es la limitación de sustancias químicas restringidas es Reglamento REACH (CE) 1907/2006.

Otra de las regulaciones es la MRSL (*Manufacturing Restricted Substances List*) confeccionada por la ZDHC (*Zero Discharge of Hazardous Chemicals*) que proporciona los límites de exposición profesional para sustancias químicas restringidas usadas en la manufactura de textil y cuero.

- **IUE 11 (*Occupational Health and Safety in the use of Chemicals in Tanneries*)**

Las recomendaciones de la guía IUE 11 hacen referencia a la higiene y seguridad en el ámbito laboral en relación al uso de productos químicos en la industria del cuero. Estos consejos se han de tener en cuenta durante la manipulación y el almacenamiento de estos productos químicos. Es importante evitar la exposición de estos, ya sea mediante la inhalación, la ingestión o por vía dérmica. (IULTCS 2018)

CAPITULO 2: Marco teórico de las técnicas instrumentales

2.1 Cromatografía de gases

El primer estudio en el que se hace pasar una fase móvil gaseosa a través de una columna se realizó el año 1951, dando lugar a la técnica conocida como cromatografía de gases. Esta técnica, descrita por Martin y James en 1952, es en la actualidad un método usado extensamente para la separación de los componentes volátiles y semivolátiles de una muestra. La combinación de altas resoluciones, sensibilidad y tiempos de análisis relativamente cortos la ha convertido una técnica de rutina usada en la mayoría de los laboratorios químicos.

La cromatografía de gases tiene la ventaja de acoplarse a detectores universales, para numerosas aplicaciones, como puede ser la espectrometría de masas o la ionización de llama. Los métodos son más sencillos, más rápidos y más sensibles que los correspondientes a la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). La cromatografía de gases se emplea cuando los componentes de la mezcla problema son volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350-400°C. En cambio, cuando los compuestos a analizar son poco volátiles y/o termolábiles, la técnica separativa adecuada suele ser la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

En esta técnica, la muestra se inyecta en la fase móvil, la cual es un gas inerte, comúnmente helio. A continuación, los distintos analitos de la muestra pasan a través de la fase estacionaria que se encuentra fijada en una columna. Ésta se encuentra dentro de un horno con una programación de temperatura. La velocidad de migración de cada analito y/o componente y por lo tanto su tiempo de retención en la columna será en función de su distribución entre la fase móvil y la estacionaria. Cada analito presente en la muestra tiene una afinidad diferente hacia la fase estacionaria, lo que permite su separación. Como resultado de estas diferencias de movilidad / afinidad de los diversos analitos de la muestra, estos se separan en forma de picos que pueden ser analizados tanto

de manera cualitativa como cuantitativa mediante el uso de detectores. (Gutiérrez y Droguet 2002)

Actualmente, una de las técnicas más usadas para la determinación de COV es la Cromatografía de Gases acoplada a la Espectrometría de Masas (GC-MS). Previo al análisis cromatográfico, los analitos se deben aislar/extraer de las matrices a ensayar, para ello existen diferentes técnicas como la extracción líquido-líquido, Purga y Trampa (P&T) o Extracción en Fase Sólida (SPE). Alguno de estos métodos, aunque útiles para el análisis de COV presentan ciertos inconvenientes, como la manipulación de la muestra y el tiempo de preparación de ésta. En algunos procedimientos de extracción se utilizan disolventes y en consecuencia estos se deben gestionar correctamente después del análisis. Por esta razón, las técnicas analíticas de ensayo de COV han mejorado y evolucionado para poder desarrollar métodos en que la manipulación de la muestra y el uso de disolventes sea nula o mínima como pueden ser la Micro Extracción en Fase Sólida (SPME) o la Desorción Térmica (TD). (Piri-Moghadam, Ahmadi y Pawliszyn 2016; Cuadros et al. 2013)

2.2 Micro Extracción en Fase Sólida (SPME)

Tal y como se explica en el estado del arte, la técnica SPME fue desarrollada en los 90s por Pawliszyn et al., y ésta se llevó a cabo para abordar la necesidad de facilitar un método de preparación de muestras rápido, tanto a nivel de laboratorio como de campo. Motivo por el cual, la metodología SPME combina muestreo y aislamiento/extracción de los analitos de una muestra en un solo paso y sin la necesidad de utilizar disolventes para su posterior análisis cromatográfico. (Tunick, Iandola y Van Hekken 2013; Parreira y Cardeal 2005; Pawliszyn 2000)

2.2.1 Fibra SPME

Para la extracción de los analitos se utiliza una jeringa con una fibra, de la composición de la fibra depende la selectividad y sensibilidad del método de extracción. Las fibras convencionales para SPME constan de una fibra de sílice envuelta con un material

sorbente como el PDMS (polidimetilosiloxano), PA (poliacrilato), DVB (divinilobenceno), CW (cabowax) y CAR (carboxeno) entre otros. En los últimos 20 años estas fibras se han mejorado y comercializado. (Torrens et al. 2004; Lan et al. 2017) En la figura inferior se muestra el gráfico del aspecto de una fibra SPME convencional.

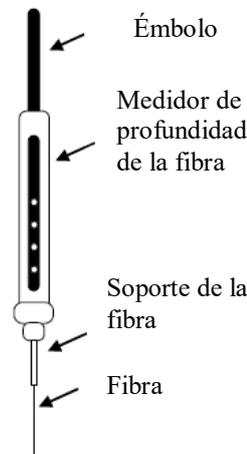


Figura 1: Esquema de la jeringa y la fibra para extracción SPME (Reyes Ferrera 2015)

Para que la metodología SPME sea aceptada como una técnica de extracción tanto a nivel cualitativo como cuantitativo, la reproducibilidad y la durabilidad de las fibras son unos criterios importantes a tener en cuenta. Por tal motivo, si el recubrimiento mantiene su integridad, las repeticiones de las extracciones de una misma muestra serán reproducibles, con el tiempo la fibra pierde eficacia lentamente. Cuando esto ocurre, la vida útil de la fibra se ha agotado y, por lo tanto, se debe reemplazar por una fibra nueva del mismo material sorbente y espesor que la antigua, si la preparación de la fibra se ha realizado adecuadamente, la fibra nueva debería producir resultados similares en comparación con la fibra reemplazada.

Los recubrimientos de las fibras SPME comerciales se pueden clasificar en cuatro categorías: por el tipo de material sorbente, según el espesor del recubrimiento de la fibra, la polaridad y por si el revestimiento es absorbente o adsorbente. A continuación, se puede ver una tabla con la clasificación.

Tipo de recubrimiento – material sorbente	Mecanismo de extracción	Polaridad
7 µm PDMS	Absorbente	No polar
30 µm PDMS	Absorbente	No polar
100 µm PDMS	Absorbente	No polar
85 µm PA	Absorbente	Polar
60 µm PEG (Carbowax)	Absorbente	Polar
65 µm PDMS-DVB	Adsorbente	Bipolar
55 µm/30 µm DVB/Carboxen-PDMS	Adsorbente	Bipolar
85 µm Carboxen-PDMS	Adsorbente	Bipolar

Tabla 4: Clasificación de los tipos de fibras comerciales SPME (Shirey 2012)

La extracción de los analitos está condicionada por el tipo de recubrimiento de la fibra (absorbente o adsorbente), el espesor del material sorbente determina la capacidad analítica de la fibra y la duración del tiempo de extracción. Los analitos volátiles requieren una capa gruesa para retenerlos, mientras que los recubrimientos con menor espesor se prefieren para analitos de alto peso molecular.

El peso molecular del analito determina la rapidez con la que este puede entrar y salir del recubrimiento y de la muestra. Este hecho se explica porque un analito con un peso molecular bajo se moverá más rápido y no se retendrá tan bien en la fibra, mientras que los analitos con altos pesos moleculares migran a través del recubrimiento de forma más lenta y necesitan mucho más tiempo para alcanzar el equilibrio. (Shirey 2012)

2.2.2 Viales SPME

Las muestras se depositan en el interior de unos viales, estos están disponibles comercialmente en varios volúmenes de 5 a 27 mL, ya sea en vidrio transparente o en ámbar. Aunque los tamaños más comunes son de 6, 10 y 20 mL, el estilo y el diámetro de los viales suele depender si el ensayo se realiza de forma manual o automático. (MERCK

2020)

La muestra se mantiene sellada en estos viales herméticamente que se cierran mediante una cápsula o tapón y una membrana adecuada normalmente de silicona con una lámina de PTFE. (Cromlab S L 2015)

2.2.3 Equilibrio SPME

La técnica SPME más utilizada, sobre todo a nivel cuantitativo, es la que consiste en exponer la fibra SPME a una muestra hasta lograr el equilibrio. Este proceso se considera finalizado cuando la concentración del analito ha alcanzado el equilibrio de distribución entre la matriz de la muestra y de la fibra SPME. Este hecho, significa que una vez se ha llegado al equilibrio, la cantidad extraída por la fibra es constante dentro de los límites del error experimental y que es independiente a los aumentos adicionales del tiempo de exposición de esta. En la siguiente imagen se puede observar este fenómeno. (Pawliszyn 2000)

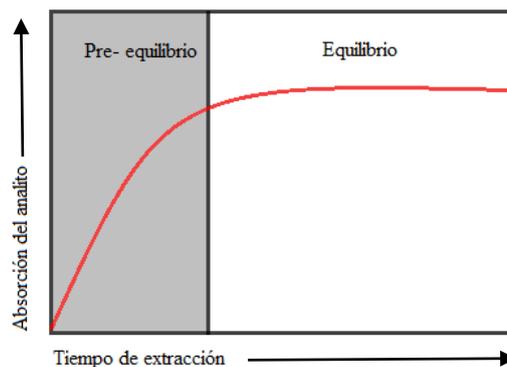


Figura 2: Gráfico sobre el equilibrio en SPME (MERCK 2018)

Las condiciones de equilibrio se detallan en la siguiente ecuación según la ley de conservación de masa, si solo se consideran dos fases, como la matriz de la muestra y la fibra:

$$C_0 V_S = C_S^\infty V_S + C_f^\infty V_f$$

Ecuación 1

Siendo:

C_0 = Concentración inicial del analito en la matriz de la muestra

V_s = Volumen de la muestra

V_f = Volumen de la fibra

C_s^∞ = Concentración del analito en equilibrio en la matriz de la muestra

C_f^∞ = Concentración del analito en equilibrio en la fibra

El coeficiente de distribución K_{fs} del analito entre la fibra y la matriz de la muestra se define como:

$$K_{fs} = \frac{C_f^\infty}{C_s^\infty}$$

Ecuación 2

Combinando las ecuaciones 1 y 2 se puede llegar a calcular el número de moles n extraído por la fibra según la siguiente ecuación:

$$C_f^\infty = \frac{K_{fs}V_s}{K_{fs}V_f + V_s} \longrightarrow \boxed{n = C_f^\infty V_f = C_0 \frac{K_{fs} V_s V_f}{K_{fs} V_f + V_s}}$$

Ecuación 3

Donde n es la masa del analito extraído por el revestimiento, K_{fs} representa la constante de repartición del revestimiento de la fibra y la muestra, V_f es el volumen de revestimiento de la fibra, V_s es el volumen de muestra y C_0 es la concentración inicial del analito en la muestra.

La ecuación 3 muestra la base analítica para la cuantificación en SPME, ya que indica que la cantidad de analito extraído sobre la fibra (n) es linealmente proporcional a la concentración del analito en la muestra (C_0). (Pawliszyn 2012)

La exposición de la fibra SPME a la muestra se puede interrumpir antes del equilibrio y realizar el análisis cromatográfico, no obstante, para obtener datos realmente reproducibles, son necesarias condiciones de convección constante y una sincronización

cuidadosa en el momento de la extracción de los analitos. (Pawliszyn 2000)

2.2.4 Extracción SPME

En la metodología SPME el tiempo de extracción es uno de los parámetros más críticos, la determinación del tiempo óptimo de extracción depende principalmente del objetivo del ensayo. Si el objetivo principal es obtener un alto nivel productivo de análisis, es necesario trabajar en condiciones de pre-equilibrio lo que implica un tiempo de extracción menor. En este caso es totalmente imprescindible mantener el tiempo de extracción y agitación exactamente iguales en cada muestreo. Si el tiempo que la fibra está expuesta durante el muestreo varía, la concentración del analito en la fibra también lo que implica una reproducibilidad escasa. En consecuencia, es recomendable utilizar un sistema automatizado SPME cuando se trabaja en condiciones de pre-equilibrio para así lograr una buena reproducibilidad. En cambio, si el objetivo del ensayo es obtener una buena sensibilidad y reproducibilidad, se debe trabajar en condiciones de equilibrio, ya que una vez se ha alcanzado el equilibrio la cantidad de analito absorbido por la fibra permanece constante. Este hecho implica que la extracción puede realizarse tanto de manera automática como manual. (MERCK 2018)

La temperatura de extracción también es una variable crítica para la cuantificación de los analitos. Se ha de aplicar siempre una temperatura constante, en todas las extracciones para poder obtener una buena precisión. Dependiendo de la modalidad de muestreo esta variable puede afectar en mayor o menor medida. Durante la extracción en modo Espacio de Cabeza o Headspace (HS), la cual se detalla en el apartado 2.2.6, la aplicación de temperatura ayuda a desprender los analitos de la muestra, mejorando así la sensibilidad y acortando el tiempo de extracción. Se debe tener en cuenta, que este tipo de muestreo requiere temperaturas más bajas que en el muestreo por Inmersión Directa (DI). Si la temperatura aplicada en el ensayo es demasiado alta puede desplazar los analitos de la fibra y reducir en concreto la sensibilidad. Este hecho, se acentúa en particular si se muestrea una fase líquida con fibras absorbentes de tipo PDMS. Por noma general, no es necesario calentar la muestra con muestreos de tipo Inmersión Directa (DI), en algunas aplicaciones con componentes no volátiles o semi-volátiles, de alto punto de ebullición, bajas temperaturas pueden acortar el tiempo de equilibrio previo a la extracción. (Sigma-Aldrich 2019)

2.2.5 Desorción SPME

La desorción se realiza mediante inyección manual en el inyector del cromatógrafo, por este motivo es necesario utilizar un liner de diámetro interno estrecho apto para la metodología SPME. El uso de este tipo de liner reduce el ensanchamiento de los picos cromatográficos. Las variables que influyen en el proceso de desorción son el tiempo y la temperatura. La temperatura de desorción varía según el tipo de fibra de muestreo utilizada ya que esta depende del material del que está recubierto la fibra SPME. (Sigma-Aldrich 2019; MERCK 2018)

2.2.6 Muestreo Headspace (HS)

En SPME existen dos métodos básicos de extracción de analitos, una por Inmersión Directa (DI) de la fibra en la muestra, que suele utilizarse para compuestos no volátiles o termolábiles. La otra modalidad de muestreo se basa en la exposición de la fibra en el Espacio de Cabeza o Headspace (HS) y se utiliza tanto en muestras sólidas como líquidas cuando el objetivo es la determinación de compuestos volátiles. También suele utilizarse este método de extracción de analitos cuando la matriz está muy sucia, ya que con esta modalidad de extracción la fibra se expone, pero no entra en contacto con la muestra, alargando así la vida útil de esta. Esta última modalidad de muestreo fue una evolución de la técnica SPME desarrollada por Zhang y Pawliszyn. (Reyes Ferrera 2015; López-Grimau y Gutiérrez 2005; MERCK 2018; Marsol-Vall et al. 2017)

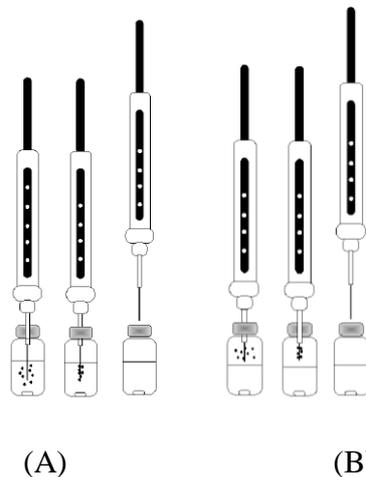


Figura 3: Modalidades de muestreo (extracción): (A) Inmersión Directa (DI) - (B) Espacio de Cabeza o Headspace (HS)(Reyes Ferrera 2015)

El método Headspace consiste en tomar una alícuota de la muestra y transferirla a un vial sellado con un septum durante un tiempo determinado. Durante este tiempo la mayor parte de los compuestos volátiles se transfieren al aire del vial, llamado espacio de cabeza o *Headspace*, hasta llegar al equilibrio. Seguidamente se procede a la extracción, con una jeringa se perfora el septum y se toma una alícuota del aire del vial con una fibra SPME durante un tiempo y temperatura definidos. Una vez finalizado este paso se inyecta la fibra en el cromatógrafo de gases mediante un proceso de desorción a una temperatura y tiempo también establecido y por último la fibra se reacondiciona para el siguiente uso. (López-Grimau y Gutiérrez 2005)

La sensibilidad en el muestreo Headspace mejora cuando el volumen de muestra es pequeño, ya que así la fibra puede retener una mayor cantidad de analitos. Además, el análisis se realiza más rápido y con mayor eficacia. Es muy importante mantener el volumen Headspace y el tamaño del vial constantes y la fibra se debe situar siempre a la misma profundidad para mejorar la reproducibilidad. (Sigma-Aldrich 2019)

Trabajar mediante la técnica Headspace además de evitar la utilización de solventes como se ha mencionado antes, al tener la muestra en un vial totalmente cerrado se evita la pérdida de los componentes más volátiles al realizar el ensayo. Otra ventaja es que este es un método sencillo y barato, la manipulación de la muestra es mínima y se determinan

una gran variedad de componentes volátiles. (López-Grimau y Gutiérrez 2005; Carrillo y Tena 2006; Parreira y Cardeal 2005)

2.3 Desorción Térmica (TD)

La Desorción Térmica es una nueva técnica que permite ensayar compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles de una amplia gama de matrices y/o muestras directamente mediante Cromatografía de Gases (GC). Esta metodología de análisis es versátil y altamente sensible, por ello suele usarse en pruebas ambientales, ensayos de diversos tipos de materiales y perfiles de sabor y/o fragancia. (Agilent Technologies Inc. 2019a)

2.3.1 Analitos compatibles con TD

Al ser una metodología acoplada a la Cromatografía de Gases (GC), los analitos problema deben ser compatibles con esta técnica instrumental. La Desorción Térmica es compatible con cualquier compuesto orgánico volátil que cumpla los criterios que se describen a continuación. La técnica de Desorción Térmica (TD) es capaz de captar compuestos volátiles cuya cadena de carbono sea inferior a 44 (Volátiles $\leq n-C_{44}$) y con un punto de ebullición menor a 525°C. Por contrario, no capta compuestos inorgánicos, compuestos como el metano y el formaldehído por su bajo punto de ebullición, aunque existen excepciones como H₂S y el N₂O entre otros. Tampoco es compatibles con aquellos compuestos orgánicos volátiles cuyas cadenas de carbono sean mayores a 44. (Markes International 2017)

2.3.2 Funcionamiento TD

El principio de funcionamiento de la Desorción Térmica es principalmente la recolección (captación) de compuestos orgánicos volátiles en un sorbente (tubo recubierto de material sorbente) tal y como se indica en la ilustración 4 (A-1 y A-2).

Estos consumibles suelen ser de acero inoxidable, níquel o vidrio, por dentro están recubiertos por un material sorbente generalmente Tenax TA, ya que son los más utilizados. El Tenax TA es un polímero poroso de óxido de 2,6 difenileno.

Una vez captados los analitos, mediante la aplicación de temperatura en el sorbente (tubo) y con el paso de un flujo de gas inerte se liberan (desorben) los compuestos volátiles captados y se concentran en un volumen menor, tal y como se puede apreciar en la ilustración 4 (B-1 y B-2). (Markes International 2017)

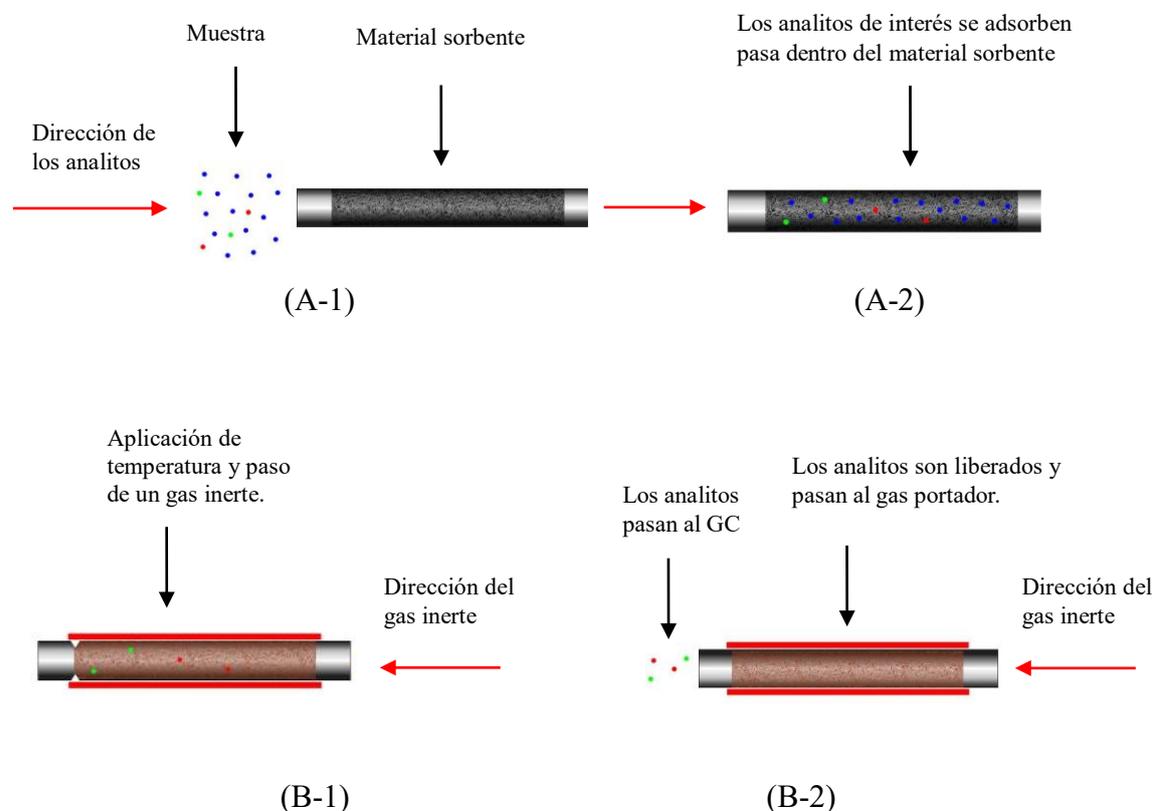
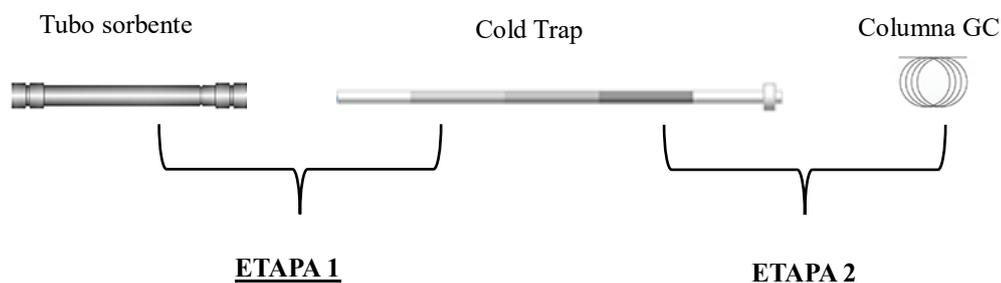


Figura 4: Esquema de funcionamiento TD: Captación (A-1 y A-2), Desorción (B-1 y B-2)(Markes International 2017)

Los desorbedores térmicos antiguos funcionaban operando en una sola etapa, mediante la cual los volátiles recogidos en un tubo sorbente se liberan calentando el tubo con un flujo de gas, desde donde pasan directamente al Cromatógrafo de Gases (GC). Sin embargo, la mayoría de desorbedores térmicos comerciales modernos operan en dos etapas, por lo que la corriente de gas del tubo sorbente se recoge en un tubo más estrecho integrado al desorbedor térmico, llamado trampa de enfoque (Focusing Trap) o trampa fría (Cold Trap). Al calentar esta trampa se liberan los analitos una vez más, antes de inyectarlos en el Cromatógrafo de Gases (GC). Sin embargo, esta vez los analitos están aún más concentrados, razón por la cual se obtiene una mejor sensibilidad y forma de pico en el

cromatograma. Este proceso se puede visualizar en la siguiente ilustración. (Markes International 2019)



Los analitos pasan del tubo sorbente a la Cold Trap, mediante la aplicación de calor sobre este y el paso de flujo de un gas inerte.

Se aplica calor a la Cold Trap, la cual se calienta muy rápidamente, pasando los analitos a la columna del GC.

Figura 5: Etapas de desorción (Markes International 2019)

2.3.3 Tipos de muestreo

Existen tres formas principales de captación de volátiles en los tubos sorbentes, las cuales son: la captación pasiva, la captación directa y la captación activa. La captación pasiva es una captación lenta que puede durar días y se suele utilizar para realizar estudios sobre el aire. En la captación directa tal y como indica su nombre, se debe introducir directamente la muestra dentro del tubo. Al utilizar este tipo de muestreo se debe tener en cuenta que la muestra es totalmente homogénea y no sobrepasar la temperatura de fusión de ésta. En la captación activa se usa un flujo de gas que pasa a través del tubo, lo que implica que es una técnica mucho más rápida que la captación pasiva. El flujo utilizado en este tipo de captación suele ser de 20 a 200 mL/min. Para poder llevar a cabo este tipo de captación se debe pesar la muestra ya que implica que es un método de captación cuantitativo. (Markes International 2017)

2.3.4 Micro-cámara (μ CTE)

La micro-cámara o “*micro-chamber*” es una herramienta que se utiliza para la captación de compuestos orgánicos volátiles de muestras pequeñas o simplemente en una sección representativa de una muestra de mayor tamaño. Ésta se utiliza para preconcentrar y captar COV, la recolección de estos compuestos químicos mediante la μ CTE consta de 4

pasos sencillos. El primer paso es colocar la muestra en cada micro-cámara, a continuación, se programan los parámetros de flujo de gas inerte, tiempo y temperatura que son concretos para cada tipo de matriz a ensayar. El flujo de gas inerte, pasa a través de todas las micro-cámaras a la vez que se aplica la temperatura indicada para el ensayo. Una vez se ha realizado este paso, el analista simplemente espera a alcanzar el tiempo de equilibrio y una vez llegado a éste los tubos se ajustan en la apertura superior de cada micro-cámara para captar los compuestos volátiles de las muestras que están en el interior. Una vez finalizado el proceso de captación se retiran los tubos y se disponen en una unidad de Desorción Térmica (TD) para su posterior análisis por Cromatografía de Gases (GC). (Agilent Technologies Inc. 2019a; Markes International 2015)

Existen tres técnicas principales para la captación de compuestos químicos volátiles con micro-cámara, la primera de ellas se realiza teniendo en cuenta la masa de la matriz a ensayar. Para llevarla a cabo se deposita la muestra en el interior de la micro-cámara y los analitos son arrastrados hacia el tubo de captación tal y como muestra la figura 6. Este tipo de muestreo se utiliza para la captación de volátiles en diversos tipos de materias primas, alimentos y perfiles de olor.

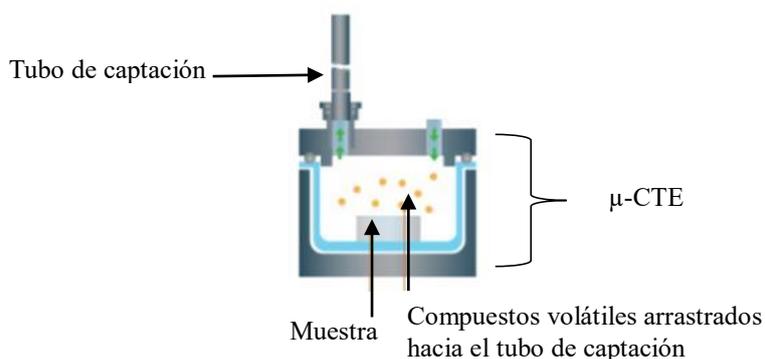


Figura 6: Esquema de muestreo

También existe la posibilidad de ensayar muestras planas con lo cual se coloca un accesorio en la parte superior de la micro-cámara para poder depositar la muestra encima de éste, una vez se cierra la micro-cámara sólo se captan los compuestos volátiles emitidos en la superficie de la muestra (A). Por último también se pueden realizar pruebas de penetración, en este tipo de pruebas se miden los volátiles que penetran a través de una capa delgada de material. Para ello se inyecta la muestra líquida a través de un septum

donde sellado se encuentra el material a ensayar. Los compuestos volátiles que se captan son aquellos que se difunden a través del material a ensayar (B). (Markes International 2015)

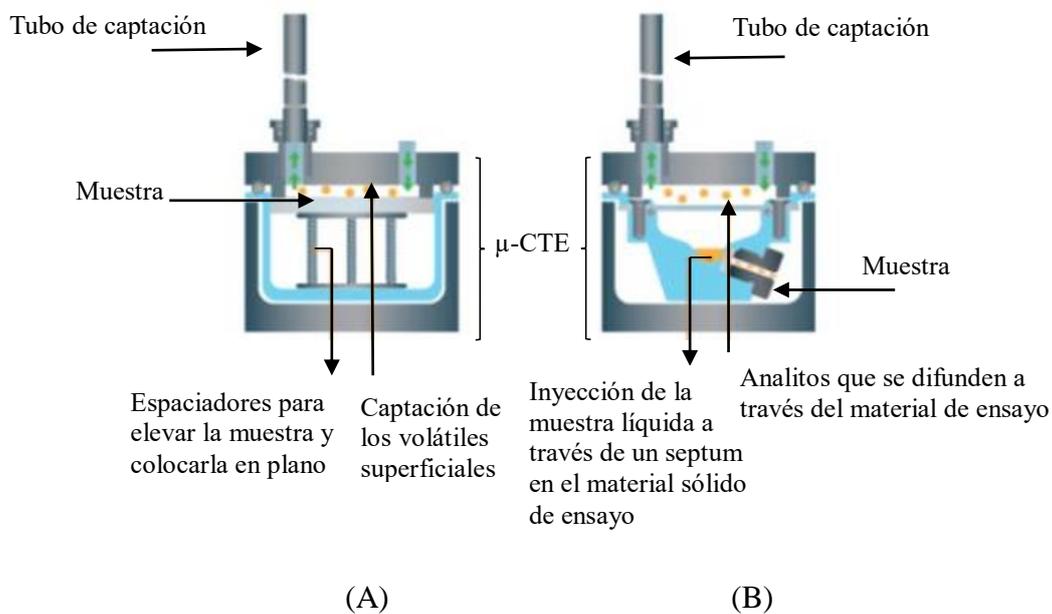


Figura 7: Tipos de muestreo (Markes International 2015)

2.3.5 Tubos de captación

Los tubos de captación están disponibles comercialmente en acero inoxidable, acero inoxidable con recubrimientos de material inerte o también en vidrio. Los tubos presentan las dimensiones estándar de la industria: 3½" (89 mm) de largo × ¼" (6.4 mm) diámetro externo. Se pueden adquirir los tubos sellados y acondicionados en fábrica para poder ser usados de forma inmediata. Todos los tubos están equipados con un número de serie, un código de barras y una flecha que muestra la dirección de muestreo. (Markes International 2020)

Existen diferentes tipos de materiales sorbentes los cuales se clasifican en los siguientes tres grupos: polímeros porosos, *graphitised carbon black* y *carbonised molecular sieve*. En la tabla siguiente se pueden encontrar los principales tipos de tubos de captación que existen en el mercado.

Nombre	Rango	Tipo de sorbente
Lana de cuarzo	C ₃₀ -C ₄₀	-
Tenax TA	C ₇ -C ₃₀	Polímeros Porosos
Carbograph 2TD	C ₈ -C ₂₀	<i>Graphitised Carbon Black</i>
Carbograph 1TD	C _{5/6} -C ₁₄	<i>Graphitised Carbon Black</i>
Carbograph 5TD	C _{3/4} -C _{6/7}	<i>Graphitised Carbon Black</i>
SulfiCarb	C ₃ -C ₈	<i>Carbonised Molecular Sieve</i>
Carboxen 1003	C ₂ -C ₅	<i>Carbonised Molecular Sieve</i>
Carbosieve SIII	C ₂ -C ₅	<i>Carbonised Molecular Sieve</i>

Tabla 5: Tipos de tubos de captación (Markes International 2002)

Estos sorbentes tienen una serie de características que deben tenerse en cuenta en el momento del ensayo, ya que pueden tener una mayor o menor afinidad por el analito a analizar. (Markes International 2002)

CAPITULO 3: Síntesis de resinas, muestras y analitos de interés

3.1 Síntesis de resinas

En el acabado del cuero, se le confiere a este, determinadas características como puede ser: tacto, uniformidad, brillo, solidez, entre muchas otras. Para ello se aplican sobre la superficie del cuero una mezcla de sustancias de naturaleza química variada, que, mediante su secado, forman una película más o menos sutil, transparente, la cual puede ser dura o elástica según el efecto que se quiera obtener en el cuero.

Uno de estos productos son los ligantes y/o resinas. Existen diferentes tipos de resinas como los ligantes proteínicos, las resinas acrílicas, poliuretánicas y butadiénicas. Este apartado, se centrará en la síntesis de resinas de tipo poliuretano ya que son las utilizadas para el desarrollo del método analítico mediante HS-SPME.

Las resinas de tipo poliuretano son aquellas que contienen en su unidad estructural grupos carbamato o uretano. Para generar este tipo de resinas primero se debe sintetizar un prepolímero, para ello, inicialmente reaccionan dos compuestos químicos entre sí, un polioliol y un diisocianato.

Se debe tener en cuenta que la estructura química del isocianato facilita su reacción con compuestos tales como alcoholes, aminas, tioles o agua. Estas reacciones dan productos diversos, lo que implica que se deben controlar las condiciones de síntesis a la perfección.

Isocianato $R-N=C=O$	+ Alcohol ($HO-R'$)	= Uretano ($R-NH-CO-O-R'$)
	+ Amina (H_2N-R')	= Urea ($R-NH-CO-NH-R'$)
	+ Tiol ($HS-R'$)	= Tiocabamato ($R-NH-CO-S-R'$)
	+ Agua (H_2O)	= Amina ($R-NH_2$) + CO_2

Tabla 6: Reacciones del isocianato (Bacardit i Dalmases y Ollé i Otero 2002)

Los diisocianatos son compuestos químicos cuya estructura está formada por dos grupos funcionales isocianato (-N=C=O) y estos pueden ser tanto de tipo aromático como alifático. Por otro lado, los polioles pertenecen a la familia de alcoholes polihídricos que contienen varios grupos hidroxilo (-OH) en su estructura. Dentro de la familia de los polioles podemos encontrar poliéteres, poliésteres, dioles y trioles entre otros. Al reaccionar, tal y como se puede observar en la figura 8, se unen con funciones características de los uretanos para formar el prepolímero.

