

MÁSTER EN PREVENCIÓN DE RIESGOS LABORALES

ESPECIALIDAD EN HIGIENE INDUSTRIAL

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA



Control Ambiental de la Exposición a
Contaminantes Químicos
Exposición a Formaldehído

Autora: Aránzazu Ros
Liarte

Directora: Celia A. Prado
Burguete

Cartagena, a 9 de Octubre de 2013.

ÍNDICE

1. Introducción	2
2. Objetivo	4
3. El formaldehído: presentación de la sustancia, identificación y reacciones principales	6
3.1. Principales usos y aplicaciones	9
3.2. Fuentes de exposición	10
3.3. Absorción, distribución, metabolismo y excreción del formaldehído en el organismo	13
3.4. Toxicidad del formaldehído	15
3.4.1. Clasificación de las frases de riesgo (Reglamento 1272/2008)	15
3.4.2. Efectos toxicológicos del formaldehído	16
3.4.3. Valores límite ambientales del formaldehído	19
4. Control ambiental de la exposición a formaldehído	22
4.1. Clasificación de los métodos para el control del formaldehído en aire	22
4.2. Técnica analíticas	25
4.2.1. Espectrofotometría	25
4.2.2. Cromatografía de gases	27
4.2.3. Cromatografía líquida de alta resolución con detector UV/VIS	30
4.3. Métodos directos para la detección del contaminante	31
4.3.1. Tubos colorimétricos	31
4.3.1.1. Método 303-2-A/95 (INSHT)	33

4.3.2.	Monitores de lectura directa	34
4.3.2.1.	Método 3008 (NIOSH)	36
4.4.	Métodos de toma de muestra	36
4.4.1.	Frascos borboteadores o impingers	36
4.4.1.1.	Método MTA/MA-018/A89 (INSHT)	38
4.4.1.2.	Método Georghiou 1993	39
4.4.1.3.	Método TO-5 (EPA)	40
4.4.1.4.	Método 3500 (NIOSH)	40
4.4.2.	Filtros impregnados	41
4.4.2.1.	Método colorimétrico (NTP 873)	42
4.4.2.2.	Método de cromatografía líquida de alta resolución (National Board of Occupational Safety and Health, Sweden)	42
4.4.2.3.	Método de muestreo por difusión (National Institute for Working Life, Sweden)	43
4.4.2.4.	Método ID-205 (OSHA)	43
4.4.3.	Tubos adsorbentes	44
4.4.3.1.	Método 2539 (NIOSH)	44
4.4.3.2.	Método 2541 (NIOSH)	45
4.4.3.3.	Método 52 (OSHA)	45
4.4.4.	Cartuchos de gel de sílice	45
4.4.4.1.	Método MTA/MA/-062/A08 (INSHT)	46
5.	Conclusiones	49
6.	Bibliografía	57

ÍNDICE DE IMÁGENES

– Imagen 1. Fórmula química del Formaldehído.	6
– Imagen 2. Uso del formaldehído en un Laboratorio de Anatomía Patológica.	9
– Imagen 3. Aplicación del alisado de queratina en peluquerías.	12
– Imagen 4. Bombas de muestreo personal.	22
– Imagen 5. Filtro impregnado de captación por difusión.	23
– Imagen 6. Funcionamiento de un espectrofotómetro.	26
– Imagen 7. Funcionamiento de un cromatógrafo de gases.	27
– Imagen 8. Funcionamiento de un HPLC.	30
– Imagen 9. Tubos colorimétricos marca Dräger Safety.	33
– Imagen 10. Monitor de lectura directa de formaldehído.	34
– Imagen 11. Frascos borboteadores.	36
– Imagen 12. Trabajador durante un muestreo con frascos borboteadores.	37
– Imagen 13. Unión de dos moléculas de ácido cromotrópico con una de formaldehído.	38
– Imagen 14. Reacción del formaldehído con el ácido cromotrópico y el ácido sulfúrico.	39
– Imagen 15. Reacción entre la 2,4-dinitrofenilhidracina y el formaldehído.	40
– Imagen 16. Reacción entre el bisulfito de sodio y el formaldehído.	41
– Imagen 17. Disposición de un filtro impregnado en la zona de respiración del trabajador.	41
– Imagen 18. Reacción entre el reactivo (MNBDH) y el formaldehído.	43
– Imagen 19. Tubo con adsorbente sólido colocado en la zona de respiración del trabajador.	44

– Imagen 20. Estructura de la oxazolidina.	45
– Imagen 21. Cartuchos de gel de sílice.	46
– Imagen 22. Toma de muestra mediante frascos borboteadores.	52
– Imagen 23. Toma de muestra mediante muestreador pasivo.	53
– Imagen 24. Toma de muestra mediante tubos adsorbentes.	54

ÍNDICE DE TABLAS

– Tabla 1. Propiedades físico-químicas del formaldehído.	7
– Tabla 2. Exposición a formaldehído según la actividad laboral.	13
– Tabla 3. Efectos agudos de la exposición a formaldehído.	16
– Tabla 4. Efectos de la ingesta de formaldehído.	16
– Tabla 5. Clasificación del formaldehído por diferentes organismos oficiales.	18
– Tabla 6. Valores Límite Ambientales por países.	20
– Tabla 7. Métodos para la toma de muestra del formaldehído.	24
– Tabla 8. Características principales de los métodos de muestreo.	49

ÍNDICE DE ESQUEMAS

– Esquema 2. Toxicocinética del formaldehído en el organismo.	14
---	----

ÍNDICE DE GRÁFICOS

– Gráfico 1. Tiempo de análisis frente a temperatura.	51
– Gráfico 2. Límite de detección frente a VLA-EC.	55

Introducción

Capítulo

1



1. Introducción

Como se define en la normativa, el Trabajo Fin de Máster es una asignatura obligatoria necesaria para concluir con éxito los objetivos del Máster en Prevención de Riesgos Laborales.

El presente proyecto titulado “Control ambiental de la exposición a contaminantes químicos: exposición a formaldehído” pertenece a la especialidad de Higiene Industrial y ha sido realizado por la alumna de la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT), Aránzazu Ros Liarte y dirigido por la Doctora Celia Prado Burguete, del Instituto de Seguridad y Salud Laboral de la Región de Murcia.

Con el paso del tiempo se ha ido disponiendo de numerosas evidencias científicas en relación con los efectos para la salud del ser humano debidos a la inhalación de este compuesto químico. Son conocidos sus efectos irritantes, pero además, en los últimos años hay un creciente consenso, basado en estudios epidemiológicos, acerca de que el formaldehído provoca diversos tipos de cánceres, entre ellos, el de nasofaringe. La Agencia Internacional de Investigación del Cáncer clasificó al formaldehído como carcinógeno para los humanos en el año 2004. En el año 2011, se ha enviado una propuesta a la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos (ECHA) para que se revise la información sobre esta sustancia con vistas a su clasificación como carcinógeno a nivel europeo. En el caso de que se considere legalmente como un carcinógeno, le será de aplicación el RD REAL DECRETO 665/1997, de 12 de mayo, sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes cancerígenos durante el trabajo. En este RD se indica que, en el caso de que no pueda eliminarse completamente, la exposición de los trabajadores deberá ser tan baja como sea técnicamente posible. De esta forma, se hace necesario que se investigue sobre métodos de toma de muestra y análisis, que sean cada vez más precisos y cuyos límites de detección puedan alcanzar valores suficientemente bajos.

