



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

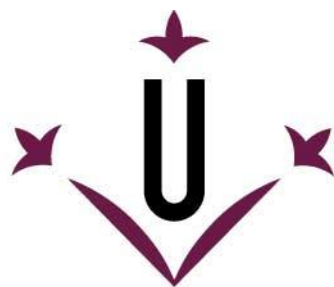
Antonia Flores Reyes

<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 3: TD-GC-MS AMBIENTE LABORAL

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 3-A: Cromatogramas y tablas de COV captado en el ambiente de trabajo con tubos Tenax TA Inerte	iii
Anexo 3-B: Cromatogramas y tablas de COV captado en el ambiente de trabajo con tubos Sulficarb	xi

Índice de figuras

Figura 1: Cromatograma integrado de la muestra NV006 en ambiente laboral con tubos Tenax TA (TD-GC-MS)	iii
Figura 2: Cromatograma integrado de la muestra NV006 en ambiente laboral con tubos Tenax TA (TD-GC-MS)	vi
Figura 3: Cromatograma integrado de la muestra convencional en ambiente laboral con tubos Tenax TA (TD-GC-MS).....	viii
Figura 4: Cromatograma integrado de la muestra NV006 en ambiente laboral con tubos Sulficarb (TD-GC-MS)	xi
Figura 5: Cromatograma integrado de la muestra NV011 en ambiente laboral con tubos Sulficarb (TD-GC-MS)	xii
Figura 6: Cromatograma integrado de la muestra convencional en ambiente laboral con tubos Sulficarb (TD-GC-MS)	xiii

Índice de tablas

Tabla 1: Resultados de la muestra NV006 en ambiente laboral con tubos Tenax TA (TD-GC-MS)	iv
Tabla 2: Resultados de la muestra NV011 en ambiente laboral con tubos Tenax TA (TD-GC-MS)	vi
Tabla 3: Resultados de la muestra convencional en ambiente laboral con tubos Tenax TA (TD-GC-MS)	ix
Tabla 4: Resultados de la muestra NV006 en ambiente laboral con tubos Sulficarb (TD-GC-MS)	xi
Tabla 5: Resultados de la muestra NV011 en ambiente laboral con tubos Sulficarb (TD-GC-MS)	xii
Tabla 6: Resultados de la muestra convencional en ambiente laboral con tubos Sulficarb (TD-GC-MS)	xiii

Anexo 3-A: Cromatogramas y tablas de COV captado en el ambiente de trabajo con tubos Tenax TA Inerte

A continuación, se muestra uno de los ensayos de cada uno de los tubos utilizados para la captación de COV en ambiente de trabajo y ensayados por TD-GC-MS como ejemplo.