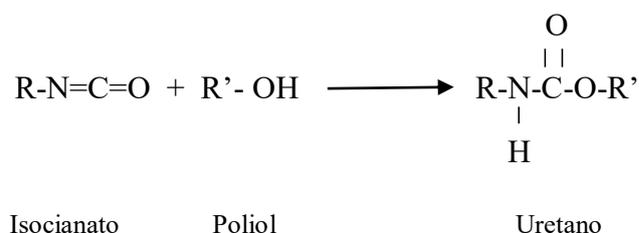


Figura 8: Reacción de polimerización (Quintero, Gómez y Boyaca 2007)

Durante la polimerización, también se utilizan disolventes los cuales deben mantener el isocianato y el poliuretano formado en solución. Normalmente se utilizan mezclas de disolventes que no posean hidrógenos activos y que no contengan agua. Los catalizadores se utilizan cuando se sintetizan poliuretanos alifáticos por la baja reactividad de los mismos, estos acostumbran a ser sales metálicas de compuestos orgánicos o aminas terciarias.

Una vez se ha formado el prepolímero, un extensor de cadena corta reacciona con este para formar uretano o funciones de urea, que constituyen la mayor parte del segmento del polímero. Un extensor utilizado en la síntesis de resinas de poliuretano son las diaminas, las cuales son sustancias orgánicas en cuya molécula hay dos grupos amino (-NH_2) unidos a uno o dos carbonos de radicales de hidrocarburos. Otro extensor que puede utilizarse son los dioles los cuales son compuestos químicos que contienen dos grupos hidroxilo (-OH).

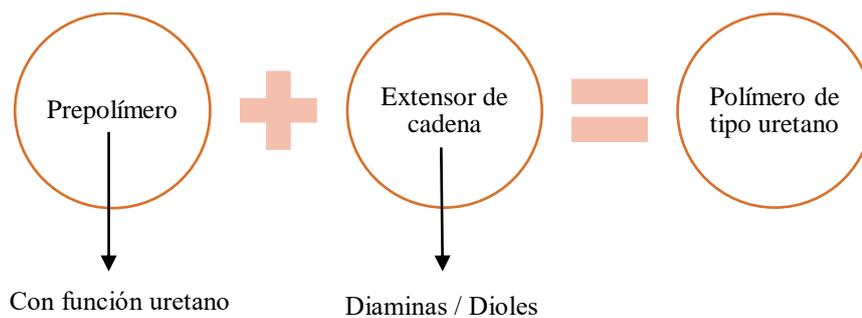


Figura 9: Formación de un polímero a partir de un prepolímero y un extensor de cadena (ELAPLAS 2016)

La síntesis de los poliuretanos en medio disolvente orgánico se realiza a presión atmosférica en un reactor en el cual se añaden los diisocianatos, los polioles, la mezcla de disolventes y el catalizador en caso de que fuera necesario. La reacción de polimerización es exotérmica por lo que es necesario controlar bien esta variable para que no den lugar reacciones secundarias. El grado de polimerización se controla por el contenido de los grupos isocianato terminales unidos a las cadenas del polímero. Este proceso se realiza en una atmosfera inerte de nitrógeno para evitar la reacción del grupo isocianato con el vapor de agua atmosférico.

Actualmente, la síntesis de poliuretanos en medio acuoso tiene interés a nivel medioambiental y también por lo que se refiere a la seguridad y toxicidad a la que se exponen los operarios en fábrica. Uno de estos métodos de síntesis de resinas poliuretánicas consiste en partir de prepolímeros de bajo peso molecular con grupos isocianato no reaccionados, con el cual se forma una preemulsión acuosa y se alarga la cadena del polímero en una sola fase. Para así obtener un producto final altamente polimerizado con ayuda de emulsionantes y agitación. Después de un tiempo de reacción predeterminado, se obtiene una emulsión de poliuretano de aspecto lechoso, sin grupos isocianato libres y de alto peso molecular. (Bacardit i Dalmases y Ollé i Otero 2002; ELAPLAS 2016)

3.2 Síntesis para el estudio

Las muestras para el desarrollo de una nueva metodología de ensayo de COV mediante HS-SPME de resinas de tipo poliuretano se sintetizaron a escala piloto en un reactor de 5 litros. Siguiendo las directrices actuales indicadas en la legislación y en el documento de Mejores Técnicas Disponibles en lo que concierne a las mejoras medioambientales, implica que las resinas se sintetizaron mediante dispersiones acuosas de poliuretano para reducir lo máximo posible el nivel de COV presentes en estas. Las síntesis a escala piloto de las resinas se engloban dentro del proyecto NoVOCs del cual también forma parte esta tesis dando lugar a nuevos métodos analíticos para el análisis de COV.

A continuación, se explica con más detalle el proceso de síntesis de las emulsiones de poliuretano. El proceso se divide en dos etapas, en la primera etapa se forman las cadenas de prepolímero tal y como se explica en el apartado 3.1 en presencia de solvente y en la segunda etapa el prepolímero obtenido en la primera fase se dispersa con agua y se produce el alargamiento de la cadena.



Figura 10: Reactores para la síntesis de resinas de tipo poliuretano a escala piloto. Reactor 1: Formación del prepolímero (Izq.). Reactor 2 - Alargamiento de la cadena y dispersión acuosa (Der.)

Este proceso se debe realizar de forma cuidadosa y estricta, el reactor debe estar completamente seco al iniciar el proceso para evitar posibles reacciones del isocianato

con el agua y durante toda la síntesis se trabaja con atmósfera de nitrógeno en el reactor.

Se utilizaron dos reactores uno para cada etapa, en el reactor 1, se realiza la prepolimerización donde se incorporó, el polialcohol precalentado a 40°C, (excepto algunos polialcoholes que debido a su viscosidad dificulta la pesada del producto y estos se deben precalentar a 80°C) y a continuación añadió el disolvente. Se realizó una disolución la cual se favorece mediante temperatura (45°C). Seguidamente, se adicionó el ácido dimetilpropínico (DMPA), el cual permitirá su posterior dispersión en agua y se aumentó la temperatura del reactor hasta alcanzar los 65°C.

Se inicia la prepolimerización en el momento que se incorpora el poliisocianato, el cual debe añadirse lentamente y tras éste, el catalizador de dibutil dilaurato de estaño (DBTL) con el objetivo de acelerar la reacción, ya que esta podría prolongarse en el tiempo. Se aumentó la temperatura hasta los 85°C, por lo que la reacción se agilizó produciendo una reacción exotérmica que hizo que el interior del reactor alcanzara los 95°C. Se mantuvo el reactor a esta temperatura durante 1,5h, una vez transcurrido este tiempo se sustrajo una pequeña cantidad de muestra para comprobar el porcentaje de NCO real de la muestra para ajustar el % NCO teórico de la formulación llevada a cabo. La variación de este valor obliga a reajustar los valores de la formulación posterior por la cual se obtiene la dispersión acuosa.

Una vez se reajustó la formulación, en el reactor 2, se llevó a cabo la dispersión del prepolímero. En este reactor se adicionó agua a temperatura ambiente y trietilamina (TEA), este compuesto químico tiene el objetivo de ajustar el pH a valores en torno a 7,8 y 8,8. En este momento se añadió poco a poco el prepolímero para evitar la solidificación de éste, al ser un momento delicado la adición duró 60 minutos. Una vez se finalizó este proceso, se añadió hidrato de hidracina y agua con el objetivo de alargar la cadena polimérica y se finalizó 20 minutos después añadiendo bactericida.

Dado que en la síntesis de resinas de tipo poliuretano se pueden utilizar polioles diferentes, se realizaron síntesis de resinas de tipo poliéster (PES), poliéter (PET), poliéster-poliéter (PES-PET) y de tipo policarbonato (PC). Se sintetizaron un total de 11 resinas, las cuales se detallan en los siguientes apartados. La nomenclatura de las resinas

empieza por NV002, ya que tal y como se explicará en el capítulo 4 de la tesis la resina NV001 se utiliza como referencia para definir los parámetros de ensayo en la metodología HS-SPME.

3.2.1 Síntesis de tipo poliuretano poliéster (PES)

Las materias primas que se utilizaron en las síntesis son la isoforona de diisocianato (IPDI) y el poliadipato de 1,6-hexanodiol/neopentilglicol junto con el dipropilenglicol monometil éter (DPGME) como disolvente. El ácido dimetilpropínico (DMPA) es un emulsionante y la trietilamina (TEA) es un agente neutralizante. El hidrato de hidracina tiene la función de agente extendedor de la cadena. Mediante esta formulación se sintetiza la resina NV002. Las siguientes resinas de tipo poliéster NV003 y NV004, contenían los mismos polioles e isocianato, pero el disolvente DPGME era parcialmente substituido por una mezcla de ésteres dibásicos (DBE-3). La resina NV005 también de tipo poliéster sustituía totalmente el DPGME por DBE-3, manteniendo el resto de componentes químicos.

La sustitución del DPGME de la formulación en la síntesis de resinas tiene un objetivo medioambiental, ya que la mezcla de ésteres dibásicos (DBE-3) es más respetuoso con el medioambiente y representa una menor toxicidad para el operario.

En la siguiente tabla se puede observar la formulación de las resinas de tipo poliuretano poliéster, en concreto esta tabla muestra la etapa 1 formación del prepolímero.

Formulación prepolímero poliuretano poliéster (PES)						
Materias primas			% Producto			
			NV002	NV003	NV004	NV005
1	Poliadipato de 1,6-hexanodiol/Neopentilglicol. molecular 3200	Peso	13,80	13,80	13,80	13,80
2	Dipropilenglicol monometil éter (DPGME)		10,12	6,12	2,12	
3	Dimetil adipato (DBE-3)			3,56	7,12	9,00
4	Dimetil glutarato (DBE-3)			0,40	0,80	1,01
5	Dimetil succínico (DBE-3)			0,008	0,016	0,02
6	Ácido dimetilpropionico (DMPA)		2,20	2,20	2,20	2,20

7	Isoforona diisocianato (IPDI)	13,90	13,90	13,90	13,90
8	Dibutil dilaurato de estaño (DBTL)	0,003	0,003	0,003	0,003
	SUMA TOTAL	40,02	39,99	39,96	39,93

Tabla 7: Formulación etapa 1: formación de prepolímero en % de producto

En la segunda etapa se lleva a cabo la dispersión acuosa del prepolímero y se alarga la cadena de éste, a continuación, se puede observar la formulación de esta etapa en resinas de tipo poliéster.

Formulación de dispersión y extensión de cadena					
Materias primas		% Producto			
		NV002	NV003	NV004	NV005
1	Trietilamina (TEA)	1,71	1,71	1,71	1,71
2	Agua	56,41	56,44	56,47	56,50
3	Hidrato de hidracina	1,78	1,78	1,78	1,78
4	Bactericida	0,02	0,02	0,02	0,02
5	Dipropilenglicol	0,06	0,06	0,06	0,06
	SUMA TOTAL	59,98	60,01	60,04	60,07

Tabla 8: Formulación etapa 2: Dispersión acuosa del prepolímero y extensión de la cadena en % de producto

3.2.2 Síntesis de tipo poliuretano poliéter (PET)

Se sintetizaron tres resinas de tipo poliuretano poliéter, las cuales partían de dos oligómeros de poliéter, polipropilenglicol con un peso molecular de 1360 g/mol y polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/ml y poliadipato de butanodiol/neopentilglicol. Las resinas NV006 y NV007 se sintetizaron en ausencia de disolvente, mientras que la NV008 se sintetizaron de forma similar con un pequeño porcentaje de disolvente, con el objetivo de comparar los resultados en el estudio del contenido de sustancias volátiles. Por otro lado, se utilizan dos catalizadores diferentes, dibutil dilaurato de estaño (DBTL) en las resinas NV006 y NV008 y octoato de estaño en la resina NV007.

Formulación pre-polímero poliuretano poliéster (PET)				
Materias primas		% Producto		
		NV006	NV007	NV008
1	Polipropilenglicol. Peso molecular 1360	17,24		
2	Polipropilenglicol. Peso molecular 2000		20,4	
3	Poliadipato de 1,6-hexanodiol/Neopentilglicol. Peso molecular 3200			15,23
4	Dipropilenglicol monometil éter (DPGME)			5,25
5	Ácido dimetilopropionico (DMPA)	1,65	1,93	1,93
6	Isoforona diisocianato (IPDI)	11,10	12,67	12,6
7	Dibutil dilaurato de estaño (DBTL)	0,003		0,004
	Octoato de estaño		0,004	
	SUMA TOTAL	30,00	35,00	35,05
Formulación dispersión y extensión de cadena				
Materias primas		% Producto		
		NV006	NV007	NV008
1	Trietilamina (TEA)	1,32	1,50	1,35
2	Agua	67,11	61,81	61,84
3	Hidrato de hidracina	1,49	1,50	1,49
4	Bactericida	0,02	0,02	0,2
5	Dipropilenglicol	0,06	0,06	0,06
	SUMA TOTAL	70,00	64,89	64,88

Tabla 9: Formulaciones de síntesis de una resina de poliuretano de tipo poliéster en % de producto

3.2.3 Síntesis de tipo poliuretano poliéster - poliéster (PES- PET)

Algunos de los polioles en la síntesis de resinas de tipo poliuretano se pueden combinar, por lo tanto, se sintetizó una resina mixta con polioles de tipo éster y polioles de tipo éter. Esta resina se llamó NV009, la cual se realizó sin disolventes. El proceso de síntesis de esta resina sigue el mismo procedimiento que para las resinas de tipo éster.

Formulación pre-polímero poliuretano poliéster-poliéter (PES-PET)		
Materias primas		% Producto
		NV009
1	Poliadipato de 1,6-Hexanodiol/Neopentilglicol 3200	14,70
2	Polipropilenglicol. Peso molecular 2000	6,30
3	Dipropilenglicol monometil éter (DPGME)	
4	Ácido dimetilolpropionico (DMPA)	1,93
5	Isoforona diisocianato (IPDI)	12,07
6	Dibutil dilaurato de estaño (DBTL)	0,003
	SUMA TOTAL	35,00
Formulación dispersión y extensión de cadena		
Materias primas		% Producto
		NV009
1	Trietilamina (TEA)	1,50
2	Agua	61,92
3	Hidrato de hidracina	1,50
4	Bactericida	0,02
5	Dipropilenglicol	0,06
	SUMA TOTAL	65,00

Tabla 10: Formulación de la síntesis de resinas de tipo poliuretano PES-PET en % de producto

3.2.4 Síntesis de tipo poliuretano policarbonato (PC)

Por último, se sintetizaron dos resinas poliuretánicas de tipo policarbonato. Para la síntesis se utilizaron los polioles de policarbonato diol, de peso molecular 1000 g/mol en la resina NV010 y policarbonato diol, de peso molecular 2000 g/mol para la resina NV011. Además, esta última síntesis se prolongó en el tiempo, siendo de 150 minutos en vez de los 90 minutos, el motivo por el cual se extendió en el tiempo esta síntesis es la ausencia de catalizador, para favorecer la reacción con ausencia de catalizador se realizó un aumento de la temperatura hasta los 110°C.

Formulación pre-polímero poliuretano policarbonato (PC)			
Materias primas		% Producto	
		NV010	NV011
1	Policarbonato diol. Peso molecular 1000	12,25	
2	Polipropilenglicol. Peso molecular 2000	3,50	
3	Policarbonato diol. Peso molecular 2000		17,85
4	Dipropilenglicol monometil éter (DPGME)	5,25	5,25
5	Ácido dimetilolpropionico (DMPA)	1,93	1,93
6	Isoforona diisocianato (IPDI)	12,07	10,15
7	Dibutil dilaurato de estaño (DBTL)	0,003	0,003
	SUMA TOTAL	35,00	35,18
Formulación de dispersión y extensión de cadena			
Materias primas		% Producto	
		NV010	NV011
1	Trietilamina	1,5	1,5
2	Agua	61,92	61,74
3	Hidrato de hidracina	1,5	1,5
4	Bactericida	0,02	0,02
5	Dipropilenglicol	0,06	0,06
	SUMA TOTAL	65,00	64,82

Tabla 11: Formulaciones de resinas poliuretánicas de tipo policarbonato expresado en % de producto

3.3 Muestras

3.3.1 Resinas

Una vez se han sintetizado las resinas estas se almacenan en botellas opacas de dos litros, las cuales se cierran herméticamente. Las botellas, previa identificación de las resinas sintetizadas, se guardan en un armario para sustancias inflamables volátiles. Estas, se abren en el momento en que se realiza el ensayo por HS-SPME, el cual se detalla en el capítulo 4, para preservar el contenido de COV y evitar posibles pérdidas. Las resinas tienen un aspecto lechoso, son líquidas y algunas de ellas presentan un olor característico.



Figura 11: Muestra de resina de tipo poliuretano

3.3.2 Films

Una vez se han realizado los ensayos de las resinas se procede a la formación de los films de cada una de las resinas sintetizadas, para su posterior análisis de COV mediante GC-MS-TD, el cual se explica con más detalle en el capítulo 5. Para la formación de los films, se debe tener en cuenta el contenido de sólidos totales, por lo tanto, se vierten aproximadamente unos 8 gramos de resina sobre una barita de vidrio cuidadosamente para evitar la formación de burbujas y el producto se deposita en un molde de silicona. Una vez realizado este proceso, se eliminan las posibles burbujas superficiales y se deja secar a temperatura ambiente durante varios días, ya que, si se aplica temperatura, la formación de los films se ve comprometida y por lo tanto su posterior análisis. En la figura 12 se puede observar el aspecto de los films formados.

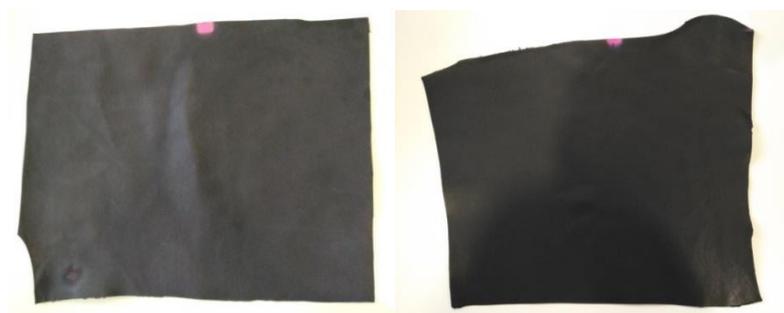


Figura 12: Films formados a partir de las resinas poliuretánicas

3.3.3 Cuero

Las resinas sintetizadas, se aplicaron a escala piloto en pieles en *crust*, las cuales tuvieron el mismo proceso de curtición. Una misma resina se aplicó tanto en el fondo como en el top del acabado. Por ejemplo, de la resina NV002 se aplicó en una piel en *crust* en la capa

de fondo del acabado y en otra piel en crust, se aplicó esta resina en la capa top del acabado. En todas las pieles utilizadas se realizó la misma tintura y el mismo tipo de acabado para que las muestras pudieran ser comparables en su posterior análisis de COV mediante GC-MS-TD, el cual se detalla en el capítulo 6.



Cuero solo con tintura

Cuero con tintura + NV002 (fondo)

Figura 13: Muestras de cuero acabado con las resinas de tipo poliuretano

Posteriormente, se realizó un acabado a escala industrial con las resinas de tipo poliuretano sintetizadas. Las pieles en bruto se procesaron hasta el estado crust, las resinas de tipo poliuretano sintetizadas a escala piloto son aplicadas en el acabado de estas pieles en fábrica. Estos cueros son analizados posteriormente mediante GC-MS-TD, ya que se optimiza el método de determinación y cuantificación de COV, el cual se detalla en el capítulo 7.

3.1 Analitos de interés

No todos los componentes químicos utilizados para sintetizar resinas para el acabado del cuero emiten componentes volátiles. Este proyecto en concreto se centra en 3 analitos problema que producen emisiones de COV presentes en diferente proporción en las formulaciones de las resinas de acabado sintetizadas: el Dipropilenglicol Monometil Éter (DPGME), el producto comercial llamado DBE-3 (mezcla de esteres dibásicos) y Trietilamina (TEA).

Se debe tener en cuenta que los productos utilizados en la síntesis de resinas, aunque son comunes en la formulación de éstas, no son ensayados de forma rutinaria en los laboratorios. Por este motivo, se deben establecer unos parámetros de análisis específicos

para validar y optimizar el método de ensayo HS-SPME.

El Dipropilenglicol Monometil Éter (DPGME) con una temperatura de ebullición de 190°C y nº CAS 34590-94-8 es una mezcla de isómeros, cuya composición es la siguiente:

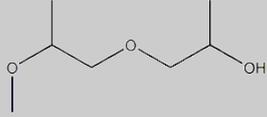
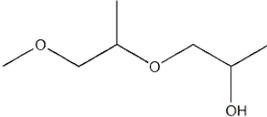
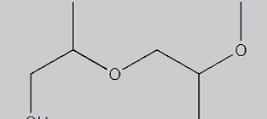
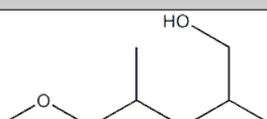
Composición	Isómero	Estructura	Nº CAS
40-50%	1-(2-metoxipropoxi)-2-propanol		13429-07-7
40-45%	1-(2-metoxi-1-metiletoxi)-2-propanol		20324-32-7
2-5%	2-(2-metoxipropoxi)-1-propanol		13588-28-8
3-5%	2-(2-metoxi-1-metiletoxi)-1-propanol		55956-21-3

Tabla 12: Composición DPGME (OECD 2001)

A nivel comercial estos isómeros no se pueden adquirir por separado lo que implica que el patrón utilizado en el estudio es DPGME mezcla de isómeros ($\geq 99\%$) de la casa comercial Sigma-Aldrich.

El DPGME tiene una baja toxicidad oral, tanto dérmica como por inhalación y no presenta efectos cancerígenos, reprotóxicos o mutagénicos en humanos. A nivel medioambiental se considera un producto fácilmente biodegradable en condiciones aeróbicas, pero sólo ligeramente degradable en condiciones anaeróbicas. Este compuesto químico se suele utilizar en la fabricación de pinturas, barnices, tintas y limpiadores. (OECD 2001)

El producto comercial DBE-3 con el nº CAS 95481-62-2 es una mezcla de ésteres dibásicos con un intervalo de ebullición de 215-225°C, cuya composición es la siguiente:

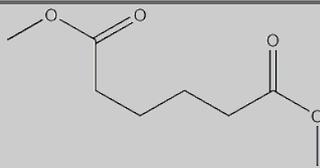
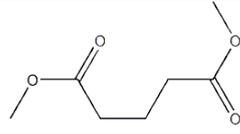
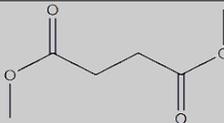
Composició	Isómero	Estructura	Nº CAS
89%	Adipato de dimetilo		627-93-0
10%	Glutarato de dimetilo		1119-40-0
1%	Succinato de dimetilo		106-65-0

Tabla 13: Composición DBE-3

Para el estudio se adquieren patrones comerciales de cada componente por separado con una pureza $\geq 99\%$ en Sigma- Aldrich, para su posterior calibrado y verificación.

Este disolvente es fácilmente biodegradable, respetuoso con el medioambiente y de baja toxicidad. El DBE-3 puede ser una buena alternativa a los disolventes convencionales emisores de COV, entre estos se encuentran: isoforona, éteres de glicol, acetato de éteres glicólicos, cetonas con alto punto de ebullición, diclorometano, butil diglicol, acetona y ciclohexanona. Este disolvente suele utilizarse en la síntesis de pinturas, en recubrimientos, lubricantes y decapantes entre otros usos. (The Dow Chemical Company 2009; Kumbra Trading CO. LTD 2004)

La TEA es una amina alifática con punto de ebullición de 90°C, nº CAS 121-44-8 y se adquiere con una pureza $\geq 99\%$ (Sigma- Aldrich).

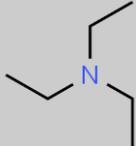
Composició	Nombre	Estructura	Nº CAS
$\geq 99\%$	Trietilamina		121-44-8

Tabla 14: Información química de TEA

Al igual que otras aminos presenta un olor amoniacal mezclado con pescado. Los vapores que desprende este producto químico son peligrosos para la salud, ya que puede llegar a irritar la nariz, garganta y pulmones por lo tanto su manipulación debe realizarse bajo una campana extractora. Este compuesto puede ocasionar alergia y erupciones en la piel si la exposición es prolongada, en caso de contacto ocular, causa irritación por lo que se aconseja utilizar una indumentaria adecuada. (NJ HEALTH 2007; Lifeder 2020)

CAPITULO 4: HS-SPME

4.1 Desarrollo del método de ensayo de COV por HS-SPME en resinas

Para coadyuvar a la industria del cuero en la mejora de los procesos de producción, se llevan a cabo la síntesis de 11 resinas para el acabado del cuero de tipo poliuretano a escala piloto en base acuosa, substituyendo disolventes de mayor peligrosidad medioambiental por otros menos perjudiciales, tal y como se explica en el capítulo 3. Estas resinas serán objeto de estudio para poner en funcionamiento un método de ensayo de COV mediante HS-SPME.

4.1.1 Muestras

Las muestras se nombran como NV001 hasta NV011. La resina NV001 se utiliza como estándar para la optimización de las variables del método SPME. El estudio se centra en 3 analitos problema presentes en diferente proporción en todas las formulaciones de las resinas de acabado sintetizadas en el proyecto, el Dipropilenglicol Monometil Éter (DPGME), el producto comercial llamado (DBE-3) mezcla de esteres dibásicos y Trietilamina (TEA). Se debe tener en cuenta que los productos utilizados en la síntesis de resinas, aunque son comunes en la formulación de éstas, no son ensayados de forma rutinaria en los laboratorios. Por este motivo, se deben establecer unos parámetros de análisis específicos para validar y optimizar el método de ensayo.

4.1.2 Material

Fibra de muestreo SPME de carboxeno/polidimetilsiloxano (CAR-PDMS) 75 μm (Supelco). Viales de 20 mL y septums de silicona/PTFE SPME (Thermo-Scientific). Agitador magnético con calefacción (Selecta).

4.1.3 Condiciones cromatográficas

La detección de los COV presentes en las muestras de resina para el acabado del cuero se realiza mediante un Cromatógrafo de Gases (GC) (Agilent 7820A) equipado con un detector de Espectrometría de Masas (MS) (Agilent 5975MSD) de simple cuadrupolo, la columna utilizada es DB-5 (Agilent 19091S-433HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox 325 °C: 30m x 250µm x 0.25µm).

La muestra se inyecta de forma manual mediante la fibra SPME y un liner específico para SPME de Agilent en el inyector del GC. El gas portador es helio a flujo constante de 1,2 mL/min. La temperatura del inyector es de 280°C, el programa de temperatura del horno se inicia a 55°C durante 1 minuto seguidas de dos rampas. La primera rampa con un incremento de 6°C/min hasta alcanzar 180°C seguido de otro incremento de 15°C/min hasta alcanzar los 230°C durante 3 minutos. Se trabaja con un Split 1:200 y la adquisición de datos se realiza en modo SCAN con un rango m/z de 30 -300. La identificación de los analitos se realiza mediante la librería de espectros de masa NIST (versión 2.2 2014) y posteriormente mediante patrón.

4.1.4 Optimización de las condiciones del método HS-SPME/GC-MS para la determinación de COV

- **Fibra SPME**

Estudios previos en el centro de investigación A³ Leather Innovation Center, en cuanto a las aplicaciones de la técnica HS-SPME para la determinación de COV y SCOV sugiere que el tipo de fibra más adecuada es la CAR/PDMS 75 µm.(Cuadros et al. 2013) Otros estudios también aconsejan este tipo de fibra para el análisis de COV (Ouyang y Pawliszyn 2006)(Gyorgy, Vas; Karoly 2004) además de seguir las recomendaciones del proveedor de la fibra SPME (Sigma-Aldrich) en cuanto a términos de utilización de los distintos tipos de fibra según los diferentes compuestos a analizar. Antes del primer uso de la fibra de muestreo SPME, ésta se debe acondicionar, para ello se siguen las

instrucciones del fabricante que indica que se tiene que realizar a 300°C durante 30 minutos en el inyector del GC.

- **Agitación de la muestra**

Tal y como se explica en el fundamento teórico del capítulo dos, la agitación facilita el transporte de masa entre la muestra y la fibra y, en consecuencia, los tiempos de extracción son más cortos. Una vez estudiados los diferentes tipos de agitación mencionados en el capítulo dos para el ensayo mediante SPME para la determinación de COV se opta por la agitación magnética a 500 r.p.m. para todas las muestras. Éste es un método sencillo, el cual no implica realizar una gran inversión y mantiene siempre la misma intensidad y velocidad de agitación sin salpicar la fibra SPME, de manera que se obtienen resultados más reproducibles.

- **Preparación y volumen de muestra**

Tal y como se ha comentado en apartados anteriores la metodología de ensayo mediante SPME no requiere manipulación de la muestra. Al optimizar las condiciones de ensayo se determina que la muestra concentrada proporciona un cromatograma con unos picos eludidos de mala resolución debido a un área excesivamente grande, por lo que se decide ensayar la muestra en disolución acuosa.

Se ensayan dos disoluciones, 1 a 10 y 1 a 100 de la muestra, se establece experimentalmente la dilución 1 a 100 en agua ultrapura de calidad Milli-Q de las resinas sintetizadas ya que con esta disolución los picos eludidos presentan una mejor resolución y están mejor definidos.

Durante los análisis en aquellas resinas donde se observan áreas demasiado pequeñas en los compuestos identificados, se procede a repetir el análisis modificando la disolución o bien, utilizando la muestra concentrada hasta obtener unos resultados cromatograficos óptimos para la identificación y semi-cuantificación de los analitos.

Una vez establecida la dilución de la muestra se debe determinar el volumen de muestra que se transvasa al vial SPME. Al seleccionar el volumen de la muestra se debe tener en

cuenta la cantidad de muestra disponible y en la modalidad de muestreo HS dejar el suficiente espacio libre en la superficie del vial (Espacio Cabeza o Headspace) y evitar el contacto de la muestra con la fibra de muestreo SPME. Por lo que el volumen tiene que ser suficiente como para ser representativo, pero no sobrepasar el Espacio de Cabeza o Headspace del vial.(MERCK 2018)

Se estudian los siguientes volúmenes de muestra experimentalmente, 1, 2, 3, 4 y 5 mL. Se determina que el volumen óptimo de muestra es de 3 mL, ya que deja suficiente espacio en la parte superior de vial (Espacio Cabeza o Headspace) y la fibra no entra en contacto con la muestra, además de proporcionar una señal cromatográfica de mejor resolución que el resto de volúmenes.

- **Tiempo de incubación o equilibrio**

Previo al proceso de extracción-desorción de los compuestos volátiles mediante la fibra SPME tipo CAR/PDMS de 75 μm , se lleva a cabo la incubación del vial que contiene la muestra durante un tiempo determinado, el objetivo de este proceso es alcanzar el equilibrio de los COV entre la fase líquida, en este caso la resina para el acabado del cuero en base acuosa y el vapor en el espacio de cabeza del vial para su posterior extracción mediante la fibra de muestreo SPME.



Tabla 15: Fase tiempo de incubación

Para la puesta en marcha del método, se utiliza la resina NV001. Las variables de tiempo a estudiar son las siguientes, 0,5, 1, 2 y 3 horas. No es necesario la aplicación de

temperatura ya que al sellar el vial se observa la aparición de vaho, hecho que indica que las sustancias volátiles de la muestra se desplazan hacia el Espacio de Cabeza del vial, por lo tanto, la incubación de la muestra se realiza a temperatura ambiente entre 20 y 25°C dependiendo de la estación de año.

Se determina experimentalmente el tiempo de incubación óptimo es de 2 horas, dado que se obtiene una respuesta máxima del área de los compuestos estudiados, tal y como se muestra en la tabla 15 y en las figuras 14 y 15. En el Anexo 1-A: Condiciones experimentales HS-SPME, se pueden observar los cromatogramas obtenidos en esta fase del estudio.

Tiempo de incubación (min.)	Área DPGME Isómero 1 (Tr. 6,5 min)	Área DPGME Isómero 2 (Tr. 6,9 min)
30	65,553,724	60,229,962
60	238,710,132	221,139,978
120	374,986,795	361,222,771
180	67,968,336	63,434,754

Tabla 16: Tiempo de incubación frente área total de los 2 isómeros del compuesto DPGME

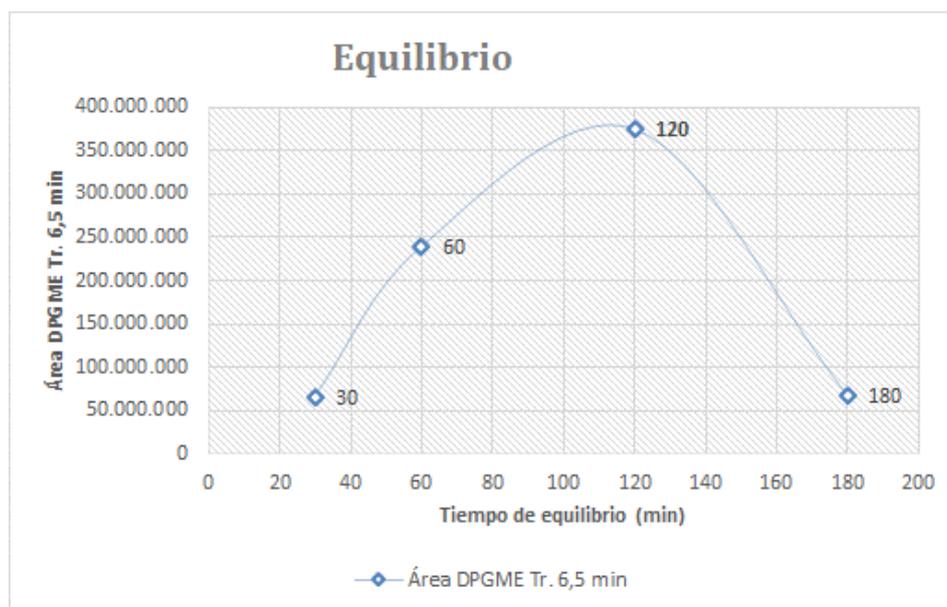


Figura 14: Gráfico tiempo de incubación (equilibrio) del isómero 1 del compuesto DPGME a TR: 6,5 min

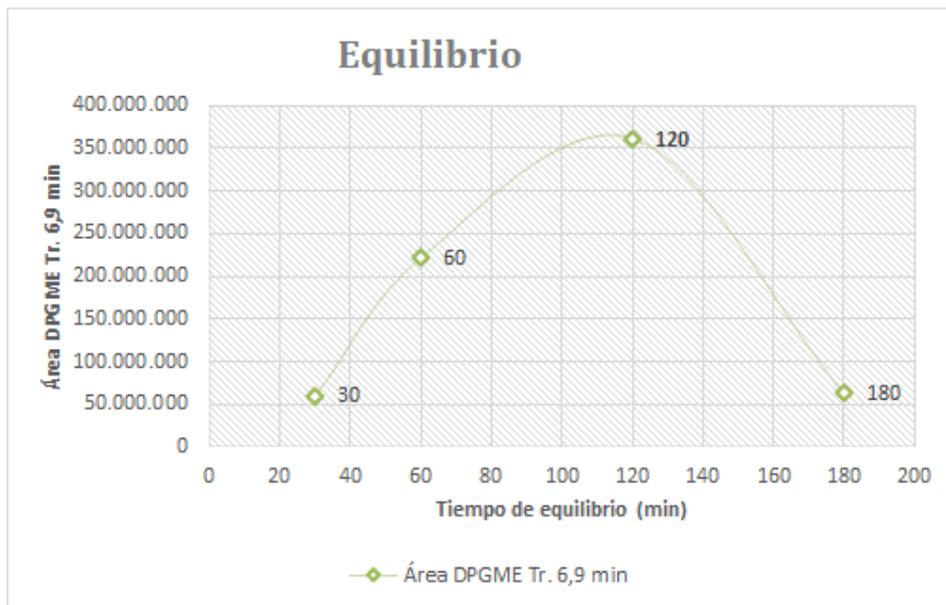


Figura 15: Gráfico tiempo de incubación (equilibrio) del isómero 2 del compuesto DPGME a TR: 6,9 min

Se obtiene un cromatograma con 2 picos mayoritarios, que tras ser verificado mediante patrón se trata del analito DPGME, se concluye que estos 2 picos corresponden a isómeros estructurales del DPGME. Aunque se conocen bibliográficamente los distintos isómeros del producto, no es posible determinar a cuál de los isómeros corresponde cada uno de los picos determinados por GC-MS.