Objetivo

Capítulo

2



2. Objetivo

Es importante conocer cuáles son las actividades en las que está presente este contaminante y en qué niveles de concentración se encuentra, con objeto de efectuar un estudio y comparación de los métodos de toma de muestra y análisis de la concentración del formaldehído en el ambiente laboral que permita conocer si los métodos disponibles son adecuados para la determinación de muy bajas concentraciones.

Como objetivo secundario, en este proyecto se pretende dar a conocer las principales características del formaldehído y sus efectos toxicológicos, tanto en exposiciones agudas como crónicas, para concienciar a la sociedad de los peligros que supone la realización de una determinada actividad laboral en la que esté presente dicho compuesto.

**El formaldehído:
presentación de la sustancia,
identificación y reacciones
principales**

Capítulo

3



3. El Formaldehído: presentación de la sustancia, identificación y reacciones principales

El formaldehído es el compuesto químico más simple perteneciente al grupo de los aldehídos. Su descubrimiento data de 1859 a manos del químico ruso A.M. Butlerow, la primera persona que sintetizó un polímero de este compuesto al hidrolizar acetato de metileno. Una vez terminada la reacción, le llamó la atención el olor característico que provenía del producto, sin embargo, no supo identificarlo.

En 1867, August Wilhelm Van Hoffman lo identificó como formaldehído y desarrolló los aspectos prácticos para su síntesis, haciendo reaccionar el metanol y el aire en presencia de un catalizador de platino (al poner en contacto una corriente de aire cargada de alcohol metílico con un espiral de platino incandescente). La preparación del formaldehído puro fue descrita en 1882 por Kekulé. Además, ese mismo año se inició la producción industrial de formaldehído cuando Tollens descubrió un método para regular el vapor del metanol.

La producción industrial a gran escala de este compuesto químico tuvo lugar en 1889 en Alemania pero, fue en 1901 cuando apareció un considerable interés por el desarrollo de los diferentes usos del formaldehído.

Este agente químico se caracteriza por ser, a temperatura ambiente, un gas incoloro, de olor sofocante y muy soluble en agua, en la cual polimeriza rápidamente. A temperaturas menores de -20°C es un líquido transparente e incoloro. Debido a su elevada capacidad de polimerización, su uso se da habitualmente en forma de disolución acuosa (formol), con una concentración de formaldehído al 30 – 50%, conteniendo hasta un 15% de metanol como estabilizante. Algunas de sus propiedades físico-químicas se muestran en la tabla 1.

El formaldehído es un gas inflamable y altamente reactivo. El calor de combustión es de 4.47 kcal/g y forma mezclas explosivas bajo presión atmosférica con el aire y el oxígeno. Su reactividad es tan elevada que puede interaccionar consigo mismo a través de un proceso de autopolimerización para generar paraformaldehído. Se descompone por acción del calor, aunque se necesitan temperaturas muy elevadas, y reacciona con rapidez al entrar en contacto con agentes oxidantes fuertes, álcalis, ácidos, fenoles y urea. Es soluble en agua, alcoholes y otros disolventes polares. En disoluciones acuosas el formaldehído se hidroliza y polimeriza y puede existir como metilenglicol, polioximetileno y otros compuestos.

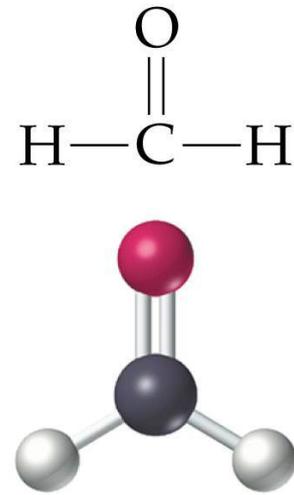


Imagen 1. Fórmula química del Formaldehído.



Tabla 1. Propiedades físico-químicas del formaldehído.

Nº CAS	50-00-0
RTECS	LP8925000
NU: CE / EINECS	200-001-8
Nº UN	2209 (Solución acuosa con mínimo 25% de formaldehído) 1198 (formaldehído en solución inflamable) 2213 (paraformaldehído)
Sinónimos	Metanal, Óxido de Metileno, Oximetileno, Metilaldehído, Oxometano, Formalina (solución con agua), Aldehído Fórmico, Formol, Metilen Glicol, BFV, FA, IVALON, KARSAN, FYDE, LYSOFORM, Formaldehyde (Inglés).
Fórmula molecular	H ₂ CO
Punto de ebullición (760 mm Hg)	-19,5 °C; sustancia pura 97 °C; formalina (37% formaldehído, 15% metanol) 101 °C; formalina (37% formaldehído, sin metanol)
Punto de fusión	-92 °C; sustancia pura -15 °C; formalina (37% formaldehído, 15% metanol)
Presión de vapor	10 mm Hg, -88 °C; sustancia pura 3883 mm Hg, 25 °C; sustancia pura
Densidad relativa (agua = 1)	0,815 g/ml; sustancia pura -20 °C/4 °C 1,067 g/ml; formalina (37% formaldehído, 15% metanol)
Solubilidad en agua	Muy soluble, mayor del 55%; 20 °C
Otras solubilidades	Benceno, Acetona, Éter, Cloroformo, Metanol y Etanol
Densidad relativa de vapor (aire = 1)	1,067; sustancia pura -20 °C 1,030; formalina (37% formaldehído, 15% metanol)
Constante de la Ley de Henry	2,65 x 10 ⁻² Pa x m ³ / mol
Límites de Inflamabilidad (%vol)	7%-73%; 25 °C
Temperatura de Autoignición	300 °C; sustancia pura 430 °C; formalina (37% formaldehído, 15% metanol)
Punto de Inflamación	50 °C; formalina (37% formaldehído, 15% metanol) 85 °C formalina (37% formaldehído, sin metanol)
pH	2,8 a 4,0

Desde el punto de vista industrial se aprecian seis tipos de reacciones principales en las que interviene el formaldehído: descomposición, polimerización, reducción y oxidación, adición, condensación y formación de resinas.



– Descomposición

Ocurre a temperaturas por encima de 150 °C y da lugar a dióxido de carbono y metanol. Por encima de los 350 °C se obtiene monóxido de carbono e hidrógeno. Gracias a esta vía y en presencia de catalizadores metálicos (aluminio, platino, cobre, cromo) se puede conseguir metanol, formato de metilo, ácido fórmico y metano.

– Polimerización

La polimerización del formaldehído sucede a temperaturas que normalmente se encuentran por debajo de 100 °C; este proceso ocurre tanto en forma gaseosa pura como en sus soluciones. Se cataliza con sustancias polares como ácidos, álcalis o agua. Los productos de la reacción corresponden a paraformaldehído en fase gaseosa y polioximetilenos en solución con agua.

En cuanto a incompatibilidades, cuando el formaldehído reacciona con ácido clorhídrico o con otros cloruros orgánicos se forma el compuesto bis-clorometil éter, que es una sustancia considerada como cancerígena, además de que el contacto de esta sustancia con bases fuertes provoca polimerizaciones peligrosas por la cantidad de energía liberada y por el riesgo de explosión que esto trae consigo.

– Reducción y Oxidación

Este tipo de reacciones son fundamentales, no sólo para la fabricación de productos a partir de formaldehído, sino también para su metabolización y eliminación dentro del organismo.