- Acabado con resina de tipo poliéter

Cromatograma integrado muestra NV006

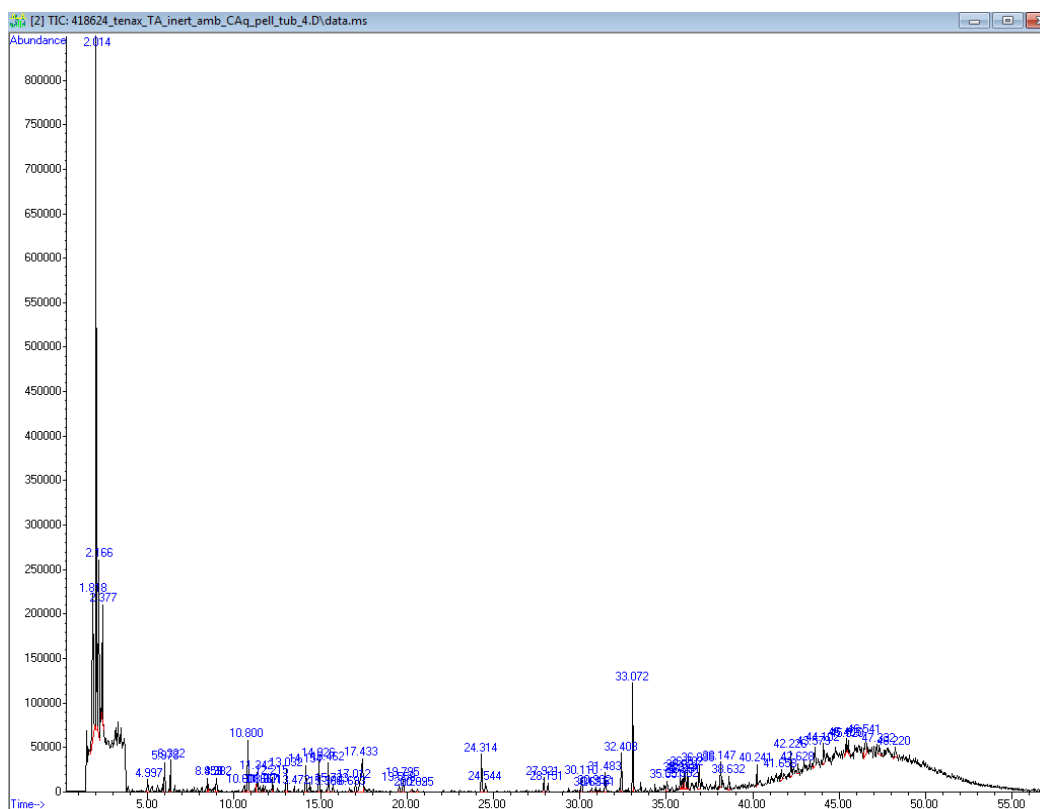


Figura 1: Cromatograma integrado de la muestra NV006 en ambiente laboral con tubos Tenax TA (TD-GC-MS)

Tabla de resultados muestra NV006:

Pico	Tr (min)	Área	% Ápico/Atot	Identificación NIST	CAS
1	1,818	700.006	34,9	Dióxido de sulfuro	7446-09-5
2	2,377	275.710	13,8	Trietilamina	121-44-8
3	4,997	33.917	1,7	Tolueno	108-88-3
4	8,459	44.933	2,2	2-Butenal, 2-etenil-	20521-42-0
5	8,982	38.350	1,9	Butil glicol	111-76-2
6	10,8	159.223	7,9	Benzaldehído	100-52-7

7	11,342	62.528	3,1	Fenol	108-95-2
8	12,215	39.083	2,0	Octanal	124-13-0
9	13,032	70.632	3,5	Etilhexanol	104-76-7
10	14,154	81.076	4,0	Acetofenona	98-86-2
11	14,926	79.108	3,9	Acetato de butil glicol	112-07-2
12	15,462	80.009	4,0	Nonanal	124-19-6
13	15,723	25.981	1,3	Ácido etilhexanoico	149-57-5
14	17,433	312.631	15,6	Ácido benzoico	65-85-0

Tabla 1: Resultados de la muestra NV006 en ambiente laboral con tubos Tenax TA (TD-GC-MS)

Observaciones:

Se identifica el dióxido de sulfuro que es un gas que bajo presión y temperatura puede explotar. Causa corrosión/irritación cutánea (Cat. 1A, B, C) y toxicidad aguda por inhalación (Cat. 3). Este producto puede ser el resultado de la descomposición del bisulfito, utilizado en el depilado de la piel y también como antioxidante para evitar la formación de Cr(VI).

La trietilamina que es uno de los analitos de interés del estudio (TEA) es un líquido de punto de ebullición 89°C que provoca corrosión cutánea, pudiendo producir lesiones irreversibles en la piel, una necrosis visible a través de la epidermis que alcanza la dermis. Los valores límite de exposición profesional se han establecido en 3ppm para VLA-EC (15min) y 1pp para VLA-ED (8h).

El tolueno es un líquido inflamable (Cat. 2) que causa corrosión/irritación cutánea (Cat. 1A, B, C), peligroso en caso de ingesta (Cat. 2), toxicidad específica en determinados órganos por exposición única (Cat.3) y toxicidad específica en determinados órganos por exposición repetida (Cat. 2).

El 2-butenal, 2-etenil presenta un punto de ebullición de 148°C, poco soluble en agua. No se han encontrado categorización de su peligrosidad.

El butil glicol es un líquido incoloro que se emplea en revestimientos, fabricación y uso como sustancia química intermedia, en productos de limpieza. Se trata de un disolvente de grasas orgánicas. Este producto se clasifica como tóxico agudo por vía oral (Cat. 4), tóxico agudo por vía cutánea (Cat. 4), tóxico agudo en caso de inhalación (Cat. 4), nocivo

en contacto con la piel (Cat. 2) y puede provocar serio daño/irritación de los ojos (Cat. 2).