- Extracción

El tiempo de extracción es una de las variables más críticas en la metodología SPME, tal y como se explica en el capítulo 2. Dada la importancia de este parámetro y siendo el objetivo del estudio la puesta a punto y validación de un método de ensayo para la determinación de COV, lo que implica que se necesita una buena reproducibilidad y sensibilidad. Por este motivo se opta por trabajar en condiciones de equilibrio y por lo tanto estudiar varios tiempos de extracción, los cuales son los siguientes 3, 5 y 10 minutos.



Figura 16: Fase extracci3n

Adem3s, en estudios anteriores realizados por el grupo de investigaci3n de la A³ Leather Innovation Center para la determinaci3n de COV en cuero acabado mediante HS-SPME/GC-MS se concluy3 que la temperatura de extracci3n tambi3n influye en el ensayo dependiendo del tipo de familia qu3mica de los compuestos vol3tiles, lo cual implica que tambi3n se investigan varias temperaturas 40, 65 y 80 °C. (Cuadros Dom3nech 2013)

Se determina experimentalmente que el tiempo 3ptimo de extracci3n es de 5 minutos, debido a que la respuesta m3xima en 3rea de los compuestos estudiados se da en este tiempo, la cual se puede observar en la tabla 16 y en las figuras 17 y 18.

Tiempo extracci3n (min.)	3rea DPGME Is3mero 1 (Tr. 6,5 min)	3rea DPGME Is3mero 2 (Tr. 6,9 min)
3	15,916,774	15,636,472
5	22,455,845	21,768,777
10	20,253,580	20,042,077

Tabla 17: Tiempo de extracci3n frente 3rea total de los 2 is3meros del compuesto DPGME

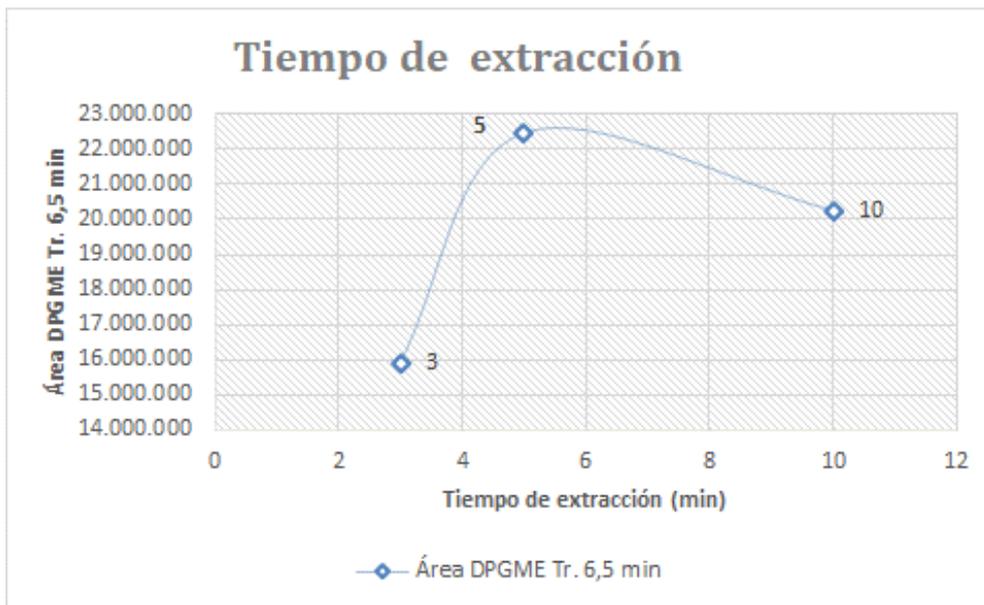


Figura 17: Gráfico tiempo de extracción del isómero 1 del compuesto DPGME a TR: 6,5 min

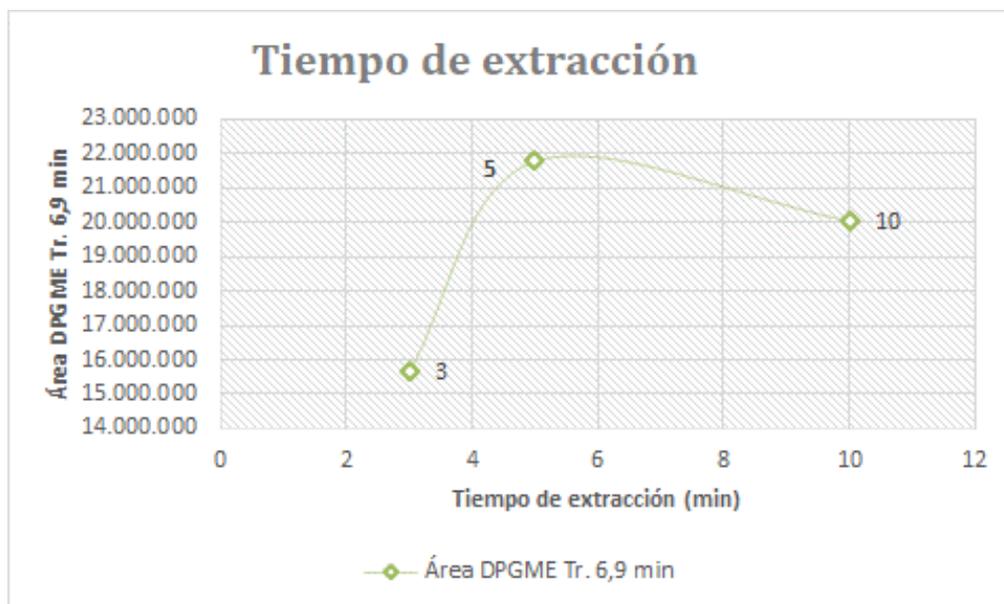


Figura 18: Gráfico tiempo de extracción del isómero 2 del compuesto DPGME a TR: 6,9 min

Se obtiene un cromatograma con 2 picos mayoritarios, que tras el ensayo mediante patrón de DPGME se determina que estos corresponden a 2 isómeros estructurales del Dipropilenglicol Monometil Éter. De igual modo se determina que la temperatura de extracción, la cual se establece en 40°C, tal y como se muestra en la tabla 18 y en las figuras 19 y 20.

Temperatura de extracción (°C.)	Área DPGME Isómero 1 (Tr. 6,5 min)	Área DPGME Isómero 2 (Tr. 6,9 min)
40	83,582,114	73,845,294
65	12,273,871	12,674,859
80	17,785,430	17,947,846

Tabla 18: Temperatura de extracción frente área total de los 2 isómeros del compuesto DPGME

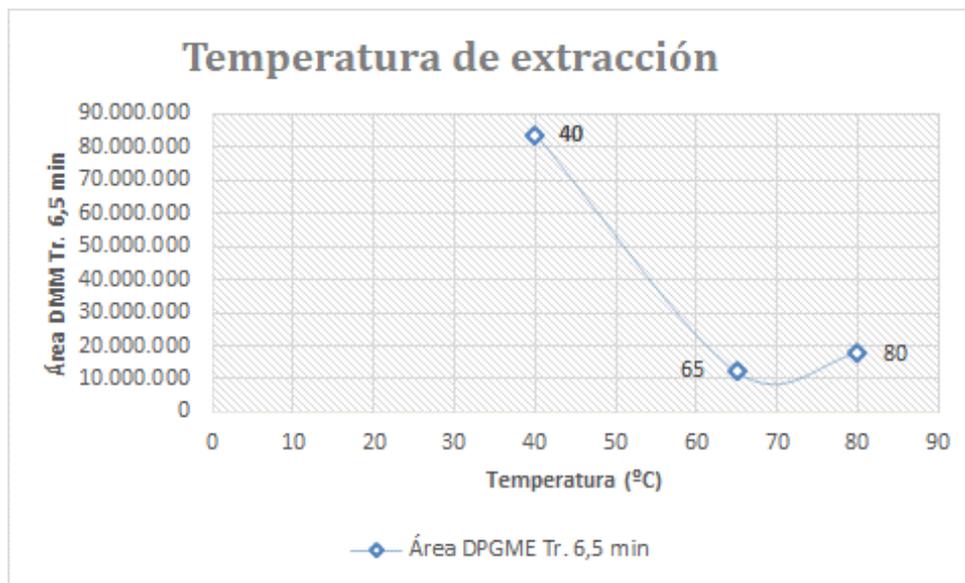


Figura 19: Gráfico temperatura de extracción del isómero 1 del compuesto DPGME a TR: 6,5 min

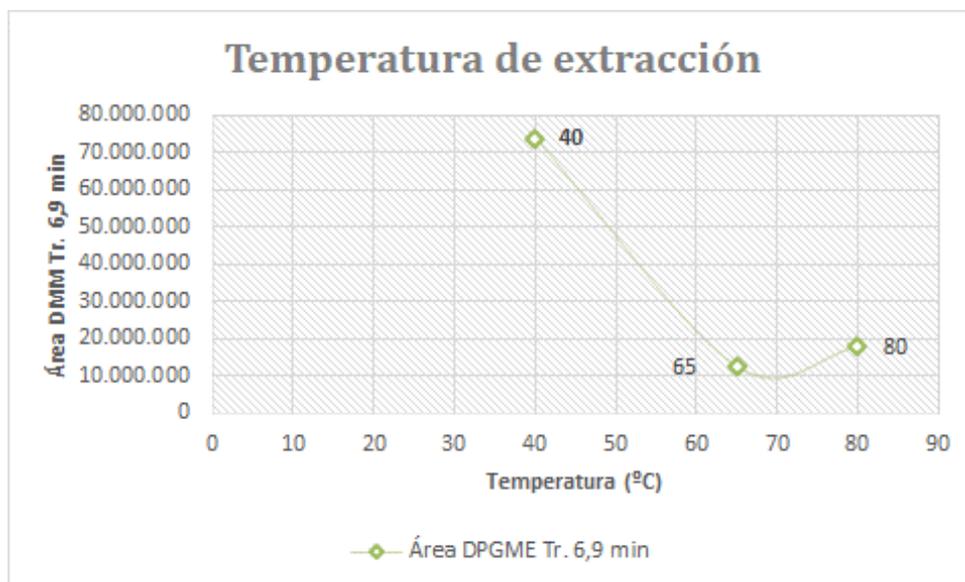


Figura 20: Gráfico temperatura de extracción del isómero 2 del compuesto DPGME a TR: 6,9 min

- Desorción y reacondicionado de fibra

Una vez absorbidos los compuestos en la fibra SPME, el siguiente paso es desorber dichos analitos en el cromatógrafo de gases para su separación y determinación mediante GC-MS. La desorción se realiza mediante inyección manual en el inyector del cromatógrafo, por este motivo es necesario utilizar un liner apto para la metodología SPME.



Figura 21: Fase de desorción

Las variables que influyen en el proceso de desorción son el tiempo y la temperatura. La temperatura de desorción varía según el tipo de fibra de muestreo utilizada ya que ésta depende del material del que está recubierta la fibra SPME. Según el fabricante el rango de temperatura de desorción recomendado para la fibra CAR/PDMS 75 μm es de 250 a 310 $^{\circ}\text{C}$. Teniendo en cuenta esta información se estudian las siguientes temperaturas de desorción: 250, 265 y 280 $^{\circ}\text{C}$ tal y como se muestra en la siguiente tabla y gráficos.

Temperatura desorción (min.)	Área DPGME Isómero 1 (Tr. 6,5 min)	Área DPGME Isómero 2 (Tr. 6,9 min)
250	220,075,820	168,452,741
265	213,603,258	165,858,258
280	192,478,282	152,641,200

Tabla 19: Temperatura de desorción frente área total de los 2 isómeros del compuesto DPGME

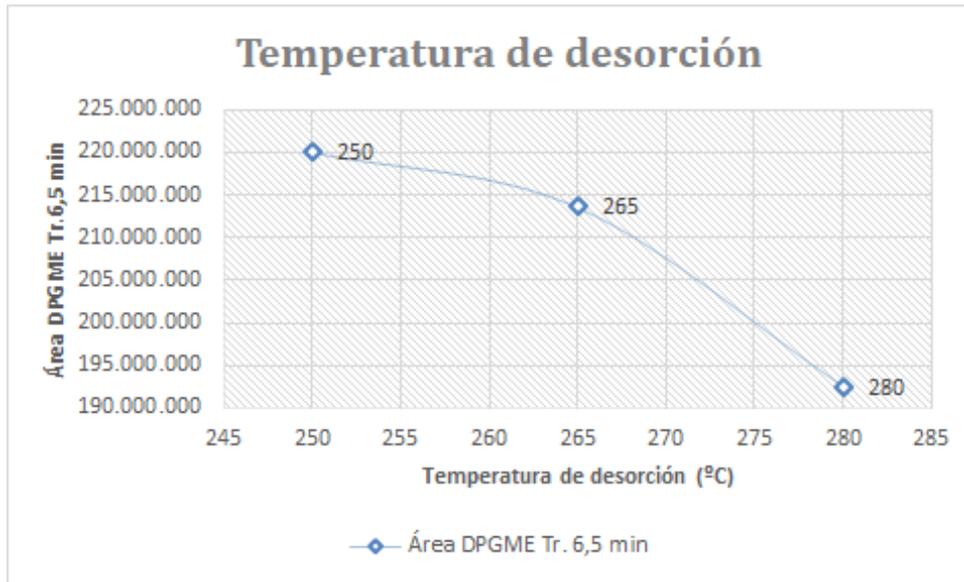


Figura 22: Gráfico temperatura de desorción del isómero 1 del compuesto DPGME a TR: 6,5 min

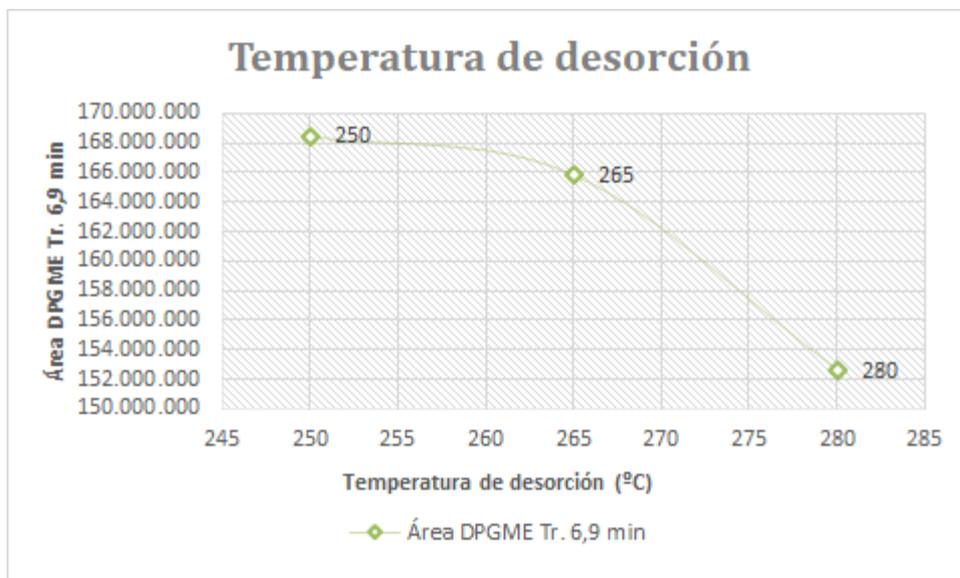


Figura 23: Gráfico temperatura de desorción del isómero 2 del compuesto DPGME a TR: 6,9 min

Aunque según los resultados de la tabla 19, el área total es superior a una temperatura de 250°C se establece como temperatura óptima 280°C, dado que una vez finalizado el proceso de desorción, la fibra se mantiene en el inyector durante 10 minutos para su acondicionado y/o limpieza entre muestras de forma automática, sin necesidad de introducir de forma manual dicha temperatura, consiguiendo así ahorrar tiempo unificando dos procesos en uno.

Los tiempos de desorción estudiados son de 40, 50 y 60 segundos. En un principio se determina un tiempo óptimo de desorción de 40 segundos, dado que se obtiene una respuesta máxima en área del compuesto estudiado DPGME. Al observar el cromatograma uno de los dos isómeros del disolvente proporciona un tiempo óptimo de desorción de 50 segundos tal y como se muestra en la tabla 20 de resultados. Dado que según las recomendaciones del fabricante el tiempo de desorción mejora con tiempos más largos, hecho que también se observa en anteriores estudios realizados en A3 Leather Innovation Center (Cuadros Domènech 2013). Se fija el tiempo de desorción en 50 segundos tal y como se puede observar en las figuras 24 y 25.

Tiempo desorción (seg.)	Área DPGME Isómero 1 (Tr. 6,5 min)	Área DPGME Isómero 2 (Tr. 6,9 min)
40	194,825,462	144,200,024
50	192,478,282	152,641,200
60	189,284,028	142,425,646

Tabla 20: Tiempo de desorción frente área total de los 2 isómeros del compuesto DPGME

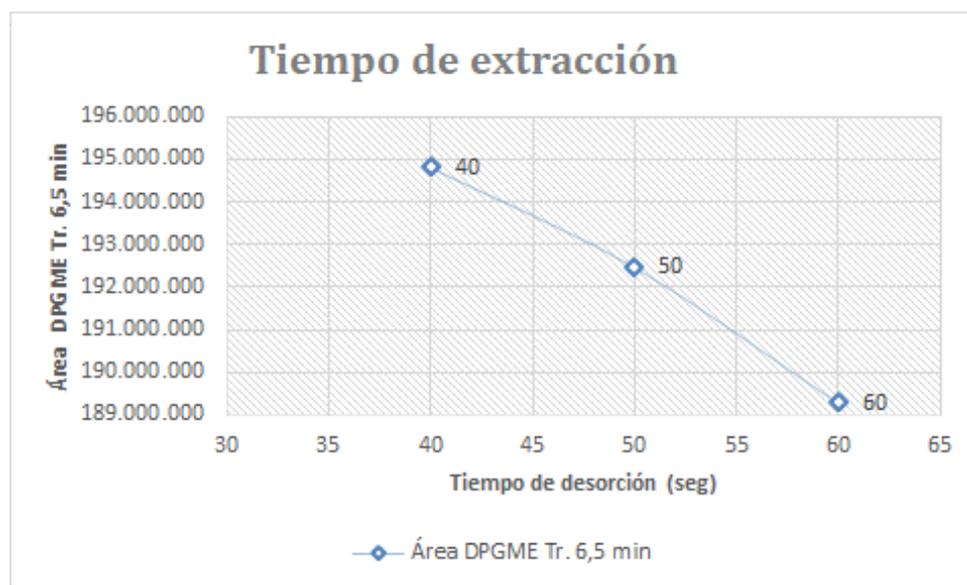


Figura 24: Gráfico tiempo de desorción del isómero 1 del compuesto DPGME a TR: 6,5 min

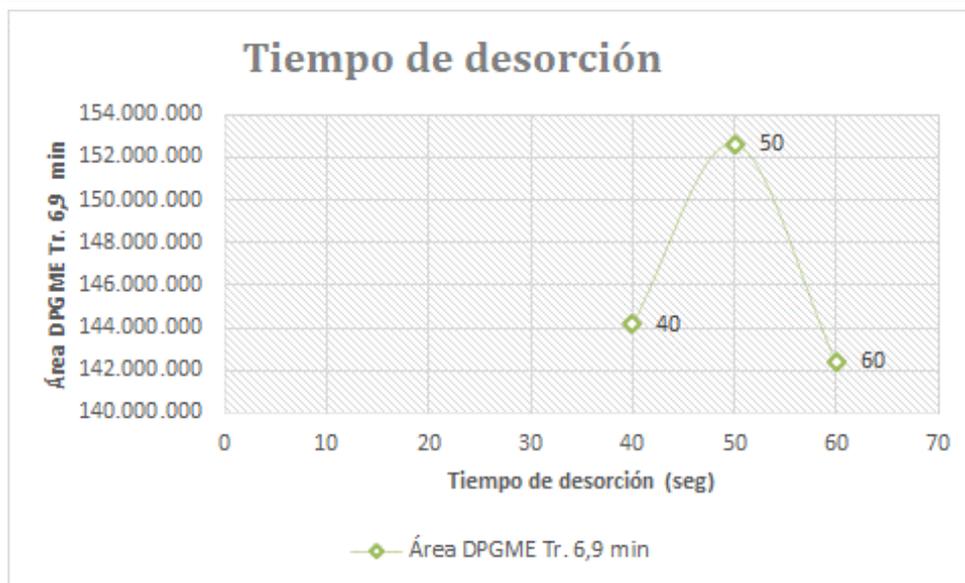


Figura 25: Gráfico tiempo de desorción del isómero 2 del compuesto DPGME a TR: 6,9 min

4.2 Método optimizado HS-SPME/GC-MS para la determinación de COV en resinas

Una vez optimizadas todas las variables que influyen en la determinación de COV mediante la metodología de extracción de analitos HS-SPME se concluye que los parámetros de ensayo establecidos son los que aparecen en la tabla 21.

Variabes de ensayo HS-SPME	Condiciones determinadas
Tipo de fibra SPME:	CAR/PDMS 75 μ m
Alícuota de muestra vial Headspace (mL)	3
Período de incubación de la muestra (h)	2
Velocidad de agitación (r.p.m)	500
Temperatura de extracción (°C)	40
Tiempo de extracción (min.)	5
Temperatura de desorción (°C)	280
Tiempo de desorción (seg.)	50
Acondicionado de fibra entre muestras (min.) a 280°C	10

Tabla 21: Condiciones de ensayo optimizadas HS-SPME

4.3 Identificación de los analitos, calibrado y cuantificación

Establecido el método HS-SPME para la extracción de compuestos volátiles y posterior separación mediante GC-MS, se ensayan por duplicado todas las resinas de base acuosa des de la NV002 a la NV011. En el Anexo 1-B se puede observar una comparativa visual de los cromatogramas obtenidos del duplicado de la resina NV002. La muestra NV001 se excluye del análisis ya que era una resina de referencia utilizada para definir los parámetros de ensayo.

Los analitos son identificados primero mediante la librería NIST y después se verifica comparando el tiempo de retención de éstos mediante patrón. En la figura 26 se muestra el cromatograma de la resina para el acabado del cuero NV004 y en la tabla 22, se determinan 2 isómeros de DPGME, glutarato de dimetilo y adipato de dimetilo, perteneciendo estos dos últimos al producto comercial DBE-3. En el Anexo 1-C, se pueden observar los cromatogramas y las tablas de resultados del resto de las resinas.

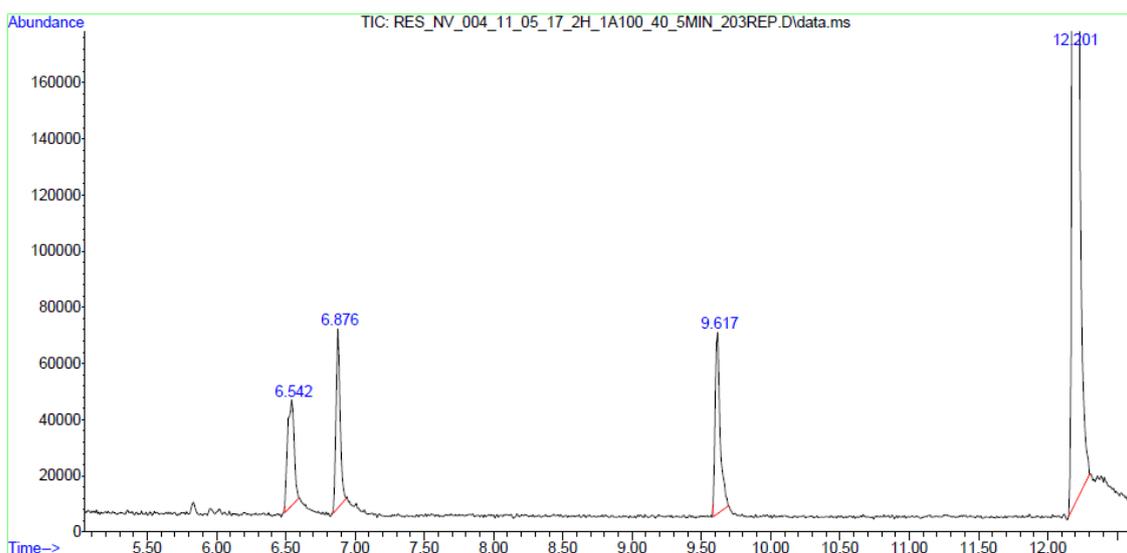


Figura 26: Cromatograma de la resina NV004 ensayada mediante HS-SPME/GC-MS

Pico	Tiempo ret (min.)	Área	% Área respecto total	Identificación NIST	% Probabilidad	Nº CAS
1	6,542	1.186.411	4,4	DPGME	57,7	Isómero 1
2	6,876	1.266.801	4,7	DPGME	61,3	Isómero 2
3	9,617	1.488.702	5,5	Glutarato de dimetilo	92,4	1119-40-0
4	12,201	23.272.558	85,5	Adipato de dimetilo	97	627-93-0

Tabla 22: Identificación de los COV de la muestra NV004 mediante el ensayo por HS-SPME/GC-MS

Se observa que el succinato de dimetilo no aparece en ninguno de los cromatogramas, este hecho puede ser debido a su baja concentración en el producto comercial DBE-3 y que se haya agotado durante la síntesis de la resina. Lo mismo ocurre con los dos isómeros restantes del producto comercial DPGME.

La TEA es un COV importante presente en las resinas para el acabado sintetizadas a escala piloto. Se observa en todos los resultados cromatográficos una muy deficiente resolución del pico perteneciente a este compuesto químico, lo que implica una difícil identificación e imposible cuantificación. Para solucionar este hecho se realizaron ensayos con diferentes rampas cromatográficas, con el objetivo de estrechar el pico y mejorar su resolución. También se trabajó modificando el pH de la solución patrón dentro de los límites marcados por la fibra SPME que es entre 2 y 11. No se observó ningún cambio en los cromatogramas.

Este compuesto pertenece a la familia de las aminas y la determinación de éstas supone un reto importante debido principalmente al carácter polar de estos componentes. La extracción y/o aislamiento de estos analitos de matriz de ensayo y su determinación cromatográfica es un hito difícil de alcanzar. Además, las aminas de bajo peso molecular dificultan aún más si cabe su determinación por GC debido a su alta solubilidad acuosa, volatilidad, polaridad y basicidad.

Por otro lado, cuando la masa molecular de la amina disminuye, el efecto relativo del grupo amino aumenta, lo que implica una sorción más fuerte a las fases estacionarias polares. El grupo amino da lugar a un momento dipolar en este tipo de moléculas. Este dipolo es responsable de una fuerte interacción con los grupos silano y siloxano, lo que lleva a una sorción fuerte que como resultado dan lugar a picos cromatográficos anchos,

asimétricos y de poca sensibilidad. Además, las aminas tienden a descomponerse en la columna cromatográfica, y en general, las aminas alifáticas como la TEA implican una dificultad mayor de separación que las aminas aromáticas. (Namięśnik, Jastrzębska y Zygmunt 2003)

La cuantificación de los COV se realiza mediante patrón externo. Para la realización de las curvas de calibrado se inyectan diferentes concentraciones de los patrones por duplicado aplicando las mismas condiciones de ensayo que en las muestras. En la tabla 23 se especifica la regresión lineal resultante de cada patrón y sus concentraciones. En el Anexo 1-D se pueden observar los gráficos de dichos calibrados.

Patrón	Concentración (mg/L)	R ²	Regresión Lineal (Y= aX + b)
Adipato de dimetilo (DBE-3)	26,2 – 62,1 – 124,1 – 310,4 – 697,0 – 1241,4	0,9987	Y= 35265X – 793893
Glutarato de dimetilo (DBE-3)	9,2 – 26,6 – 66,6 – 103,2	0,9993	Y= 33068X + 64768
DPGME- Isómero 1	101,7 – 203,4 – 418,8 – 524,8 – 839,6 – 1049,5	0,9984	Y= 256321X – 2.10 ⁷
DPGME- Isómero 2	101,7 – 203,4 – 418,8 – 524,8 – 839,6 – 1049,5	0,9992	Y= 193423X – 1.10 ⁷

Tabla 23: Rectas de calibrado mediante patrón externo y concentraciones

Se cuantifican todos los analitos identificados en las resinas del acabado del cuero tal y como se indica en la tabla 24.

Muestras	Dil.	g DPGME (Isómero 1) /L	%RSD	g DPGME (Isómero 2) /L	%RSD	g Adipato de dimetilo (DBE-3) /L	%RSD	g Glutarato de dimetilo (DBE-3)/L	%RSD
NV002	1:100	15,7	9,8	15,0	9,2	LD < 0,02		LD < 0,01	
NV003	1:100	LQ = 10		LQ = 10		35,7	9,1	1,0	8,9
NV004	1:100	LQ = 10		LQ = 10		68,2	8,6	4,3	7,2
NV005	1:100	LD < 0,1		LD < 0,1		86,2	8,8	6,9	7,9
NV006	1:100	LD < 0,1		LD < 0,1		LD < 0,02		LD < 0,01	
NV007	1:100	LQ = 10		LQ = 10		LD < 0,02		LD < 0,01	
NV008	1:1	LD < 0,1		LD < 0,1		LQ < 3		LD < 0,01	
NV009	1:1	LD < 0,1		LD < 0,1		0,1	9,0	LD < 0,01	
NV010	1:100	44,1	9,7	42,2	8,4	LD < 0,02		LD < 0,01	
NV011	1:100	45,2	9,3	44,7	8,1	LD < 0,02		LD < 0,01	

Tabla 24: Determinación cuantitativa de COV en las resinas mediante HS-SPME/GC-MS (LD: Límite de detección, ya que no se ha detectado respuesta de los analitos de interés; LQ: Límite de cuantificación según la curva de calibración de cada patrón)

4.4 Conclusiones

El método de extracción de COV previo a la detección por GC-MS en resinas de poliuretano en base acuosa para el acabado del cuero mediante la metodología HS-SPME se ha optimizado y se puesto en funcionamiento para la detección los compuestos químicos DPGME y DBE-3. Se ha logrado identificar y cuantificar estos dos productos mediante patrón. Según los resultados obtenidos las resinas NV010 y NV011 son las que presentan una mayor cantidad de disolvente DPGME siendo de 44,1 y 45,2 gramos por litro de resina respectivamente. El DBE-3 tiene una mayor concentración en la resina NV005.

Este método de ensayo no es viable para la TEA ya que la resolución de los picos en los cromatogramas es deficiente y de poca sensibilidad, dificultando su identificación e impidiendo la cuantificación de esta amina. Se recomienda seguir investigando sobre una metodología viable para este compuesto. Como puede ser el uso de una fibra SPME específica para aminas o bien adaptar el ensayo oficial ISO 17234.

Otra recomendación para optimizar el tiempo de trabajo del analista y realizar el máximo de ensayos en el menor tiempo posible es adquirir un muestreador automático, ya que así se pueden extraer los analitos de la muestra antes de llegar al equilibrio y por lo tanto no

es necesario esperar 2 horas antes de la extracción. Además, al automatizar el proceso se disminuyen los errores propios de la manipulación de la muestra por parte del analista.

El método de ensayo actualmente se ofrece dentro de los servicios de A³ Leather Innovation Center.

CAPITULO 5: TD-GC-MS PARTE 1

5.1 Desarrollo del método de ensayo de COV por TD-GC-MS en films

El objetivo de este apartado es aplicar la técnica de Desorción Térmica acoplada a la Cromatografía de Gases para la determinación de compuestos orgánicos volátiles presentes en los films desarrollados a partir de las resinas sintetizadas a escala piloto, estudiadas en el capítulo anterior.

Dado que existe cierta complejidad en torno a la determinación de COV por parte de laboratorios acreditados en ensayos de piel y afines a nivel europeo y previo estudio bibliográfico se decide tomar como punto de partida las condiciones de ensayo indicadas en las normativas del sector de la automoción. Una de ellas sería la norma VDA – 278 que, aunque sería una opción de ensayo solamente tiene en cuenta unas determinadas familias de COV quedando fuera del ensayo muchos otros tipos de componentes volátiles.

Por este motivo se sigue buscando hasta encontrar otro ensayo normalizado que pueda abarcar un rango más amplio de analitos. Por ello se decide optar por la adaptación de la norma ISO 12219-3 (*Interior air of road vehicles – Part 3: Screening method for determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials- Micro-scale chamber method*). En concreto esta norma simula las condiciones de ensayo de la norma VDA – 276 (*Determination of organic substances as emitted from automotive interior products using a m³ Test Cabinet – Part 1 – Standard Emission*), en la cual el ensayo de COV presentes en cuero o materiales para el interior de los vehículos se lleva a cabo en una cabina de 1 m³.

Por lo tanto, la norma ISO 12219-3 especifica un método de análisis para captar los COV emitidos por dichos materiales utilizando una cámara a microescala que permite la detección cualitativa y a nivel semi-cuantitativo de las emisiones de las muestras

estudiadas después de solo unos minutos, en lugar de horas o días. Al ser un método a microescala la inversión para realizar el ensayo es menor al no tener que utilizar una cámara de 1 m³ teniendo la ventaja de poder simular las condiciones reales a las que se someten los vehículos para la captación de COV.