Este compuesto se puede reducir a metanol con hidrógeno en presencia de un catalizador de níquel. Se oxida con ácido nítrico, permanganato de potasio, dicromato de potasio u oxígeno hasta ácido fórmico o dióxido de carbono y agua. En presencia de metilatos de aluminio o magnesio el paraformaldehído reacciona para dar lugar a formato de metilo.

En este tipo de reacciones, el formaldehído puede presentar algunas incompatibilidades a consecuencia de su comportamiento como agente reductor poderoso, de reacción violenta, con aminas, compuestos azo, ditiocarbamatos, metales alcalinos y alcalinotérreos, sulfuros, compuestos alifáticos insaturados, peróxidos orgánicos y agentes oxidantes fuertes como el ácido perclórico.

– Adición

Con ácido hidrociánico forma glicolonitrilo. Con acetileno genera 2-butino-1,4-diol. Las bases fuertes convierten al formaldehído en una mezcla de hexosas por condensación aldólica múltiple.



– Condensación

Interviene en reacciones de condensación junto con grupos amino. Con aminos e hidrógeno se producen metil-aminas. Con amoníaco produce hexametilentetramina, con cloruro de amonio forma mono, di y trimetilamina y ácido fórmico, dependiendo las condiciones de reacción. Reacciona con muchas sustancias generando grupos metilol como en el caso de metilolfenol, mono, di y trimetilolurea, etc. Las sustancias aromáticas se combinan con el formaldehído y producen difenilmetanos. Por esta vía se obtienen las hidracinas, hidrazonas y semicarbazonas.

– Formación de Resinas

La reacción de condensación del formaldehído con urea, melamina, uretanos, amidas, amidas aromáticas sulfonadas y fenoles produce una gran cantidad de resinas de uso en diferentes áreas.

3.1. Principales usos y aplicaciones

El principal uso del formaldehído es la generación de resinas. Con este fin se producen resinas de urea Formaldehído, resinas de poliacetal, resinas fenólicas, resinas de melamina-Formaldehído, de hexametilentetramina, de trimetilolpropano, de 1,4-butanodiol, de pentaeritritol y otras. Las resinas de urea Formaldehído se usan en el tratamiento de papel y textiles, en compuestos de moldeo, en recubrimientos para superficies y en espumas; las resinas fenólicas se emplean en aislamientos y en adhesivos para conglomerados de madera; las resinas de melamina se emplean en recubrimiento de superficies, en laminados y en adhesivos para madera; la hexametilentetramina se usa en resinas fenólicas termoestables, en agentes de curado para resinas y en explosivos; el trimetilolpropano se usa en la fabricación de uretanos, de lubricantes, de resinas alquídicas y de acrilatos multifuncionales; el 1,4-butanodiol se usa en la generación de tetrahidrofurano, de butirolactona y de polibutentereftalato; finalmente el pentaeritritol se usa en la fabricación de resinas alquídicas, de lubricantes sintéticos y en explosivos. Otros usos de las resinas generadas a partir del formaldehído incluyen la fabricación de productos para usos eléctricos como interruptores, tomacorrientes y en partes de motores eléctricos.



Imagen 2. Uso del formaldehído en un Laboratorio de Anatomía Patológica.



Las industrias de los detergentes y agentes de limpieza se valen de las propiedades insecticidas, germicidas y funguicidas del formaldehído para emplearlo como conservante en jabones, detergentes y agentes de limpieza; en la industria de los cosméticos se usa para la fabricación de jabones, desodorantes, champús y en productos para la higiene oral; en la industria azucarera se utiliza como inhibidor de crecimiento bacteriano en los jugos de caña; en la medicina, para la desinfección y esterilización de equipo médico y en preparaciones de preservación de tejidos; se usa como biocida y agente auxiliar de refinado en la industria del petróleo; la industria agrícola lo incorpora en el mantenimiento de granos, desinfección del suelo, protección de las raíces de plantas contra infecciones y como protección de la proteína dietaria en alimentos para rumiantes; en alimentación se aplica como conservante de alimentos secos y en la preservación de pescado, aceites y grasas.

En la industria de los metales se emplea como inhibidor de corrosión, en la recuperación de oro y plata y para operaciones de electroplateado. En la perforación de pozos petroleros se usa como vehículo en procesos de deposición con vapor y en la industria de los fertilizantes, el formaldehído se emplea en la fabricación de resinas diseñadas para la liberación lenta de fertilizantes en el suelo.

3.2. Fuentes de exposición

El formaldehído es un intermediario del metabolismo celular normal, aunque puede tener también un origen exógeno, siendo un contaminante atmosférico y de aguas residuales. Intracelularmente, se forma durante la peroxidación lipídica en situaciones de estrés oxidativo. La eliminación de este formaldehído, que es muy tóxico para la célula, es necesaria para su supervivencia. Por otra parte, también se encuentra presente en muchas frutas y verduras, tales como tomates, peras, manzanas, etc.

La principal fuente de producción de formaldehído en el medioambiente es la descomposición natural (oxidación fotoquímica) del metano presente en la atmósfera. Este compuesto procede de la ganadería, la agricultura y de las actividades humanas relacionadas con la descomposición de los componentes orgánicos volátiles, tales como las emisiones de automóviles y aviones, el tabaquismo, el gas natural, los combustibles fósiles, la incineración de desechos y el refinado de petróleo. Además, el formaldehído forma parte de muchas frutas y verduras tales como tomates, peras, manzanas, etc.

Una de las peculiaridades de este agente químico es que no se acumula en el ambiente ya que, bajo condiciones atmosféricas, la luz solar fotooxida con facilidad esta sustancia a bióxido de carbono, que se metaboliza y se biodegrada. Entre los productos de degradación están el ácido fórmico y el monóxido de carbono. El formaldehído no parece acumularse en agua, plantas o animales y, aunque se encuentra en algunos alimentos, las cantidades son muy pequeñas.

La concentración de formaldehído en aire exterior está por debajo de 0.001 mg/m^3 en áreas alejadas de la ciudad y de 0.02 mg/m^3 en zonas urbanas. En el interior de las casas, la concentración suele ser mayor, entre 0.02 y 0.06 mg/m^3 , debido al desprendimiento de formaldehído que se produce como consecuencia de su presencia en un gran número



de productos que se encuentran habitualmente dentro de los hogares. Algunos de estos productos son, por ejemplo, muebles, pinturas, materiales de construcción, prendas textiles y, sobre todo, el tabaco. Aunque el interior de las viviendas no concentra niveles preocupantes de este compuesto, sería recomendable reducir al máximo su presencia en los hogares, dada la sensibilidad que pueden presentar algunas personas y los efectos que puede causar durante un tiempo de exposición prolongado.

En los ambientes laborales donde se emplee el formaldehído o cualquier producto que lo contenga y donde no se tomen las medidas preventivas necesarias, los niveles de concentración pueden dispararse y superar los valores límite ambientales, provocando que el trabajador esté expuesto a la inhalación, ingestión o contacto con esta sustancia y a los posibles riesgos para la salud que se puedan derivar de dicha exposición.