El benzaldehído junto con la acetofenona son productos resultantes de la reacción del ozono y óxidos de nitrógeno con el agua. Estos compuestos dañan los tubos Tenax TA. Se producen cuando la captación de lleva a cabo en ambientes con altos niveles de humedad.

El fenol es un líquido de solubilidad moderada. La INSHT establece límites de exposición profesional vía dérmica (2003) en: VLA-ED: 2 ppm; 8 mg/m³ VLA-EC: 4 ppm; 16 mg/m³. Puede tratarse de un residuo derivado del uso de agentes sintéticos tánicos en la curtición-recurtición de la piel.

El octanal se clasifica como un líquido inflamable (Cat. 2) con un punto de ebullición de 171°C. Los aldehídos pueden producirse a partir de la descomposición de engrases (insaturados).

El etilhexanol es precursor para la producción de productos químicos, emulgentes y plastificantes. Se trata de un líquido inflamable (Cat. 4), que clasifica como corrosivo o irritante por vía cutánea (Cat. 2), irritante ocular o daños oculares graves (Cat. 2).

El acetato de butil glicol es un líquido incoloro de baja volatilidad, poco soluble en agua y miscible en la mayoría de solventes orgánicos. Se trata de un disolvente activo, retardador de evaporación o mejorador de brillo en todo tipo de tinturas/pinturas.

El nonanal es un líquido peligroso para el medio ambiente a largo plazo (Cat. 3). También provoca corrosión/irrit. cutánea (Cat. 1A, B, C). Los aldehídos pueden producirse a partir de la descomposición de los agentes de engrase (insaturados) aplicados a la piel.

El ácido etilhexanoico es un líquido con un punto de ebullición de 227°C. Está catalogado como tóxico para la reproducción (Cat. 2).

El ácido benzoico puede derivarse del tolueno y es intermediario en la fabricación de plastificantes y resinas. Clasificado como tóxico específico en determinados órganos tras una exposición repetida (Cat. 1), corrosivo/irrit. cutáneo (Cat. 1A, B, C) y irrit. ocular y serios daños oculares (Cat. 1).

- Acabado con resinas de tipo Policarbonato

Cromatograma integrado muestra NV011

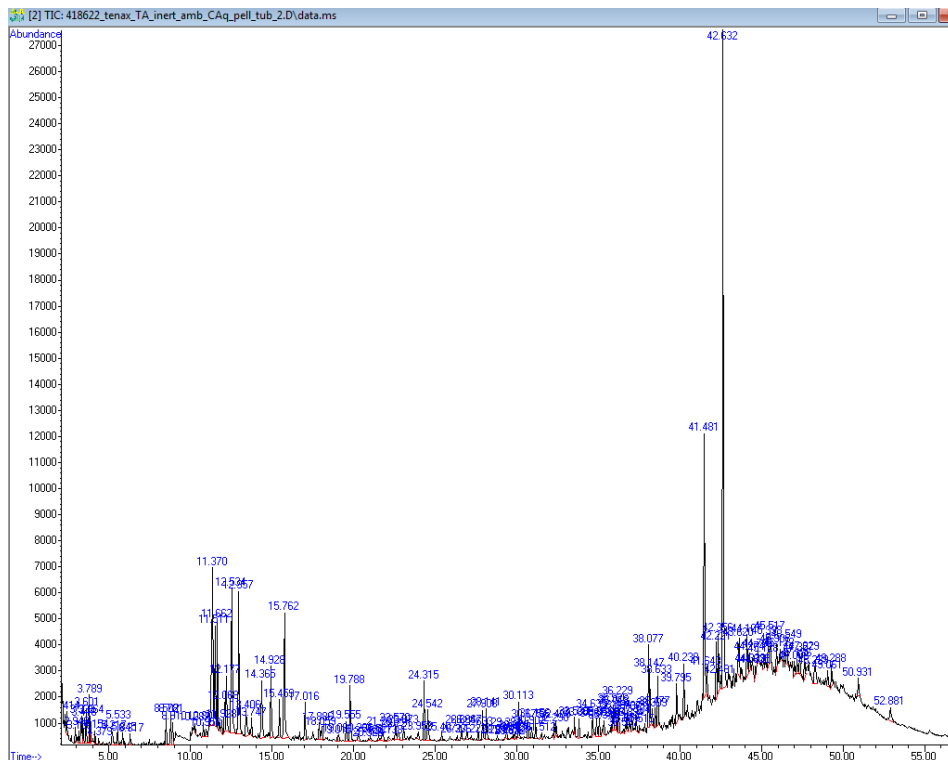


Figura 2: Cromatograma integrado de la muestra NV006 en ambiente laboral con tubos Tenax TA (TD-GC-MS)