Una vez realizada la captación de los analitos mediante la norma ISO 12219-3, éstos se deben ensayar. Para ello se sigue el procedimiento analítico especificado para COV según la ISO 16000-6 (*Indoor air- Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID*), ya que es la normativa recomendada para el sector de la automoción.

5.1.1 Muestras

Las muestras son films provenientes de las resinas sintetizadas a escala piloto, las cuales se muestran en el apartado 3.3.2, éstas se nombran como NV001 hasta NV011. Tal y como se realizó en el apartado anterior el film NV001 se utiliza como estándar para la optimización de variables de ensayo. Como ya se ha comentado en otros apartados los analitos de interés son DPGME, DBE-3 y TEA.

5.1.2 Material

Tubos de captación Tenax TA (*Stainless Steel tubes, Packed with Tenax TA, conditioned and capped (C1-AAXX-5003)*) y (*Inert Coated Stainless Steel tubes, Packed with Tenax TA, conditioned and capped (C1-CAXX-5003)*). (Markes) Este tipo de tubos, capta COV entre C₇ hasta C₃₀ y estos son inertes e hidrofóbicos. Material básico de laboratorio.



Figura 27: Paquete de tubos de Tenax TA

5.1.3 Instrumentación

Para el desarrollo de esta nueva técnica analítica de COV, a través del proyecto No VOCs se adquiere la siguiente instrumentación: Micro-chamber M-CTE250 (Markes), Desorbedor Térmico Unity-xr (Markes), Equipo de Calibrado (*Calibration Solution Loading Rig*) CSLR (Markes), Acondicionador de Tubos TC-20 (Markes) y consumibles propios de la técnica utilizada. (Markes)

El desorbedor térmico se acopla a un Cromatógrafo de Gases (Agilent 7820A) equipado con un detector de Espectrometría de Masas (Agilent 5975MSD) de simple cuadrupolo, la columna utilizada es DB-5 (Agilent 19091S-433HO-5MS 5% Phenyl Methyl Silox 325°C: 30m x 250µm x 0.25µm.



Figura 28: Cromatógrafo de Gases (Iqz.) y Equipo de Desorción Térmica (Dch.)

5.1.4 Condiciones de captación / extracción. Micro-Chamber M-CTE

250

Para la captación de COV con el equipo instrumental Micro-Chamber se deben controlar 3 variables diferentes: la temperatura, el flujo de gas inerte (nitrógeno) y el tiempo de muestreo.

La temperatura viene determinada por la norma ISO 12219-3 y se programa automáticamente a través del comando frontal, la cual se fija a $65^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. La presión de flujo de nitrógeno también viene determinada por la norma y se regula de forma manual asegurando el valor de éste mediante un fluxómetro automático siendo de 110 mL/min. Por último, el tiempo de muestreo también lo establece la norma el cual es de 20 minutos de equilibrio y 15 minutos de muestreo.

5.1.5 Condiciones de Desorción Térmica (TD). Unity – xr

El proceso de Desorción Térmica (TD) y su posterior elución mediante GC-MS, se realiza según lo indicado en la norma ISO 16000-6 y también según lo descrito por los fabricantes del equipo de Desorción Térmica. Las condiciones de desorción son las siguientes:

Variables de ensayo TD	Condiciones determinadas
Temperatura de desorción ($^{\circ}\text{C}$)	270
Tiempo de desorción (min)	10
Flujo de gas de desorción (mL/min)	40
Temperatura superior de la trampa fría ($^{\circ}\text{C}$)	280
Temperatura inferior de la trampa fría ($^{\circ}\text{C}$)	-30
Adsorbente de la trampa fría	Tenax TA
Temperatura de la línea de transferencia ($^{\circ}\text{C}$)	220

Tabla 25: Condiciones de ensayo TD

5.1.6 Condiciones cromatográficas

El programa de temperatura del horno se inicia a 40°C durante 3 minutos seguidas de dos rampas. La primera rampa con un incremento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar 100°C durante 5 minutos, seguido de otro incremento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 250°C durante 7

minutos. La adquisición de datos se realiza en modo SCAN con un rango m/z de 30 -300. La identificación de los analitos se realiza mediante la librería de espectros de masa NIST (versión 2.2 2014) y posteriormente mediante patrón.

5.2 Adaptación de las normas ISO 12219-3 e ISO 16000-6

Normalmente los films solo se ensayan a nivel físico, ya que de estos interesa el aspecto, la resistencia, el brillo, la dureza etc. Pero por curiosidad analítica, se quiere determinar qué tipo de volátiles están presentes en las resinas sintetizadas a escala piloto una vez se ha formado el film. Se quiere observar si se produce algún tipo de reacción entre los analitos de interés o si bien estos se evaporan durante el proceso de secado de la resina para convertirla en film. Por ello, se pretende adaptar las normas ISO 12219-3 e ISO 1600-6 ya que no existe ningún método oficial para realizar este ensayo.

- Toma de muestras y almacenaje previo a la captación de COV

Se debe tomar consciencia en el momento de la toma de muestras y el almacenaje de éstas, ya que se deben de realizar según las normativas ISO12219-3 e ISO 16000-6. Por ello, los films una vez formados se tienen que desmoldar y conservar envueltos en papel de aluminio, éstos se sellan y se conservan en una bolsa hermética de polietileno (PE) con cierre zip para no perder COV durante su almacenaje.

La preparación de las muestras se tiene que realizar el mismo día del ensayo y transcurrir el menor tiempo posible entre su preparación y su ensayo, ya que se ha comprobado experimentalmente que el contenido de COV disminuye si se prepara con anterioridad. Para ello, se cortan en pequeñas porciones de aproximadamente 0,2 – 0,5 mm, para evitar que la muestra esté en contacto directo con las paredes de la Micro-chamber y también para facilitar el pesaje de las muestras.

- Peso de la muestra y split

El peso de la muestra tiene que ser suficiente para determinar la tasa de emisiones de COV y obtener la sensibilidad suficiente para alcanzar los objetivos del ensayo. Se aconseja un peso de entre 1,000- 1,200 g, por lo que se realiza el ensayo pesando un gramo del film NV001 y aplicando las condiciones de ensayo explicadas en los apartados

anteriores tal y como marcan las normativas. Se observan unos cromatogramas con una señal exagerada pudiendo dar problemas incluso de contaminación del sistema cromatográfico al ensayar varias muestras con áreas tan grandes y así incrementar la frecuencia de la limpieza de la fuente de iones. Por lo tanto, se modifica el peso de la muestra para intentar obtener picos cromatográficos de mejor calidad, por ello se pesa entre 0,100 y 0,120 g.

Se vuelve a ensayar el film NV001 pero pesando 0,100 g, pero aun así la reducción de la área no es suficiente, por lo que se modifica el Split, es decir se modifica la cantidad de muestra que pasa del Desorbedor Térmico (Unity- xr) al Cromatógrafo de Gases. Para ello, se pasa del Split aconsejado 1:10 a 1:40. Una vez realizados estos cambios, se observan unos cromatogramas con áreas aceptables.

- **Captación y desorción**

Previa preparación de las muestras, se debe comprobar que cada una de las Micro-chamber está limpia, y regular el flujo de gas inerte. Una vez comprobado el flujo, se cierra la llave de paso del gas y se programa la temperatura de la Micro-chamber a 65°C. Una vez se ha alcanzado esta temperatura se introducen los films cortados y pesados en cada una de las micro-cámaras. Se cierran herméticamente y se vuelve abrir la llave de gas inerte, durante 20 minutos. Durante este periodo el gas fluye, pero no se realiza la captación de COV, ya que el objetivo es equilibrarlos dentro de la Micro-chamber y/o favorecer la emisión de éstos del interior y/o superficie del film hacia el medio receptor.

Transcurrido este período de tiempo, se colocan los tubos Tenax TA en los cabezales de cada micro-cámara. Éstos, estarán durante 15 minutos captando los COV presentes en el film. Una vez finalizado el tiempo de muestreo, se retiran los tubos Tenax TA y se sellan con los tapones metálicos herméticamente en ambas direcciones hasta el momento del ensayo de desorción térmica. Se recomienda no sobrepasar las 4 semanas para la desorción de los tubos con la Unity-xr de las muestras captadas. En el momento que se procede a la desorción y elución de los COV captados por los tubos Tenax TA, simplemente se debe configurar el Cromatógrafo de Gases y verificar que el Split del desorbedor es de 1:40 con un fluxómetro. Una vez hecho esto, se destapa el tubo y se coloca en la Unity-xr y se procede a su desorción y posterior elución mediante GC-MS.

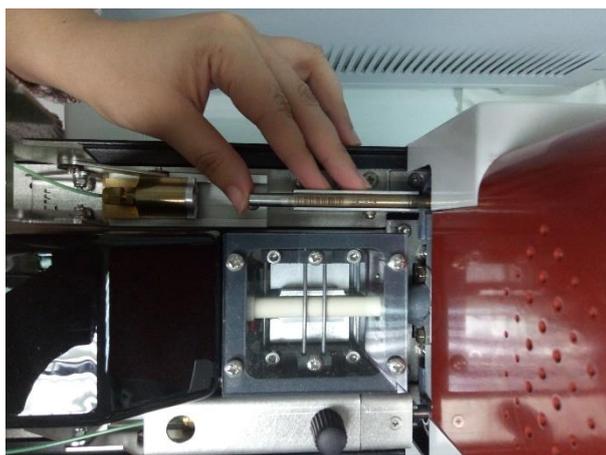


Figura 29: Introducción de un tubo Tenax TA en el Desorbedor Térmico (Unity -xr)

5.3 Identificación de los analitos

Tal y como se ha comentado en este capítulo, los films solo se ensayan a nivel físico, pero en este caso se realizará un análisis químico para determinar los COV en films, ya que los films no son el producto final ni el objetivo principal del estudio, que las resinas sintetizadas a escala piloto se aplicarán el cuero y éste es el producto de interés ya que es la matriz acabada y por lo tanto la que llegará a los consumidores una vez aplicado el acabado. Por este motivo, los COV identificados en las muestras de films no serán cuantificados.

Una vez adaptado, el método de ensayo a las normas ISO 12219-3 e ISO16000-6 se analizan por duplicado todos los films provenientes de las resinas de base acuosa sintetizadas a escala piloto des de la NV002 a la NV011. Nuevamente, la resina NV001, se excluye ya que se ha utilizado sólo como referencia para definir ciertos parámetros de ensayo.

Los analitos se identifican mediante la librería NIST instalada en el software del Cromatógrafo de Gases y después se verifica la identificación comparando el tiempo de retención de éstos mediante patrón puro. En la figura 30 se muestra el cromatograma del film NV004 y en la tabla 26 donde se determinan los COV más relevantes: 1 pico de TEA, 2 isómeros estructurales del disolvente DPGME, y por último glutarato de dimetilo

y adipato de dimetilo, perteneciendo estos dos últimos al producto comercial DBE-3.

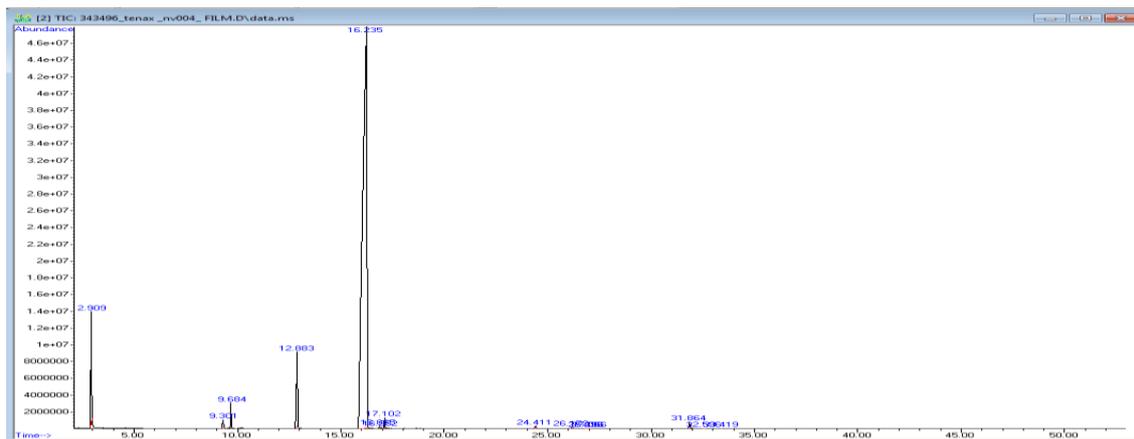


Figura 30: Cromatograma del film NV004 ensayado mediante TD-GC-MS

Pico	Tiempo ret (min.)	Área	% Área respecto total	Identificación NIST	% Probabilidad	Nº CAS
1	2,909	358.357.688	5,0	Trietilamina	78,3	121-44-8
2	9,301	37.560.674	0,5	DPGME	57,7	Isómero 1
3	9,684	66.316.316	0,9	DPGME	61,3	Isómero 2
4	12,887	302.507.582	4,2	Glutarato de dimetilo	92,4	1119-40-0
5	16,235	6.368.935.922	89,3	Adipato de dimetilo	97	627-93-0

Tabla 26: Identificación de los COV de la muestra film NV004 mediante el ensayo por TD-GC-MS

Se determina un pico de buena elución de trietilamina, siendo su porcentaje en área respecto al total del 5,0% de los compuestos identificados, su punto de ebullición es de 89°C teniendo sentido que se eluya en primer lugar.

También se detectan 2 picos correspondientes a 2 de los isómeros del producto DPGME, los cuales no se pueden identificar por su complejidad estructural. Éstos representan el 1,4% del área respecto al total.

Por último, se observan 2 compuestos distintos que corresponden a la formulación comercial DBE-3, el dimetil glutarato y dimetil adipato. El DBE-3 es una mezcla de ésteres dibásicos (10% de dimetil glutarato, 89% de dimetil adipato y 1% de dimetil

succinato). El dimetil succinato no se detecta, por lo que es posible que éste haya reaccionado consumiéndose totalmente en el proceso de síntesis de la resina, ya que es el componente que tiene menor proporción. El glutarato de dimetilo representa el 4,2% del área total y el adipato de dimetilo un 89,3%, siendo el componente mayoritario del film.

5.4 Conclusiones

La TD es un método de ensayo de alta sensibilidad, ya que se han identificado todos los analitos presentes en la síntesis de resinas a escala piloto en los films de éstas, observando así que todos permanecen en las muestras, aunque se haya evaporado parte del producto.

Los picos se definen exitosamente, pero pese a los cambios en el peso y el Split las áreas, aunque aceptables siguen siendo exageradas en algunos de los analitos, pero si se aumentaba el Split para disminuir el área obtenida se corría el riesgo de eliminar aquellos analitos de interés que estaban en menor proporción en las muestras.

CAPITULO 6: TD-GC-MS PARTE 2

6.1 Desarrollo del método de ensayo de COV por TD-GC-MS (SCAN) en pieles a escala piloto

El objetivo principal es aplicar la técnica instrumental de Desorción Térmica acoplada a la Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas para la determinación de compuestos orgánicos volátiles presentes en los cueros acabados con resinas sintetizadas a escala piloto, estudiadas en el capítulo 4.

El espectrómetro de masas puede operar de dos modos el conocido como full SCAN o SIM, en este caso concreto se adquieren los resultados de modo SCAN o barrido completo. Esta modalidad consiste en hacer barridos entre dos masas para tener la información total del contenido de la muestra analizada. Este tipo de adquisición de datos se suele utilizar en análisis cualitativo para la identificación de compuestos mediante la búsqueda en la biblioteca de espectros, pero también se puede utilizar en análisis cuantitativos. (Rodríguez y Agilent Technologies Inc. 2010)

Tal y como se ha explicado en capítulos anteriores los analitos de estudio no son comúnmente analizados a nivel de laboratorio, aunque si en la formulación de las resinas para cuero. Este hecho implica que los laboratorios acreditados en ensayos y análisis de cuero y afines se encuentren con cierta dificultad por lo que se refiere a la identificación y cuantificación de COV.

En el apartado 5.1 se describe como se toma como referencia para el desarrollo de ensayo de COV las normativas ISO 12219-3 (*Interior air of road vehicles – Part 3: Screening method for determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials- Micro-scale chamber method*) e ISO 16000-6 (*Indoor air- Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using*

MS or MS-FID), las cuales también se aplican en esta parte del estudio.

6.1.1 Muestras

En A³ Leather Innovation Center antes del ensayo de las muestras de cuero mediante TD-GC-MS se realizó un estudio preliminar de aplicación de las resinas sintetizadas a escala piloto en piel a nivel de laboratorio. Tal y como se ha comentado en otros apartados las muestras de cuero se etiquetan como NV001 hasta NV011.

En estas pieles se evaluaron propiedades físicas como la solidez al frote seco y húmedo (IUF-450 / ISO 11640), la resistencia a la flexión continua (IUP-20 / ISO 5402), la adhesión del acabado (IUF-470 / ISO 11644) y la solidez a la luz (IUF-412 / ISO 17228). A partir, de los resultados que se obtuvieron se aplicaron las resinas NV003, NV004, NV006, NV009, NV010 y NV011 además de un acabado de tipo convencional como control en pieles.

La aplicación de las resinas sintetizadas a escala piloto mencionadas en el párrafo anterior y ensayadas en el capítulo 4 sobre pieles en crust, que presentaban una buena absorción, son las aplicadas en este apartado del proyecto con el fin de determinar y semi-cuantificar los COV presentes en los cueros acabados.



Figura 31: Aspecto de la muestra NV004 tras aplicar la formulación de acabado

Como muestra en blanco se utiliza una piel en crust, la cual se ha curtido de la misma forma que las pieles acabadas y que se nombra como NV001. Por lo tanto, al valor del área obtenida en el ensayo por TD-GC-MS de todas pieles procesadas, se le resta el valor del área obtenida de los mismos compuestos de la muestra en blanco.

Se debe tener este concepto en cuenta, ya que se desprende una cantidad de compuestos considerable en el ensayo de la piel en crust (blanco) de distintas familias químicas como pueden ser aldehídos que provienen de la oxidación de engrasantes o productos orgánicos, bencenos aromáticos, etc. La formulación del blanco es utilizada como base para todos los lotes de cuero procesados durante el estudio. Los analitos problema, tal y como se ha detallado en apartados anteriores son: DPGME, DBE-3 y TEA.

6.1.2 Material

Tubos de captación Tenax TA (*Stainless Steel tubes, Packed with Tenax TA, conditioned and capped (C1-AAXX-5003)*) y (*Inert Coated Stainless Steel tubes, Packed with Tenax TA, conditioned and capped (C1-CAXX-5003)*). (Markes) Este tipo de tubos, capta COV entre C₇ hasta C₃₀, estos son inertes e hidrofóbicos. Material básico de laboratorio.

6.1.3 Instrumentación

Para el desarrollo de esta nueva técnica analítica de COV, a través del proyecto No VOCs se adquiere la siguiente instrumentación: Micro-chamber M-CTE250 (Markes), Desorbedor Térmico Unity-xr (Markes), Equipo de Calibrado (*Calibration Solution Loading Rig*) CSLR (Markes), Acondicionador de Tubos TC-20 (Markes) y consumibles propios de la técnica utilizada. (Markes)

El desorbedor térmico se acopla a un Cromatógrafo de Gases (Agilent 7820A) equipado con un detector de Espectrometría de Masas (Agilent 5975MSD) de simple cuadrupolo, la columna utilizada es DB-5 (Agilent 19091S-433HO-5MS 5% Phenyl Methyl Silox 325°C: 30m x 250µm x 0.25µm).

6.1.4 Condiciones de captación / extracción. Micro-Chamber M-CTE 250

Los parámetros de captación de COV mediante Micro-Chamber vienen determinados por el ensayo normalizado. Por lo tanto, la temperatura se fija a 65°C ± 2°C, la presión de flujo de nitrógeno se regula manualmente mediante un flujómetro a 110 mL/min y el

tiempo de muestreo es de 20 minutos de equilibrio y 15 de muestreo según la ISO 12219-3.

6.1.5 Condiciones de Desorción Térmica (TD). Unity – xr

Tal y como se indica en el capítulo anterior, el proceso de Desorción Térmica (TD) y su posterior elución mediante GC-MS, se lleva a cabo según lo indicado en la norma ISO 16000-6 y también según las recomendaciones de los fabricantes del equipo de TD. Las condiciones de desorción son las siguientes:

Variables de ensayo TD	Condiciones determinadas
Temperatura de desorción (°C)	270
Tiempo de desorción (min)	10
Flujo de gas de desorción (mL/min)	40
Temperatura superior de la trampa fría (°C)	280
Temperatura inferior de la trampa fría (°C)	-30
Adsorbente de la trampa fría	Tenax TA
Temperatura de la línea de transferencia (°C)	220

Tabla 27: Condiciones de ensayo TD

6.1.6 Condiciones cromatográficas

El programa de temperatura del horno se inicia a 40°C durante 3 minutos seguidas de dos rampas. La primera rampa con un incremento de 5°C/min hasta alcanzar 100°C durante 5 minutos, seguido de otro incremento de 5°C/min hasta alcanzar los 250°C durante 7 minutos. La adquisición de datos se realiza en modo SCAN con un rango m/z de 30 -300. La identificación de los analitos se realiza mediante la librería de espectros de masa NIST (versión 2.2 2014) y posteriormente mediante patrón.

6.2 Normas ISO 12219-3 e ISO 16000-6

El método de ensayo de las emisiones de COV en cuero se divide en dos procedimientos, la extracción y captación de compuestos volátiles mediante la Micro-Chamber y la desorción / elución de estos mediante Desorción Térmica (TD), ambos procedimientos están estandarizados.

El cribado de las emisiones de los componentes de un vehículo se puede realizar de diversas maneras, el enfoque que se seleccione depende del resultado deseado y del tipo de material a ensayar. Por ejemplo, para obtener datos de emisiones de conjuntos completos como puede ser un tablero o un asiento de un automóvil, es necesario emplear cámaras o bolsas de emisiones que tengan suficiente volumen para albergar el conjunto completo (típicamente $> 1 \text{ m}^3$). Este tipo de ensayos pueden tardar varias horas o incluso días en realizarse, dependiendo de los tiempos de equilibrio especificados y los requisitos de análisis, según la norma ISO 12219-3. (International Organization for Standardization 2012)

Para el ensayo de emisiones de COV se utiliza la norma ISO 12213-3 tal y como se ha descrito a lo largo de la memoria, dicha norma recrea las condiciones en las que se encuentran los materiales en el interior de los vehículos a pequeña escala. Por lo tanto, describe un protocolo para determinar los tipos y niveles de COV emitidos utilizando cámaras a microescala, lo cual permite una detección cualitativa y semicuantitativa de las emisiones de las muestras después del tiempo de ensayo. La capacidad de estas cámaras es limitada por lo que se adapta mejor a conjuntos pequeños o muestras representativas de partes y materiales homogéneos del interior del vehículo como sería la piel del interior del automóvil.

Los analitos objeto de estudio de dicha norma incluyen los compuestos orgánicos volátiles, definidos convencionalmente como compuestos orgánicos en el intervalo de volatilidad de n-hexano a n-hexadecano. El procedimiento analítico especificado para los COV es la UNE-ISO 16000-6.

El principio de este ensayo consiste en determinar la tasa de emisión específica de COV emitidos por los materiales de uso en automoción. La prueba se realiza en la Micro-Chamber con una temperatura y caudal de gas inerte constantes, La superficie (o masa) de la muestra en la Micro-Chamber debe ser constante y, al medir la masa o las concentraciones de la fase de vapor de los compuestos emitidos; las tasas de emisión específicas del área (o masa) de COV del producto estudiado puede determinarse tanto por volumen (mg COV/ m^3) como por el peso de muestra ensayado (mg COV/ kg piel).

- **Toma de muestras y almacenaje previo a la captación de COV**

El muestreo de las pieles se ha llevado a cabo de acuerdo con la norma IUP 2/ ISO

2418:2017 (*Cuero. Ensayos químicos, físicos, mecánicos y de solidez. Localización de la zona de toma de muestras*).

De la misma forma que se describe en el capítulo 5, la toma y conservación de las muestras se realiza según las normas ISO 12219-3 y UNE-ISO 16000-6. Por lo que las muestras de las pieles acabadas se envuelven en papel de aluminio se sellan y se conservan dentro de una bolsa hermética y se almacenan en nevera.

La muestra de cuero se corta en pequeñas porciones para evitar que estén en contacto directo con las paredes de la microcámara, de forma que las muestras de piel se puedan introducir con facilidad en el interior de ésta. La preparación de la muestra se ha de realizar el mismo día del ensayo y ha de transcurrir el menor tiempo posible entre la preparación y su posterior ensayo en la microchamber.

El peso de la muestra ha de ser suficiente para determinar la tasa de emisiones de componentes volátiles y obtener la sensibilidad suficiente para cumplir los objetivos del ensayo. Después de realizar la consulta a Markes, para los ensayos de piel, se establece como peso adecuado para que se cumplan estos requerimientos de 1,000-1,2000g.

- **Captación y desorción**

Antes del ensayo se debe comprobar la limpieza de cada una de las cámaras de la Micro-chamber y regular el caudal de gas inerte, en este caso Nitrógeno a 110 mL/min. Una vez regulado el flujo de gas inerte se cierra la llave de paso del gas y se programa la temperatura de la Micro-Chamber a 65°C tal y como indica la norma. Cuando se alcanza la temperatura deseada se introducen las muestras de cuero cortados y pesados previamente en cada una de las micro-cámaras. Se cierran herméticamente y se vuelve abrir la llave de flujo de Nitrógeno, durante 20 minutos. Durante este período de tiempo, se llega al equilibrio dentro de cada una de las micro-cámaras para favorecer la emisión de los COV del interior y/o superficie del cuero hasta el medio receptor.

Transcurrido este período de tiempo, se colocan los tubos Tenax TA en los cabezales de cada micro-cámara. Estos, estarán durante 15 minutos captando los COV presentes en el cuero. Una vez finalizado el tiempo de muestreo, se retiran los tubos Tenax TA y se sellan

con los tapones metálicos herméticamente en ambas direcciones hasta el momento del ensayo de desorción térmica.

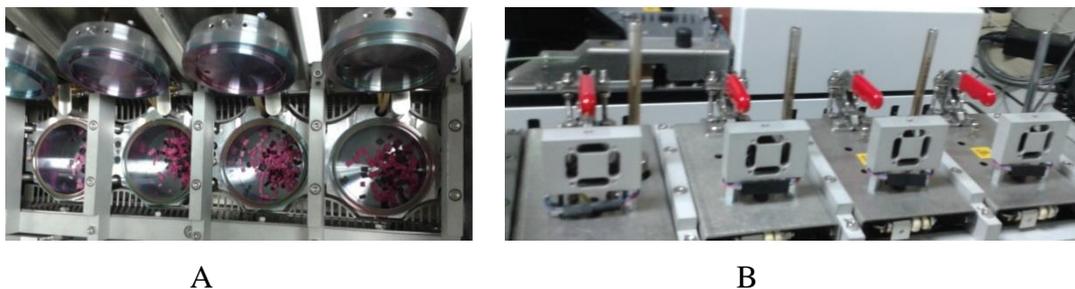


Figura 32: A : Muestras de cuero dentro de la Micro-Chamber. B: Captación de COV (Tiempo de muestreo)

Tal y como se describe en el capítulo 5, no se deben sobrepasar las 4 semanas para el ensayo de COV una vez se ha realizado el proceso de captación. Antes de la desorción de los tubos Tenax TA se debe verificar que el Split del desorbedor es de 1:10 con un fluxómetro y configurar el Cromatógrafo de Gases. A continuación, se destapa el tubo a ensayar y se coloca en la Unity-xr y se procede a su desorción y posterior elución mediante GC-MS.

6.3 Identificación de los analitos

Una vez se ha realizado el ensayo de los cueros de interés mediante las correspondientes normas ISO se obtienen los cromatogramas, los cuales pertenecen de la piel en crust el cual es el blanco de muestra, otros cromatogramas son del cuero con un acabado convencional. El acabado convencional nos sirve como estándar de referencia respecto a los COV emitidos, este acabado se aplicó en uno de los cueros en el fondo de la formulación de acabado al igual que las resinas sintetizadas en el estudio. Todas las muestras se ensayaron por duplicado.

Mediante la librería NIST instalada en software del Cromatógrafo de Gases, se procede a la identificación de los compuestos volátiles de cada muestra, para ello se debe integrar cada pico eludido de forma manual, ya que si se procede de forma automática la integración del pico no es correcta y por lo tanto podría dificultar la cuantificación del

analito y proporcionar un resultado erróneo. En las siguientes figuras se muestran los cromatogramas de la muestra cuero NV004.

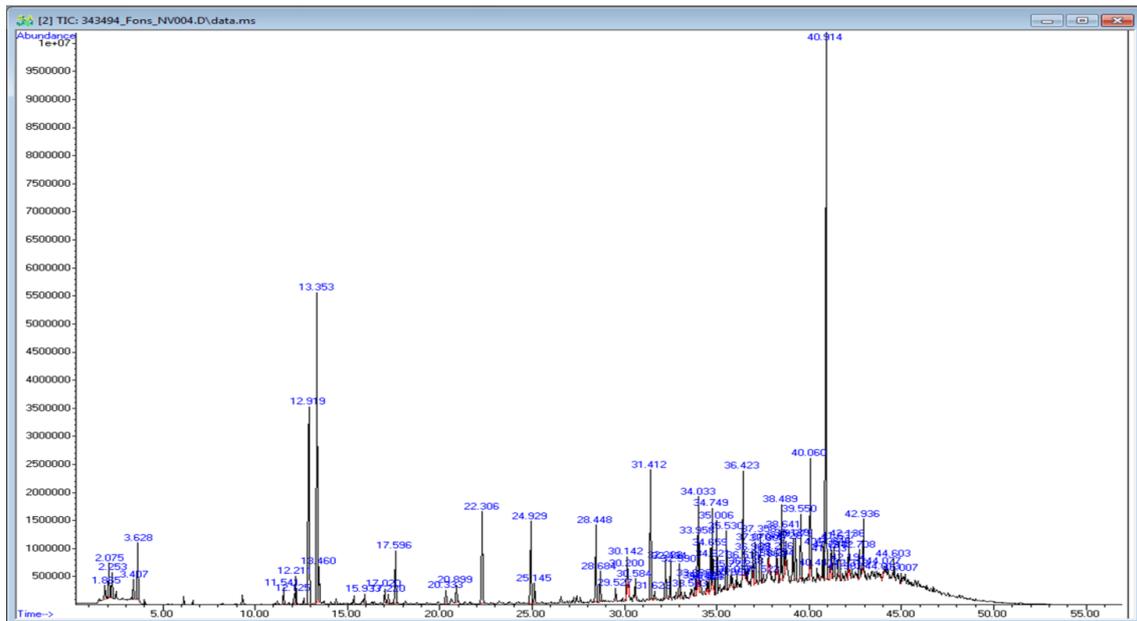


Figura 33: Cromatograma muestra de cuero con resina NV004

Tal y como se puede observar en los cromatogramas, la cantidad de picos eludidos es muy grande y el hecho de tener que integrar cada uno de estos de manera manual hace que el analista dedique mucho tiempo en la obtención de resultados, otra dificultad añadida en la que en el apartado de cuantificación se describirá es que no es posible tener todos los estándares en el laboratorio de cada uno de los COV emitidos por la muestra.

Para la identificación de los COV individuales no esperados (aquellos en los que no se tiene patrón) cuando se opera en modo escáner (SCAN). Se identifican los COV individuales detectados en la muestra mediante el cromatograma del total de iones y el tiempo de retención del compuesto. Se compara el cromatograma del total de iones, bien con el espectro de masas de compuestos puros o de librerías de espectros comerciales o bien aquellas realizadas por el usuario.

En las tablas siguientes se puede observar los resultados obtenidos en las muestra de cuero NV004. Los analitos destacados en verde son los analitos problema a estudiar en el proyecto. En estas tablas se muestra directamente el área resultante del ensayo de la

muestra menos el área resultante de la muestra en blanco, en este caso la piel en crust.

