

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

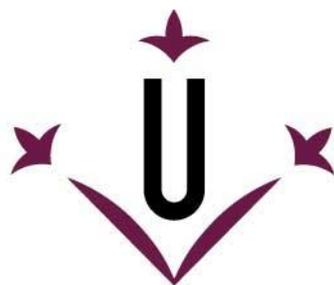
Antonia Flores Reyes

<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.

ANEXO 1: HS-SPME ENSAYO DE RESINAS

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

Anexo 1-A: Condiciones experimentales HS-SPME.....	iii
Anexo 1-B: Ejemplo de la comparativa de duplicados de la resina NV002	v
Anexo 1-C: Cromatogramas y tablas de resultados de las resinas	v
Anexo 1-D: Rectas de calibrado.....	xvi

Índice de figuras

Figura 1: Comparación entre el tiempo de incubación de 30 minutos (línea roja) vs 2h (línea negra)	iii
Figura 2: Comparación entre el tiempo de incubación de 1h (línea roja) vs 2h (línea negra)	iv
Figura 3: Comparación entre el tiempo de incubación de 3h (línea roja) vs 2h (línea negra)	iv
Figura 4: Comparativa de los cromatogramas de la resina NV002.....	v
Figura 5: Cromatograma Resina NV002 ensayada por HS-SPME.....	vi
Figura 6: Cromatograma Resina NV003 ensayada por HS-SPME.....	vii
Figura 7: Cromatograma Resina NV004 ensayada por HS-SPME.....	viii
Figura 8: Cromatograma Resina NV005 ensayada por HS-SPME.....	ix
Figura 9: Cromatograma Resina NV006 ensayada por HS-SPME.....	x
Figura 10: Cromatograma Resina NV007 ensayada por HS-SPME.....	xi
Figura 11: Cromatograma Resina NV008 ensayada por HS-SPME.....	xii
Figura 12: Cromatograma Resina NV009 ensayada por HS-SPME.....	xiii
Figura 13: Cromatograma Resina NV010 ensayada por HS-SPME.....	xiv
Figura 14: Cromatograma Resina NV011 ensayada por HS-SPME.....	xv
Figura 15: Recta de calibrado DPGME Isómero 1	xvi
Figura 16: Recta de calibrado DPGME Isómero 2	xvi
Figura 17: Recta de calibrado de Dimetil Adipato	xvi
Figura 18: Recta de calibrado de Dimetil Glutarato	xvii

Índice de tablas

Tabla 1: Comparativa de las áreas de la resina NV002 por duplicado.....	v
Tabla 2: Resultados de la resina NV002 ensayada mediante HS-SPME	vi
Tabla 3: Resultados de la resina NV003 ensayada mediante HS-SPME	vii
Tabla 4: Resultados de la resina NV004 ensayada mediante HS-SPME	viii
Tabla 5: Resultados de la resina NV005 ensayada mediante HS-SPME	ix
Tabla 6: Resultados de la resina NV006 ensayada mediante HS-SPME	x
Tabla 7: Resultados de la resina NV007 ensayada mediante HS-SPME	xi
Tabla 8: Resultados de la resina NV008 ensayada mediante HS-SPME	xii
Tabla 9: Resultados de la resina NV009 ensayada mediante HS-SPME	xiii
Tabla 10: Resultados de la resina NV010 ensayada mediante HS-SPME	xiv
Tabla 11: Resultados de la resina NV011 ensayada mediante HS-SPME	xv

Anexo 1-A: Condiciones experimentales HS-SPME

- Incubación

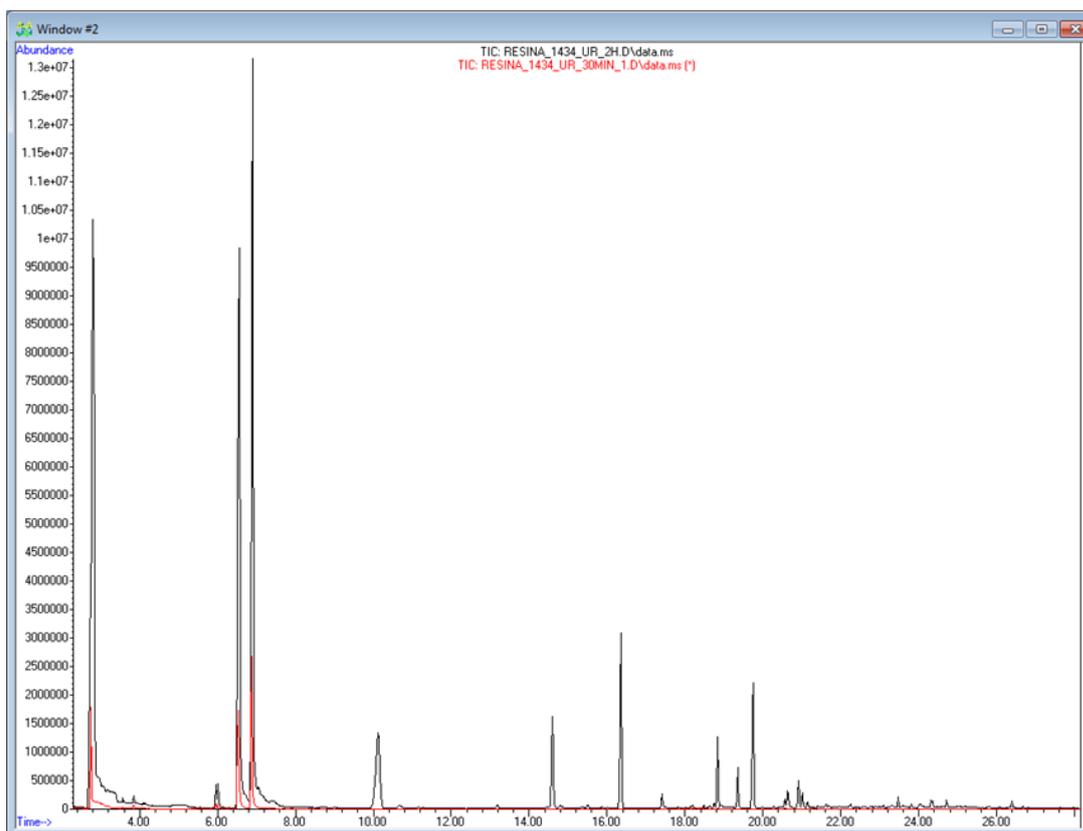


Figura 1: Comparación entre el tiempo de incubación de 30 minutos (línea roja) vs 2h (línea negra)

Tal y como se puede observar en éste ejemplo la señal que se obtiene al mantener la muestra durante 2h en incubación es mucho mayor que la obtenida durante 30 minutos. En las figuras 2 y 3 se compara el tiempo de incubación de 1h versus 2 horas, siendo el segundo el que da una señal ligeramente mayor. En cambio, cuando se exceden las 2 horas de incubación se puede observar una drástica disminución de la señal, como se puede observar en el cromatograma donde se comparan las 2 horas de incubación frente a 3 horas.