Tabla de resultados muestra NV011:

Pico	Tr (min)	Área	Ápico/Atot	Identificación NIST	CAS
1	2,414	1.944	2,1	Etil propenil éter	928-55-2
2	5,217	2.607	2,8	Diisopropilamina	108-18-9
3	6,317	1.455	1,6	Dietilformamida	617-84-5
4	11,928	1.257	1,4	Dipropilenglicol monometil éter (Isómeros no calibrados por SCAN)	55956-21-3
5	12,068	2.871	3,1		55956-21-3
6	12,177	10.657	11,5		55956-21-3
7	12,534	26.642	28,8	Dipropilen glicol monometil éter (Isómero 1 SCAN) $tr = 12.90 \pm 0.45 \text{ min}$	13588-28-8
8	12,957	17.921	19,4		13588-28-8
9	13,406	5.098	5,5	Dipropilen glicol monometil éter (Isómero 2 SCAN) $tr = 13.40 \pm 0.45 \text{ min}$	13588-28-8
10	13,747	1.427	1,5		74733-99-6
11	15,762	20.633	22,3	Acetato de etilhexil	103-09-3

Tabla 2: Resultados de la muestra NV011 en ambiente laboral con tubos Tenax TA (TD-GC-MS)

Observaciones:

Se ha identificado etil propenil éter o 1-etoxipropeno en el ambiente labora, esta es una sustancia química peligrosa con un punto de ebullición que oscila entre los 67-76°C. Se trata de un líquido o vapor altamente inflamable (Categoría 2 de Líquidos inflamables) que causa irritación ocular, irritación cutánea y puede causar irritación respiratoria (Categoría 2 de Irritación cutánea y ocular). a sustancia peligrosa con un punto de ebullición que oscila entre los 67-76°C. Se trata de un líquido altamente inflamable (Categoría 2) que causa irritación ocular, irritación cutánea y puede causar irritación respiratoria (Categoría 2 de Irrit. cutánea y ocular). Es soluble en agua.

Otro compuesto volátil identificado es la diisopropilamina que es una sustancia peligrosa un punto de ebullición de 83-84°C. Se trata de un líquido inflamable (Cat. 2) que causa toxicidad aguda por ingesta (Categoría 4), corrosión/irritación cutánea (Categoría 1A, B, C), irritación ocular/daño severo en los ojos (Categoría 1) y toxicidad aguda por inhalación (Categoría 3).

La dietilformamida es un líquido inflamable (Cat. 3) con un punto de ebullición en torno a 176-177°C. Clasifica como irritante/corrosiva por vía cutánea (Cat. 2), tóxico específico en determinados órganos por exposición respiratoria única (Cat. 3) e irritante/corrosivo de los ojos (Cat. 2A).

El dipropilenglicol monometil éter que es uno de los COV de interés, está presente en el ambiente de trabajo. Este tiene un punto de ebullición de 190°C, y aunque se considera biodegradable en contacto con el agua, se determina su afección durante si manipulación limitándose la exposición a 100ppm (600mg/m³) según OSHA y NIOSH.

El acetato de etilhexilo se utiliza como disolvente en nitrocelulosa, resinas, lacas, productos de limpieza. Es un auxiliar coalescente en emulsiones de acabado.