Pico	T.R.	Area Muestra - Area Blanco	% Area respecte total	Identificación NIST	CAS NUMBER	%Prob.
1	1,865	982.385	0,1	Sulfur dioxide	7446-09-5	70,7
2	2,075	10.954.188	1,0	Acetone	67-64-1	72,7
3	2,253	6.695.743	0,6	Methanesulfonyl azide	1516-70-7	36,5
4	3,407	807.887	0,1	2-Propanol, 1-methoxy-	107-98-2	71,1
5	3,628	27.087.309	2,6	Triethylamine	121-44-8	74,1
6	11,541	6.705.515	0,6	4-Heptanone, 2,6-dimethyl-	108-83-8	46,5
7	12,125	3.881.490	0,4	Propane, 2,2'-(methylenebis(oxy))bis-	2568-89-0	56,6
8	12,211	12.343.324	1,2	Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	13475-82-6	17,8
9	12,919	141.367.521	13,3	Dipropylene glycol monomethyl ether	Isómero 1	72,9
10	13,353	137.332.304	12,9	Dipropylene glycol monomethyl ether	Isómero 2	14,8
11	13,46	7.590.885	0,7	1-Hexanol, 2-ethyl-	104-76-7	58,1
13	17,02	7.316.495	0,7	Dimethyl glutarate (DBE-3)	1119-40-0	90,6
16	20,333	2.386.042	0,2	Tetradecane	629-59-4	10,7
17	20,899	6.879.144	0,6	1-Heptanol, 2-propyl-	10042-59-8	28,1
18	22,306	62.134.149	5,9	Dimethyl adipate (DBE-3)	627-93-0	90,3
19	24,929	31.581.463	3,0	Tetradecane	629-59-4	8,96
22	28,684	15.369.655	1,4	1-Decanol, 2-methyl-	18675-24-6	9,04
23	29,527	5.889.466	0,6	2-Hexyl-1-octanol	19780-79-1	8,32
24	30,142	3.136.323	0,3	3,5-Octadiene, 2,2,4,5,7,7-hexamethyl-, (E,Z)-	55712-52-2	24
27	31,412	25.790.212	2,4	Tetradecane	629-59-4	7
28	31,623	4.150.855	0,4	Phosphoric acid, tris(2-ethylhexyl) ester	78-42-2	11,7
29	32,228	1.493.114	0,1	Benzene, (1-butylhexyl)-	4537-11-5	12,1
30	32,484	1.301.468	0,1	Benzene, (1-propyloctyl)-	4536-86-1	32,5
31	32,99	1.012.592	0,1	Benzene, (1-ethyloctyl)-	4621-36-7	25,9
33	33,83	7.306.554	0,7	1-Nonadecene	18435-45-5	3,66
34	33,958	8.891.109	0,8	Benzene, (1-methylhexadecyl)-	55125-25-2	9,18
35	34,033	14.634.258	1,4	Nonadecane	629-92-5	14,8
36	34,132	4.305.002	0,4	4-Trifluoroacetoxypentadecane		3,28
37	34,464	3.733.864	0,4	Trichloroacetic acid, tridecyl ester	74339-51-8	3,38
38	34,523	3.304.400	0,3	Trichloroacetic acid, tridecyl ester	74339-51-8	4,49
39	34,659	5.018.578	0,5	Benzene, (1-pentylheptyl)-	2719-62-2	11,2
40	34,749	4.926.086	0,5	Benzene, (1-propyloctyl)-	4536-86-1	16,9
42	35,006	8.080.879	0,8	Benzene, (1-propyloctyl)-	4536-86-1	35
43	35,53	5.370.520	0,5	Benzene, (1-ethyloctyl)-	4621-36-7	35,1
44	35,775	7.471.756	0,7	Sulfurous acid, butyl cyclohexylmethyl ester		21,1
45	35,868	4.948.522	0,5	7-Hexadecenal, (Z)-	56797-40-1	8,21
47	36,423	2.618.300	0,2	Benzene, (1,3,3-trimethylnonyl)-	54986-44-6	16,8
48	36,511	1.553.285	0,1	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	3891-98-3	11,9
49	36,638	8.747.442	0,8	2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]-	195194-80-0	9,86
51	37,07	18.769.645	1,8	Hexadecane, 1,16-dichloro-	7735-39-9	9,43
52	37,358	21.670.268	2,0	Hexadecane, 1,16-dichloro-	7735-39-9	11,3
53	37,522	4.694.287	0,4	7-Hexadecenal, (Z)-	56797-40-1	10,7
54	37,808	7.087.556	0,7	2-Undecanethiol, 2-methyl-	10059-13-9	3,36
55	37,86	2.427.617	0,2	Butyric acid, 2-phenyl-, dodec-2-en-1-yl ester		7,74
56	38,236	7.246.794	0,7	2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]-	195194-80-0	5,57
58	38,489	34.214.525	3,2	1-Nonadecene	18435-45-5	3,67
59	38,641	19.507.528	1,8	2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]-	195194-80-0	7,17
61	39,129	8.252.741	0,8	Benzene, 1,1'-[3-(3-cyclopentylpropyl)-1,5-pentanediy]bis-	55191-62-3	8,92
62	39,273	9.807.414	0,9	Benzene, 1,1'-[3-(3-cyclopentylpropyl)-1,5-pentanediy]bis-	55191-62-3	5,12
63	39,55	16.138.958	1,5	Benzene, (1-propylheptadecyl)-	2400-03-5	25,6
64	40,06	32.929.615	3,1	Benzene, (1-ethyloctyl)-	4621-36-7	35,2
66	40,736	4.877.611	0,5	1-Octadecanesulphonyl chloride		12
67	40,914	187.537.823	17,7	Benzene, (1-methylundecyl)-	2719-61-1	24,1
68	41,153	753.731	0,1	Methyl 10,12-pentacosadiynoate		4,19
69	41,213	8.320.380	0,8	2,5-Octadecadiynoic acid, methyl ester	57156-91-9	16,2
70	41,346	14.448.082	1,4	2,5-Octadecadiynoic acid, methyl ester	57156-91-9	10,6
71	41,637	14.152.476	1,3	Benzene, (1-propylheptadecyl)-	2400-03-5	23,2
72	41,982	3.086.726	0,3	2,5-Octadecadiynoic acid, methyl ester	57156-91-9	33,8
73	42,136	11.214.494	1,1	2,5-Octadecadiynoic acid, methyl ester	57156-91-9	4,97
74	42,194	2.400.388	0,2	2,5-Octadecadiynoic acid, methyl ester	57156-91-9	15,3
75	42,318	4.443.707	0,4	2,5-Octadecadiynoic acid, methyl ester	57156-91-9	27,3
76	42,708	5.377.396	0,5	1-Octadecanesulphonyl chloride		18,2
77	42,936	7.133.916	0,7	Benzene, (1-methylnonadecyl)-	2398-66-5	13,1

Tabla 28: Resultados de la muestra de cuero con la resina NV004

Los analitos de interés del estudio una vez identificado mediante la librería NIST, se identifican mediante la comparación del tiempo de retención y el espectro de masas del patrón puro de dicho analito. En este caso la TEA, aparece con un tiempo de retención de

3,6 minutos aproximadamente y el hecho de poder identificar este analito muestra la alta sensibilidad de esta técnica instrumental. En la muestra de cuero de la resina NV004 la TEA representa el 2,6% del área total. Los dos isómeros estructurales del disolvente DPGME también aparecen en los cromatogramas, el isómero 1 con un tiempo de retención de 12,9 minutos y el isómero 2 de 13,3 minutos. En este caso si se observa una ligera diferencia en cuanto al porcentaje de áreas, en la muestra NV004 aplicada en el fondo estos representan el 13,3% y el 12,9% respectivamente. Dos de los tres componentes del disolvente comercial DBE-3 también son identificados, por un lado, el dimetil glutarato y el dimetil adipato, siendo este último el componente mayoritario de la mezcla. En la muestra de cuero NV004 el dimetil glutarato representa un 0,7% del área total y el dimetil adipato un 5,9%. A priori los resultados tienen lógica, si se observa la composición de la resina sintetizada.

6.4 Calibrado de patrones y cuantificación

Tal y como se ha descrito en el apartado anterior, la cantidad de picos eludidos en los cromatogramas de cuero, es muy grande siendo imposible tener un patrón de cada uno de esos compuestos volátiles. Económicamente no es viable disponer de todos y en el mercado no siempre se encuentran con una pureza suficiente como para realizar una recta de calibrado. Una manera de semicuantificar estos picos sería en base a un disolvente como podría ser el tolueno, por ejemplo.

En este apartado en concreto sólo se calibran los patrones de los componentes problema, ya que son la base del estudio. En la cuantificación de los distintos compuestos COV identificados de forma semicuantitativa en el ensayo según ISO 12219-3 y posterior ensayo por TD-GC-MS según ISO 16000-6 de cada una de las pieles acabadas, se tienen en cuenta aquéllos COV utilizados como medio de disolución de los distintos polioles empleados además de la TEA utilizada como extendedor de cadena.

A continuación, se proporcionan los resultados obtenidos a partir de la calibración externa de cada uno de ellos, TEA, DPGME y DBE-3. La calibración por patrón interno queda descartada, dado que se ha comprobado que dichos compuestos químicos tienen tendencia a reaccionar entre ellos y reticular, lo que implica el calibrado individual de cada uno de

los patrones.

El calibrado externo se lleva a cabo en nanogramos (ng) de cada uno de los analitos de interés, dado que el proceso utilizado es un espicado de los mismos en tubos Tenax TA de ensayo con solución patrón de una concentración determinada y disuelto en metanol de calidad cromatográfica, ya que este último no es detectable mediante Desorción Térmica.

El procedimiento para espicar patrón es el siguiente: se debe de abrir la llave de gas inerte, en este caso nitrógeno, y regularlo a 75 mL/min con ayuda de un fluxómetro. Una vez regulado se vuelve a cerrar la llave de gas y se procede a la limpieza de la aguja con metanol ultrapuro de calidad cromatográfica. Se coloca el tubo Tenax TA en la boquilla del Equipo de Calibrado (*Calibration Solution Loading Rig*) CSLR. Con la aguja se recoge una alícuota de 1 μ L del patrón a ensayar, se destapa el otro extremo del tubo Tenax TA y se abre el caudal de gas inerte y rápidamente se inyecta el contenido de la jeringa en el septum del Equipo de Calibrado. Ésta debe permanecer 10 segundos en el septum antes de ser extraída, una vez extraída el tubo Tenax TA seguirá en la boquilla del Equipo de Calibrado durante 3 minutos más mientras sigue pasando flujo de nitrógeno. Una vez transcurrido este tiempo, se cierra la llave de paso del gas inerte y se extrae el tubo Tenax TA y se vuelve a tapar los extremos, hasta su posterior análisis.



Figura 34: Jeringa para el calibrado de patrones de 1 μ L



Figura 35: Equipo de Calibración y tubo Tenax TA

- TEA

La TEA se utiliza en el proceso de síntesis de resina como extendedor de cadena, de este producto químico se llevaron a cabo 7 concentraciones distintas, donde no se obtuvo una buena linealidad, por lo que se repitió el proceso. La recta de calibración externa obtenida fue la siguiente:

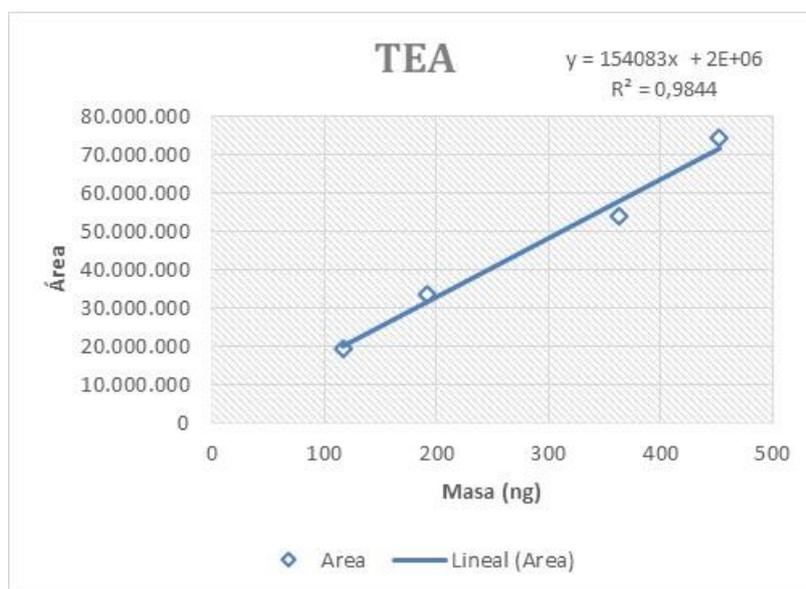


Figura 36: Recta de calibrado de TEA (Tiempo de retención 3,6 min)

- DPGME

El DPGME es un disolvente, el cual es una mezcla isómeros, estos no se pueden adquirir por separado, por lo que se realizó el calibrado de los dos isómeros observados con un mismo patrón. Se debe tener en cuenta que mediante GC-MS se debe cuantificar cada

pico por separado, sin sumar las áreas en un conjunto, ya que son isómeros diferentes y no la mezcla de un producto. A continuación, se muestran las rectas de calibrado de cada uno de los isómeros.

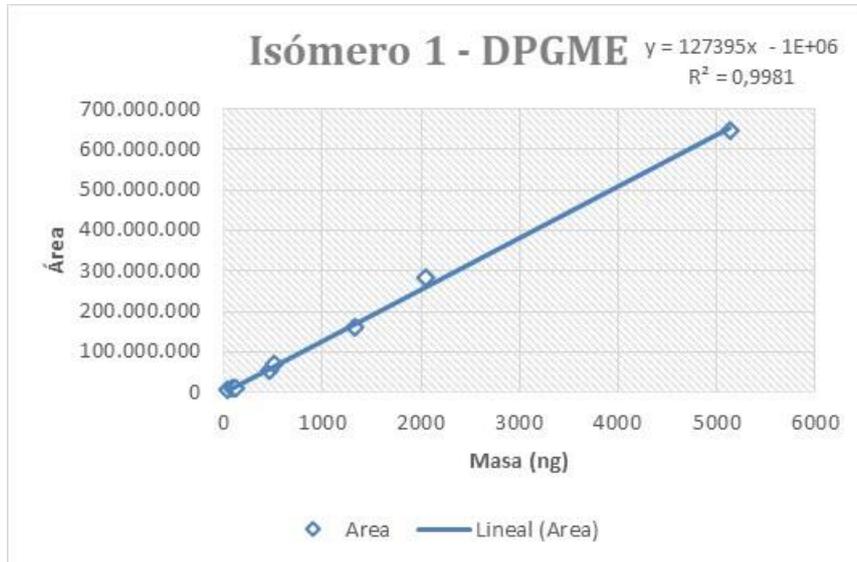


Figura 37: Recta de calibrado DPGME Isómero 1 (Tiempo de retención 12,9 min.)

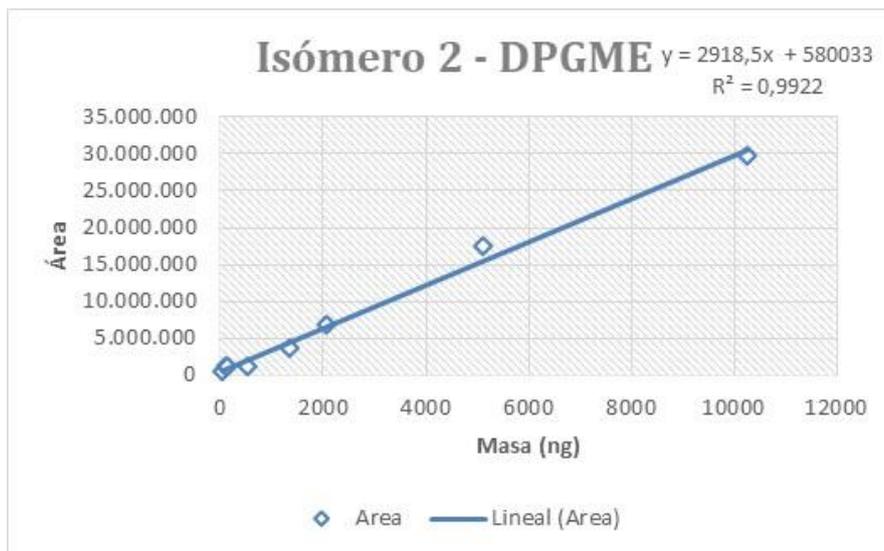


Figura 38: Recta de calibrado DPGME Isómero 2 (Tiempo de retención 13,3 min)

Se observa que este último isómero tiene un comportamiento diferente si se ensaya en cuero que, analizado en solitario, por este hecho los cálculos para la cuantificación de este isómero no se realizan, ya que la señal en cuero es mucho mayor que la obtenida en patrón. Con la recta obtenida se deben extrapolar todos los resultados y por lo tanto no

sería una cuantificación real. Dado que no se puede estudiar este isómero en solitario y la concentración admitida en los tubos Tenax TA se sobrepasaría al aumentar la concentración para poder cuantificar este isómero de manera que proporcionará la misma señal que en cuero, no se semicuantificara el isómero 2 pero se buscará una solución para poder obtener resultados fiables en el capítulo siguiente.

- DBE-3

Los ésteres dibásicos son dimetilésteres refinados de los ácidos adípico, glutárico y succínico. El producto primario se denomina DBE, y fruto de los procesos de destilación se obtienen 6 fracciones distintas para diferentes aplicaciones. Una de estas fracciones es el DBE-3, producto utilizado en procesos de síntesis de resinas; que contiene en su formulación un 89% de dimetil adipato, 10% de dimetil glutarato, un 0,2% de dimetil succinato; y cantidades de metanol inferiores a 0,4% y agua por debajo del 0,04%.

Después de los ensayos del mismo producto DBE-3 utilizado en los procesos de síntesis como patrón del calibrado externo, se determina que dicho producto se separa en 2 picos correspondientes al dimetil glutarato y dimetil adipato. Las rectas de calibrado establecidas para los dos compuestos identificados e integrados en los cromatogramas son las siguientes:

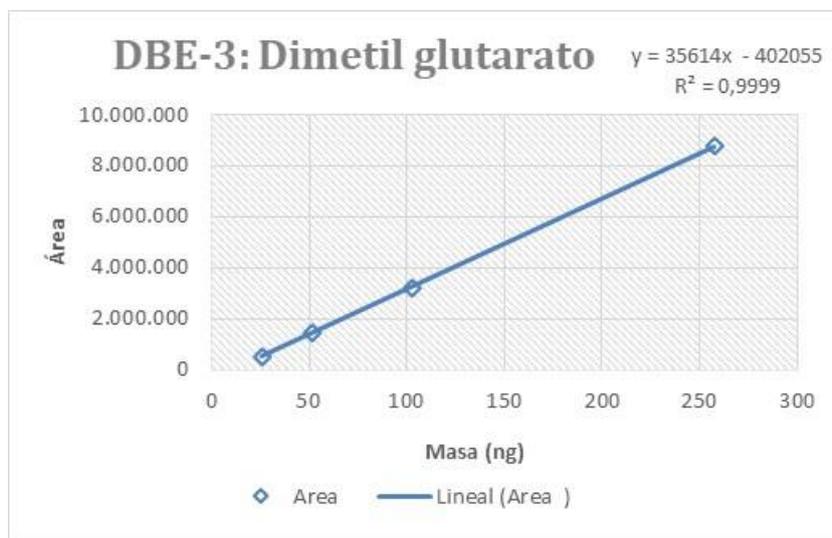


Figura 39: Recta de calibración dimetil glutarato. (Tiempo de retención 16,9 min)

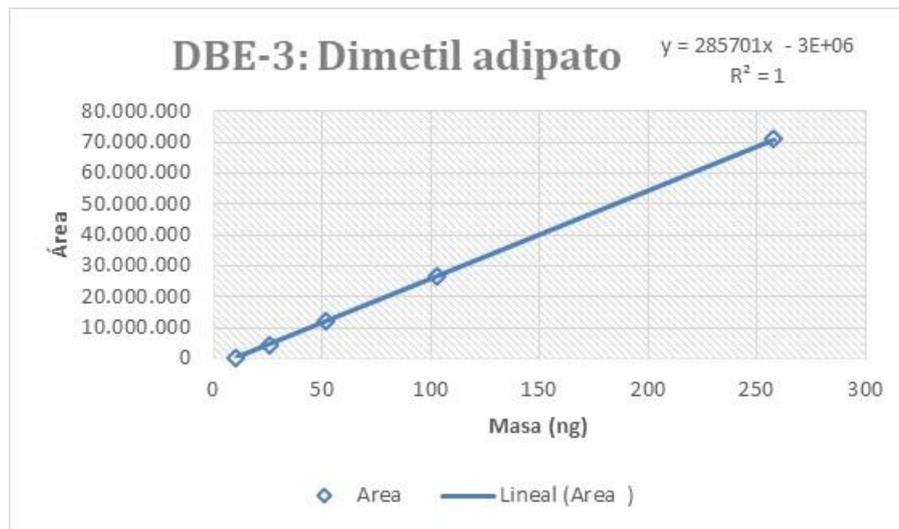


Figura 40: Recta de calibració de dimetil adipato. (Temps de retenció 22,3 min)

Com es pot observar ambdues rectes tenen una molt bona linealitat per poder quantificar el dissolvent DBE-3.

- **Resumen rectas de calibrado**

Patrón	Masa (ng)	R ²	Regresión Lineal (Y= aX + b)
TEA	116,5 – 191,3 – 362 – 452,5	0,9844	Y= 154083X + 2.10 ⁶
DPGME- Isómero 1	47,3 – 94,6 – 118,2 – 472,8 – 513,0 – 1330,0 – 2052,0 – 5130	0,9981	Y= 127395X – 1.10 ⁶
DPGME- Isómero 2	47,3 – 94,6 – 118,2 – 513,0 – 1330,0 – 2052,0 – 5130	0,9922	Y= 2918,5X + 580033
Dimetil glutarato (DBE-3)	25,8 – 51,5 – 103,0 – 257,6 – 515,2	0,9999	Y= 35614X – 402055
Dimetil adipato (DBE-3)	10,3 – 25,8 – 51,5 – 103,0 – 257,6 – 515,2	1	Y= 285701X – 3.10 ⁶

Tabla 29: Resumen rectas de calibración

- **Resultados**

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de la semicuantificación de los COV objeto de estudio, TEA, DPGME y DBE-3. Cabe señalar que en el caso del disolvente DPGME, solo se ha llegado a calcular valores del isómero 1 que tiene un tiempo de retención de 12,9 min, ya que, así como los resultados del calibrado del producto el pico mayoritario corresponde a este isómero, no siendo así en las muestras de pieles, ya que en estas el pico mayoritario pertenece al isómero 2 con un tiempo de retención de 16,9 min. Dichos picos, dan áreas mucho más grandes respecto a las obtenidas en el calibrado, por lo que es un tema a solucionar que se tendrá en cuenta en el próximo capítulo.

MUESTRA	TEA (Tr. 3,6 min)			DPGME – Isómero 1 (Tr. 12,9 min)			DBE-3 – Dimetil glutarato (Tr. 17,0 min)			DBE-3 – Dimetil adipato (Tr. 22,3 min)		
	Área	COV (mg/kg)	%RSD	Área	COV (mg/kg)	%RSD	Área	COV (mg/kg)	%RSD	Área	COV (mg/kg)	%RSD
NV001-Blanco	ND	LQ < 0,1	-	6.116.435	0,05	7,9	ND	LQ < 0,02	-	ND	LQ < 0,01	-
NV003	37.969.584	0,2	4,3	349.688.440	2,39	1,3	2.047.938	LQ < 0,02	-	19.266.557	0,06	8,1
NV004	27.086.595	0,13	6,4	142.304.186	0,92	1,9	7.319.525	LQ < 0,02	-	62.117.570	0,17	6,9
NV006	2.631.806	LQ < 0,1	-	ND	LQ < 0,05	-	ND	LQ < 0,02	-	ND	LQ < 0,01	-
NV009	ND	LQ < 0,1	-	ND	LQ < 0,05	-	ND	LQ < 0,02	-	5.254.066	0,02	7,6
NV010	18.931.112	LQ < 0,1	-	445.510.584	3,07	2,8	ND	LQ < 0,02	-	ND	LQ < 0,01	-
NV011	91.398.785	0,50 ⁽¹⁾	1,7	669.101.986	4,48	1,1	ND	LQ < 0,02	-	ND	LQ < 0,01	-
CONVENCIONAL	8.541.576	LQ < 0,1	-	31.568.904	0,24	3,2	ND	LQ < 0,02	-	7.215.208	0,03	5,6

(1) Valor obtenido por extrapolación en la recta de calibrado de trietilamina.

(2) ND: No Detectado

(3) LQ: Límite de cuantificación

Tabla 30: Resultados de la cuantificación de los compuestos COV objeto de estudio

Se puede observar que, según los resultados, el valor de TEA en todas las pieles procesadas es inferior a 1 mg/kg de piel acabada, esto implica que siendo uno de los productos más perjudiciales sus emisiones con este tipo de acabado acuoso son mínimas. Por otra parte, el disolvente DPGME, teniendo en cuenta que solo se ha podido calcular el isómero 1, este es inferior en todas las muestras a 6 mg/kg siendo la muestra NV011 la que presenta más cantidad de este volátil. En cuanto al producto DBE-3 los dos esteres dibásicos tienen una cantidad inferior a 0,5 mg/kg de piel acabada.

6.1 Conclusiones

En líneas generales se han podido identificar los analitos problema con éxito, pero se ha observado que al realizar una detección en modo SCAN, los cromatogramas resultantes tienen una gran cantidad de picos eludidos. Esto es debido a la gran cantidad de compuestos volátiles presentes en el cuero, los cuales se aplican en otras partes del proceso de curtición. Este hecho hace que el analista dedique mucho tiempo a la integración de los picos eludidos.

Se detecta la TEA pero todas las muestras presentan niveles bajos de este producto químico. Por el momento, los valores de COV de los analitos problema detectados en cuero cuantificados son bajos, especialmente para el disolvente DBE-3.

En la piel con acabado convencional, se detectan pequeñas cantidades de los analitos de estudio, pero en todo caso los valores que se detectan son inferiores a los límites de cuantificación establecidos.

Aspectos a mejorar, en la cuantificación de COV de estos analitos en concreto, es buscar la manera de que los COV provenientes de otras fases de curtición y no de las resinas de tipo poliuretano en las que se centra el estudio. También se debe encontrar la manera de poder cuantificar de manera eficiente el isómero 2 del disolvente DPGME que tiene un comportamiento un tanto diferente cuando está ensayado en cuero.

CAPITULO 7: TD-GC-MS PARTE 3

7.1 Desarrollo del método de ensayo de COV por TD-GC-MS (SCAN-SIM) en pieles a escala industrial

En este capítulo se determinan cuantitativamente los niveles de COV que contienen pieles acabadas con las nuevas resinas y formulaciones de acabado sintetizadas a escala piloto y estudiadas en el presente proyecto. Para ello, igual que en los anteriores capítulos se seleccionan los compuestos volátiles derivados de los monómeros empleados en la síntesis de resinas de poliuretano que son DPGME, DBE-3 y TEA y, además, se realizan rectas de calibrado para cada uno de ellos. También se realiza una identificación de estos en las pieles acabadas.

Para alcanzar estos objetivos, se desarrolla un nuevo método de análisis, al igual que en el capítulo 5 éste se lleva a cabo con TD-GC-MS, pero en este caso los datos se adquieren en modo SCAN y SIM. El monitoreo en modo SCAN se detalla en el capítulo anterior. El barrido en modo SIM consiste en la monitorización selectiva de iones característicos de los compuestos presentes en la muestra. Este tipo de monitorización es muy sensible y muy selectivo por lo que es ideal para emplearlo en métodos cuantitativos. La comparación de las respuestas relativas de los iones (cualificadores), con respecto a las del patrón permite confirmar la identificación del compuesto cuantificado, otro aspecto a tener en cuenta con el uso de este tipo de barrido es que la sensibilidad incrementa con la reducción del número de masas seleccionado y la selectividad con el aumento de la masa monitorizada. Con esta metodología se pueden llegar a cuantificar compuestos que co-eluyan.

La adquisición de datos en modo SIM, implica que solo se obtiene información de los analitos de interés en la muestra, es decir que en el cromatograma no aparecen aquellos analitos que no queremos cuantificar ni identificar. A diferencia, en modo SCAN, se obtienen un cromatograma con todos los componentes de la muestra, sean de nuestro

interés o no. (Rodríguez y Agilent Technologies Inc. 2010) Éste hecho, resuelve la problemática explicada en el capítulo 5, donde como resultado del ensayo del cuero acabado en modo SCAN se obtiene un cromatograma con cientos de picos, los cuales se deben integrar manualmente y después identificar en la medida de lo posible, ya que es imposible tener patrones de todos los componentes volátiles presentes en la muestra. En consecuencia, ahora se obtiene un cromatograma con los analitos de interés, es decir, aquellos que provienen de las resinas sintetizadas en el estudio y no aquellos que provienen de otras fases del proceso de curtición o de la misma piel en crust. Con este sistema de monitorización de datos es mucho más fácil de integrar los picos eludidos y se obtiene un ahorro de tiempo para el analista en el momento de operar con los datos del cromatograma obtenido.

Para llevar a término este método de análisis también se toma como referencia para el desarrollo de este ensayo las normativas ISO 12219-3 e ISO 16000-6 al igual que en los capítulos 5 y 6 de esta memoria. Según la norma UNE-ISO 16000-6:2006, la cuantificación de los compuestos orgánicos volátiles identificados puede realizarse a partir de la calibración individualizada de los compuestos de interés o bien puede expresarse como el valor de compuestos orgánicos totales (COVT, apartado 12.3 de la norma). El valor de COVT, se calcula a partir de la cuantificación de los COV que se encuentran dentro del rango C_6 y C_{16} conforme a la recta de calibrado del tolueno, obteniéndose del sumatorio de la concentración másica de los COV totales de cada uno de los compuestos eludidos dentro de este rango. Dado que se tiene conocimiento de los productos empleados en los procesos de prepolimerización y polimerización de las resinas, se lleva a cabo el calibrado de los analitos de interés.

7.1.1 Muestras

Tal y como se hizo en el capítulo anterior, antes de proceder al ensayo de las muestras de piel mediante TD-GC-MS se realizó un estudio preliminar de aplicación de las resinas poliuretánicas en piel a escala piloto. Se evaluaron propiedades físicas y a partir de los resultados que se obtuvieron, se seleccionaron las resinas NV004, NV006 y la NV011 para la aplicación de estas en cuero a nivel industrial. También se utilizó un acabado comercial estándar, el cual se llamó NV001 como referencia. Como blanco se utiliza una piel en crust, la cual se ha curtido de la misma forma que las pieles acabadas. Por lo tanto,

al valor del área obtenida en el ensayo por TD-GC-MS de todas pieles procesadas se le resta el valor del área obtenida de los mismos compuestos de la piel en crust.

7.1.2 Material

Tubos de captación Tenax TA (*Stainless Steel tubes, Packed with Tenax TA, conditioned and capped (C1-AAXX-5003)*) y (*Inert Coated Stainless Steel tubes, Packed with Tenax TA, conditioned and capped (C1-CAXX-5003)*). (Markes) Este tipo de tubos, capta COV entre C₇ hasta C₃₀, estos son inertes e hidrofóbicos. Material básico de laboratorio.

7.1.3 Instrumentación

Para el desarrollo de esta nueva técnica analítica de COV, a través del proyecto No VOCs se adquiere la siguiente instrumentación: Micro-chamber M-CTE250 (Markes), Desorbedor Térmico Unity-xr (Markes), Equipo de Calibrado (*Calibration Solution Loading Rig*) CSLR (Markes), Acondicionador de Tubos TC-20 (Markes) y consumibles propios de la técnica utilizada. (Markes)

El desorbedor térmico se acopla a un Cromatógrafo de Gases (Agilent 7820A) equipado con un detector de Espectrometría de Masas (Agilent 5975MSD) de simple cuadrupolo, la columna utilizada es DB-5 (Agilent 19091S-433HO-5MS 5% Phenyl Methyl Silox 325°C: 30m x 250µm x 0.25µm.

7.1.4 Condiciones de captación / extracción. Micro-Chamber M-CTE 250

Los parámetros de extracción de COV vienen determinados por la normativa ISO 12219-3, los cuales son los siguientes: temperatura 65°C ± 2°C, la cual se fija automáticamente, caudal de nitrógeno 110 mL/min el cual se regula manualmente mediante un fluxómetro. El tiempo de muestreo se divide en dos partes, 20 minutos de equilibrio y 15 de captación.

7.1.5 Condiciones de Desorción Térmica (TD). Unity – xr

Tal y como se indica en capítulos anteriores, el proceso de Desorción Térmica (TD) y su

posterior elución mediante GC-MS, se lleva a cabo según lo indicado en la norma ISO 16000-6 y también según las recomendaciones de los fabricantes del equipo de TD. Las condiciones de desorción son las siguientes:

Variables de ensayo TD	Condiciones determinadas
Temperatura de desorción (°C)	270
Tiempo de desorción (min)	10
Flujo de gas de desorción (mL/min)	40
Temperatura superior de la trampa fría (°C)	280
Temperatura inferior de la trampa fría (°C)	-30
Adsorbente de la trampa fría	Tenax TA
Temperatura de la línea de transferencia (°C)	220

Tabla 31: Condiciones de ensayo TD

7.1.6 Condiciones cromatográficas

Al igual que en los capítulos 5 y 6 el programa de temperatura del horno se inicia a 40°C durante 3 minutos seguidas de dos rampas. La primera rampa con un incremento de 5°C/min hasta alcanzar 100°C durante 5 minutos, seguido de otro incremento de 5°C/min hasta alcanzar los 250°C durante 7 minutos.

La adquisición de datos se realiza en modo SIM, este método de adquisición de datos consiste en ajustar el analizador de iones del espectrómetro para que pueda atravesarlo un solo ion, sin efectuar barridos de masa, la señal correspondiente a estos iones concretos es registrada en función del tiempo, con lo que se obtiene un cromatograma correspondiente a un único fragmento de masa.

Para la creación de este método de trabajo con el cromatógrafo de gases, se deben identificar y restringir los intervalos de tiempo de retención de cada compuesto o grupo de compuestos y los iones másicos característicos de cada compuesto. Para ello, se seleccionan tres iones por compuesto, uno llamado ion principal y los otros dos cualificadores, es preferible que uno de los tres iones sea el ion molecular, ya que éste presenta la misma masa que la molécula neutra y se reflejarán en el espectro como un pico molecular (M^+), debido a la generación de este ion molecular, la medida de masas

moleculares mediante espectrometría de masas es la más extracta que se conoce. (CSIC 2020)

Para llevar a cabo el objetivo de este capítulo, se realizó una formación de 7h impartida por Agilent. Antes de crear un nuevo método SIM, primero se debe realizar un cribado mediante SCAN. En este apartado no se explica cómo se realiza, ya que se llevó a cabo con anterioridad (Capítulo 6). El propósito de la realización de un análisis en modo SCAN previo al SIM es poder identificar los iones másicos característicos de los compuestos de interés (TEA, DPGE y DBE-3) y su tiempo de retención. A continuación, se muestra un ejemplo de espectro de masas del compuesto volátil TEA y los iones escogidos para llevar a cabo el método de análisis por SIM.

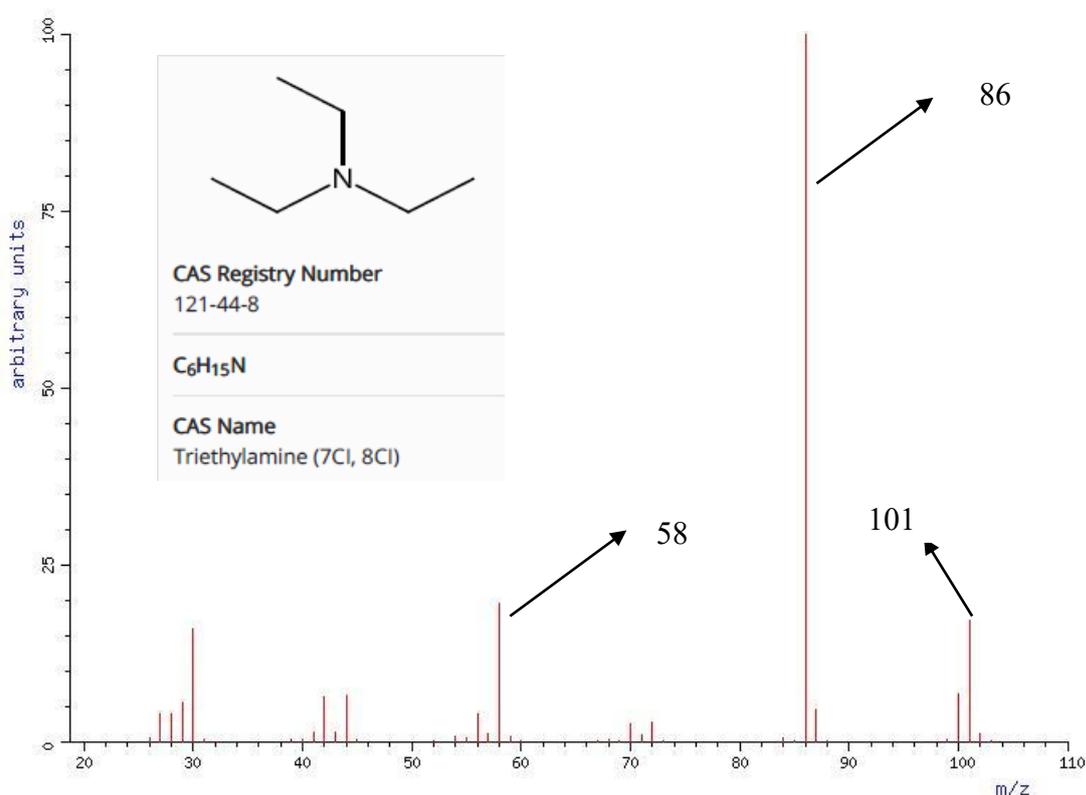


Figura 41: Espectro teórico e iones másicos de TEA (Tr: 3,6 minutos)

En el momento de escoger los iones másicos se suelen identificar los de mayor señal ya que son más selectivos y proporcionan menos ruido, dando cromatogramas más limpios. Una vez identificados los iones de los compuestos químicos que nos interesan en este

estudio, el método SIM definitivo para estos compuestos volátiles queda de la siguiente manera (tabla 33):

Analito	Grupo	Iones	Rango de tiempo (min)
TEA	1	58, 86, 101	2 - 10
DPGME	2	31,45,59, 73, 103, 117	10 - 16
DBE-3 (Dimetil glutarato)	3	55, 59, 100, 129	16 - 20
DBE-3 (Dimetil adipato)	4	55, 59, 114, 143	20 - 55

Tabla 32: Método de ensayo SIM desarrollado

Para el compuesto químico TEA, se selecciona un ion principal y dos cualificadores, tal y como se describe en la referencia bibliográfica como en cambio para los disolventes DPGME y DBE-3 se utilizan más. Este hecho es debido a que el DPGME está compuesto por diferentes isómeros, los cuales son imposibles de identificar. Ya que tienen una estructura molecular prácticamente idéntica y con unos tiempos de retención muy similares. Con el objetivo de poder identificar estos isómeros, que tienen algunas de sus masas iguales, se opta por añadir aquellas que son significativas de cada pico.