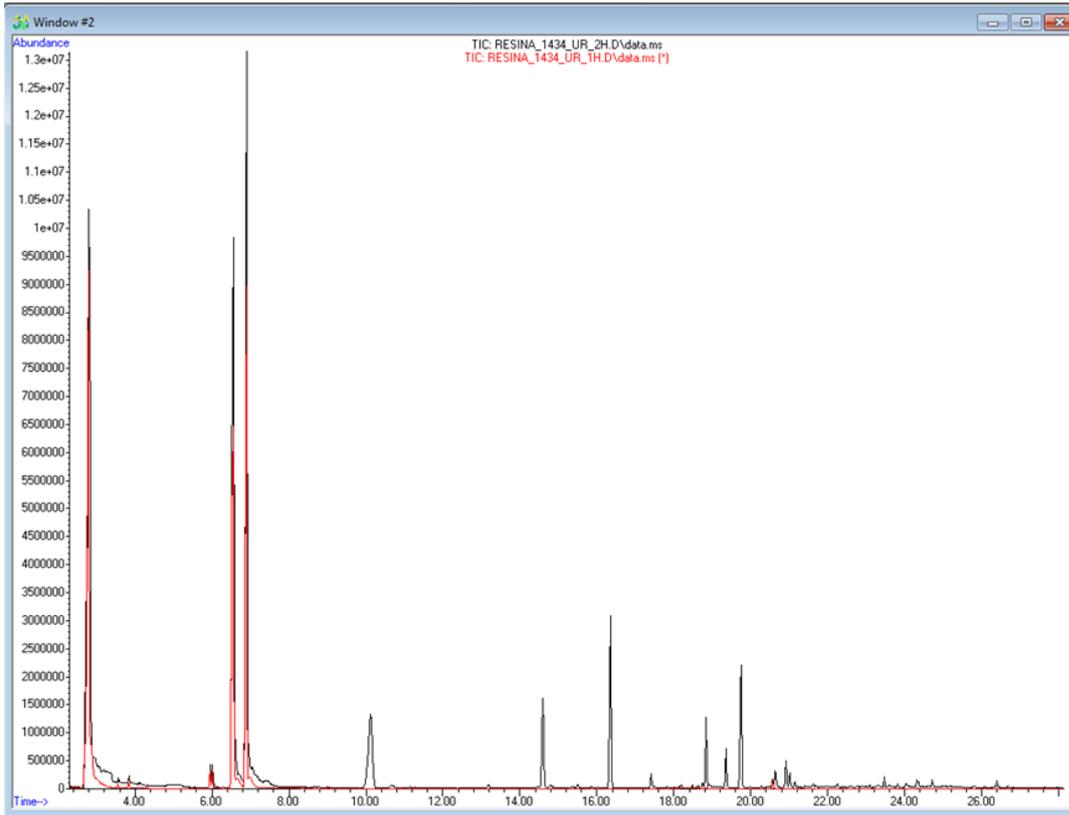


Figura 2: Comparación entre el tiempo de incubación de 1h (línea roja) vs 2h (línea negra)

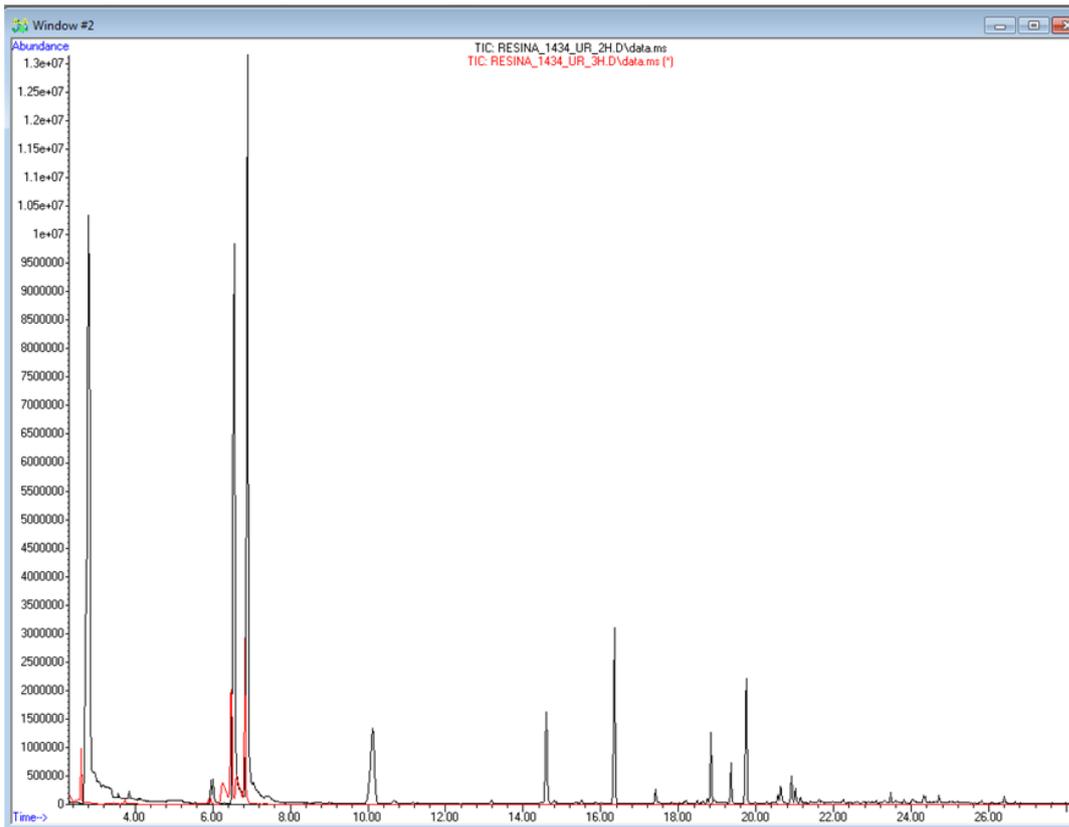


Figura 3: Comparación entre el tiempo de incubación de 3h (línea roja) vs 2h (línea negra)