Según la Agencia Francesa de Seguridad Sanitaria en el Ambiente Laboral, en algunos sectores de actividad, la concentración durante 8 horas de exposición puede superar los 1.23 mg/m^3 , lo que supone un riesgo de desarrollar cáncer nasofaríngeo producido por la inhalación de formaldehído. Por otro lado, aunque la concentración en determinados ambientes laborales esté por debajo de ese valor, no se puede descartar el riesgo de que los trabajadores puedan padecer cáncer de nasofaringe, sobre todo si la concentración se encuentra comprendida entre 0.25 mg/m^3 y 1.23 mg/m^3 .

La utilización de resinas urea-formol y fenol-formol en lacas, pinturas, barnices colas y adhesivos, así como en resinas de aislamiento termoacústico, resinas para la realización de moldes de fundición, etc., hacen que el formaldehído se encuentre presente en muchos y variados ambientes laborales, tanto por su uso directo, como por su empleo como producto intermedio.

Otro sector en el que predomina la exposición de los trabajadores a elevadas concentraciones de este compuesto es la medicina y, concretamente, la anatomía patológica. Además, en este caso cabe destacar la exposición que sufren los estudiantes de ciencias de la salud (Medicina, Logopedia, etc.) a la hora de realizar prácticas con cuerpos y órganos conservados en disoluciones de formaldehído.

Durante la realización de ciertos trabajos, tales como biopsias, perfusiones, lavados, etc., se producen niveles de contaminación ambiental por formaldehído que superan los criterios higiénicos propuestos para el contaminante. Además, se generan considerables niveles de contaminación residual por manipulación de las disoluciones, a los que no sólo se verán expuestos los técnicos encargados de los trabajos, sino el resto del hospital, si las tareas no se encuentran debidamente aisladas.

Recientemente se ha incrementado el uso del formaldehído en la industria cosmética debido a los novedosos tratamientos de alisado de queratina para el cabello, que se emplean en las peluquerías. Cuando el formaldehído se encuentra en una disolución acuosa al 40%, recibe el nombre de formol, y éste sirve como preservante y fijador, facilitando la aplicación de la queratina. El problema es que, al planchar el pelo durante el tratamiento para sellar finalmente la queratina, el formaldehído se libera en forma de

vapor exponiendo, tanto a los empleados como a los clientes, a su inhalación. Aunque existen algunos productos que afirman ser “libres de formaldehído”, la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) ha realizado una investigación en la que se ha descubierto que, en muchas etiquetas de productos utilizados para este tipo de tratamientos, el formaldehído puede permanecer oculto bajo sinónimos y, por lo tanto, no ser detectado por los trabajadores. Otra alarma social destapada durante esta misma investigación es la existencia en el mercado de productos que, a pesar de no estar compuestos por formaldehído, al contener determinadas sustancias químicas como, por ejemplo, el ácido timonacico (también denominado ácido thiazolidinecarboxílico), cuando se encuentran sometidos al calor para que la sustancia se fije al cabello, dan lugar a una reacción de la que se desprende formaldehído.



Imagen 3. Aplicación de alisado de queratina en peluquerías.

La OSHA llevó a cabo un estudio acerca de la concentración de formaldehído a la que estaban expuestos los trabajadores de 7 salones de peluquería de Oregón, que utilizan productos para el alisado de queratina de la marca “Brazilian Blowout”. En él se comprobó que la exposición variaba considerablemente en función de la ventilación del local, el número de tratamientos aplicados a lo largo de la jornada y la duración de los mismos. La concentración más elevada fue de 1.88 ppm en un periodo de 26 minutos y durante la operación de secado. Por otro lado, el valor más alto detectado para la exposición diaria fue de 0.331 ppm. En general, la concentración de formaldehído a lo largo de una jornada laboral de 8 horas está comprendida entre 0.006 ppm y 0.33 ppm, mientras que la de corta exposición se encuentra entre 0.11 ppm y 1.88 ppm.

Por todo ello, resulta de vital importancia el control sobre el etiquetado de todos estos productos y la formación e información del personal que lo utiliza durante el desarrollo de su actividad laboral.



A continuación, se muestra una tabla procedente de la Nota Técnica de Prevención 873, en la que se indica la concentración media de formaldehído a la que están expuestos los trabajadores de diferentes actividades laborales:

Tabla 2. Exposición a formaldehído según la actividad laboral.

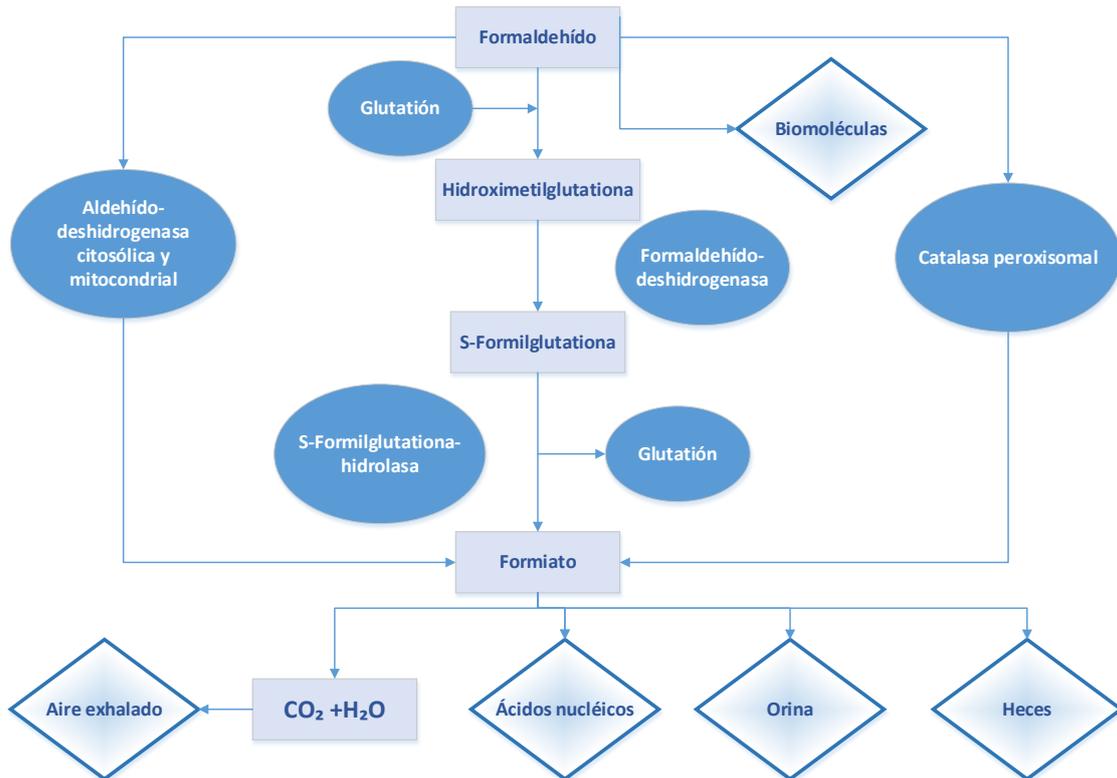
Actividad	Concentraciones (ppm)
Curtidos	0,09 - 4,00
Soldadura térmica	0,02 - 0,03
Resinas fenólicas	0,05 - 0,30
Fundiciones	0,09 - 1,25
Fabricación de muebles	0,20 - 0,33
Oficinas (decoración)	0,19 - 0,33
Edificios (reformas)	0,60 - 1,20
Hospitales (limpieza y desinfección)	0,01 - 1,62
Laboratorio de anatomía patológica	0,08 - 6,90
Archivo de muestras anatomía patológica	0,22 - 0,36
Endoscopias	0,01 - 0,08
Sala de autopsias	0,07 - 8,40
Archivo de muestras autopsias	1,10 - 1,60
Prácticas disección de cadáveres	0,38 - 2,94
Aire urbano	0,02 - 0,04
Peluquerías (Tratamiento de queratina)	0.006 - 0.33

3.3. Absorción, distribución, metabolismo y excreción del formaldehído en el organismo

La principal vía de absorción del formaldehído es la inhalatoria, aunque también puede penetrar por vía digestiva y, en pequeñas cantidades, por vía dérmica. Una vez se absorbe por el organismo, se transforma y se destruye rápidamente por acción metabólica.