Por lo que concierne al producto comercial DBE-3, este es una mezcla de esteres dibásicos. Algunas de las masas de estos compuestos químicos también coinciden por lo que no queda más remedio que agregar masas distintivas de cada uno de estos esteres para poder diferenciarlos e identificarlos con éxito.

La identificación de los analitos se realiza mediante la librería de espectros de masa NIST (versión 2.2 2014) y posteriormente mediante patrón.

7.2 Normas ISO 12219-3 e ISO 16000-6

En el apartado 6.2 se explica con detalle los motivos y el procedimiento del ensayo de emisiones de COV en cuero. El cual, se divide en dos procedimientos que están normalizados mediante las ISO 12219-3 e ISO 16000-6. Este tipo de ensayos simulan las condiciones de las cabinas de los automóviles en cámaras de 1 m³ pero a pequeña escala.

- **Toma de muestras y almacenaje previo a la captación de COV**

Se toma como referencia la norma IUP 2 – ISO 2418 para llevar a cabo el muestreo de los cueros acabados a escala industrial con las resinas sintetizadas. Tal y como se detalla en los capítulos 5 y 6, la toma y conservación de las muestras se lleva a cabo según los ensayos estandarizados ISO 12219-3 e ISO 16000-6.

Las muestras se deben cortar en pequeñas porciones el mismo día del ensayo con el menor tiempo de espera posible, para evitar pérdida de volátiles por la excesiva manipulación de las muestras. Tal y como se detalla en el capítulo anterior el peso adecuado de la muestra es de 1,000-1,2000g.

- **Captación y desorción**

El proceso de captación y desorción es exactamente el mismo que el detallado en el capítulo 5 y 6 ya que se sigue el procedimiento según la normativa. La Micro-chamber debe tener un caudal de gas inerte de 110 mL/min, una temperatura de 65°C y un tiempo de equilibrio de 20 minutos. Una vez ha pasado este tiempo el muestreo se realiza durante 15 minutos. Antes de proceder a la desorción de los tubos Tenax TA, se ha de verificar el Split del desorbedor con un fluxómetro y configurar el GC-MS.

7.3 Identificación de los analitos

Se realizaron los análisis mediante TD-GC-MS siguiendo las normativas ISO mencionadas con anterioridad de los compuestos eluidos en modo SCAN con la finalidad de estudiar los compuestos que permanecen en el cuero tras la aplicación del acabado y los procesos de post-acabado. El objetivo es estudiar las resinas sintetizadas que han proporcionado mejores resultados en su aplicación a nivel piloto (NV004, NV006, NV011) respecto a las resinas de uso habitual en el sector de tapicería de automóvil. A continuación, se puede observar el cromatograma de la muestra NV006:

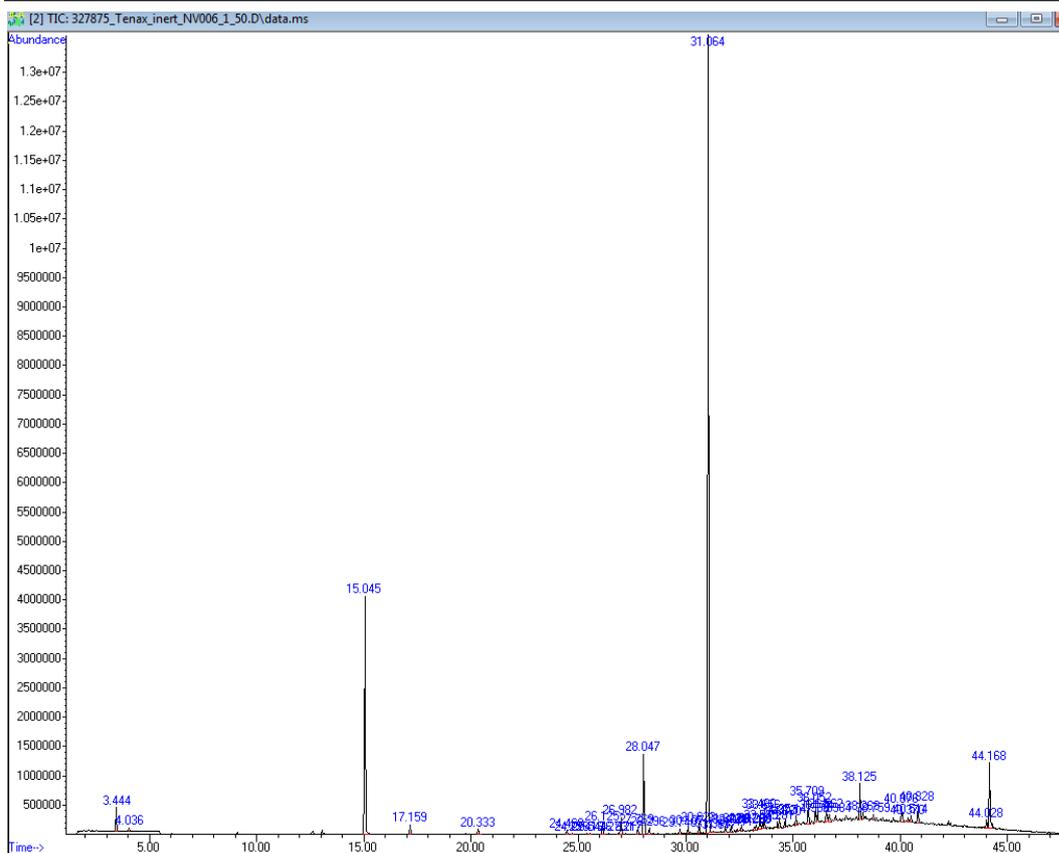


Figura 42: Cromatograma muestra de cuero con resina NV006

Se lleva a cabo la identificación de los picos presentes en el cromatograma obtenido de acuerdo con la búsqueda de coincidencias en la librería digital NIST.

Tal y como se describió en el capítulo anterior, al realizar el ensayo por modo SCAN aparecen picos eludidos pertenecientes a los componentes volátiles provenientes de las resinas y también del proceso de curtición. Por este motivo, sólo se han tabulado aquellos compuestos identificados con una probabilidad superior al 25% y un área representativa mínima de 90.000, teniendo en cuenta que existen picos principales con áreas superiores a 2×10^6 . Ya que de esta manera se realiza un criterio de cribado en los picos eludidos de manera sistemática. No se consideran los compuestos presentes en áreas inferiores en la identificación cualitativa por la baja probabilidad de tratarse del compuesto indicado. En la siguiente tabla se muestran los compuestos identificados según los criterios establecidos:

Pico	Tiempo ret. (min)	Área	% Área respecto al total	Identificación NIST	CAS	% Probabilidad
1	3,444	814.876	1,21	1-Metoxi-2-propanol	107-98-2	79,0
2	4,036	98.661	0,15	2-Etoxietanol	110-80-5	68,7
3	15,045	10.173.540	15,14	Acetato de butilglicol	112-07-2	90,1
4	17,159	493.039	0,73	Acetato de etilhexil	103-09-3	73,3
5	20,333	376.414	0,56	2-propilheptanol	10042-59-8	30,9
6	24,468	215.384	0,32	Tridecano	629-50-5	35,0
7	26,125	668.094	0,99	2,2,4-Trimetil-1,3-pentanediol diisobutirato	6846-50-0	80,6
8	26,982	891.297	1,33	1,3-Pentanediol, 2,2,4-trimetil-, 1-isobutirato	77-68-9	92,1
9	27,769	332.785	0,50	Metil 8-metil-decanoato	---	80,3
10	28,047	3.650.818	5,43	Tetradecano	629-59-4	37,9
11	29,74	207.631	0,31	4,6-di-tert-Butil-m-cresol	497-39-2	43,8
12	30,623	378.638	0,56	Ácido undecanoico, 10-metil-, metil éster	5129-56-6	65,6
13	31,064	44.120.704	65,66	Hidroxitolueno butilato	128-37-0	80,0
14	31,842	285.426	0,42	(5-Decil)benceno	4537-11-5	44,3
15	32,104	273.122	0,41	(4-Decil)benceno	4537-12-06	25,0
16	32,607	280.753	0,42	(3-Decil)benceno	4621-36-7	32,4
17	33,46	745.789	1,11	Ácido dodecanoico, 10-metil-, metil éster	5129-65-7	60,5
18	33,656	663.397	0,99	Tetradecano, 2,6,10-trimetil-	14905-56-7	25,0
19	35,709	1.069.661	1,59	Ácido tridecanoico, 12-metil-, metil éster	5129-58-8	40,5
20	38,125	1.456.956	2,17	Ácido tetradecanoico, 12-metil-, metil éster	5129-66-8	38,9

Tabla 33: Tabla resumen con los compuestos identificados de la muestra de piel acabada con resina poliuretánica NV006

La síntesis de la resina poliuretánica-poliéter NV006 no incorpora disolvente en la formulación, por lo que no se detectan trazas de estos compuestos (DMM o DBE-3) en las muestras de piel analizadas. El pico 3 que representa en aproximación un 15,1%, corresponde a acetato de butilglicol. Se trata de un componente presente en laca nitrocelulósica empleada en el top del acabado del cuero y se ha aplicado a todas las pieles procesadas a escala industrial.

El 2-propilheptanol (0,6%), es un producto propio de los procesos de síntesis de resinas, utilizado como precursor de monómeros de acrilato. El tetradecano que representa en torno a un 7%, los alcanos o parafinas son compuestos derivados de las ceras aplicadas

en la emulsión de acabado. El hidroxitolueno butilato (BHT) que representa un 65,6% de los picos identificados es un antioxidante universal que suele estar presente en los engrases de la fase húmeda con el objetivo de evitar la oxidación del cromo y posible formación de cromo hexavalente.

En el Anexo 2-A se muestran los cromatogramas de las muestras de cuero acabado NV004, NV011 y la muestra de cuero con acabado convencional.

7.4 Calibrado de patrones y cuantificación

Como en todos los capítulos anteriores se realiza el calibrado externo de TEA, DPGME y DBE-3, ya que son los compuestos químicos de interés en este proyecto. La metodología de trabajo del proceso de calibrado es el mismo que el definido en el apartado 6.4.

- TEA

La Trietilamina es un compuesto químico volátil que se utiliza como extendedor de cadena en los procesos de síntesis de resinas de tipo poliuretano. La recta de calibración externa obtenida en μg fue la siguiente:

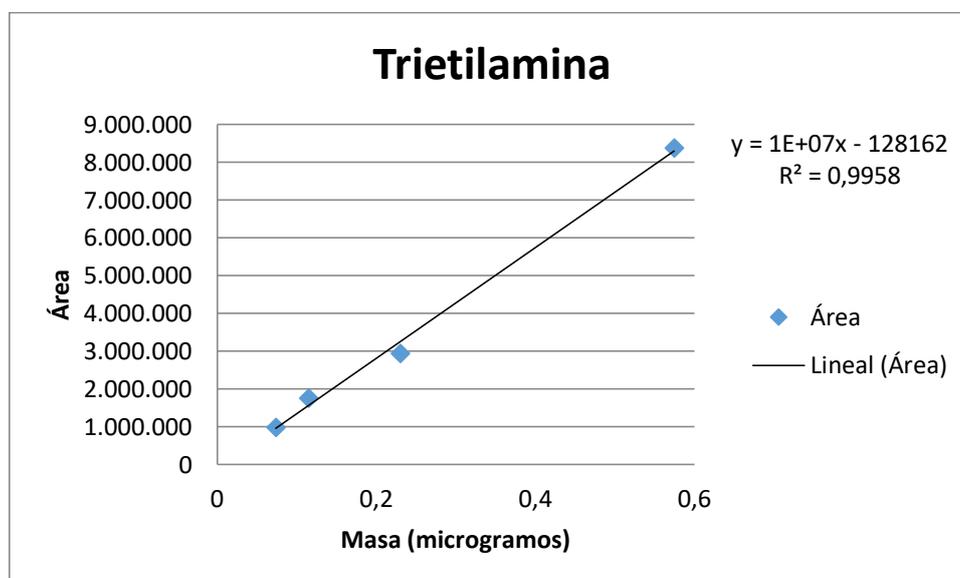


Figura 43: Recta de calibrado de TEA (Tiempo de retención 3,6 min)

- **DPGME**

Mediante el detector de masas se identifican 4 picos que corresponden a 4 isómeros del compuesto DPGME; los cuales se ven reflejados posteriormente en la piel. El calibrado en el modo SIM ha permitido identificar y cuantificar 2 isómeros de dicho producto, hecho que no era posible por la metodología SCAN. Cabe señalar que mediante la técnica de GC-MS se debe cuantificar cada isómero del DPGME por separado sin posibilidad de sumar las áreas en su conjunto. Las rectas de calibrado de cada uno de los isómeros del DPGME son las siguientes:

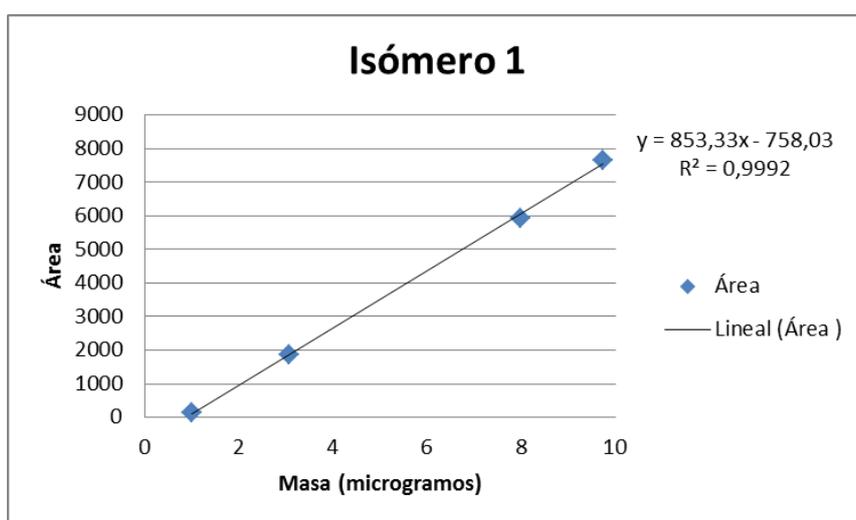


Figura 44: Recta de calibrado DPGME Isómero 1 (Tiempo de retención 11,9 min.)

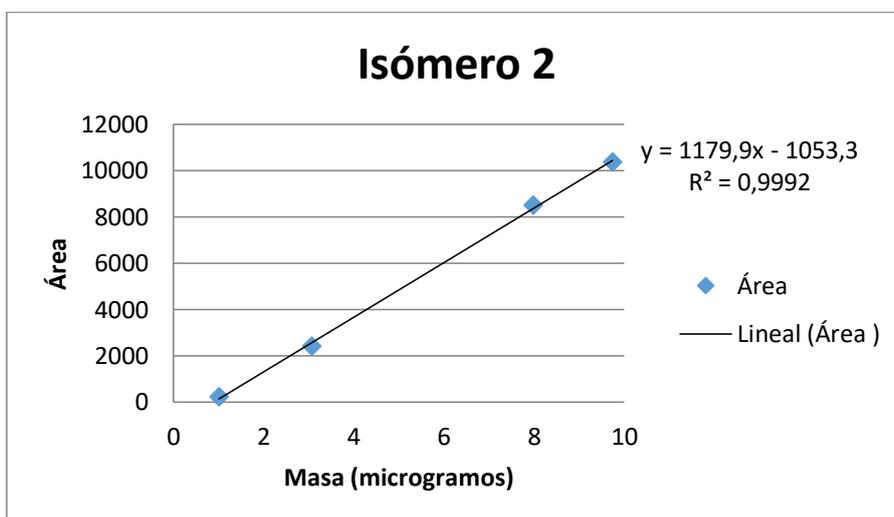


Figura 45: Recta de calibrado DPGME Isómero 2 (Tiempo de retención 12,1 min.)

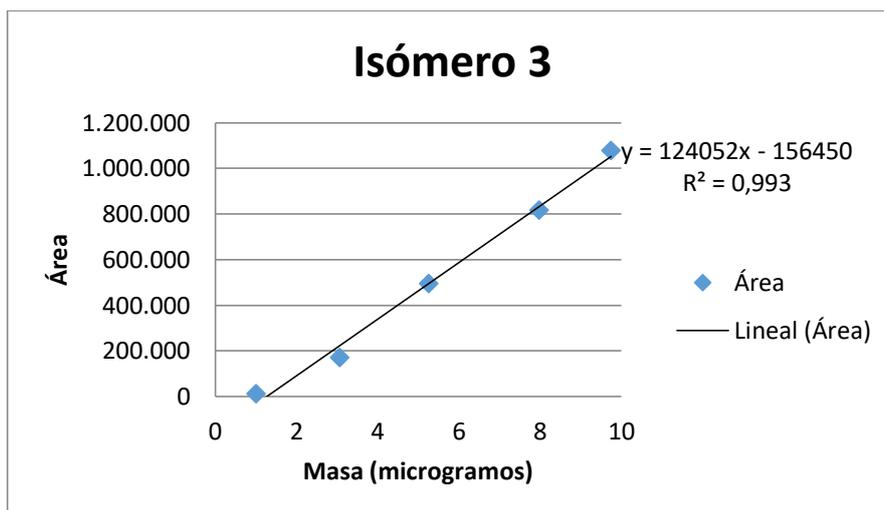


Figura 46: Recta de calibrado DPGME Isómero 3 (Tiempo de retención 12,9 min)

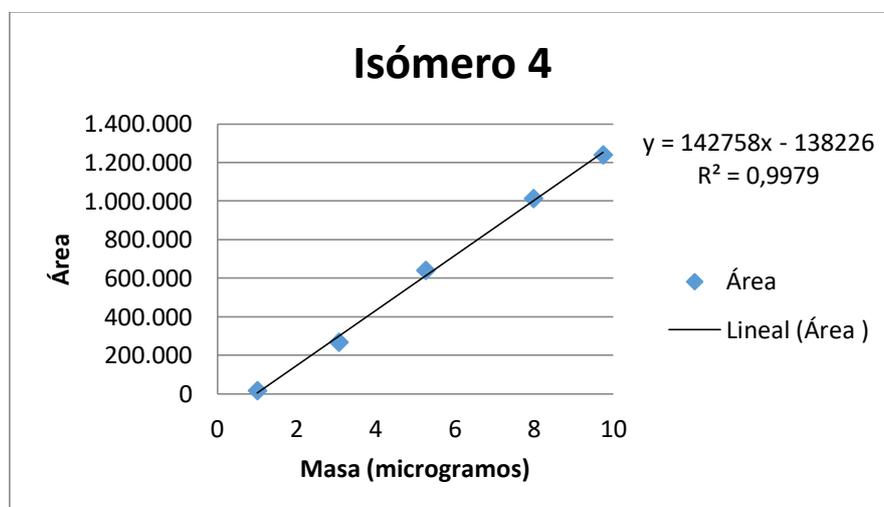


Figura 47: Recta de calibrado DPGME Isómero 3 (Tiempo de retención 13,4 min)

Se llevan a cabo diferentes niveles de calibración del compuesto DPGME, siendo el valor cuantificado en concentración másica más pequeño el nivel de 1,01 μg (1010,0 ng). Se concluye que para cuantificar concentraciones inferiores a 1 miligramo se deberá trabajar con una recta de calibrado de menor rango de concentración.

Se debe tener en cuenta cierta variación observada en el tiempo de retención obtenido experimentalmente de cada uno de los isómeros del DPGME en los ensayos de soluciones patrón y de las muestras de piel. Dicha variación viene determinada por cortes en la

columna de separación cromatográfica que se llevan a cabo de forma rutinaria según el tipo de ensayo realizado en el cromatógrafo de gases.

- DBE-3

El DBE-3, producto utilizado en procesos de síntesis de resinas; contiene en su formulación un 89% de dimetil adipato, 10% de dimetil glutarato, un 0,2% de dimetil succinato; y cantidades de metanol inferiores a 0,4% y agua por debajo del 0,04%.

Después de los ensayos se concluye que el DBE-3 utilizado en los procesos de síntesis se separa en 2 picos correspondientes al dimetil glutarato y dimetil adipato. Las rectas de calibrado son las siguientes:

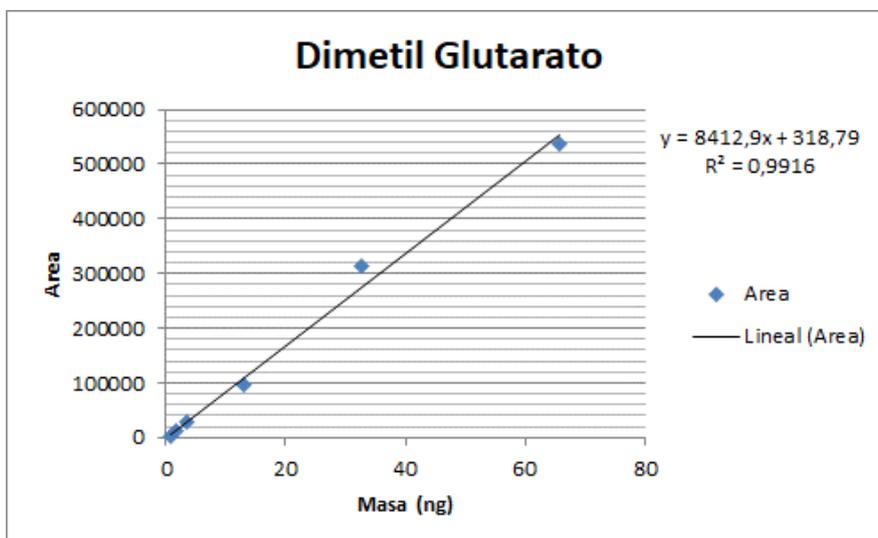


Figura 48: Recta de calibración dimetil glutarato. (Tiempo de retención 16,9 min)

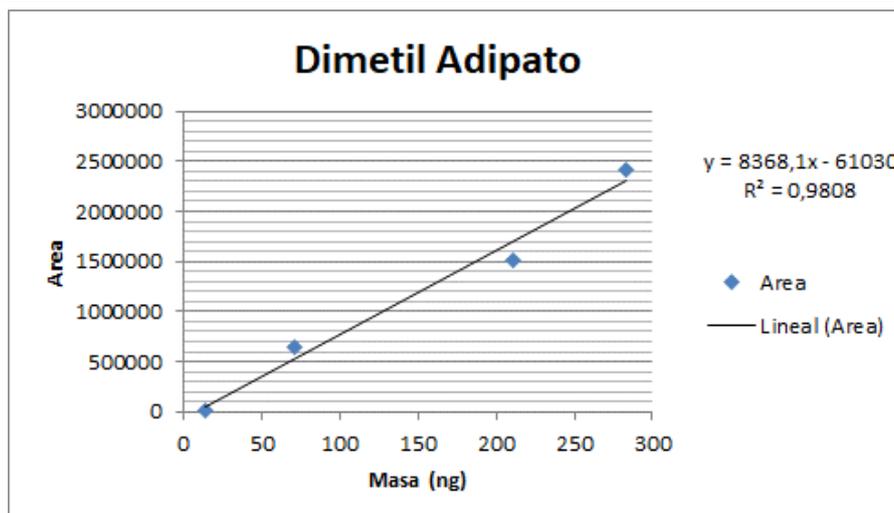


Figura 49: Recta de calibració de dimetil adipato. (Temps de retenció 22,3 min)

- **Resumen rectas de calibrado**

Patrón	Masa	R ²	Regresión Lineal (Y= aX + b)
TEA	0,0736 – 0,115 – 0,23 – 0,575 (µg)	0,9958	Y= 1.10 ⁷ X -128162
DPGME- Isómero 1	1,01 – 3,06 – 7,98 – 9,74 (µg)	0,9992	Y= 853,33X – 758,03
DPGME- Isómero 2	1,01 – 3,06 – 7,98 – 9,74 (µg)	0,9992	Y=1179,9X – 1053,3
DPGME- Isómero 3	1,01 – 5,26 – 7,98 – 9,74 (µg)	0,9930	Y=124052X – 156450
DPGME- Isómero 4	1,01 – 6,26 – 7,98 – 9,74 (µg)	0,9979	Y=142758X – 138226
Dimetil glutarato (DBE-3)	0,8 – 1,8 – 3,5 – 13,1 – 32,8 – 65,6 (ng)	0,9916	Y= 8412,9X + 318,79
Dimetil adipato (DBE-3)	10,3 – 25,8 – 51,5 – 103,0 – 257,6 – 515,2 (ng)	0,9808	Y= 8363,1X – 61030

Tabla 34: Resumen rectas de calibración

- **Resultados**

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de la semicuantificación de los COV objeto de estudio, TEA, DPGME y DBE-3.

- Cuantificación del disolvente TEA

Se utiliza como patrón para la elaboración de la recta de calibrado la TEA de Sigma Aldrich, de calidad superior al 99%.

Se calcula el área proporcional al área obtenida en el ensayo de las pieles en el equipo de TD mediante split 1:100 para su conversión en unidades de masa (μg) en la recta de calibrado, construída a partir de un Split de 1:10. Por lo tanto, el valor del área experimental se multiplica por un factor de 10. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la cuantificación TEA de los ensayos por duplicado de cada una de las pieles analizadas:

Muestra	Área	Área conversión a split recta (1:100 a 1:10)	Concentración (μg)	LQ (mg/kg)
NV001- Blanco	ND	0,00	NC	< 0,1
NV004	713	7.130	NC	< 0,1
NV006	516	5.160	NC	< 0,1
NV011-1	232	2.320	NC	< 0,1
Comercial	ND	0,00	NC	< 0,1

Tabla 35: Resultados de TEA en cuero (ND: No detectado; NC: No cuantificado)

En ninguna de las muestras de cuero procesadas, se detecta TEA, los valores están por debajo del límite de cuantificación establecido de 0,1 mg/kg.

- Cuantificación del disolvente DPGME

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la cuantificación del compuesto DPGME de los ensayos por duplicado de cada una de las pieles analizadas:

MUESTRA	DPGME – Isómero 1 (Tr: 11,9 min)			DPGME – Isómero 2 (Tr: 12,3 min)			DPGME – Isómero 3 (Tr: 13,4 min)			DPGME – Isómero 4 (Tr: 13,9 min)		
	Área	COV (mg/kg)	%RSD									
NV001-Blanco	ND	LQ < 0,1	-	ND	LQ < 0,1	-	ND	LQ < 0,01	-	ND	LQ < 0,01	-
NV004	1.850	2,78	5,4	2.209	2,51	4,6	176.308	2,44	7,0	187.514	2,08	8,4
NV006	333	1,24	5,2	368	1,17	1,7	20.885	1,39	2,6	18.448	1,07	2,3
NV011	3.020	4,42	5,1	3.609	3,94	3,4	296.382	3,64	7,4	320.669	3,21	5,5
CONVENCIONAL	ND	LQ < 0,1	-	ND	LQ < 0,1	-	1.666.959	14,63	3,2	1.358.618	10,43	6,4

Tabla 36: Resultados del disolvente DPGME en cuero

En la siguiente tabla 37 se muestra el sumatorio de los 4 isómeros identificados en las pieles analizadas y cuantificados por el método SIM.

MUESTRA	DPGME – Isómero 1 (Tr: 11,9 min)	DPGME – Isómero 2 (Tr: 12,3 min)	DPGME – Isómero 3 (Tr: 13,4 min)	DPGME – Isómero 4 (Tr: 13,9 min)	Σ ISÓMEROS Conc. (mg/kg)
	COV (mg/kg)	COV (mg/kg)	COV (mg/kg)	COV (mg/kg)	COV (mg/kg)
NV001-Blanco	LQ < 0,1	LQ < 0,1	LQ < 0,01	LQ < 0,01	LQ < 0,01
NV004	2,78	2,51	2,44	2,08	9,81
NV006	1,24	1,17	1,39	1,07	4,87
NV011	4,42	3,94	3,64	3,21	15,21
CONVENCIONAL	LQ < 0,1	LQ < 0,1	14,63	10,43	26,06

Tabla 37: Sumatorio del disolvente DPGME en cuero ensayo mediante TD-GC-MS (SIM)

En la tabla sumatorio del disolvente DPGME presente en cuero mediante ensayo por TD-GC-MS mediante el método de adquisición SIM, se puede observar que el acabado convencional presenta una mayor cantidad de este componente volátil que en las resinas de tipo poliuretano acuosas sintetizadas a escala piloto.

La resina que presenta mejores resultados es la NV006 aplicada en cuero con una cantidad de COV de 4,87 mg por kg de piel acabada.

- Cuantificación del disolvente DBE-3

Se utiliza como patrón para la elaboración de las rectas de calibrado de los 2 compuestos mayoritarios que lo conforman, el dimetil adipato como compuesto mayoritario (89%) y el dimetil glutarato (10%) como compuesto minoritario.

Se calcula el área proporcional al área obtenida en el ensayo de las pieles en el equipo de TD mediante Split 1:100 para su conversión en unidades de masa (μg) en la recta de calibrado, construida a partir de un Split de 1:10. Por lo tanto, el valor del área experimental se multiplica por un factor de 10. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la cuantificación de los compuestos dimetil adipato y dimetil glutarato de los ensayos por duplicado de cada una de las pieles analizadas:

Dimetil adipato, tiempo de retención $T_r=22,0\pm 0,2$ (min)			
Muestra	Área	Área conversión a split recta (1:100 a 1:10)	Conc. (mg/kg)
NV001- Blanco	ND	ND	<LQ
NV004	9.563	95.630	0,012
NV006	ND	ND	<LQ
NV011	ND	ND	<LQ
Comercial	ND	ND	<LQ

Tabla 38: Resultados del disolvente Dimetil adipato (DBE-3) en cuero

Dimetil glutarato, tiempo de retención Tr=16,8±0,2 (min)			
Muestra	Área	Área conversión a split recta (1:100 a 1:10)	Conc. (mg/kg)
NV001-Blanc	ND	ND	<LQ
NV004	1.105	11.050	0,0014
NV006	ND	ND	<LQ
NV011	ND	ND	<LQ
Comercial	ND	ND	<LQ

Tabla 39: Resultados del disolvente Dimetil glutarato (DBE-3) en cuero

Se detectan trazas a nivel de nanogramos de dimetil adipato en la muestra de piel acabada con resina poliuretánica NV004. Se establece el límite de cuantificación (LQ) en 0,01 mg/kg.

Se detectan trazas a nivel de nanogramos de dimetil glutarato en la muestra de piel acabada con resina poliuretánica NV004. Se establece el límite de cuantificación (LQ) en 0,001 mg/kg.

El resto de muestras de piel analizadas presentan valores por debajo de los límites de cuantificación en ambos compuestos.

7.5 Determinación de compuestos orgánicos volátiles totales (COVT)

Tal y como se ha mencionado anteriormente, en este capítulo la identificación de los COVT se ha realizado de acuerdo con la norma UNE-ISO 16000:2006. Se considera el área total del cromatograma entre el n-hexano (C₆, T_{eb}=69°C) y el n-hexadecano (C₁₆, T_{eb}=286,8°C). Empleando el factor respuesta del tolueno, se convierte el área en unidades de masa del tolueno. Empleando la ecuación de la recta de calibrado del tolueno, se calcula la concentración másica de COVT en el aire muestreado. Se trabaja en modo SCAN dado que mediante el barrido de todas las masas de los compuestos eluidos se

podrán determinar los compuestos COV presentes en el intervalo establecido.

La norma exhibe como nota que esta determinación de COVT debe considerarse como semicuantitativa, ya que los compuestos individuales en la mezcla pueden tener factores de respuesta que difieran sustancialmente del factor respuesta del tolueno.

- **Calibrado de tolueno**

Se preparan 5 patrones de distintas concentraciones entre el rango de concentraciones entre 10 y 1000ng de tolueno. El área del pico del cromatograma del COV individual (tolueno) es proporcional a la masa de compuesto inyectada. Para este compuesto se determina la relación entre la masa del analito inyectada y el área del pico.

La masa del analito presente en la muestra se calcula a partir del pico del detector empleando el factor de respuesta del tolueno. Quedando la ecuación de la siguiente manera:

$$A_A = m_A \times b_{St} + c_{St}$$

m_A masa del analito en la muestra (ng)

A_A Área del pico del analito en el cromatograma de la muestra (unidades de área)

b_{St} pendiente de la curva de calibración

c_{St} es el término independiente de la curva de calibración. Si la curva de calibración pasa por el origen, $c_{St}=0$

La cuantificación se ha llevado a cabo de manera individualizada para posteriormente realizar una suma de COV identificados y COV no identificados, expresando el COVT como la suma de estos. La pendiente de la curva de calibración en el rango lineal es el factor de respuesta del COV individual (tolueno) estudiado:

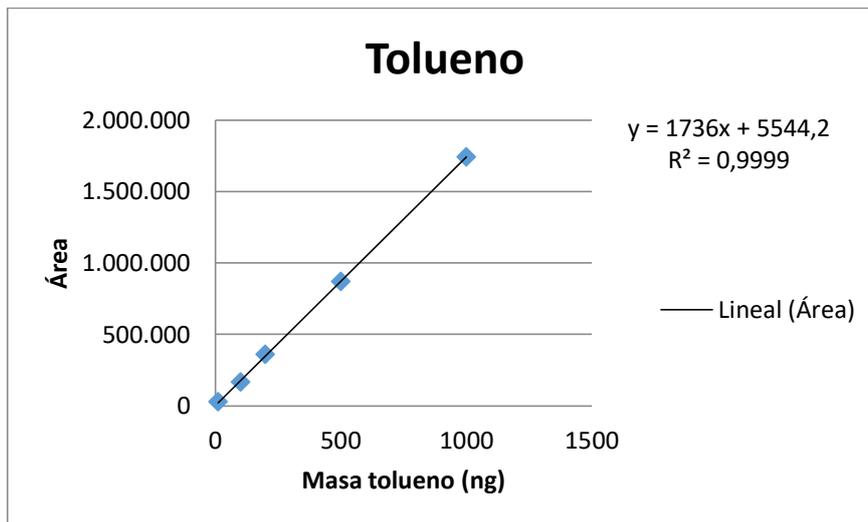


Figura 50: Recta de calibrado de Tolueno

Las inyecciones de las soluciones patrón se han llevado a cabo en modo SCAN y con un Split en la unidad de desorción térmica de 50, para que resultaran comparativas con los ensayos de las muestras de pieles procesadas, las cuales se analizaron con el valor de Split indicado.