Anexo 1-B: Ejemplo de la comparativa de duplicados de la resina NV002

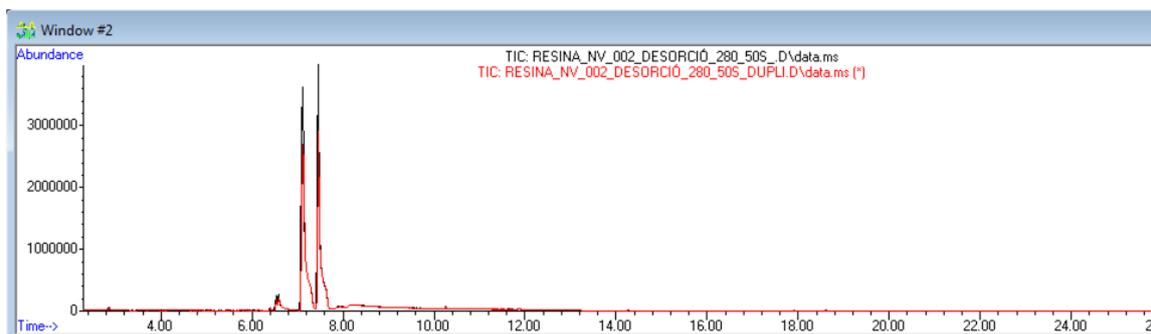


Figura 4: Comparativa de los cromatogramas de la resina NV002

Se compara a nivel visual los cromatogramas obtenidos de los ensayos por duplicado de la resina de tipo poliuretano NV002, donde se observa que en el segundo muestreo (línea roja) la señal es ligeramente menor. Esto puede ocurrir, porque una vez abierto el envase donde se almacena la muestra de manera hermética ésta pierde volátiles, por lo que es importante realizar los duplicados el mismo día y con la mayor brevedad posible. Éste hecho también se observa numéricamente, ya que, si se comparan las áreas, tal y como se muestra en la tabla 1, la muestra número 2, es decir el duplicado obtiene una menor señal del analito DPGME.

Muestra	Área DPGME – Isómero 1 Tr.: 7,1 minutos	Área DPGME – Isómero 2 Tr.: 7,4 minutos
NV002 - 1	192.532.795	151.353.259
NV002 - 2	152.766.355	121.838.083

Tabla 1: Comparativa de las áreas de la resina NV002 por duplicado

Anexo 1-C: Cromatogramas y tablas de resultados de las resinas

A continuación, se muestra uno de los ensayos de cada resina por HS-SPME como ejemplo.

- Resinas de tipo Poliéster

Cromatograma integrado resina NV002

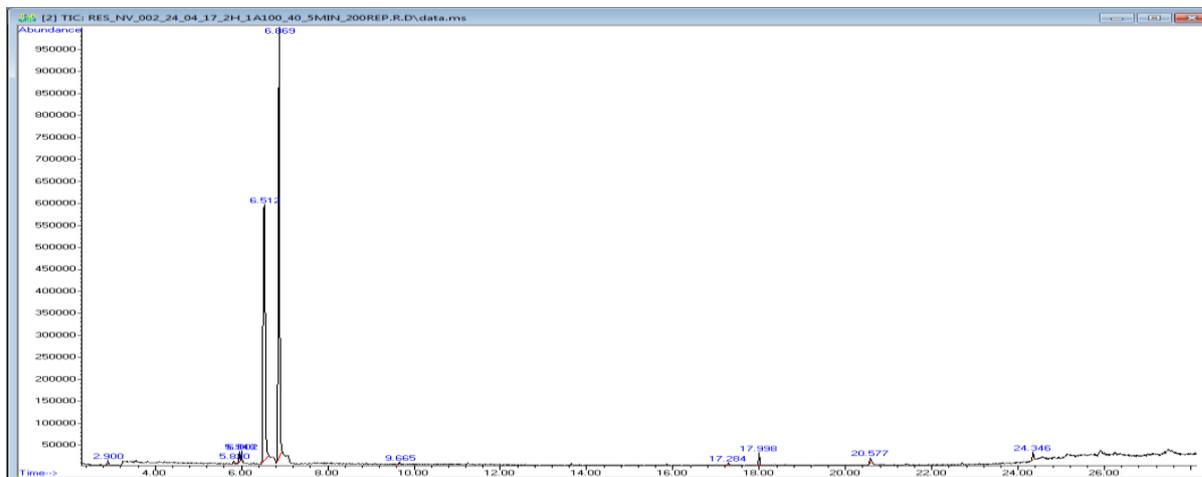


Figura 5: Cromatograma Resina NV002 ensayada por HS-SPME

Tabla de resultados resina pes NV002:

Pic o	Tiempo ret. (min.)	Área	% Área respecto total	Identificación NIST	% Probabilidad	Nº CAS
1	2,9	163.293	0,4	Clorobenceno	95,9	108-90-7
2	6,512	20.175.842	51,4	Dipropilenglicol monometil éter	81,8	Isómero 1
3	6,869	18.918.130	48,2	Dipropilenglicol monometil éter	22,1	Isómero 2

Tabla 2: Resultados de la resina NV002 ensayada mediante HS-SPME

Observaciones:

Se detectan a nivel de trazas de clorobenceno, siendo su porcentaje en área respecto al total del 0.4% de los compuestos identificados. El punto de ebullición del clorobenceno es de 132°C, nocivo y tóxico por inhalación, en contacto con la piel, además de ser muy inflamable.

Se detectan 2 picos correspondientes a 2 de los isómeros del producto comercial DPGME, siendo su porcentaje en área respecto al total del 99,6% de los compuestos identificados. El DPGME tiene un punto de ebullición de 190°C, y aunque se considera biodegradable en contacto con el agua, se determina su afección durante su manipulación limitándose la exposición a 100ppm(600mg/m³) según OSHA y NIOSH.

No se detecta presencia de trietilamina en el cromatograma de la muestra. Se detecta un pico con mala resolución correspondiente a la trietilamina cuando se analiza la misma muestra concentrada.