- Acabado con resina convencional

Cromatograma integrado muestra convencional

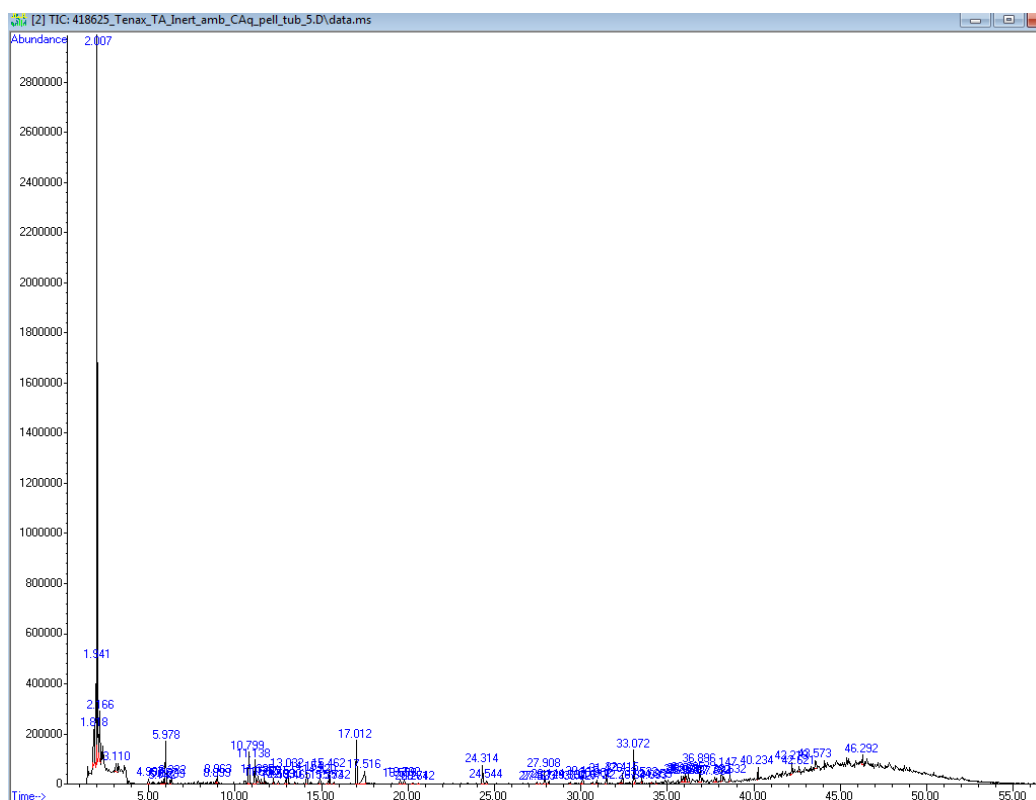


Figura 3: Cromatograma integrado de la muestra convencional en ambiente laboral con tubos Tenax TA (TD-GC-MS)

Tabla de resultados muestra convencional:

Pico	Tr (min)	Area	% Ápico/Átot	Identificación NIST	CAS
1	1,818	548.413	6,1	Dióxido de sulfuro	7446-09-5
2	2,007	6.118.142	67,7	Acetona	67-64-1
3	5,978	393.066	4,4	Tetracloroetileno	127-18-4
4	6,239	26.584	0,3	Acetato de butilo	123-86-4
5	8,899	39.479	0,4	Heptanal	111-71-7
6	8,963	65.251	0,7	Butil glicol	111-76-2
7	10,799	320.789	3,6	Benzaldehído	100-52-7
8	11,138	217.249	2,4	Isobutil cetona	108-83-8
9	11,335	69.147	0,8	Fenol	108-95-2
10	11,705	45.669	0,5	4,6-Dimetil-2-heptanona	19549-80-5
11	12,215	52.347	0,6	Octanal	124-13-0
12	12,509	44.990	0,5	Dipropilenglicol monometil eter	13588-28-8

13	12,93	43.631	0,5	(Isómero 1 SCAN) $tr= 12.90 \pm 0.45 \text{ min}$	20324-32-7
14	13,032	148.337	1,6	Dipropilenglicol monometil éter (Isómero 2 SCAN) $tr= 13.40 \pm 0.45 \text{ min}$	104-76-7
15	14,154	119.502	1,3	Acetofenona	98-86-2
16	14,92	74.352	0,8	Acetato de butil glicol	112-07-2
17	15,462	145.756	1,6	Nonanal	124-19-6
18	15,742	34.983	0,4	Ácido etilhexanoico	149-57-5
19	17,012	419.121	4,6	Acetato de etilhexil	103-09-3
20	19,782	85.052	0,9	Decanal	112-31-2
21	30,027	21.393	0,2	1-Clorodecano	1002-69-3

Tabla 3: Resultados de la muestra convencional en ambiente laboral con tubos Tenax TA (TD-GC-MS)

Observaciones:

El dióxido de sulfuro es un gas que bajo presión y temperatura puede explotar. Este compuesto químico ha sido identificado en el ambiente laboral y puede ser producto de la descomposición del bisulfito, para el blanqueamiento de la piel y reducir riesgo de producir CrVI.

La acetona es una sustancia líquida presenta un punto de ebullición de 56°C. Es una sustancia que se puede absorber por vía respiratoria. La INSHT (2011) establece valores de VLA-ED en 500 ppm; 1210 mg/m³ y VLB: 50 mg/l en orina.