Se ensaya también la masa patrón de 1 ng en las mismas condiciones de ensayo, pero la señal cromatográfica se confunde con el ruido del cromatograma, de modo que se descarta la cuantificación por debajo de 10 ng. No obstante, los picos representados en los cromatogramas de las pieles procesadas presentan un valor de área superior al área mínima de tolueno obtenida en el calibrado.

- **Identificación de los COV individuales**

En el apartado 11 de la norma ISO 16000-6 se detalla como determinar si se ha obtenido un nivel de cuantificación de COV satisfactorio. Dicho nivel se determina, teniendo en cuenta que se hayan podido identificar tanto por su tiempo de retención, como por el ensayo de un patrón y también mediante comprobación con la librería NIST, que se han logrado identificar los 10 picos mayores situados entre C₆ y C₁₆. Además, la norma señala que el área total de compuestos identificados debe de corresponder a 2 tercios de todos los compuestos eluidos entre C₆ y C₁₆.

Para la identificación de los COV individuales, se analizan las muestras de piel en modo

SCAN; identificando los compuestos a través de la librería NIST y también a través del tiempo de retención de todos aquellos de los cuales se ha adquirido un patrón de comprobación.

En la siguiente tabla se muestra que el área total de compuestos identificados entre C₆ y C₁₆ tiene un valor superior a los dos tercios del área total de compuestos eluidos en las muestras de piel analizadas mediante método SCAN, por lo que se puede considerar como satisfactorio el nivel de identificación de compuestos COV en las muestras de piel analizadas:

	NV004	NV006	NV011	Convencional
Área compuestos COV Identificados (C ₆ – C ₁₆)	75.996.973	63.093.434	106.939.285	594.730.580
% Compuestos identificados	93,9	97,2	94,9	90,5
Área compuestos NO Identificados (C ₆ -C ₁₆)	4.825.795	1.815.987	5.704.905	62.206.510
% Compuestos NO identificados	6,1	2,8	5,1	9,5

Tabla 40: Compuestos identificados y no identificados en cuero

- **Determinación semicuantitativa de los COVT de las pieles acabadas**

Tal y como se menciona anteriormente, la norma ISO 16000-6 como nota menciona que la determinación de COVT debe considerarse como semicuantitativa, ya que los compuestos individuales en la mezcla pueden tener factores de respuesta que difieran sustancialmente del factor respuesta del tolueno. El resultado de la concentración másica del total de COVT_{MS} de las pieles acabadas con las resinas objeto de estudio y la resina convencional son los siguientes:

Identificación piel	Peso (g)	Área COV identificados	Área COV no identificados	Masa COVT (ng)	Equivalentes tolueno (mg/kg piel)
NV004	0,9993	75.996.973	4.947.998	46.566,6	46,6
NV006	0,9608	63.093.434	1.815.987	37.383,8	38,9
NV011	0,9762	106.939.285	5.704.905	64.826,5	66,4
Convencional	1,0050	594.730.580	62.206.510	342.622,6	340,9

Tabla 41: COVT equivalentes a Tolueno (mg/kg)

La piel acabada con la resina poliuretánica NV011 es la que contiene mayor cantidad de COVT como equivalentes de tolueno (66,4 mg/kg).

Las pieles que presentan un menor contenido en COVT como equivalentes de tolueno son las correspondientes a NV006.

7.6 Conclusiones

Es imprescindible realizar, previo a la puesta en marcha de los métodos de ensayo en modo SIM; un análisis por SCAN o barrido de todos los analitos de interés que se eluyen mediante el cromatógrafo de gases de las pieles y de los patrones.

En las pieles acabadas con la resina NV004, se detecta presencia de 2 isómeros de DPGME y también de dimetil adipato, pero en concentraciones muy bajas. Uno de los compuestos con mayor presencia en las muestras de piel proviene de las etapas de vía húmeda anteriores (Hidroxitolueno butilato (BHT)) aplicado para evitar la formación de Cr(VI). El segundo compuesto con más presencia en la piel es el acetato de butilglicol, que proviene del top aplicado en el acabado de las pieles donde se utiliza una laca de nitrocelulosa.

En las pieles acabadas con la resina NV006, no se detectan los compuestos de síntesis que provienen de DPGME o del DBE-3. Se encuentra como mayoritario el hidroxitolueno butilato (BHT) aplicado para evitar la formación de Cr(VI). El segundo compuesto con más presencia en la piel es el acetato de butilglicol, que se demuestra proviene del top aplicado en el acabado de las pieles (Laca de nitrocelulosa).

En las pieles acabadas con la resina NV011, se detecta presencia de 4 isómeros de DPGME, en concentraciones bajas. Se encuentra como mayoritario el hidroxitolueno butilato (BHT) aplicado para evitar la formación de Cr(VI). El segundo compuesto con más presencia en la piel es el acetato de butilglicol, que se demuestra proviene del top aplicado en el acabado de las pieles (Laca de nitrocelulosa).

En las pieles acabadas con la resina comercial, se detecta presencia de 2 isómeros del

disolvente DPGME. Se identifica el acetato de 2-etilhexilo como componente mayoritario cuyo uso es como disolvente de resinas de nitrocelulosa, otro compuesto químico identificado y que se utiliza con el mismo fin es el 1-metoxi-2-propanol. El acetato de butilglicol es un componente que está presente en la laca nitrocelulósica que se utilizó en el top del acabado. El tetradecano, es un compuesto derivado de las ceras aplicadas en la emulsión del acabado. Entre los picos identificados se encuentra el hidroxitolueno butilato (BHT). Se trata de un antioxidante universal que suele estar presente en los engrases de la fase húmeda con el objetivo de evitar la oxidación del cromo a cromo hexavalente.

En la determinación del contenido de COV mediante el método SIM, este se desarrolla para la determinación y cuantificación de COV concretos, estos son: DPGME, TEA y DBE-3. Dado que el método de adquisición SIM es aplicable a todos los compuestos de interés a la vez, se opta por aplicar un Split en el equipo de TD de 1:100.

Los resultados de cuantificación determinan que la presencia de TEA en todas las muestras analizadas es menor de 0,1 mg/ kg de piel y por lo tanto está por debajo del límite de cuantificación. Por otra parte, el disolvente DPGME que es una mezcla de isómeros muestra que el acabado comercial tiene una mayor cantidad de este compuesto químico, siendo de 26,06 mg de DPGME por kg de cuero y la muestra que menores niveles de este producto es la NV006 con 4,87 mg de DPGME por kg de cuero. Por lo que se refiere al producto comercial DBE-3, que es una mezcla de esteres dibásicos. El dimetil adipato, está por debajo del límite de cuantificación en todas las muestras excepto en la NV004, está muy cerca de este con un resultado de 0,012 mg/ kg. Lo mismo sucede con el metil glutarato, siendo la muestra NV004 la única que presenta trazas de este producto.

Por lo que resulta a la semicuantificación de los COVT, esta se realiza tal y como se detalla en la norma UNE-ISO 16000:2006. Empleando como factor de respuesta el tolueno, que convierte el área en unidades de masa del tolueno. Mediante una ecuación se calcula la concentración másica de COVT. Los resultados muestran que NV011 tiene una mayor cantidad de COVT, siendo esta de 66,4 mg/kg de piel junto con la resina convencional que da como resultado 340,9 mg/kg de cuero.

CAPITULO 8: TD-GC-MS PARTE 4

8.1 Desarrollo del método de ensayo de COV por TD-GC-MS en ambiente de trabajo a escala industrial

En este capítulo el objetivo se centra en la determinación de COV en los ambientes de trabajo, concretamente durante la preparación de las emulsiones de acabado, en la aplicación de éste en la máquina de pulverizar y también durante la limpieza de ésta durante los cambios de emulsión.

Tal y como se ha mencionado al principio de esta memoria los COV en fase vapor tóxicos o los compuestos emitidos en el aire (Hazardour Air Polutants) son controlados en diversos ambientes industriales como medida de la calidad del aire en el trabajo. Este tipo de compuestos empiezan en el rango de volatilidad del cloruro de metileno hasta el hexclorobutadieno y tricorobenzenos. Para su determinación existen diversos métodos estandarizados tanto a nivel nacional como internacional, en este caso concreto se opta por la normativa ISO EN 16017-2.

Para llevarlo a cabo, el método de captación utilizado es el que se basa en la normativa UNE-ISO 16017-2 (difusión pasiva), para realizar la captación se utilizan tubos de adsorción los cuales serán sometidos a un proceso de Desorción Térmica mediante el equipo Unity-xr el cual está concentrado al GC-MS. Una vez estos son eluidos, se determinan de forma cualitativa los compuestos volátiles detectados.

8.1.1 Muestras

Para el estudio del aire en el ambiente de trabajo se utilizan las resinas NV004, NV006 y NV011 además de una resina para el acabado de tipo convencional.

8.1.2 Material

Se han empleado dos tipos de tubos de adsorción según recomendación del proveedor (Markes International) para este tipo de ensayo: *Tenax TA inerte* (C₆ a C₂₆) y *Sulficarb* (C₃ a C₆).

8.1.3 Instrumentación

Para el desarrollo de esta nueva técnica analítica de COV, a través del proyecto No VOCs se adquiere la siguiente instrumentación: Micro-chamber M-CTE250 (Markes), Desorbedor Térmico Unity-xr (Markes), Equipo de Calibrado (*Calibration Solution Loading Rig*) CSLR (Markes), Acondicionador de Tubos TC-20 (Markes) y consumibles propios de la técnica utilizada. (Markes)

El desorbedor térmico se acopla a un Cromatógrafo de Gases (Agilent 7820A) equipado con un detector de Espectrometría de Masas (Agilent 5975MSD) de simple cuadrupolo, la columna utilizada es DB-5 (Agilent 19091S-433HO-5MS 5% Phenyl Methyl Silox 325°C: 30m x 250µm x 0.25µm).

8.1.4 Condiciones de captación

En este caso las condiciones de captación vienen determinadas por la norma ISO 16017-2.

8.1.5 Condiciones de Desorción Térmica (TD). Unity – xr

Tal y como se indica en el ensayo normalizado ISO 16017-2, el proceso de Desorción Térmica (TD) y su posterior elución mediante GC-MS, se lleva a cabo según lo indicado en esta norma y también según las recomendaciones de los fabricantes del equipo de TD. Las condiciones de desorción son las siguientes:

Variables de ensayo TD	Condiciones determinadas
Temperatura de desorción (°C)	270
Tiempo de desorción (min)	10
Flujo de gas de desorción (mL/min)	30

Temperatura superior de la trampa fría (°C)	300
Temperatura inferior de la trampa fría (°C)	-10
Adsorbente de la trampa fría	Tenax TA
Temperatura de la línea de transferencia (°C)	220

Tabla 42: Condiciones de ensayo TD

8.1.6 Condiciones cromatográficas

La rampa de trabajo utilizada es la siguiente: la temperatura inicial es de 40°C durante 3 minutos, seguido de un incremento de temperatura de 5°C/min hasta llegar a los 100°C durante 5 minutos, a continuación, se realiza otro incremento de temperatura de 5°C/min hasta los 250°C durante 7 min y un post-rus de 2 min. El modo de adquisición de datos para este apartado es SCAN, para poder identificar todos los componentes volátiles presentes en el ambiente de trabajo.

8.2 Normas ISO 16017-2

De acuerdo al objetivo de este capítulo, el cual es evaluar la calidad del ambiente ocupacional de los trabajadores que están expuestos a los productos de acabado de la piel, se lleva a cabo un análisis de las metodologías de ensayo existentes para determinar cuál de ellas es la más adecuada para los objetivos del proyecto.

Existen diversas normas recomendadas para el análisis del aire de interiores, ambiente y ocupacional, las cuales se mencionan a continuación:

- Muestreo y análisis de compuestos orgánicos volátiles por tubo adsorbente/desorción térmica/cromatografía de gases capilar. Parte 1: Muestreo por aspiración (UNE-EN ISO 16017-1:2000)
- Muestreo y análisis de compuestos orgánicos volátiles por tubo adsorbente/desorción térmica/cromatografía de gases capilar. Parte 2: Muestreo por difusión (UNE-EN ISO 16017-2:2003)

En el transcurso de este estudio, se decide implementar la norma UNE-EN ISO 16017-2 cuyo fundamento básico es la exposición al aire de captadores difusivos (tubos de adsorción con cabezal de difusión) durante un periodo de tiempo determinado.

El planteamiento del estudio contempla proceso completo del acabado de la piel, desde la preparación de las emulsiones, su aplicación sobre piel en crust, las etapas de secado y planchado-gravado; y finalmente, limpieza de la máquina de acabado al final de cada partida de piel y resina ensayada.

El proceso de lavado de la máquina de pintar requiere del uso de disolventes como la acetona o metoxipropanol para asegurar una total eliminación de la solución de acabado entre partidas de piel.

El ensayo mediante ISO 16017-2 se basa en que el vapor orgánico emigra dentro del tubo por difusión y este se recoge en el material adsorbente del interior del tubo. Los compuestos captados son desorbidos en el equipo de TD y posteriormente transferidos al GC-MS para su elución.

- Selección del adsorbente

En función de los analitos a analizar, es decir, de la cantidad de carbonos de los compuestos y grupo funcional, se debe seleccionar uno o más tipos de tubos de adsorción en función del material adsorbente que estos contienen en su interior.

Si se trabaja con concentraciones de analitos a un nivel menor de nanogramos; se seleccionarán tubos de las siguientes tipologías: Tenax GR, adsorbentes carbonáceos tales como materiales tipo Carbopack/Carbotrap, tamices moleculares carbonizados como Spherocarb o carbonos puros.

Si se trabaja en concentraciones a nivel de nanogramos de los compuestos a analizar, se deben seleccionar tubos de tipo Tenax TA. Si los contenidos de los compuestos se sitúan entre 5 ng y 50 ng, se utilizan tubos que contienen polímeros porosos como Chromosorbs y Porapacks.

Atendiendo a las tablas de la velocidad de difusión de los tubos adsorbentes descrita en anexo B de la norma UNE-EN ISO 16017-2, el material adsorbente más versátil es el Tenax TA, el cual es capaz de adsorber gran parte de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, ésteres y éteres, glicoles, aldehídos y cetonas, entre otros.

En este estudio se seleccionaron los tubos adsorbentes de tipo Tenax TA (poli óxido de 2,6-difenil-p-fenileno) y los de tipo SulfiCarb (C n<5) según recomendación del proveedor (Markes international) para la captación de compuestos volátiles más pequeños.

Adsorbente	Rango aprox. de volatilidad	Temp. máx. (°C)	Superficie específica (m ² /kg)	Analitos
Tenax TA	Peb.de 100°C a 400°C n-C ₆ a n-C ₂₆	350	35	Aromáticos, compuestos no polares (peb.> 100°C) y compuestos polares menos volátiles (peb. > 150°C)
SulfiCarb	C ₃ a n-C ₆	360	---	Compuestos presentes en valores < 1 ng

Tabla 43: Caracterización de los tubos de adsorción para el muestreo de COV

El adsorbente de tipo Tenax TA presenta baja capacidad de retener el agua. El ozono y los óxidos de nitrógeno, en presencia de agua pueden dañar el Tenax TA. El benzaldehído y la acetofenona son posibles productos de estas reacciones. Los adsorbentes SulfiCarb son capaces de retener cierta cantidad de agua.

Los tubos de adsorción deben acondicionarse después de cada proceso desorción. De acuerdo con el Anexo D descrito en la norma 16017-2, se establece temperatura y caudal de gas para el acondicionamiento de tubos Tenax TA en 330°C y 100 mL/min. En el caso de los tubos SulfiCarb, Markes International recomienda un acondicionamiento a 380°C.

- **Toma de muestras y captación de COV en el ambiente de trabajo**

En el inicio del proceso de muestreo, en primer lugar, se retira el tapón de almacenamiento del tubo o tubos de adsorción que llevará el operario y se reemplaza por un tapón de difusión. Se ha elegido como punto de muestreo el lugar más cercano a la zona de respiración, es decir, el usuario se coloca el captador difusivo en el bolsillo superior de la bata. Los tubos se sujetan en la bata del usuario mediante un clip suministrado por Markes International tal y como se muestra en la figura 50. Durante cada proceso de

muestreo, el usuario se coloca 2 tubos adsorbentes de los dos tipos de materiales seleccionados (Tenax TA y Sulficarb).



Figura 51: Captación de COV en el ambiente laboral

La norma UNE-EN ISO 16017-2 recomienda tiempos de exposición para los COV de 8 horas para medición de ambientes ocupacionales y 4 semanas para ambientes interiores o exteriores. También es posible un muestreo con un periodo más corto, 30 minutos para ambientes ocupacionales y 1 semana para ambientes interiores o exteriores.

En este estudio concreto, se han establecido 2 horas y 30 minutos para cada lote de pieles, distribuyendo el tiempo en 45 minutos para la preparación de la solución de acabado y 1 hora 45 minutos de aplicación de acabado en cuero, mecanizado y limpieza pertinente, con el fin de no contaminar las pieles procesadas entre partidas en las que se aplican los distintos tipos de resinas sintetizadas (NV004, NV006, NV011, y resinas convencionales).

- **Desorción Térmica**

Tras la finalización del proceso de muestreo, captación y sellado de los tubos, se procede al ensayo de los compuestos captados en los tubos adsorbentes. Para ello, se coloca el tubo adsorbente en el equipo de desorción térmica.

El aire se purga del tubo con la finalidad de evitar interferencias cromatográficas que se producen por oxidación térmica del adsorbente o de la fase estacionaria cromatográfica de gases. A continuación, se calienta el tubo para desplazar los vapores orgánicos que pasan al cromatógrafo de gases por medio de una corriente del gas portador. El flujo de

gas en esta etapa debe orientarse hacia el extremo final marcado del tubo, situado lo más cerca posible de la entrada de la columna del cromatógrafo de gases. El caudal de gas, a través del tubo, debe establecerse entre 30 y 50 mL/min para que resulte óptima la desorción.

La norma 16017-2 recomienda unas condiciones de trabajo concretas, aunque en algunos parámetros establece márgenes de trabajo en las variables de caudal de desorción y las temperaturas de trampa fría.

Además, se aplica un Split de 1:10 en el proceso de TD para que las condiciones de ensayo sean reproducibles con respecto a los patrones de los productos de síntesis ensayados.

8.3 Identificación de los analitos

A continuación, se detalla un ejemplo de los resultados de la determinación de los COV presentes en las parejas de tubos utilizados durante el proceso de muestreo de aire ocupacional. Para cada una de las resinas aplicadas a nivel industrial. En el Anexo 3-1 se pueden encontrar las muestras NV006, NV011 y la resina convencional.

- Captación con tubo Tenax TA Inerte

El tubo tenax TA inerte es capaz de captar compuestos semivolátiles (cadenas con un número de carbonos superior a 12 e inferior a 26) y compuestos volátiles (cadenas con un número de carbono inferior a 12). A continuación, se describen los compuestos captados en el ambiente de trabajo destinado a la preparación de productos de acabado, aplicación y mecanizado las pieles con muestra NV004.

Acabado de la piel con resina poliuretánica NV004

La respuesta cromatográfica resultante del ensayo muestra un cromatograma con baja sensibilidad en áreas y con un nivel de señal-ruído que dificulta la integración de los distintos compuestos eluidos. Se determina que la causa podría recaer en que haya habido alguna incidencia durante el proceso de muestreo y captación en los tubos de adsorción.

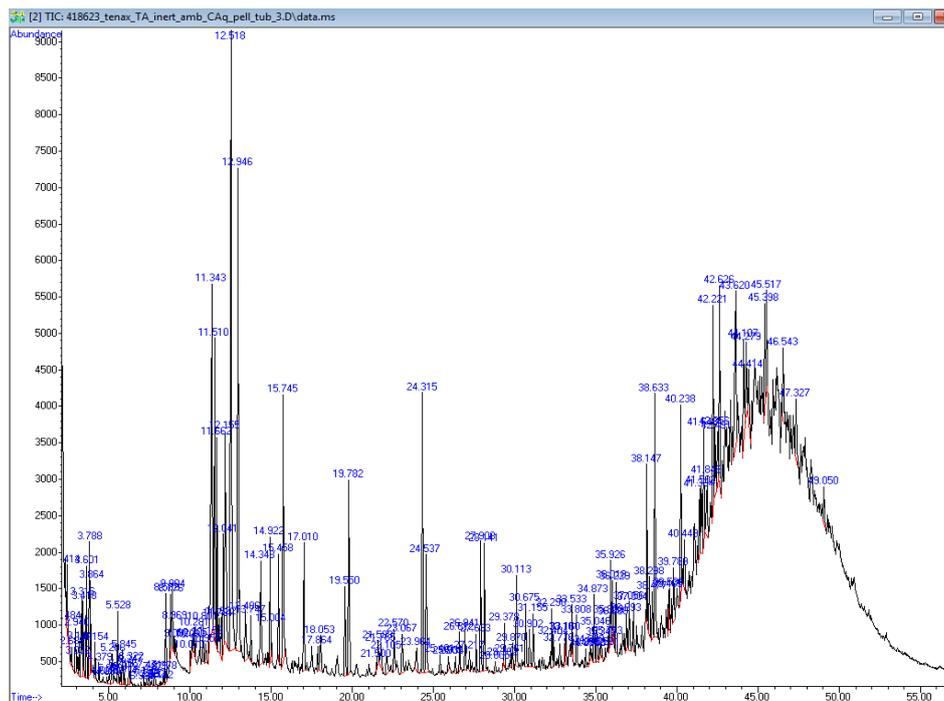


Figura 52: Resultados del ensayo en ambiente de trabajo mediante captación con tubo Tenax TA (muestra NV004)

Se lleva a cabo la identificación de los picos presentes en el cromatograma obtenido de acuerdo con la librería digital NIST de Agilent Technologies. También se tabulan aquellos compuestos identificados con una probabilidad superior al 25% y un área representativa mínima de 1000, ya que los compuestos presentes en áreas inferiores a dicho valor no se consideran en la identificación cualitativa por la baja probabilidad de tratarse del compuesto que indica la librería NIST. En la siguiente tabla x se muestran los compuestos identificados:

Pico	Tr (min)	Área	% Ápico/Átot	Identificación NIST	Nº CAS
1	2,414	1.734	1,7	Trietilamina	121-44
2	3,418	2.444	2,4	N-tert-Butiletilamina	4432-77-3
3	5,206	1.797	1,7	Diisopropilamina	108-18-9
4	5,528	2.114	2,1	Etilbutilamina	13360-63-9
5	11,662	6.012	5,9	Dipropilen glicol monometil éter (ISÓMEROS NO CALIBRADOS POR SCAN)	
6	11,781	2.068	2,0		
7	11,922	1.393	1,4		
8	12,041	4.225	4,1		
9	12,155	13.529	13,2		
10	12,518	40.407	39,3	Dipropilen glicol monometil éter (Isómero 1 SCAN) $tr= 12.90 \pm 0.45$ <i>min</i>	
11	12,946	22.233	21,6		

12	13,406	3.382	3,3	Dipropilen glicol monometil éter (Isómero 2 SCAN) $tr= 13.40 \pm 0.45$ <i>min</i>
13	13,747	1.362	1,3	

Tabla 44: Identificación de COV en ambiente de trabajo (Muestra NV004)

Tal y como se muestra en la tabla existe presencia de TEA, la cual provoca corrosión cutánea y los valores límite de exposición profesional se establecen en 3 ppm para VLA-EC (15 minutos) y 1 ppm para VLA-ED (8h) según la ficha de seguridad proporcionada por el proveedor.

También se detecta la presencia de N-tert-butiletilamina, la cual se una sustancia peligrosa e inflamable que causa quemaduras graves en la piel y daño ocular según la ficha de seguridad consultada. La diisopropilamina también se clasifica como sustancia peligrosa e inflamable, la cual causa toxicidad aguda por ingesta, corrosión e irritación cutánea, irritación ocular y toxicidad aguda por inhalación.

Otro componente presente en el aire del ambiente de trabajo mientras se ensayaba la muestra NV004, es la etilbutilamina, la cual es un producto inflamable que provoca toxicidad aguda por vía oral, irritación en caso de ingesta y quemaduras severas y daño ocular según la ficha de seguridad de este producto.

El DPGME, aunque se considera biodegradable en contacto con el agua, se determina que su afección durante su manipulación debe limitarse la exposición a 100 ppm (600mg/m³) según OSHA y NIOSH.

- Captación con tubo Sulficarb

El tubo Sulficarb es capaz de captar compuestos orgánicos volátiles de pequeño tamaño (cadenas con un número de carbono inferior a 6). Algunos de los compuestos retenidos por este tipo de tubo serían: el metano, tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, propano y/o etileno.

A continuación, se describen los compuestos captados en el ambiente de trabajo destinado a la preparación de productos de acabado, aplicación, mecanizado las pieles con cada resina empleada y limpieza final de la máquina de pulverización de acabados. Las muestras NV006, NV011 y convencional se pueden encontrar en el Anexo 3-B.

Acabado con resina poliuretánica NV004

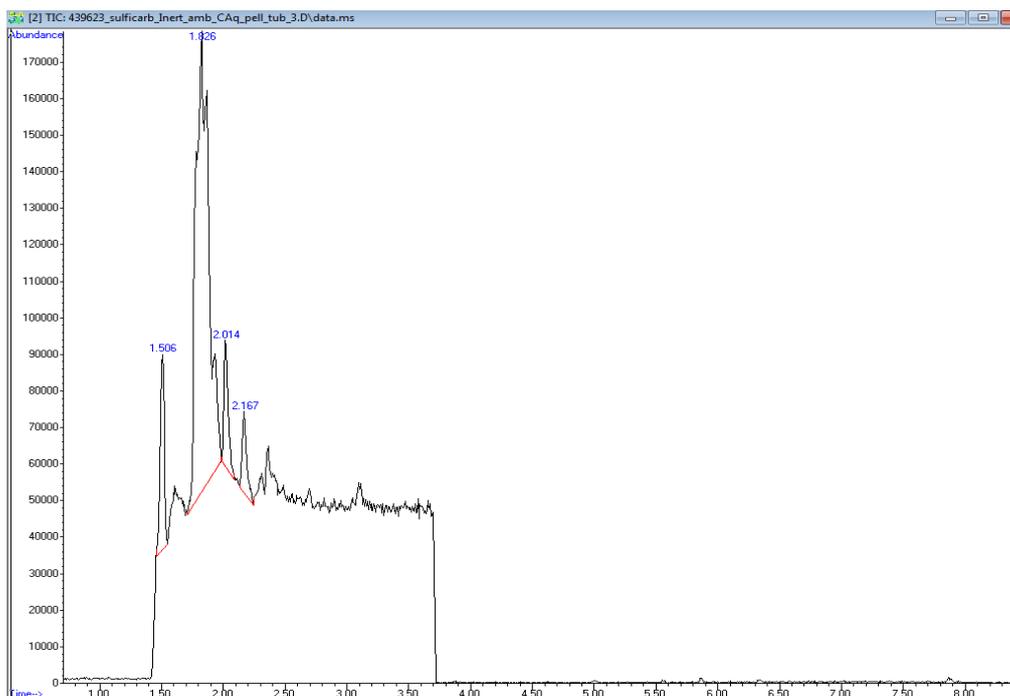


Figura 53: Resultados del ensayo en ambiente de trabajo mediante captación con tubo Sulficarb (muestra NV004)

Se identifican los picos presentes en el cromatograma obtenido de acuerdo con la búsqueda de coincidencias en la librería digital NIST. Se han tabulado aquellos compuestos, los cuales se han identificado con una probabilidad superior al 25%.

Pico	Tr (min)	Area	Ápico/Átot	Identificación NIST	CAS
1	1,506	124.047	11,2	Oxígeno	7782-44-7
2	1,826	909.296	82,1	Dióxido de carbono	124-38-9
3	2,014	73.784	6,66	Acetona	64-67-1

Figura 54: Identificación de COV en ambiente de trabajo (Muestra NV004)

Los compuestos identificados corresponden a moléculas pequeñas propias de la composición del aire (O₂ y CO₂) y acetona, disolvente empleado en la limpieza del equipo de acabados (pistolas aerográficas y plancha).

8.4 Resultados y conclusiones

Se ha llevado a cabo la puesta en marcha de la norma UNE-EN ISO 16017-2 de muestreo de COV por difusión (Muestreo y análisis de compuestos orgánicos volátiles por tubo adsorbente/desorción térmica/cromatografía de gases capilar. Parte 2: Muestreo por difusión). La medición o captación de COV en el lugar de trabajo se realiza mediante muestreo pasivo con dos adsorbentes diferentes:

- Tenax TA Intertes (C6-C26), que son los comúnmente utilizados en todo el proyecto;
- Sulficarb (C3-C6), para los compuestos más pequeños y volátiles.

La determinación de COV en ambiente ocupación se lleva a cabo a nivel cualitativo, teniendo en cuenta el total de compuestos desorbidos de los tubos de muestreo (Tenax TA y Sulficarb para cada partida de pieles acabada con las resinas NV004, NV006, NV011 y convencional).

Los resultados obtenidos son los siguientes:

La medición de los COV con tubo Tenax TA aporta los siguientes resultados de detección cualitativa de compuestos eludidos, los cuales se agrupan por familias de grupos funcionales:

Resina aplicada	Compuestos identificados (probabilidad superior 25%) Captación tubo Tenax TA	
	NV004	Familia ésteres y éteres glicólicos
Familia aminas		7.9%
NV006	Familia anillo aromático	20,4 %
	Familia ésteres y éteres glicólicos	5,9 %
	Familia aldehídos	8,2 %
	Otros	65.5 %

NV011	Familia éteres	95,6 %
	Familia aminas	2,8 %
	Familia amidas	1,6 %
Convencional	Familia Laca nitrocelulósica (acetatos-glicoles)	1,8 %
	Família aldehídos	3,6 %
	Cetonas	70,6 %
	Família ésteres y éteres glicólicos	2,6 %
	Otros	21,3 %

La medición de los COV con tubo SulfiCarb aporta los siguientes resultados de detección cualitativa de compuestos eluidos, los cuales se agrupan por cetonas y compuestos resultantes de la captación del aire ambiental:

Resina aplicada	Compuestos identificados (probabilidad superior 25%) Captación tubo Sulficarb	
NV004	Compuestos aire	93,3 %
	Cetonas	6,66 %
NV006	Compuestos aire	89,7 %
	Cetonas	10,3 %
NV011	Compuestos aire	94,1 %
	Cetonas	4,9 %
Convencional	Compuestos aire	61,3 %
	Cetonas	4,7 %
	Aromáticos	34,0 %

En la resina NV004 se detectan trietilamina e isómeros de DPGME, productos contenidos en la propia resina en la captación con tubo Tenax TA. En la captación con tubo Sulficarb, se detecta acetona, utilizada en la limpieza del dispositivo de aplicación del acabado (máquina de pulverización de acabados).

En la resina NV006 se detecta trietilamina, producto contenido en la propia resina en la captación con tubo Tenax TA. En la captación con tubo Sulficarb, se detecta acetona, utilizada en la limpieza del dispositivo de aplicación del acabado (pistolas aerográficas).

En la resina NV011 se detectan isómeros de DPGME, producto contenido en la propia resina en la captación con tubo Tenax TA. En la captación con tubo Sulficarb, se detecta acetona, utilizada en la limpieza del dispositivo de aplicación del acabado (pistolas aerográficas).

En la resina convencional se detectan isómeros de DPGME, producto contenido en la propia resina comercial en la captación con tubo Tenax TA. En la captación con tubo Sulficarb, se detecta acetona, utilizada en la limpieza del dispositivo de aplicación del acabado (pistolas aerográficas). Se detecta también benceno, hidrocarburo aromático derivado de los productos que conforman la emulsión de acabado.

CAPITULO 9: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente estudio se han realizado varios métodos de ensayo para la determinación de COV en diferentes matrices tipos de matrices, según la naturaleza de ésta se aplicaba la metodología de análisis más conveniente.

- Resinas

En primer lugar, se obtuvieron resinas de tipo poliuretano en disolución acuosa, estas fueron ensayadas mediante HS-SPME/ GC-MS. El objetivo era identificar y cuantificar los COV provenientes de los productos utilizados en las síntesis de las resinas. En conclusión, el método de extracción de COV en las resinas para el acabado del cuero previo a la elución mediante GC-MS, se optimizó y validó para la detección de los compuestos químicos DPGME y DBE-3 con éxito. Se logró identificar y cuantificar estos dos productos mediante patrón. Según los resultados obtenidos las resinas NV010 y NV011 son las que presentan una mayor cantidad de disolvente DPGME siendo de 44,1 y 45,2 gramos por litro de resina respectivamente. El DBE-3 tiene una mayor concentración en la resina NV005.

En cambio, para el componente volátil TEA, el método de ensayo no es viable ya que la resolución de los picos en los cromatogramas es deficiente y muestra poca sensibilidad, dificultando así la identificación e impidiendo la cuantificación de la amina. Como recomendación de la investigación, sería conveniente estudiar una metodología viable para este analito o bien modificar el estudiado, como puede ser el uso de una fibra SPME específica para aminas. En este caso se aconseja la fibra 65 µm de polidimetilsiloxano / divinilbenzeno. Pero se debe tener en cuenta que entonces la muestra se debe ensayar específicamente para este analito y que por lo tanto no será viable para los otros dos disolventes, ya que no pertenecen a la familia de las aminas. Otra vía de estudio podría ser la adaptación de la norma oficial ISO 17234 a este tipo de muestras.

Otra recomendación para optimizar el tiempo de trabajo del analista y realizar el máximo de ensayos en el menor tiempo posible es adquirir un muestreador automático, ya que así se pueden extraer los analitos de la muestra antes de llegar al equilibrio y por lo tanto no es necesario esperar 2 horas antes de la extracción. Además, al automatizar el proceso se disminuyen los errores propios de la manipulación de la muestra por parte del analista.

El método de ensayo actualmente se ofrece dentro de los servicios de A³ Leather Innovation Center. Además de publicarse en agosto de 2021 un artículo científico en la revista JALCA.

- Films

Las muestras de los films obtenidos de las resinas se ensayaron mediante TD-GC-MS, este método muestra una alta sensibilidad, ya que se identificaron todos los analitos presentes en la síntesis de resinas a escala piloto, observando así que todos permanecen presentes en la muestra, aunque se haya evaporado parte del producto.