Cromatograma integrado resina NV003

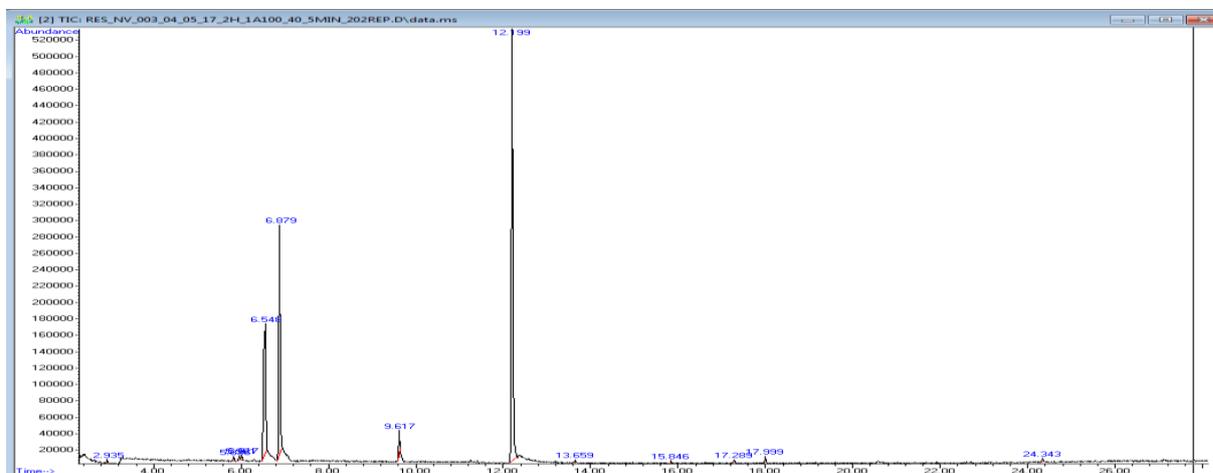


Figura 6: Cromatograma Resina NV003 ensayada por HS-SPME

Tabla de resultados resina NV003

Pico	Tiempo ret (min.)	Área	% Área respecto total	Identificación NIST	% Probabilidad	Nº CAS
1	2,935	64.913	0,3	Clorobenceno	87,1	108-90-7
2	6,548	5.177.745	22,7	Dipropilenglicol monometil éter	65	Isómero 1
3	6,879	5.477.825	24	Dipropilenglicol monometil éter	16,7	Isómero 2
4	9,617	403.558	1,8	Dimetil glutarato	89	1119-40-0
5	12,199	11.680.915	51,1	Dimetil adipato	95,1	627-93-0

Tabla 3: Resultados de la resina NV003 ensayada mediante HS-SPME

Observaciones:

Se detectan trazas de clorobenceno, siendo su porcentaje en área respecto al total del 0.3% de los compuestos identificados. También se detectan 2 picos correspondientes a 2 de los isómeros del producto comercial DPGME, siendo su porcentaje en área respecto al total del 46.7% de los compuestos identificados.

Se detectan 2 compuestos distintos que corresponden a la formulación comercial del DBE-3 utilizado en los procesos de síntesis: dimetil glutarato y dimetil adipato. El producto DBE-3 (éster dibásico) es una mezcla de componentes, de los cuales después del proceso de síntesis se detectan el dimetil glutarato (1,8%) y el dimetil adipato (51,1%).

El contenido en dimetil glutarato del disolvente DBE-3 es de 10% y el de dimetil adipato es de 89% según distribuidores.

En el proceso de síntesis de esta resina se ha substituido el DPGME en un 10%, lo que se traduce en una reducción del área de este compuesto en la tabla de resultados.

Cromatograma integrado resina NV004

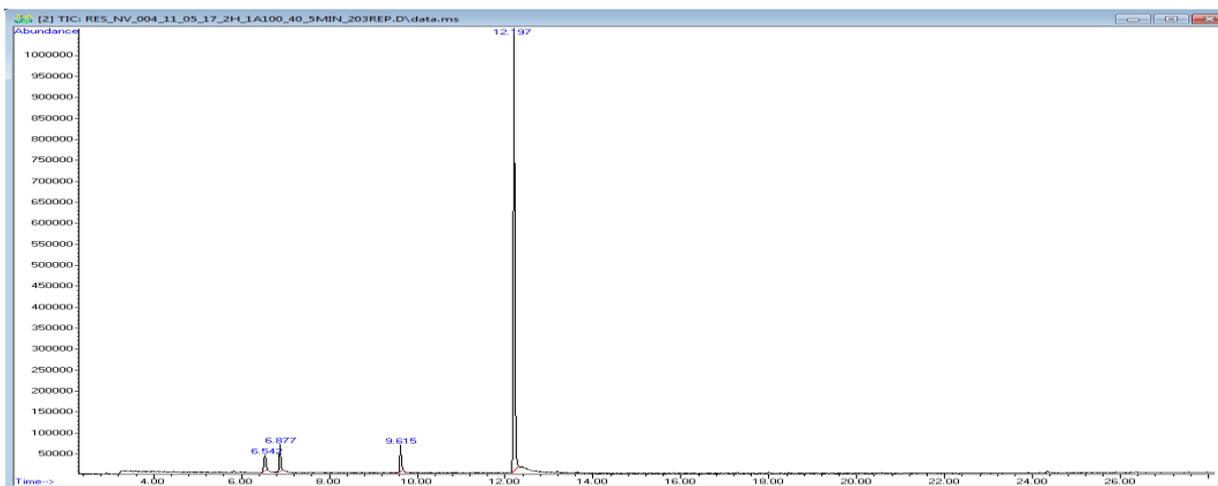


Figura 7: Cromatograma Resina NV004 ensayada por HS-SPME

Tabla de resultados resina NV004

Pico	Tiempo ret (min.)	Área	% Área respecto total	Identificación NIST	% Probabilidad	Nº CAS
1	6,542	1.186.411	4,4	Dipropilenglicol monometil éter	57,7	Isómero 1
2	6,877	1.266.801	4,7	Dipropilenglicol monometil éter	61,3	Isómero 2
3	9,615	1.488.702	5,5	Dimetil glutarato	92,4	1119-40-0
4	12,197	23.272.558	85,5	Dimetil adipato	97	627-93-0

Tabla 4: Resultados de la resina NV004 ensayada mediante HS-SPME

Observaciones:

Se detectan picos correspondientes a 2 de los isómeros del producto comercial DPGME, siendo su porcentaje en área respecto al total del 9.1%. Se detectan 2 compuestos distintos que corresponden a la formulación comercial del DBE-3 utilizado en los procesos de síntesis: dimetil glutarato y dimetil adipato. El producto DBE-3 es una mezcla de componentes, de los cuales después del proceso de síntesis se detectan el dimetil glutarato (5.5%) y el dimetiladipato (85.5%).