Casi todos los tejidos del organismo son capaces de oxidar el formaldehído transformándolo en una sustancia no tóxica, denominada formiato, que se elimina fácilmente por la orina. Además, puede metabolizarse en dióxido de carbono y ser eliminado durante la respiración, o bien, ser expulsado a través de las heces en forma de sales u otros metabolitos.

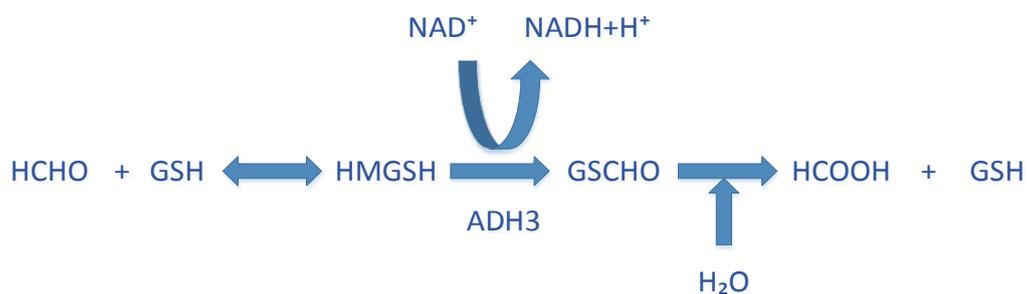
En el caso de que no sea excretado, el organismo lo emplea para la generación de moléculas más grandes asimilables por los tejidos. Sin embargo, puede suceder que se incorpore al ácido desoxirribonucleico (ADN), al ácido ribonucleico (ARN) o a diversas proteínas del organismo, alterándolas de forma reversible o irreversible, contribuyendo al desarrollo de varios tipos de enfermedades de elevada gravedad y a posibles mutaciones.



Esquema 1. Toxicocinética del formaldehído en el organismo.

La glutatión es una de las enzimas más detoxificantes conservadas e implicadas en el metabolismo de muchos xenobióticos. El amplio rango de sustratos de la enzima permite proteger a la célula mediante la conjugación de la glutatión a sustratos electrofílicos, generando compuestos menos reactivos y más solubles, fácilmente eliminados de la célula a través de transportadores de membrana específicos.

La formaldehído deshidrogenasa es una enzima ubicua, presente en el reino vegetal y animal. La eliminación del formaldehído dentro de la célula se realiza principalmente mediante esta enzima, que depende directamente de la glutatión.



- HCHO: Formaldehído; GSH: Glutatión; HMGSH: Hidroximetilglutaciona; ADH3: Formaldehído deshidrogenasa; GSCHO: S-Formilglutaciona; HCOOH: Formiato.

Tal y como se ha comentado en párrafos anteriores, el formaldehído se produce durante el metabolismo celular normal, pero su concentración aumenta con el estrés oxidativo. La formaldehído deshidrogenasa dependiente de la glutatión, en presencia del NAD^+ ,



cataliza la oxidación de formaldehído. El sustrato real de la enzima es el hidroximetilglutaciona que se forma de la reacción espontánea entre el formaldehído y la glutatión.

El formiato se oxida a dióxido de carbono por medio de la formiato-hidrógeno liasa, una enzima acoplada a una hidrogenasa de producción de H₂.



3.4. Toxicidad del formaldehído

3.4.1. Clasificación de las frases de riesgo (Reglamento 1272/2008)



H301 Tóxico en caso de ingestión.

H311 Tóxico en contacto con la piel.

H331 Tóxico en caso de inhalación.



H351 Se sospecha que provoca cáncer.

H370 Provoca daños en los órganos.



H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.



H317 Puede provocar una reacción alérgica en la piel.



3.4.2. Efectos toxicológicos del formaldehído

El formaldehído está considerado como un producto potencialmente peligroso ya que, tanto una exposición aguda como crónica puede producir en el ser humano síntomas y efectos de tal magnitud que acarreen, como consecuencia, el desarrollo de graves enfermedades e, incluso, la muerte.

Los efectos agudos de la exposición a formaldehído por vía inhalatoria son, principalmente, irritación a nivel del tracto respiratorio superior y de los ojos.

A continuación, se expone una tabla que relaciona los efectos que puede sufrir el ser humano expuesto a diferentes concentraciones de formaldehído:

Tabla 3. Efectos agudos de la exposición a formaldehído.

Concentraciones (mg/m ³)	Efectos agudos
0,06 – 1.23	Detección de olor (desarrolla alguna tolerancia).
0.61 – 3.68	Irritación ligera de ojos y del tracto respiratorio superior.
3.68 – 12.3	Irritación moderada de ojos y del tracto respiratorio superior.
6.13 – 37	Dolor del pecho, disnea, tos, náuseas y vómitos.
61 – 123	Neumonitis tóxica y edema pulmonar.
>123	Muerte.

Entre los síntomas y signos de la intoxicación aguda se encuentran: el aliento y orina con olor a formaldehído, sensación de náuseas, vértigo, molestias epigástricas, diarrea, vómitos, cefalea, visión borrosa, taquicardia, depresión de Sistema Nervioso Central, piel sudorosa, fría y cianótica, edema pulmonar, disnea; puede aparecer una neumonía secundaria, convulsiones, daño renal, hematuria, anuria y en casos extremos puede haber un colapso cardiovascular, shock secundario, acidosis metabólica, coma y muerte.

Cuando la intoxicación tiene lugar por vía digestiva, puede dar como resultado una lesión grave corrosiva del esófago y estómago. Provoca de inmediato dolor abdominal y de garganta intenso, puede haber vómito y diarrea, seguido por colapso, pérdida de la conciencia y anuria. La muerte se da por asfixia y fallo respiratorio y/o cardiovascular.

Tabla 4. Efectos de la ingesta de formaldehído.

Cantidad ingerida (mg)	Efectos agudos
20 – 200	Molestia leve gástrica y faríngea.
600 – 2000	Dolor y sequedad de la garganta, vómitos, cianosis, pulso rápido e irregular.
5000 – 10000	Dolor, ulceración, edema de la glotis, asfixia y muerte.



La exposición dérmica puede causar efectos de irritación y sensibilización de la piel y de los ojos. Puede producir descamación, sequedad, prurito y quemaduras, endurecimiento de uñas, alergias, eczema irritativo y/o alérgico. Además, estos efectos pueden ser consecuencia tanto de una exposición a vapor, como a soluciones acuosas concentradas de formaldehído.

Con respecto a la exposición a formaldehído por vía inhalatoria, las intoxicaciones crónicas cobran protagonismo sobre las intoxicaciones agudas, debido a que estas últimas son menos frecuentes porque se suelen producir únicamente como consecuencia de accidentes (derrames, fugas de producto, etc.).