El tetracloroetileno está catalogado en la categoría 2 de carcinogenicidad, tóxico acuático crónico (Cat. 2). Se establece valores de exposición en VL ambiental-EC =100ppm, VLA-EC 689 mg/m³, VL ambiental –ED=25 ppm y VLA-ED=172 mg/m³.

El acetato de butilo es un líquido inflamable tóxico específico en determinados órganos por exposición única (Cat. 3) produciendo efectos narcóticos.

El heptanal es un líquido inflamable, con punto de ebullición de 154°C corrosivo/irritante cutáneo (Cat. 3) y peligroso para el medio a largo plazo (Cat. 3).

El butil glicol es un líquido con punto de ebullición de 171°C que presenta unos límites exposición profesional (INSHT 2011): VLA-ED: 20 ppm; 98 mg/m³ VLA-EC: 50 ppm, 245 mg/m³.

El benzaldehído junto con la acetofenona son productos de la reacción del ozono y óxidos de nitrógeno con el agua. Estos dañan el tubo Tenax TA. Se producen en caso de trabajar con altos niveles de humedad.

La isobutilcetona es un líquido inflamable tóxico específico en determinados órganos por exposición única (irritación del tracto respiratorio) (Cat. 3).

El fenol es un líquido de solubilidad moderada. La INSHT establece límites de exposición profesional vía dérmica (2003) en: VLA-ED: 2 ppm; 8 mg/m³ VLA-EC: 4 ppm; 16 mg/m³. Puede tratarse de un residuo de agentes sintéticos tánicos.

La 4,6-Dimetil-2-heptanona es un líquido con un punto de ebullición entre 162-173°C. Clasifica como tóxico en determinados órganos por exposición única vía respiratoria (Cat. 3).

El octanal clasifica como un líquido inflamable (Cat. 2) con un punto de ebullición de 171°C. Los aldehídos pueden producirse a partir de la descomposición de engrases (insaturados).

El dipropilenglicol monometil éter 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.

El acetato de butil glicol es un líquido incoloro de baja volatilidad, poco soluble en agua y miscible en la mayoría de solventes orgánicos. Se trata de un solvente activo, retardador de evaporación o mejorador de brillo en todo tipo de tinturas/pinturas.

El nonanal es un líquido peligroso para el medio ambiente a largo plazo (Cat. 3). También provoca corrosión/irrit. cutánea (Cat. 1A, B, C). Los aldehídos pueden producirse a partir de la descomposición de engrases (insaturados).

El ácido etilhexanoico es un líquido con un punto de ebullición de 227°C. Está catalogado como tóxico para la reproducción (Cat. 2).

El acetato de etilhexilo se utiliza como disolvente en nitrocelulosa, resinas, lacas, productos de limpieza. Es un auxiliar coalescente en emulsiones de acabado.

El decanal es un líquido incoloro con punto de ebullición de 209 a una presión de 760mmHg. Este producto provoca daños serios e irritación ocular (Cat. 2) y es peligroso para el medio ambiente acuático a largo plazo (Cat. 3).

El 1-clorometano con es un líquido con un punto de ebullición a 223.7 a una presión de 760mmHg catalogado como cáncinogeno (Cat. 2) y peligroso para el medio ambiente acuático a largo plazo (Cat. 1).

Anexo 3-B: Cromatogramas y tablas de COV captado en el ambiente de trabajo con tubos Sulficarb

A continuación, se muestra uno de los ensayos de cada uno de los tubos utilizados para la captación de COV en ambiente de trabajo y ensayados por TD-GC-MS como ejemplo.