En el proceso de síntesis de esta resina se ha substituido el DPGME en un 20% por DBE-3, lo que se traduce en una reducción del área de este compuesto en la tabla de resultados.

Cromatograma integrado resina NV005

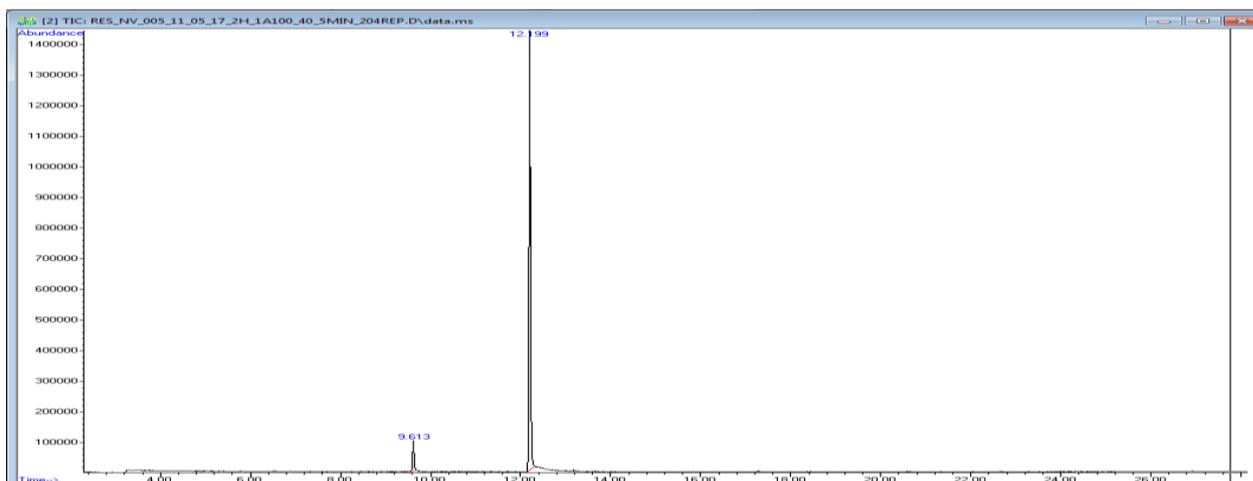


Figura 8: Cromatograma Resina NV005 ensayada por HS-SPME

Tabla de resultados resina NV005

Pico	Tiempo ret (min.)	Área	% Área respecto total	Identificación NIST	% Probabilidad	Nº CAS
1	9,613	2.333.457	7,3	Dimetil glutarato	1119-40-0	94,7
2	12,199	29.597.271	92,7	Dimetil adipato	627-93-0	95,5

Tabla 5: Resultados de la resina NV005 ensayada mediante HS-SPME

Observaciones:

Se detectan 2 compuestos distintos que corresponden a la formulación comercial del DBE-3 utilizado en los procesos de síntesis: dimetil glutarato y dimetil adipato. El producto DBE-3 es una mezcla de componentes, de los cuales después del proceso de síntesis se detectan el dimetil glutarato (7.3%) y el dimetiladipato (92.7%).

En el proceso de síntesis de esta resina se ha substituido totalmente el DMM por DBE-3, por lo que desaparecen los picos de dichos compuestos en la tabla de resultados.

- Resinas de tipo Poliéter

Cromatograma integrado resina NV006

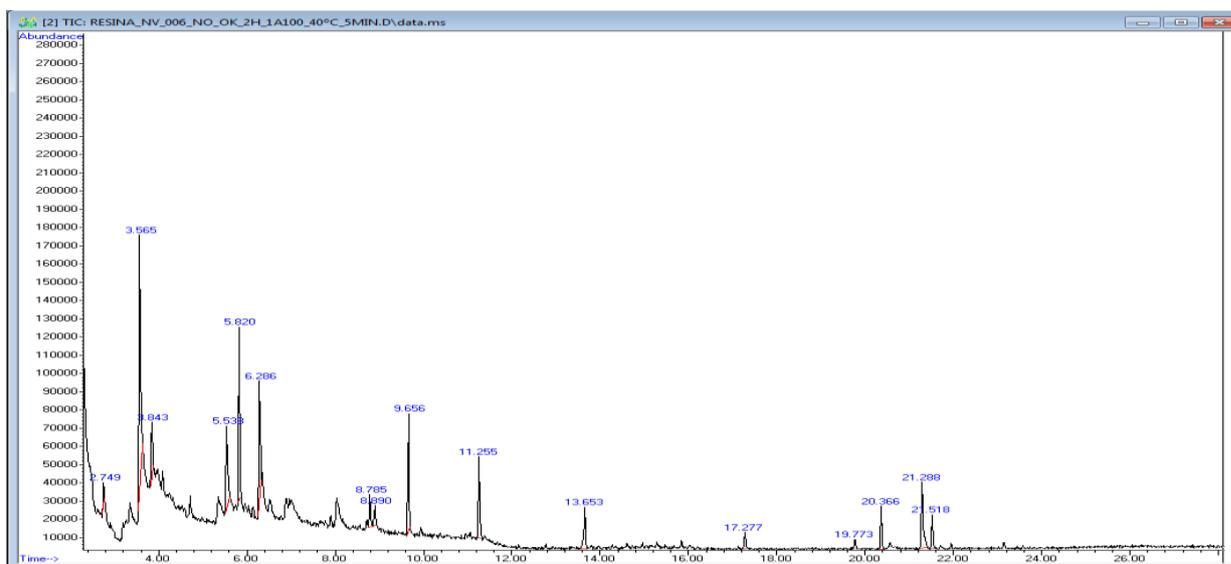


Figura 9: Cromatograma Resina NV006 ensayada por HS-SPME

Tabla de resultados resina NV006

Pico	T. ret (min.)	Área	% Área respecto total	Identificación NIST	% Probabilidad	Nº CAS
1	3,565	3.536.873	44,4	Dibutil éter	45,3	142-96-1
2	3,843	633.269	7,9	Butil acrilato	10,2	141-32-2
3	5,538	1.220.179	15,3	2,6-dimetil-4-Heptanona	23,5	108-83-8
4	6,286	1.475.041	18,5	n-Decano	35,6	124-18-5
5	11,255	1.109.199	13,9	n-Dodecane	18,4	112-40-3

Tabla 6: Resultados de la resina NV006 ensayada mediante HS-SPME

Observaciones:

Se detecta a nivel como pico mayoritario el dibutil éter, que corresponde a un 44,4% en área respecto al total de los compuestos identificados. También se detecta butil acrilato, que corresponde a un 7.9% en área respecto al total de los compuestos identificados.