En las intoxicaciones crónicas, la persona se encuentra habitualmente expuesta a ciertos niveles de concentración de formaldehído, generalmente superiores a los máximos permitidos, que inducen al desarrollo de una cierta tolerancia a este compuesto, haciendo que la persona no reaccione ante la acción irritante de los vapores ni ante su olor sofocante.

La exposición prolongada puede causar secuelas respiratorias crónicas como la pérdida progresiva del olfato, asma, rinitis, sinusitis, bronquitis, síntomas neurológicos como cefalea, fatiga, somnolencia, pérdida de la concentración, efectos mutagénicos y carcinogénicos.

Los daños para la salud suelen ser mayores que en el caso de las intoxicaciones agudas porque se presentan de forma asintomática, con afecciones sutiles o con cuadros clínicos difusos, dificultando su diagnóstico y tratamiento. Progresivamente, la enfermedad va evolucionando, causando daños muy graves y, a veces irreversibles, que pueden tener como consecuencia incapacidad, invalidez o incluso la muerte.

A pesar de todos los efectos toxicológicos anteriormente mencionados, hay que destacar, por encima de todos ellos, la carcinogénesis. Después de varios estudios epidemiológicos y de un largo periodo de investigaciones, en el año 2004 la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer de la Organización Mundial de la Salud (IARC) clasificó el formaldehído como cancerígeno en humanos (Grupo 1).

Sin embargo, aún hay muchas organizaciones que ponen en duda esta clasificación, tal y como se muestra en la tabla número 5, en la que se indica la categoría que cada organismo le ha asignado a la carcinogénesis del formaldehído y el significado o descripción de dicha categoría.



Tabla 5. Clasificación del formaldehído por diferentes organismos oficiales.

Organización	Clasificación	Descripción
ECHA ^{*1}	2	Sospechoso de producir cáncer en humanos.
ACGIH ^{*2}	A2	El formaldehído es cancerígeno en animales de experimentación. Los estudios epidemiológicos disponibles son conflictivos o insuficientes para confirmar un aumento del riesgo en humanos expuestos.
IARC	1	Carcinogénico para el ser humano. Existen pruebas suficientes de que el formaldehído provoca cáncer nasofaríngeo, pero insuficientes para la leucemia o el cáncer sinusoidal.
Unión Europea	3	Posibles efectos carcinogénicos preocupantes en el hombre, pero sin pruebas disponibles para realizar una evaluación satisfactoria.
SCOEL ^{*3}	C	Agente cancerígeno para el que se puede sustentar un umbral práctico en los estudios de mecanismos y/o toxicocinética. Los límites de exposición profesional basados en la salud se pueden fundamentar en la existencia de un NOAEL (Máximo nivel probado en el que no se observan efectos tóxicos).
NTP ^{*4}	N-1	Carcinógeno conocido.
España (INSHT ^{*5})	No cancerígeno	No se clasifica el formaldehído como cancerígeno pero se le asignan dos notas: sensibilizante y reclasificado por la IARC como carcinogénico en humanos (grupo 1).
España (RD 1272/2008)	2	Posibles efectos carcinogénicos preocupantes en el hombre, pero sin pruebas disponibles para realizar una evaluación satisfactoria.

*1: European Chemicals Agency.

*2: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

*3: Scientific Committee on Occupational Exposure Limits.

*4: National Toxicology Program.

*5: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.



3.4.3. Valores límite ambientales del formaldehído

El formaldehído tiene asignados diferentes valores límite ambientales que dependen de la legislación de cada país aunque, después de la clasificación realizada por la IARC, se ha incrementado el interés por llevar a cabo investigaciones más profundas que determinen, de un modo más preciso, la carcinogénesis de esta sustancia.

El gobierno francés ha propuesto a la Agencia Europea de Sustancias Químicas (ECHA) que se clasifique el formaldehído como cancerígeno, en cuyo caso entraría en la categoría 1 (1A para el nuevo reglamento de clasificación CLP). Según la asociación francesa ASEF, Francia ya propuso en 2005 clasificar el formaldehído como cancerígeno de primera categoría con la frase R:49 "causa cáncer por inhalación".

Sin embargo, la oficina europea de sustancias químicas (ECB) no llegó a decisión alguna. La mencionada asociación francesa confía en que en esta ocasión la ECHA responda positivamente.

En lo que se refiere a la legislación española, el valor límite ambiental de corta exposición para el formaldehído es de 0.3 ppm (0.37 mg/m³). Este VLA-EC coincide con el propuesto por la American Conference of Industrial Hygienists (ACGIH) y ambos están basados en su efecto irritativo agudo. Uno de los aspectos que diferencian a España de otros países de su entorno es el hecho de que no exista un valor límite ambiental de exposición diaria. En el documento de "Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos" elaborado por el INSHT, aparecen tres notas referidas al formaldehído:

- S: Esta sustancia tiene prohibida total o parcialmente su comercialización y uso como fitosanitario y/o como biocida.
- Y: Reclasificado, por la International Agency for Research on Cancer (IARC) de grupo 2A (probablemente carcinogénico en humanos) a grupo 1 (carcinogénico en humanos).
- Sen: Sensibilizante.

A continuación, se muestran los valores límite ambientales que algunos países proponen para la concentración ambiental del formaldehído (ver Tabla 6). En ella se puede observar que España es uno de los países más restrictivos con respecto a la concentración de formaldehído en el ambiente laboral, junto con Dinamarca (0.3 ppm o 0.4 mg/m³) y Bélgica (0.3 ppm y 0.38 mg/m³). El valor más bajo propuesto, de 0,1 ppm, corresponde al National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH, EEUU).

Por encima de todos, destacan los valores asignados por Australia y Reino Unido. Ambos mantienen valores límite ambientales de exposición diaria y los de corta exposición tienen un valor más de 6 veces superior al de España.



Tabla 6. Valores Límite Ambientales por países.

	Valor Límite Ambiental de Exposición Diaria		Valor Límite Ambiental de Corta Exposición	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
Australia	1	1,2	2	2,5
Austria	0,5	0,6	0,5	0,6
Bélgica	—	—	0,3	0,38
Canadá (Ontario)	—	—	1	—
	—	—	1,5	—
Canadá (Quebec)	—	—	2	—
Dinamarca	0,3	0,4	0,3	0,4
Francia	0,5		1	—
Alemania	0,3	0,37	0,6 (1)	0,74 (1)
Hungría		0,6	—	0,6
Japón	0,1	—	—	—
Letonia		0,5	—	—
Nueva Zelanda	0,33 (2)		1	—
	0,5 (3)	—	—	—
Polonia	—	0,5	—	1
Singapur	—	—	0,3	0,37
Corea del Sur	0,5	0,75	1	1,5
España	—	—	0,3	0,37
Suecia	0,3	0,37	0,6	0,74
Suiza	0,3	0,37	0,6	0,74
Países Bajos	—	0,15	—	0,5
EE.UU NIOSH	0,016	—	0,1	—
EE.UU OSHA	0,75	—	2	—
Reino Unido	2	2,5	2	2,5

- (1) Momentáneamente se pueden dar valores de 1 ml/m³ (1.2 mg/m³) que no deberían ser excedidos.
- (2) Para un periodo de 8 horas.
- (3) Para un periodo de 12 horas.