- Acabado con resina de tipo poliéter

Cromatograma integrado muestra NV006

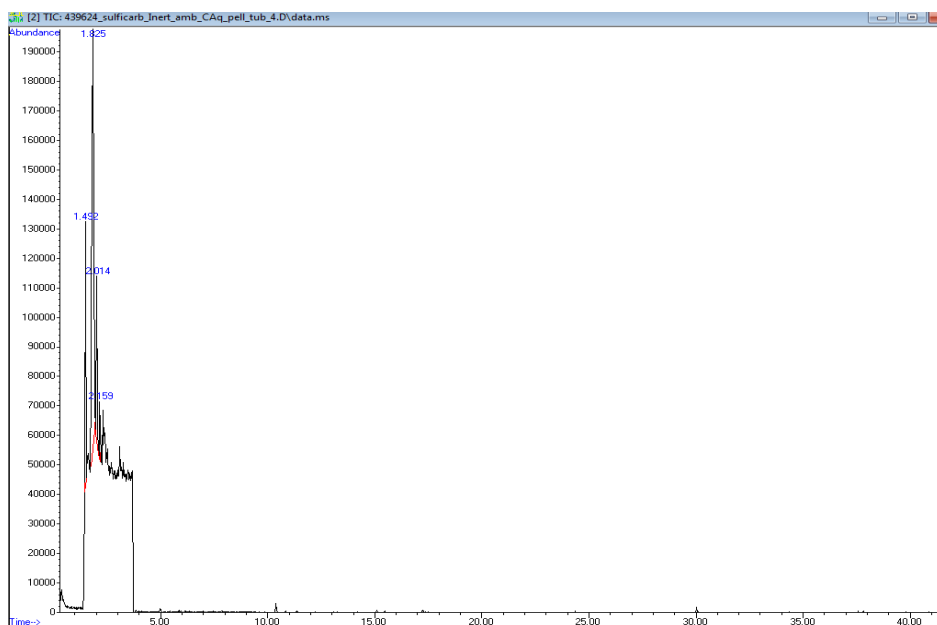


Figura 4: Cromatograma integrado de la muestra NV006 en ambiente laboral con tubos Sulficarb (TD-GC-MS)

Tabla de resultados muestra NV006:

Pico	Tr (min)	Área	Ápico/Átot	Identificación NIST	CAS
1	1,492	180.861	15,1	Oxígeno	7782-44-7
2	1,825	896.262	74,6	Dióxido de carbono	124-38-9
3	2,014	123.445	10,3	Acetona	67-64-1

Tabla 4: Resultados de la muestra NV006 en ambiente laboral con tubos Sulficarb (TD-GC-MS)

Observaciones:

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).

- Acabado con resinas de tipo Policarbonato

Cromatograma integrado muestra NV011

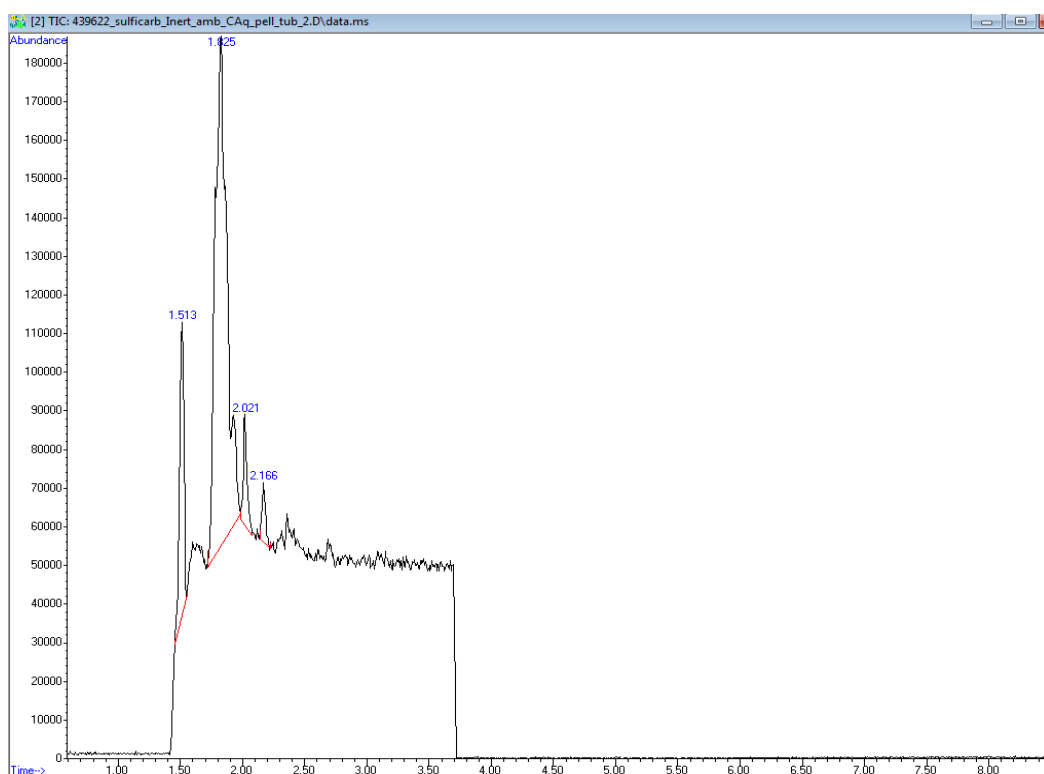


Figura 5: Cromatograma integrado de la muestra NV011 en ambiente laboral con tubos Sulficarb (TD-GC-MS)