Se detecta a nivel 2,6-dimetil-4-Heptanona, que corresponde a un 15.3% en área respecto al total de los compuestos identificados. Dos alcanos están presentes en esta resina (n-decano y n-dodecano), que corresponden a un 32.4% en área respecto al total de los compuestos identificados.

Cromatograma integrado resina NV007



Figura 10: Cromatograma Resina NV007 ensayada por HS-SPME

Tabla de resultados resina NV007

Pico	Tiempo ret (min.)	Área	% Área respecto total	Identificación NIST	% Probabilidad	Nº CAS
1	2,664	225.413.852	97,9	Tetracloroetileno	93,6	127-18-4
2	7,071	2.866.664	1,2	Dipropilenglicol monometil éter	48	Isómero 1
3	7,412	1.879.144	0,8	Dipropilenglicol monometil éter	26,3	Isómero 2

Tabla 7: Resultados de la resina NV007 ensayada mediante HS-SPME

Observaciones:

El disolvente mayoritario en esta resina es el tetracloroetileno, un COV que presenta una elevada peligrosidad tanto a nivel medioambiental como en su manipulación por parte de los trabajadores, ya que afectan a nivel respiratorio en una concentración de 100 ppm. El punto de ebullición del compuesto es de 121°C.

Se detectan 2 picos correspondientes a 2 de los isómeros del producto comercial DPGME, siendo su porcentaje en área respecto al total del 2%.

Cromatograma integrado resina NV008

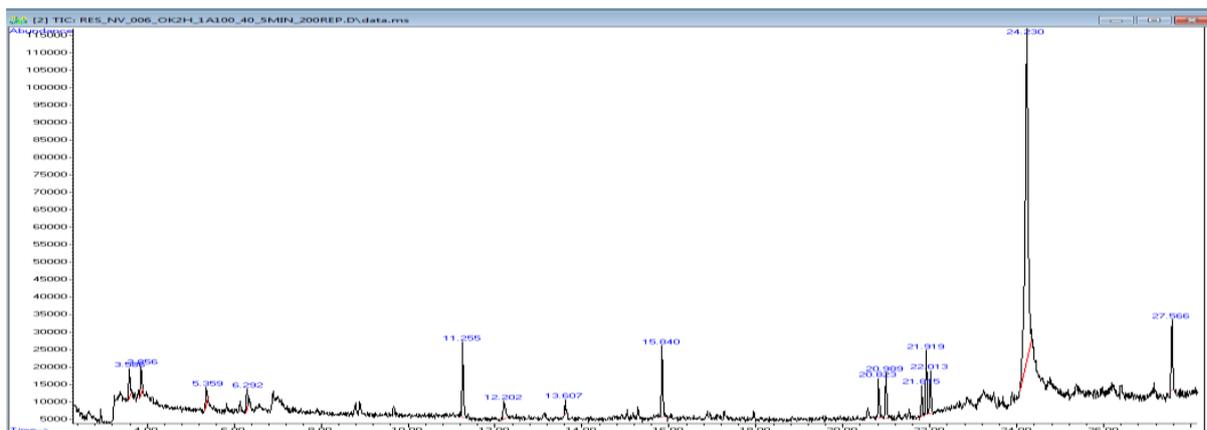


Figura 11: Cromatograma Resina NV008 ensayada por HS-SPME

Tabla de resultados resina NV008

Pico	Tiempo ret (min.)	Área	% Área respecto total	Identificación NIST	% Probabilidad	Nº CAS
1	5,359	92.282	1,9	Benzaldehído	67	100-52-7
2	12,202	193.456	4,1	Dimetil adipato	83,2	627-93-0
3	24,23	4.488.906	94,0	1-Hexadecanol	5,35	36653-82-4

Tabla 8: Resultados de la resina NV008 ensayada mediante HS-SPME

OBSERVACIONES:

Según el proceso de síntesis realizado, en el ensayo de la resina NV008 no se deben detectar COV que provengan del DPGME ni del DBE-3. Se identifica un pico correspondiente al componente mayoritario del DBE-3 (dimetil adipato en un 3.2%), que probablemente provenga de una contaminación resultante de procesos de síntesis anteriores.

El contenido en 1-Hexadecanol de la resina sintetizada alcanza 94% del total del área de los compuestos identificados a nivel siendo un compuesto COV de volatilidad elevada (49°C)