Control ambiental de la exposición a formaldehído

Capítulo

4



4. Control ambiental de la exposición a formaldehído

4.1. Clasificación de los métodos para el control del formaldehído en aire

Desde el momento en el que se descubrió la toxicidad del formaldehído para la salud del ser humano, se han estudiado diferentes técnicas de muestreo para poder analizar su concentración en el ambiente laboral y comprobar, así, la cantidad de sustancia a la que estaban expuestos los trabajadores. Con el paso del tiempo, estas técnicas han ido evolucionando y han dejado paso a métodos analíticos de mayor precisión, con límites de detección más bajos y, lo más importante, la muestra captada ha pasado de ser ambiental para ser personal, lo que permite obtener una representación más fiel de la situación a la que está sometido un determinado trabajador, con unas características profesionales y personales propias.

Como la principal vía de entrada en el organismo del formaldehído es la inhalatoria, este proyecto va a dirigir su atención hacia los métodos que determinan la concentración del formaldehído en aire.

Los métodos para la toma de muestra del contaminante en aire se pueden clasificar en dos grupos atendiendo al tipo de captación. Los métodos de captación activa utilizan una bomba que aspira el aire hacia el muestreador, mientras que los pasivos se basan en el proceso de difusión de los gases para captar el contaminante.

Para los métodos de captación activa del contaminante, el equipo utilizado es una bomba de diafragma o pistón de bajo caudal. Tiene que ser de poco peso (máximo 1,2 kg), para que el trabajador pueda llevarla sujeta al cuerpo durante el tiempo que dure el muestreo. Debe tener autonomía de funcionamiento (entre 2 y 8 horas) y margen de caudal relativamente limitado, regulado por un mecanismo de control constante o por número de emboladas.

Las bombas que se utilizan para el muestreo de gases y vapores son las de tipo G, con un margen de caudales entre 0,005 y 0,5 L/min e intervalo de pérdida de carga entre 0,01 y 10 kPa.



Imagen 4. Bombas de muestreo personal.

Por otro lado, como elementos comunes, las bombas deben disponer de: un sistema de sujeción para ser fijadas a la persona, un indicador de funcionamiento defectuoso o un sistema de desconexión automático en caso de variación importante o interrupción de



caudal, un fusible o limitador de corriente y un ajuste de caudal no manipulable sin herramientas o apoyo externo.

En el mercado se pueden encontrar bombas para todo tipo de caudales:

- Bajo caudal (< 0,5 L/min).
- Alto caudal (> 0,5 L/min).
- Polivalentes (son capaces de cubrir un margen más amplio de caudales).

Aunque disponen de mecanismos de autorregulación del caudal, el procedimiento habitualmente recomendado en los métodos analíticos exige una calibración del conjunto bomba, captador y conexiones previa al muestreo y otra posterior para constatar que la diferencia de caudal es inferior al 5%.

En cambio, la captación de la muestra mediante métodos pasivos resulta mucho más sencilla que en los activos, puesto que no requieren el uso de bombas de muestreo personal.

La difusión es un mecanismo propio de las sustancias gaseosas que provoca que, si existe una diferencia en el gradiente de concentración de la mezcla, las moléculas se desplacen desde la zona de mayor concentración hacia la de menos concentración.

El proceso consiste en la fijación del contaminante por difusión en el muestreador. La concentración se calcula en base a la cantidad de contaminante determinada en el captador, el tiempo que ha durado el muestreo (nunca inferior a 30 min y recomendable a partir de 4 h) y un factor que representa la velocidad de captación por difusión (Sampling Rate, SR, en inglés), obtenido experimentalmente, y que depende del coeficiente de difusión del contaminante en aire y de la geometría del captador.



Imagen 5. Filtro impregnado de captación por difusión.

Por lo general, se han desarrollado más métodos activos que pasivos para la determinación del formaldehído en el ambiente laboral. No obstante, los muestreadores que funcionan por difusión tienen límites de detección igual de bajos y precisos que los que necesitan de una bomba de aspiración.



En la siguiente tabla se encuentran recogidos todos los métodos de toma de muestra que se van a estudiar a lo largo del capítulo.

Tabla 7. Métodos para la toma de muestra del formaldehído.

Referencia	Fuente	Método de toma de muestra	Procedimiento analítico	Captación
303-2-A/95	INSHT	Lectura directa	Cambio de coloración	Activa
3800	NIOSH	Lectura directa	FTRS	Activa
Georghiou (1993)	Monografía 88 (IARC 2006)	Frascos borboteadores	Espectrofotometría	Activa
T-O5	EPA	Frascos borboteadores	HPLC/UV	Activa
MTA/MA-018/A89	INSHT	Frascos borboteadores	Espectrofotometría	Activa
3500	NIOSH	Filtros y frascos borboteadores	Espectrofotometría	Activa
Método Colorimétrico	NTP 873	Filtros impregnados	Espectrofotometría	Pasiva
Método de Cromatografía Líquida de Alta Resolución	National Board of Occupational Safety and Health, Sweden	Filtros impregnados	HPLC/UV	Pasiva
MNBDH	National Institute for Working Life, Sweden	Filtros impregnados	HPLC/UV	Pasiva
ID-205	OSHA	Monitor. Papel impregnado	Espectrofotometría	Pasiva
2539	NIOSH	Tubos adsorbentes	CG/FID y CG/MS	Activa
2541	NIOSH	Tubos adsorbentes	CG/FID	Activa
52	OSHA	Tubos adsorbentes	CG/NSD	Activa
RADIELLO	NTP 873	Cartuchos	HPLC/UV	Pasiva
2016	NIOSH	Cartuchos	HPLC/UV	Activa
TO-11A	Environmental Protection Agency	Cartuchos	HPLC/UV	Activa
MTA/MA-062/A08	INSHT	Cartuchos	HPLC/UV	Activa



- FTIRS: Espectrometría infrarroja mediante la transformación de Fourier.
- GC/FID: Cromatografía de gas/ detección con ionización de llama.
- GC/MS: Cromatografía de gas/ espectrometría de masas.
- GC/NSD: Cromatografía de gas/ detector de nitrógeno selectivo.
- HPLC/UV: Cromatografía líquida de alta resolución/detector ultravioleta.
- PTFE: Politetrafluoroetileno.
- EPA: Environmental Protection Agency.
- NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health.
- OSHA: Occupational Safety and Health Administration.
- INSHT: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
- NTP 873: Nota Técnica de Prevención 873.
- HSE: Health and Safety Executive.

4.2. Técnicas analíticas

4.2.1. Espectrofotometría

La espectrofotometría es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en una disolución. Se basa en la capacidad de absorción que tienen las moléculas que componen una determinada sustancia, ante un flujo de radiaciones electromagnéticas.

Para llevar a cabo este tipo de análisis se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda del rayo de luz que va a irradiar la muestra. Es importante que el contaminante muestreado permanezca disuelto en un disolvente adecuado, para que la medición sea lo más exacta posible. Los disolventes dependerán de los componentes de la sustancia muestreada y de los contaminantes que se pretendan analizar.

Aunque pueden variar en diseño, en especial con la incorporación de ordenadores para el análisis de datos, todos los espectrofotómetros constan de:

1. Una fuente de energía radiante: lámpara de deuterio y tungsteno.
2. Un monocromador para la selección de radiaciones de una determinada longitud de onda: filtros, prismas, redes de difracción.
3. Un compartimento donde se aloja un recipiente transparente (cubetas o tubos) que contenga la muestra. Pueden ser de vidrio, cuarzo o plástico transparente.