El objetivo de este apartado era identificar los analitos de forma cualitativa, para ello se adaptaron las normas ISO 12219-3 e ISO 16000-6. Los picos obtenidos se definieron con éxito, pero pese a los cambios realizados sobre el peso de la muestra, ya que la norma aconseja pesar 1 gramo de muestra, y en este caso se pesó 0,1 gramos, y los cambios en el Split las áreas, aunque aceptables siguen siendo exageradas en algunos analitos, pero si se aumentaba el Split para disminuir estas áreas se corría el riesgo de eliminar aquellos analitos de interés que estaban en menor proporción en las muestras.

- Cuero a escala piloto

Se aplicaron las resinas a cueros a escala piloto, estos fueron ensayados con el objetivo de identificar y cuantificar COV provenientes de estas resinas. Para llevarlo a cabo, se ensayaron mediante TD-GC-MS adaptando las normas mencionadas en el párrafo anterior y adquiriendo el cromatograma en modalidad SCAN.

En líneas generales se han podido identificar los analitos problema con éxito, pero se ha

observado que al realizar una detección en modo SCAN, los cromatogramas resultantes tienen una gran cantidad de picos eludidos. Esto es debido a la gran cantidad de compuestos volátiles presentes en el cuero, los cuales se aplican en otras partes del proceso de curtición. Este hecho hace que el analista dedique mucho tiempo a la integración de los picos eludidos.

Se detecta el compuesto volátil TEA pero todas las muestras presentan niveles bajos de este producto químico. Por el momento, los valores de COV de los analitos problema detectados en cuero cuantificados son bajos, especialmente para el disolvente DBE-3.

Cabe resaltar que el disolvente DPGME, solo se cuantificaron los valores del isómero 1, el cual tiene un tiempo de retención de 12,9 minutos, ya que, así como en los resultados del calibrado del producto el pico mayoritario corresponde a este isómero, no siendo de la misma manera en las muestras de cuero. En éstas, el pico mayoritario pertenece al isómero 2 con un tiempo de retención de 16,9 minutos. Dichos picos, tienen áreas mucho mayores respecto a las obtenidas en el calibrado del patrón, por lo que es un tema que se solventó en la siguiente fase del estudio.

También se estudia una piel con acabado convencional para compararla con los cueros acabados con las resinas de tipo poliuretano acuosas. Se detectan pequeñas cantidades de los analitos de estudio, pero en todo caso los valores que se detectan son inferiores a los límites de cuantificación establecidos.

En los aspectos a mejorar, es la cuantificación de COV de estos analitos de interés, buscando la manera de que los COV provenientes de otras fases de curtición y no de las resinas de tipo poliuretano en las que se centra el estudio. También se debe encontrar la manera de poder cuantificar de manera eficiente el isómero 2 del disolvente DPGME que tiene un comportamiento un tanto diferente cuando está ensayado en cuero. Para ello, se dispone a realizar el ensayo con pieles acabadas a escala industrial con las resinas sintetizadas a escala piloto, pero en este caso el modo de adquisición de datos se realiza en modo SCAN-SIM.

- Cuero a escala industrial

Es imprescindible realizar, previo a la puesta en marcha de los métodos de ensayo en modo SIM; un análisis por SCAN o barrido de todos los analitos de interés que se eluyen mediante el cromatógrafo de gases de las pieles y de los patrones. El objetivo fue la identificación y cuantificación de COV mediante TD-GC-MS adaptando las normas ISO 12219-3 e ISO16000-6. Para ello, tal y como se explica en el anterior apartado se realizó con cuero a escala industrial. Se ensayaron los cueros, aplicados con las siguientes resinas NV004, NV006 y NV011, ya que fueron las que dieron mejores resultados en los ensayos previos.

En las pieles acabadas con la resina NV004, se detecta presencia de 2 isómeros de DPGME y también de dimetil adipato, pero en muy bajas concentraciones. Uno de los compuestos con mayor presencia en las muestras de piel proviene de las etapas de vía húmeda anteriores (Hidroxitolueno butilato (BHT)) aplicado para evitar la formación de Cr(VI). El segundo compuesto con más presencia en la piel es el acetato de butilglicol, que proviene del top aplicado en el acabado de las pieles donde se utiliza una laca nitrocelulósica.

En las pieles acabadas con la resina NV006, no se detectan los compuestos de síntesis que provienen de DPGME o del DBE-3. Se encuentra como mayoritario el hidroxitolueno butilato (BHT) aplicado para evitar la formación de Cr(VI). El otro compuesto con más presencia en la piel es el acetato de butilglicol, que tal y como se comentó anteriormente proviene del tipo de top aplicado en el acabado.

En las pieles acabadas con la resina NV011, se detecta presencia de 4 isómeros de DPGME, en concentraciones bajas. Se encuentra como mayoritario el hidroxitolueno butilato (BHT) aplicado para evitar la formación de Cr(VI). El segundo compuesto con más presencia en la piel es el acetato de butilglicol, que proviene del top aplicado en el acabado de las pieles (Laca nitro).

En las pieles acabadas con la resina comercial, se detecta presencia de 2 isómeros de

DPGME, siendo en esta muestra donde mayor cantidad de este compuesto químico hay. También aparece el acetato de butilglicol que proviene del top aplicado en el acabado.

En la determinación del contenido de COV mediante el método SIM, éste se desarrolló para la determinación y cuantificación de COV concretos, estos son los compuestos químicos de interés: DPGME, TEA y DBE-3. Dado que el método de adquisición SIM es aplicable a todos estos compuestos volátiles a la vez, se opta por aplicar un Split en el equipo de TD de 1:100.

Los resultados de cuantificación determinan que la presencia de TEA en todas las muestras analizadas es menor de 0,1 mg/ kg de piel y por lo tanto está por debajo del límite de cuantificación. Por otra parte, el disolvente DPGME que es una mezcla de isómeros muestra que el acabado comercial tiene una mayor cantidad de este compuesto químico, siendo de 26,06 mg de DPGME por kg de cuero y la muestra que menores niveles de este producto es la NV006 con 4,87 mg de DPGME por kg de cuero. Por lo que se refiere al producto comercial DBE-3, que es una mezcla de esteres dibásicos. El dimetil adipato, está por debajo del límite de cuantificación en todas las muestras excepto en la NV004, está muy cerca de este con un resultado de 0,012 mg/ kg. Lo mismo sucede con el metil glutarato, siendo la muestra NV004 la única que presenta trazas de este producto.

Por lo que resulta a la semicuantificación de los COVT, ésta se realiza tal y como se detalla en la norma UNE-ISO 16000:2006. Empleando como factor de respuesta el tolueno, que convierte el área en unidades de masa del tolueno. Mediante una ecuación se calcula la concentración másica de COVT. Los resultados muestran que NV011 tiene una mayor cantidad de COVT, siendo esta de 66,4 mg/kg de piel junto con la resina convencional que da como resultado 340,9 mg/kg de cuero.

Como mejora del método de ensayo se recomienda la adquisición de un muestreador automático, como el Ultra –xr de Markes International, el cual tiene una capacidad de muestrear 100 tubos en una sola secuencia, lo que es muy práctico en caso de tener grandes volúmenes de trabajo. También se aconseja, adquirir un detector tipo FID, ya que este está recomendado en varias referencias bibliográficas sobretodo en caso de tener

analitos con isómeros. También se aconseja, realizar estudios con otros tipos de resinas, ya que este proyecto solo se llevó a cabo con resinas de tipo poliuretano. De este modo, se puede realizar un estudio más completo del comportamiento de los COV en el acabado del cuero.

- Ambiente de trabajo

Por último, se estudió, el ambiente de trabajo en el momento de la aplicación de las resinas en el acabado del cuero a nivel industrial, esto se realizó mediante la norma ISO 16017-2 de muestreo de COV por difusión. La medición o captación de COV en el lugar de trabajo se realiza mediante muestreo pasivo con dos adsorbentes diferentes: primero con Tenax TA Intertes (C6-C26), que son los comúnmente utilizados en todo el proyecto; y después con Sulficarb (C3-C6), para los compuestos más pequeños y volátiles.

La determinación de COV en ambiente ocupación se lleva a cabo a nivel cualitativo, teniendo en cuenta el total de compuestos desorbidos de los tubos de muestreo (Tenax TA y Sulficarb para cada partida de pieles acabada con las resinas NV004, NV006, NV011 y convencional).

Los resultados obtenidos son los siguientes:

La medición de los COV con tubo Tenax TA aporta los siguientes resultados de detección cualitativa de compuestos eludidos, los cuales se agrupan por familias de grupos funcionales:

La resina NV 004, tiene un 92,1 % de componentes de la familia de esteres y glicoles y un 7,9 % de compuestos relativos a las aminas. En cambio, la muestra NV006 tiene componentes de la familia de aromáticos en un 20,4%, un 5,9% de esteres y éteres glicólicos, 8,2% de aldehídos y el resto se clasifica como otros. En la muestra de NV011 el 95,6 % de los COV encontrados son éteres. Por lo que concierne a la muestra convencional, la mayoría de COV son cetonas en un 70,6%.

La medición de los COV con tubo SulfiCarb aporta los siguientes resultados de detección cualitativa de compuestos eluidos, los cuales se agrupan por cetonas y compuestos

resultantes de la captación del aire ambiental: el 93,3% de la muestra NV004 con compuestos del aire y el resto son cetonas. Muy parecido a los resultados reportados por las muestras NV006 y NV011, en el que los compuestos del aire son los mayoritarios. En cambio, la resina convencional reporta un 61,3% de compuestos del aire, un 4,7% de cetonas y un 34,0% de aromáticos.

En la resina NV004 se detectan trietilamina e isómeros de DPGME, productos contenidos en la propia resina en la captación con tubo Tenax TA. En la captación con tubo Sulficarb, se detecta acetona, utilizada en la limpieza del dispositivo de aplicación del acabado (pistolas aerográficas).

En la resina NV006 se detecta trietilamina, producto contenido en la propia resina en la captación con tubo Tenax TA. En la captación con tubo Sulficarb, se detecta acetona, utilizada en la limpieza del dispositivo de aplicación del acabado (pistolas aerográficas).

En la resina NV011 se detectan isómeros de DPGME, producto contenido en la propia resina en la captación con tubo Tenax TA. En la captación con tubo Sulficarb, se detecta acetona, utilizada en la limpieza del dispositivo de aplicación del acabado (pistolas aerográficas).

En la resina convencional se detectan isómeros de DPGME, producto contenido en la propia resina comercial en la captación con tubo Tenax TA. En la captación con tubo Sulficarb, se detecta acetona, utilizada en la limpieza del dispositivo de aplicación del acabado (máquina de pintar). Se detecta también benceno, hidrocarburo aromático derivado de los productos que conforman la emulsión de acabado.

BIBLIOGRAFÍA

- AGENCIA ESTATAL BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO, 2003. Documento BOE-A-2003-2515. [en línea]. [Consulta: 8 marzo 2020]. Disponible en:
<https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2003-2515>.
- AGILENT TECHNOLOGIES INC., 2019a. The Best Analysis Begins with the Best Preparation Thermal desorption solutions. [en línea]. S.l.: [Consulta: 19 marzo 2019]. Disponible en: <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-6208EN.pdf>.
- AGILENT TECHNOLOGIES INC., 2019b. Thermal Desorption | Agilent. [en línea]. [Consulta: 19 marzo 2019]. Disponible en:
<https://www.agilent.com/en/products/gas-chromatography/sample-preparation-introduction/thermal-desorption>.
- BACARDIT I DALMASES, A. y OLLÉ I OTERO, L., 2002. *El acabado del cuero* [en línea]. [Igalada] : Consorci Escola Tècnica d'Igalada. [Consulta: 8 marzo 2020]. ISBN 8493183717. Disponible en:
[http://discovery.udl.cat/iii/encore/record/C__Rb1360292__Sel acabado del cuero__Orightrresult__X7;jsessionid=4C9A78BE6BD3600CB9DD5182674F87E6?lang=cat](http://discovery.udl.cat/iii/encore/record/C__Rb1360292__Sel%20acabado%20del%20cuero__Orightrresult__X7;jsessionid=4C9A78BE6BD3600CB9DD5182674F87E6?lang=cat).
- BIAŁOWIEC, A., MICUDA, M., SZUMNY, A., ŁYCZKO, J., KOZIEL, J., BIAŁOWIEC, A., MICUDA, M., SZUMNY, A., ŁYCZKO, J. y KOZIEL, J.A., 2018. Quantification of VOC Emissions from Carbonized Refuse-Derived Fuel Using Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Molecules* [en línea], vol. 23, no. 12, pp. 3208. [Consulta: 8 mayo 2019]. ISSN 1420-3049. DOI 10.3390/molecules23123208. Disponible en:
<http://www.mdpi.com/1420-3049/23/12/3208>.
- BRAISH, T., NICOLAS, M., MAUPETIT, F. y DESAUZIERS, V., 2019. Development of new analytical and measurement methods for characterizing the emission of phthalates from building and consumer materials into indoor air. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 609, no. 4. ISSN 1757899X. DOI 10.1088/1757-899X/609/4/042009.

- CAMELO, A.L.M., OLIVEIRA, F.C., CORREIA, F.T., BARBOSA, F.G., MAFEZOLI, J., DIÓGENES, I.C.N., ARAÚJO, A.J., COSTA-LOTUFO, L. V. y LONGHINOTTI, E., 2019. Discrimination of VOCs of the *Plectranthus grandis* by hydrodistillation, HS-SPME and cytotoxic activity. *Industrial Crops and Products* [en línea], vol. 127, pp. 225-231. [Consulta: 8 mayo 2019]. ISSN 0926-6690. DOI 10.1016/J.INDCROP.2018.10.053. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669018309269?via%3Dihub>.
- CARRILLO, J.D. y TENA, M.T., 2006. Determination of volatile oak compounds in aged wines by multiple headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry (MHS-SPME-GC-MS). *Analytical and bioanalytical chemistry* [en línea], vol. 385, no. 5, pp. 937-43. [Consulta: 19 marzo 2019]. ISSN 1618-2642. DOI 10.1007/s00216-006-0446-x. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16791575>.
- CHIEN, Y.-C., 2007. Variations in amounts and potential sources of volatile organic chemicals in new cars. *Science of The Total Environment* [en línea], vol. 382, no. 2-3, pp. 228-239. [Consulta: 22 marzo 2019]. ISSN 0048-9697. DOI 10.1016/J.SCITOTENV.2007.04.022. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969707004895?via%3Dihub>.
- CHORIER, E., BLANC, N., CANNOT, J.C. y BERTHOD, A., 2014. Headspace GC-MS for the determination of halogenated hydrocarbons, ethers and aromatic volatiles in fabric and leather. *Journal of the American Leather Chemists Association*, vol. 109, no. 10, pp. 322-329. ISSN 00029726.
- CROMLAB S L, 2015. Muestreo por Espacio de Cabeza (Headspace Sampling, HS) | Cromlab S.L. Blog de Cromatografía. [en línea]. [Consulta: 28 septiembre 2020]. Disponible en: <http://blog.cromlab.es/muestreo-por-espacio-de-cabeza-headspace-sampling-hs/>.
- CSIC, 2020. *Espectrometria de masas* [en línea]. 2020. S.l.: s.n. Disponible en: https://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/espectrometria_de_masas.pdf.
- CUADROS DOMÈNECH, R.M., 2013. *Contribució a la caracterització i disminució de l'ús de compostos orgànics volàtils en el sector adober* [en línea]. S.l.:

- Universitat Politècnica de Catalunya. [Consulta: 18 marzo 2019]. Disponible en: <https://www.tesisenred.net/handle/10803/116327>.
- CUADROS DOMÈNECH, R.M., FONT VALLÈS, J., REYES REYES, M., OLLÉ OTERO, L. y MARSAL MONGE, A., 2010. Determination of Dimethylfumarate in Leather and Footwear by Solid-Phase micro Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of the American Leather Chemists Association* [en línea]. [Consulta: 26 marzo 2020]. Disponible en: <https://upcommons.upc.edu/handle/2117/10939>.
- CUADROS, R., ALVES, M., OLLE, L., BACARDIT, A. y FONT, J., 2013. Characterization of the volatile organic compounds by HS-SPME-CG-MS in the leather sector. *Journal of the American Leather Chemists Association* [en línea], vol. 108, no. 11, pp. 420-427. [Consulta: 22 enero 2020]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4468426>.
- DE SOUZA SILVEIRA, C.D., MARTENDAL, E., SOLDI, V. y CARASEK, E., 2012. Application of solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for the determination of chlorophenols in leather. *Journal of Separation Science* [en línea], vol. 35, no. 4, pp. 602-607. [Consulta: 26 marzo 2020]. ISSN 16159306. DOI 10.1002/jssc.201100726. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1002/jssc.201100726>.
- DIXIT, S., YADAV, A., DWIVEDI, P.D. y DAS, M., 2015. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: A review. *Journal of Cleaner Production*, vol. 87, pp. 39-49. ISSN 09596526. DOI 10.1016/j.jclepro.2014.10.017.
- ELAPLAS, 2016. Información sobre el poliuretano - Elaplas. [en línea]. [Consulta: 12 octubre 2020]. Disponible en: <http://www.elaplas.es/productos/acerca-del-poliuretano/>.
- EUR-LEX. EUROPEAN UNION LAW, 1999. Directiva 1999/13/CE. [en línea]. [Consulta: 1 marzo 2020]. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/ALL/?uri=CELEX:31999L0013>.
- EUR-LEX. EUROPEAN UNION LAW, 2010. Directiva 2010/75/UE. [en línea]. [Consulta: 1 marzo 2020]. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/es/TXT/?uri=CELEX:32010L0075>.
- GUTIÉRREZ, M.C. y DROGUET, M., 2002. La Cromatografía de Gases y la

- Espectrometría de Masas: Identificación de compuestos causantes del mal olor. *Universitat Politècnica de Catalunya* [en línea], vol. 122, pp. 35-41. [Consulta: 18 marzo 2019]. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/41780740.pdf>.
- GYORGY, VAS; KAROLY, V., 2004. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY J. Mass Spectrom* [en línea], vol. 39, pp. 233-254. [Consulta: 17 febrero 2020]. DOI 10.1002/jms.606. Disponible en: www.interscience.wiley.com.
- INTERNATIONAL COUNCIL OF TANNERS, 2018. Perspective on Leather | ICT Leather. [en línea]. [Consulta: 9 marzo 2020]. Disponible en: <https://leathercouncil.org/introduction-to-leather/perspective-on-leather-its-place-in-the-world/>.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2012. ISO 12219-3 Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials — Micro-scale chamber method. . S.l.:
- IULTCS, 2018. *Technical guidelines for environmental protection aspects for the world leather industry (IUE)*. 2018. S.l.: s.n.
- IULTCS, 2020. IULTCS | Welcome. [en línea]. [Consulta: 7 marzo 2020]. Disponible en: <http://www.iultcs.org/environment-iue.php>.
- KE, Y., ZHU, F., JIANG, R., WANG, Y., YUE, L., LIU, H., ZENG, F. y OUYANG, G., 2014. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in leather products using solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Microchemical Journal*, vol. 112, pp. 159-163. ISSN 0026265X. DOI 10.1016/j.microc.2013.10.010.
- KUMBRA TRADING CO. LTD, 2004. What is Kumra making with it? [en línea]. [Consulta: 17 febrero 2020]. Disponible en: http://kumra.co.kr/3_produ02_4.html.
- LAN, H., RÖNKKÖ, T., PARSHINTSEV, J., HARTONEN, K., GAN, N., SAKEYE, M., SARFRAZ, J. y RIEKKOLA, M.-L., 2017. Modified zeolitic imidazolate framework-8 as solid-phase microextraction Arrow coating for sampling of amines in wastewater and food samples followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* [en línea], vol. 1486, pp. 76-85. [Consulta: 18 marzo 2019]. ISSN 00219673. DOI 10.1016/j.chroma.2016.10.081. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27847109>.

- LEE, J.Y., KIM, S., LEE, J.T., CHOI, J.H., LEE, J. y PYO, H., 2012. Rapid determination of volatile organic compounds in human whole blood using static headspace sampling with gas chromatography and mass spectrometry. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 33, no. 12, pp. 3963-3970. ISSN 02532964. DOI 10.5012/bkcs.2012.33.12.3963.
- LEE, S. y SEO, J., 2018. Examination of Environmental Factors Influencing the Emission Rates of Semivolatile Organic Compounds. *Advances in Civil Engineering* [en línea], vol. 2018, pp. 1-9. [Consulta: 22 marzo 2019]. ISSN 1687-8086. DOI 10.1155/2018/4726326. Disponible en: <https://www.hindawi.com/journals/ace/2018/4726326/>.
- LIANG, B., YU, X., MI, H., LIU, D., HUANG, Q. y TIAN, M., 2019. Health risk assessment and source apportionment of VOCs inside new vehicle cabins: A case study from Chongqing, China. *Atmospheric Pollution Research*, vol. 10, pp. 1677-1684. ISSN 13091042. DOI 10.1016/j.apr.2019.06.008.
- LIFEDER, 2020. Trietilamina: estructura, propiedades, usos y riesgos - Lifeder. [en línea]. [Consulta: 17 febrero 2020]. Disponible en: <https://www.lifeder.com/trietilamina/>.
- LÓPEZ-GRIMAU, V. y GUTIÉRREZ, M.C., 2005. Detección por GC-MS de Trimetilamina como causa del mal olor. *Universitat Politècnica de Catalunya* [en línea], vol. 128, pp. 39-44. [Consulta: 18 marzo 2019]. Disponible en: www.praxair.com.
- LV, M., HUANG, W., RONG, X., HE, J. y YANG, X., 2020. Source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in vehicle cabins diffusing from interior materials. Part I: Measurements of VOCs in new cars in China. *Building and Environment*, vol. 175, pp. 1-8. ISSN 03601323. DOI 10.1016/j.buildenv.2020.106796.
- MAIA, R., CORREIA, M., PEREIRA, I.M.B. y BELEZA, V.M., 2014. Optimization of HS-SPME analytical conditions using factorial design for trihalomethanes determination in swimming pool water samples. *Microchemical Journal* [en línea], vol. 112, pp. 164-171. ISSN 0026265X. DOI 10.1016/j.microc.2013.10.005. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.10.005>.
- MARĆ, M., FORMELA, K., KLEIN, M., NAMIEŚNIK, J. y ZABIEGAŁA, B., 2015. The emissions of monoaromatic hydrocarbons from small polymeric toys placed in

- chocolate food products. *Science of the Total Environment*, vol. 530-531, pp. 290-296. ISSN 18791026. DOI 10.1016/j.scitotenv.2015.05.105.
- MARKES INTERNATIONAL, 2002. Markes International Thermal Desorption Help Files. . S.l.:
- MARKES INTERNATIONAL, 2015. Micro-Chamber/Thermal Extractor. ,
- MARKES INTERNATIONAL, 2017. Markes International Thermal Desorption Training What is Thermal Desorption ? [en línea]. S.l.: Disponible en: <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/2014conference/monairtoxmarkes.pdf>.
- MARKES INTERNATIONAL, 2019. What is analytical thermal desorption? [en línea]. [Consulta: 19 marzo 2019]. Disponible en: <https://www.markes.com/Resources/What-is-analytical-thermal-desorption.aspx>.
- MARKES INTERNATIONAL, 2020. Thermal desorption sorbent tubes for air sampling. [en línea]. [Consulta: 28 septiembre 2020]. Disponible en: <https://www.markes.com/Products/Sampling-accessories/Sorbent-tubes/>.
- MARSOL-VALL, A., ERAS, J., BALCELLS, M., SGORBINI, B., CAGLIERO, C. y BICCHI, C., 2017. Volatile composition and enantioselective analysis of chiral terpenoids of nine fruit and vegetable fibres resulting from juice industry by-products. *Hindawi Journal of Chemistry*, vol. 2017, pp. 1-11. ISSN 2090-9071. DOI 10.1155/2017/8675014.
- MERCK, 2018. *SPME for GC analysis* [en línea]. 2018. S.l.: s.n. Disponible en: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/General_Information/1/spme-gc-brochure.pdf.
- MERCK, 2020. Headspace & SPME Vials - Vials | Sigma-Aldrich. [en línea]. [Consulta: 28 septiembre 2020]. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=17649757>.
- MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, 2003. *Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector de curtidos*. 2003. S.l.: Centro de Publicaciones Secretaría General Técnica Ministerio de Medio Ambiente ©. ISBN 8483202557.
- MITCHELL, G., HIGGITT, C. y GIBSON, L.T., 2014. Emissions from polymeric materials: Characterised by thermal desorption-gas chromatography. *Polymer Degradation and Stability* [en línea], vol. 107, pp. 328-340. ISSN 01413910. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.003. Disponible en:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.003>.

- MITECO; MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA., 2019. De compuestos orgánicos volátiles. [en línea]. [Consulta: 18 marzo 2019]. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/act-emis/compuestos_organicos_volatiles.aspx#.
- MORERA I PRAT, J.M. 1958-, 2002. *Química técnica de curtición / autor: Josep Maria Morera i Prat ; dibujos: Pere Mari i Casanovas* [en línea]. [Igalada] : Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica d'Igalada, Escola Superior d'Adoberia d'Igalada,. [Consulta: 7 marzo 2020]. ISBN 8493183709. Disponible en: http://discovery.udl.cat/iii/encore/record/C__Rb1360293__Smorera quimica tecnica__Orightresult__X2;jsessionid=3078A9B93D58B2BAD558F1BF2E652870?lang=cat.
- NAMIEŚNIK, J., JASTRZĘBSKA, A. y ZYGMUNT, B., 2003. Determination of volatile aliphatic amines in air by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography with flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, vol. 1016, no. 1, pp. 1-9. ISSN 00219673. DOI 10.1016/S0021-9673(03)01296-2.
- NARIZZANO, R., RISSO, F., VENTURELLI, G., DEVIA, C., CARLINI, E. y MAGGIOLO, S., 2009. Gas-chromatography-mass spectrometry analysis of dimethyl fumarate in consumer products. *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 39, pp. 6762-6766. ISSN 00219673. DOI 10.1016/j.chroma.2009.07.072.
- NIRI, V.H., BRAGG, L. y PAWLISZYN, J., 2008. Fast analysis of volatile organic compounds and disinfection by-products in drinking water using solid-phase microextraction–gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* [en línea], vol. 1201, no. 2, pp. 222-227. [Consulta: 17 marzo 2020]. ISSN 00219673. DOI 10.1016/j.chroma.2008.03.062. Disponible en: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967308004986>.
- NJ HEALTH, 2007. Hoja Informativa sobre Sustancias Peligrosas Derecho a Saber. , pp. 1-6.
- NOHR, M., HORN, W., WIEGNER, K., RICHTER, M. y LORENZ, W., 2014. Development of a material with reproducible emission of selected volatile organic compounds - μ -Chamber study. *Chemosphere* [en línea], vol. 107, pp. 224-229. ISSN 18791298. DOI 10.1016/j.chemosphere.2013.12.047. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.047>.

- NORMADOC, 2020. JIS A 1904:2015. [en línea]. [Consulta: 1 abril 2020]. Disponible en: <https://www.normadoc.com/spanish/jis-a-1904-2015.html>.
- OECD, 2001. *Introduction Dipropylene Glycol Methyl Ether CAS N ° : 34590-94-8 (Isomers : 13429-07-7 , 20324-32-7 ; 13588-28-8 and 55956-21-3)* [en línea]. 2001. S.l.: UNEP PUBLICATIONS. Disponible en: <https://hvpchemicals.oecd.org/UI/handler.axd?id=82aa491f-c9e0-4b2f-81cf-e7ca3bceea1c>.
- OUYANG, G. y PAWLISZYN, J., 2006. SPME in environmental analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [en línea], vol. 386, no. 4, pp. 1059-1073. [Consulta: 18 marzo 2019]. ISSN 1618-2642. DOI 10.1007/s00216-006-0460-z. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-006-0460-z>.
- PARREIRA, F.V. y CARDEAL, Z. de L., 2005. Amostragem de compostos orgânicos voláteis no ar utilizando a técnica de microextração em fase sólida. *Química Nova* [en línea], vol. 28, no. 4, pp. 646-654. [Consulta: 18 marzo 2019]. ISSN 0100-4042. DOI 10.1590/S0100-40422005000400018. Disponible en: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000400018&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt.
- PAWLISZYN, J., 2000. Theory of Solid-Phase Microextraction. , vol. 38, no. July, pp. 270-278.
- PAWLISZYN, J., 2012. Theory of Solid-Phase Microextraction. *Handbook of Solid Phase Microextraction*. S.l.: Elsevier Inc., pp. 13-59. ISBN 9780124160170.
- PIRI-MOGHADAM, H., AHMADI, F. y PAWLISZYN, J., 2016. A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* [en línea], vol. 85, pp. 133-143. ISSN 18793142. DOI 10.1016/j.trac.2016.05.029. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2016.05.029>.
- QUINTERO, M.W., GÓMEZ, R. y BOYACA, A., 2007. Los polimeros de poliuretano. *PALMAS Especial*, vol. 28, no. 2, pp. 35-42.
- REYES FERRERA, M.R., 2015. *Determinació de fungicides en pells i en banys de procés del sector adober* [en línea]. S.l.: Universitat Politècnica de Catalunya. [Consulta: 18 marzo 2019]. Disponible en: <https://www.tesisenred.net/handle/10803/401552>.
- RISTOX, 2010. ISTAS: Compuestos orgánicos volátiles (COV). [en línea]. [Consulta:

- 18 marzo 2019]. Disponible en: <http://risctox.istas.net/index.asp?idpagina=621>.
- RODRIGUEZ, J. y AGILENT TECHNOLOGIES INC., 2010. Seminario de Espectrometría de masas para usuarios del SUIC. [en línea]. Disponible en: https://www.um.es/documents/1765772/1843567/sic_seminario_em_usuarios_2010.pdf/a7b695e4-2594-4f32-8150-fe8ffbe98ee1.
- ROVELLI, S., CATTANEO, A., FAZIO, A., SPINAZZÈ, A., BORGHI, F., CAMPAGNOLO, D., DOSSI, C., CAVALLO, D., ROVELLI, S., CATTANEO, A., FAZIO, A., SPINAZZÈ, A., BORGHI, F., CAMPAGNOLO, D., DOSSI, C. y CAVALLO, D.M., 2019. VOCs Measurements in Residential Buildings: Quantification via Thermal Desorption and Assessment of Indoor Concentrations in a Case-Study. *Atmosphere* [en línea], vol. 10, no. 2, pp. 57. [Consulta: 25 marzo 2019]. ISSN 2073-4433. DOI 10.3390/atmos10020057. Disponible en: <http://www.mdpi.com/2073-4433/10/2/57>.
- SCHEIDL, H. y WEGNER, B., 2013. Anti-finish concept-the way forward. *Leather International* [en línea], Disponible en: www.leathermag.com.
- SCHRIPP, T., NACHTWEY, B., TOELKE, J., SALTHAMMER, T., UHDE, E., WENSING, M. y BAHADIR, M., 2007. A microscale device for measuring emissions from materials for indoor use. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 387, no. 5, pp. 1907-1919. ISSN 16182642. DOI 10.1007/s00216-006-1057-2.
- SHIREY, R.E., 2012. SPME Commercial Devices and Fibre Coatings. *Handbook of Solid Phase Microextraction*. S.l.: Elsevier Inc., pp. 99-133. ISBN 9780124160170.
- SIGMA-ALDRICH, 2019. Guía para solucionar problemas de microextracción en fase sólida. *Guía Para Solucionar Problemas De Microextraccion En Fase Sólida* [en línea], pp. 1-20. Disponible en: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma-Aldrich/General_Information/manual_resoluci.pdf.
- SOLER I SOLÉ, J., 2000. *Procesos de curtidos* [en línea]. [Igalada] : Consorci Escola Tècnica d'Igalada. [Consulta: 7 marzo 2020]. ISBN 8493183725. Disponible en: http://discovery.udl.cat/iii/encore/record/C__Rb1357726__Sprocesos de curtidos__Orightresult__U__X7?lang=cat.
- THE CMM GROUP, 2020. Understanding the Difference Between VOCs, VVOCs, and SVOCs. [en línea]. [Consulta: 8 marzo 2020]. Disponible en: <http://www.thecmmgroup.com/understanding-difference-vocs-vvocs-svoc/>.

- THE DOW CHEMICAL COMPANY, 2009. Product Safety Assessment: ESTASOL™ Oxygenated Solvent Manufacture of Product. [en línea]. [Consulta: 17 febrero 2020]. Disponible en: <http://www.multisolgroup.com/Estasol->.
- TORRENS, J., RIU-AUMATELL, M., LÓPEZ-TAMAMES, E. y BUXADERAS, S., 2004. Volatile compounds of red and white wines by headspace-solid-phase microextraction using different fibers. *Journal of Chromatographic Science* [en línea], vol. 42, no. 6, pp. 310-316. [Consulta: 18 marzo 2019]. ISSN 00219665. DOI 10.1093/chromsci/42.6.310. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15296531>.
- TUNICK, M.H., IANDOLA, S.K. y VAN HEKKEN, D.L., 2013. Comparison of SPME Methods for Determining Volatile Compounds in Milk, Cheese, and Whey Powder. *Foods (Basel, Switzerland)* [en línea], vol. 2, no. 4, pp. 534-543. [Consulta: 18 marzo 2019]. ISSN 2304-8158. DOI 10.3390/foods2040534. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28239136>.
- WANG, V.S. y LU, M.Y., 2009. Application of solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for measuring chemicals in saliva of synthetic leather workers. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, vol. 877, pp. 24-32. ISSN 15700232. DOI 10.1016/j.jchromb.2008.11.006.
- XU, B., WU, Y., GONG, Y., WU, S., WU, X., ZHU, S. y LIU, T., 2016. Investigation of volatile organic compounds exposure inside vehicle cabins in China. *Atmospheric Pollution Research* [en línea], vol. 7, no. 2, pp. 215-220. [Consulta: 22 marzo 2019]. ISSN 1309-1042. DOI 10.1016/J.APR.2015.09.005. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1309104215000525?via%3Dihub>.
- YANG, Y., ZHANG, M., YIN, H., DENG, Y., JIANG, Y., YUAN, H., DONG, C., LI, J., HUA, J. y WANG, J., 2018. Rapid profiling of volatile compounds in green teas using Micro-Chamber/Thermal Extractor combined with thermal desorption coupled to gas chromatography-mass spectrometry followed by multivariate statistical analysis. *Lwt* [en línea], vol. 96, no. April, pp. 42-50. ISSN 00236438. DOI 10.1016/j.lwt.2018.04.091. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.04.091>.
- ZHANG, Q., WANG, C., BAI, H., WANG, X., WU, T. y MA, Q., 2009. Determination

of aromatic amines from azo dyes reduction by liquid-phase sorbent trapping and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science* [en línea], vol. 32, no. 14, pp. 2434-2441. [Consulta: 22 marzo 2019].

ISSN 16159306. DOI 10.1002/jssc.200900089. Disponible en:

<http://doi.wiley.com/10.1002/jssc.200900089>.