- Resinas de tipo Poliéster - Poliéter

Cromatograma integrado resina NV009

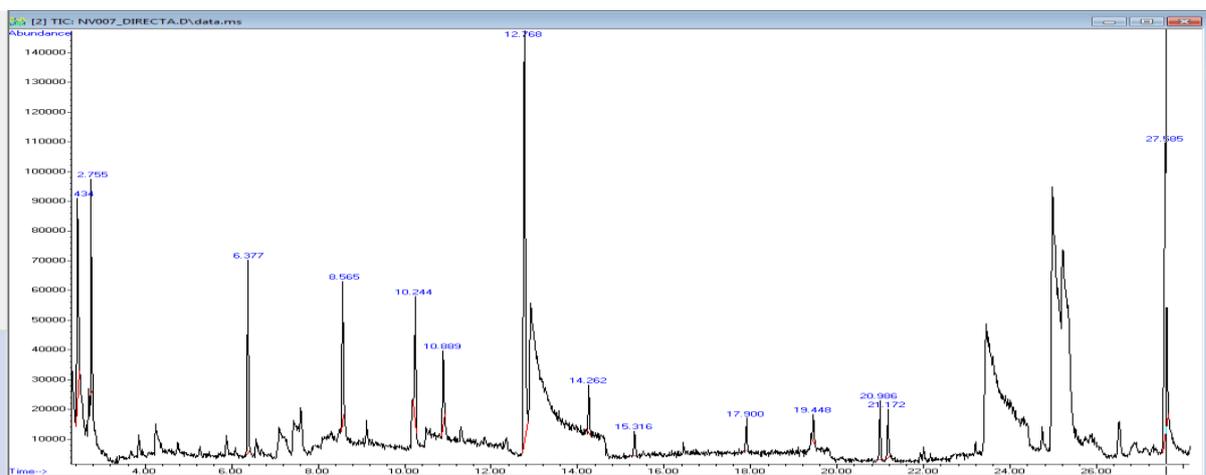


Figura 12: Cromatograma Resina NV009 ensayada por HS-SPME

Tabla de resultados resina NV009

Pico	Tiempo ret (min.)	Área	% Área respecto total	Identificación NIST	% Probabilidad	Nº CAS
1	2,434	1.578.344	17,0	Ciclopentanona	62,2	120-92-3
2	12,768	3.871.960	41,7	Dimetil adipato	94,1	627-93-0
3	19,448	170.203	1,8	1,6-Dioxaciclododecano-7,12-diona	63,8	777-95-7
4	20,986	353.544	3,8	2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-(1-oxopropyl)phenol	90,8	14035-34-8
5	27,585	3.303.115	35,6	Ácido esteárico	75,6	57-11-4

Tabla 9: Resultados de la resina NV009 ensayada mediante HS-SPME

Observaciones:

Se detecta la presencia de ciclopentanona en un 17% con respecto al área total de los compuestos identificados. El punto de ebullición del compuesto es de 131°C, es un compuesto inflamable. Es nociva por ingestión, inhalación o absorción por la piel. Irritante de la piel y del sistema respiratorio.

Se detecta dimetil adipato en un 41.7% con respecto al área total de los compuestos identificados.

Se detecta la presencia de 1,6-Dioxaciclododecano-7,12-diona en un 1,8% con respecto al área total de los compuestos identificados. El punto de ebullición del compuesto es de 227°C.

- Resinas de tipo Policarbonato

Cromatograma integrado resina NV010

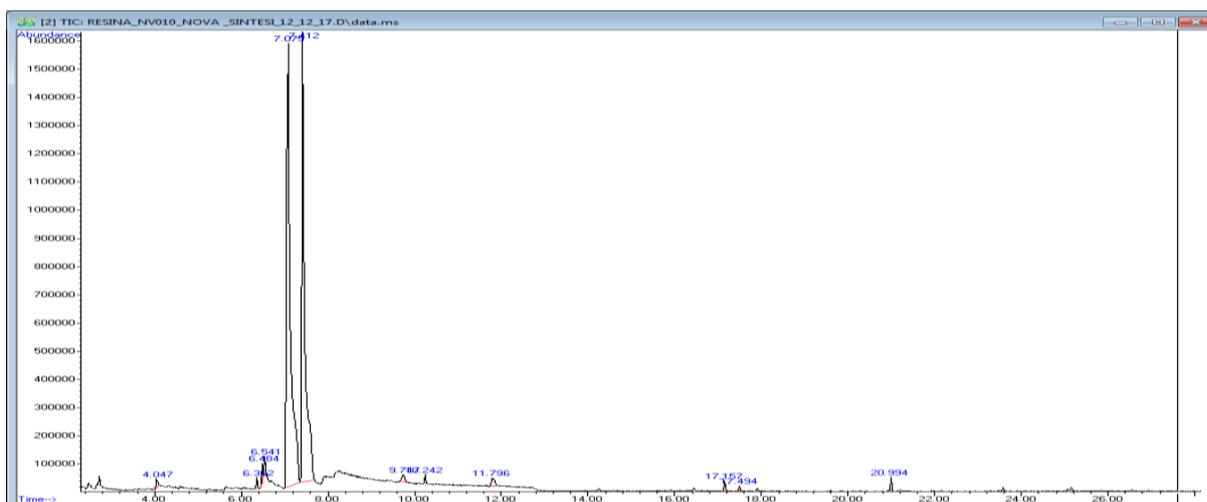


Figura 13: Cromatograma Resina NV010 ensayada por HS-SPME

Tabla de resultados resina NV010

Pico	Tiempo ret (min.)	Área	% Área respecto total	Identificación NIST	% Probabilidad	Nº CAS
1	7,075	93.003.260	56,5	Dipropilenglicol monometil éter ⁽¹⁾	77,6	Isómero 1
2	7,412	71.605.994	43,5	Dipropilenglicol monometil éter ⁽¹⁾	23,9	Isómero 2

Tabla 10: Resultados de la resina NV010 ensayada mediante HS-SPME

Observaciones:

Se detectan a nivel 2 picos correspondientes a 2 de los isómeros del producto comercial DPGME, siendo su porcentaje en área respecto al total de los compuestos identificados.