Tabla de resultados muestra NV011:

Pico	Tr (min)	Área	Ápico/Átot	Identificación NIST	CAS
1	1,513	181.264	16,2	Oxígeno	7782-44-7
2	1,825	884.910	78,9	Dióxido de carbono	124-38-9
3	2,021	55.599	4,9	Acetona	64-67-1

Tabla 5: Resultados de la muestra NV011 en ambiente laboral con tubos Sulficarb (TD-GC-MS)

Observaciones:

Al igual que en la muestra anterior, se identifica acetona que es un disolvente que se utiliza en la limpieza del equipo de acabados y también moléculas pequeñas presentes en la composición del aire.

- Acabado con resina convencional

Cromatograma integrado muestra convencional

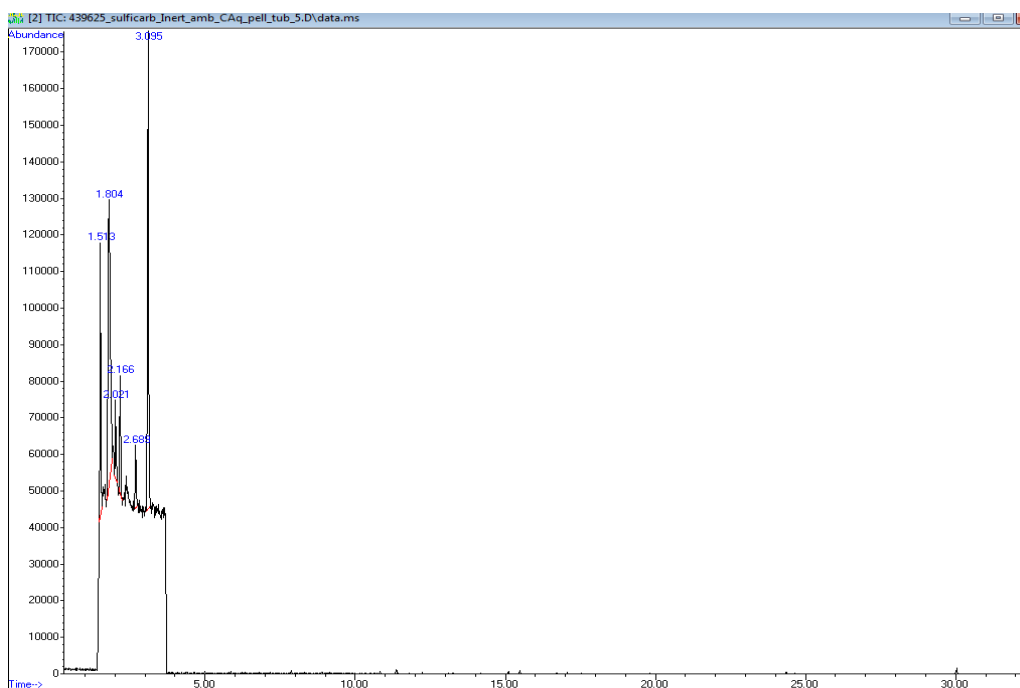


Figura 6: Cromatograma integrado de la muestra convencional en ambiente laboral con tubos Sulficarb (TD-GC-MS)

Tabla de resultados muestra convencional:

Pico	Tr (min)	Área	Ápico/Átot	Identificación NIST	CAS
1	1,513	146.620	16,3	Oxígeno	7782-44-7
2	1,804	404.365	45,0	Dióxido de carbono	124-38-9
3	2,021	42.699	4,7	Acetona	67-64-1
4	3,095	305.414	34,0	Benceno	71-43-2

Tabla 6: Resultados de la muestra convencional en ambiente laboral con tubos Sulficarb (TD-GC-MS)

Observaciones:

El oxígeno y el dióxido de carbono son moléculas que pertenecen a la composición del aire, la acetona se utiliza como disolvente de limpieza del equipo de acabados y el benceno también puede emplearse como disolvente en acabados.