Cromatograma integrado resina NV011

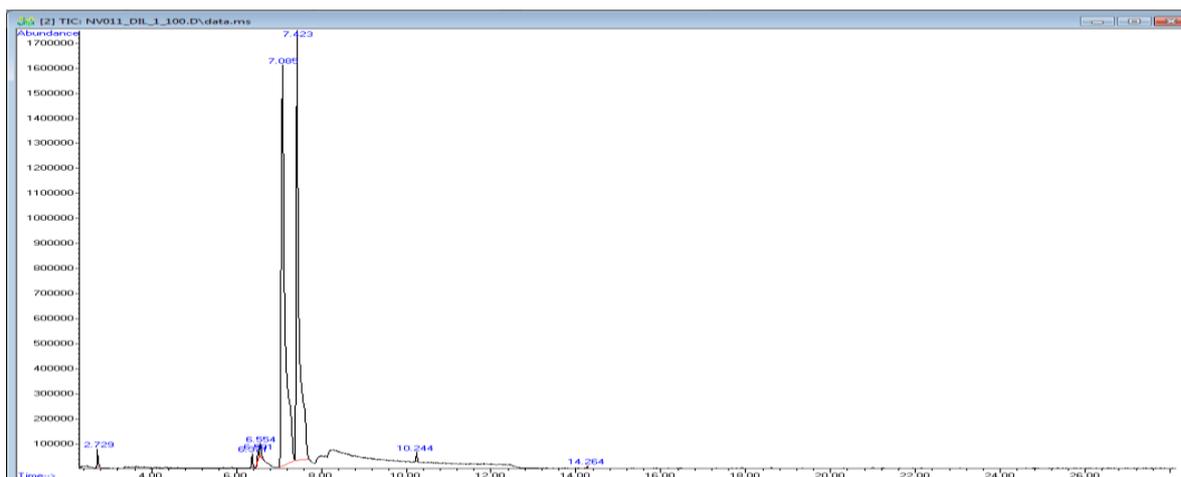


Figura 14: Cromatograma Resina NV011 ensayada por HS-SPME

TABLA DE RESULTADOS RESINA NV011

Pico	Tiempo ret (min.)	Área	% Área respecto total	Identificación NIST	% Probabilidad	Nº CAS
1	7.085	95,811,445	55,6	Dipropilenglicol monometil éter	76.2	Isómero 1
2	7.423	76,515,106	44,4	Dipropilenglicol monometil éter	21.7	Isómero 2

Tabla 11: Resultados de la resina NV011 ensayada mediante HS-SPME

Observaciones:

Se detectan 2 picos correspondientes a 2 de los isómeros del producto comercial DPGME, siendo su porcentaje en área respecto al total del 100 % respecto a los compuestos identificados.

Anexo 1-D: Rectas de calibrado

- DPGME

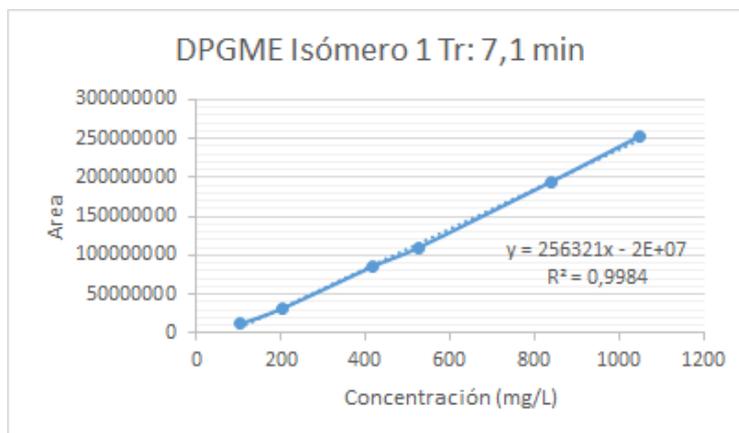


Figura 15: Recta de calibrado DPGME Isómero 1

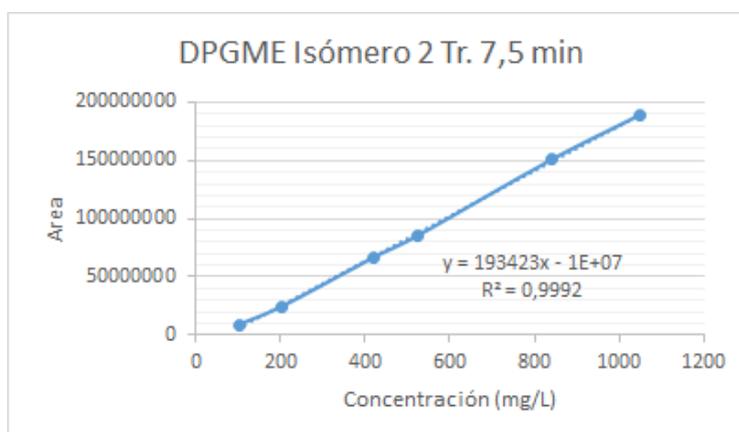


Figura 16: Recta de calibrado DPGME Isómero 2

- DBE-3

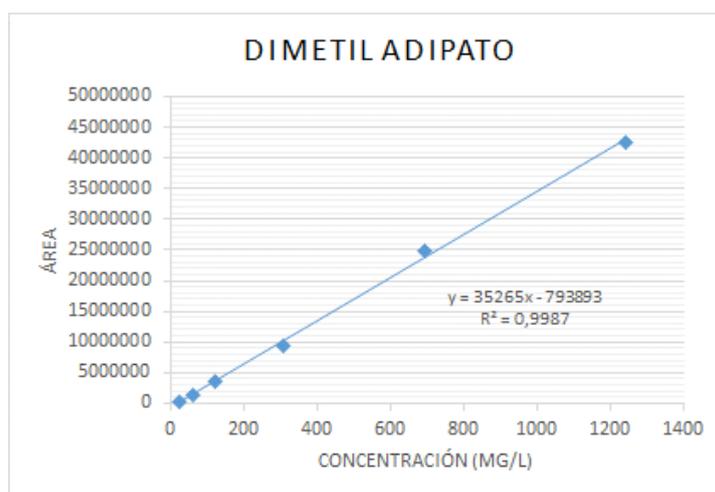


Figura 17: Recta de calibrado de Dimetil Adipato

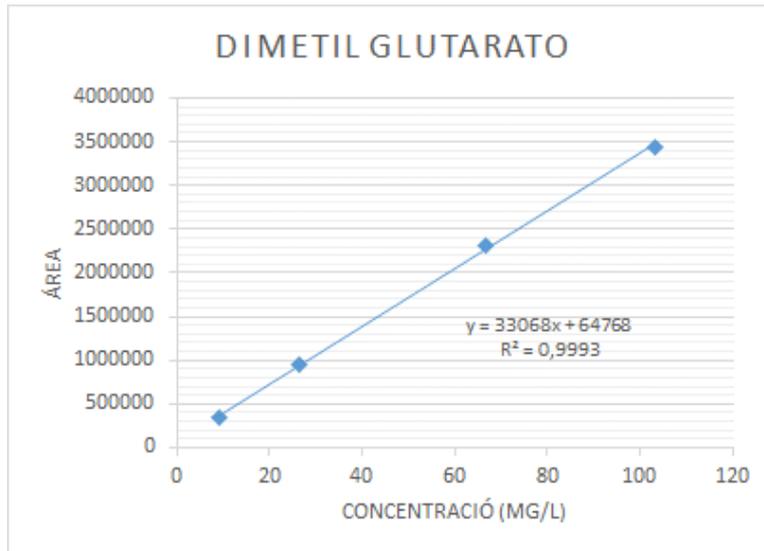


Figura 18: Recta de calibrado de Dimetil Glutarato