Para medir en UV se deben usar las de cuarzo o sílice fundido, porque el vidrio no transmite la radiación UV.

4. Un detector de luz y un amplificador convertidor de las señales luminosas en señales eléctricas.
5. Un registrador o sistema de lectura de datos.

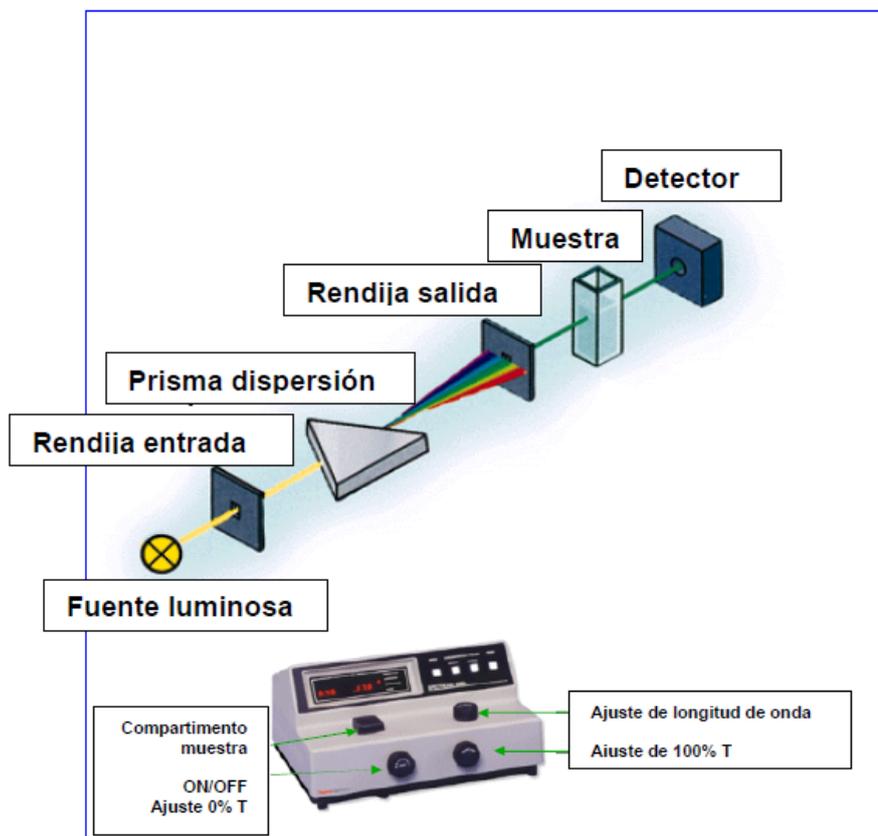


Imagen 6. Funcionamiento de un espectrofotómetro.

Desde el punto de vista operativo, el primer paso es seleccionar la fuente de luz y la longitud de onda a la que se va a realizar la medida.

Se mide primero la absorbancia del disolvente (conocido como blanco) y al que se le asigna el valor de cero mediante el ajuste del mando, de forma que la intensidad incidente y transmitida sean iguales y, por tanto, la absorbancia sea cero. A continuación, se pone en la celdilla la cubeta con la muestra y se lee la absorbancia de ésta. La absorción de energía infrarroja de la muestra es directamente proporcional a la concentración del compuesto que se desea medir y el espectro de absorción de dicho compuesto facilita información que permite describirlo y cuantificarlo.

El espectrofotómetro con transformada de Fourier se diferencia en que, en lugar de monocromador, tiene un interferómetro. Con este tipo de aparatos se puede acceder a

la región del infrarrojo lejano y, por eso, se ha extendido su uso reemplazando a los espectrofotómetros convencionales.

4.2.2. Cromatografía de gases

La cromatografía es una técnica de análisis cuyo objetivo es la separación de los componentes de una mezcla, que se distribuyen en dos fases, una móvil y otra estacionaria.

En la cromatografía de gases, la fase móvil es un gas y la estacionaria un líquido de baja volatilidad o un sólido. La muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La fase móvil, que es un gas inerte, no interactúa con las moléculas del analito ya que, su única función es la de transportarlo.

Las partes que conforman un cromatógrafo de gases son las siguientes:

1. El sistema de inyección de la muestra.
2. Las columnas y los sistemas de control de la temperatura.
3. El detector.
4. El procesador de los datos obtenidos.

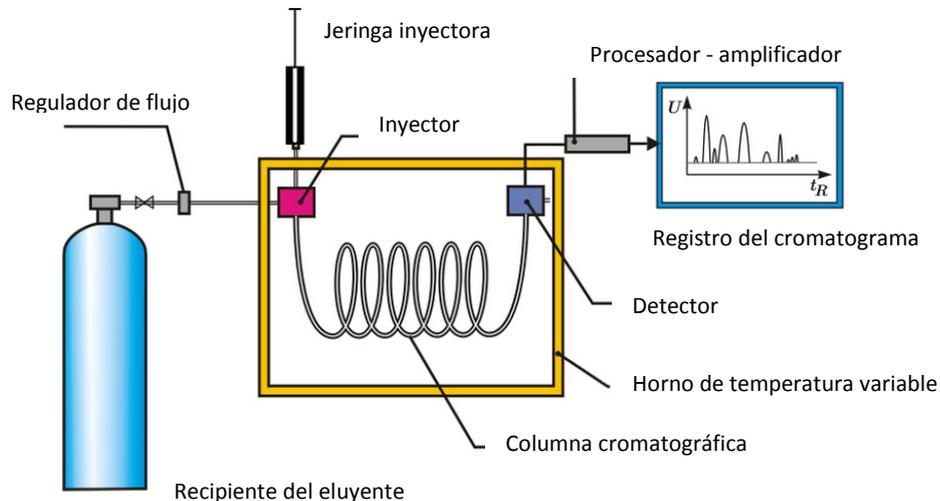


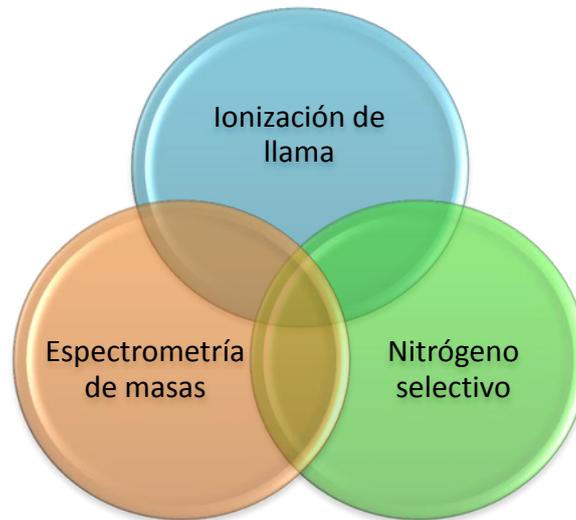
Imagen 7. Funcionamiento de un cromatógrafo de gases.

Una vez en la columna, la muestra se somete a elevadas temperaturas y los componentes se van separando debido a las diferentes solubilidades que presentan en cada fase. Los componentes más solubles en la fase estacionaria tardan más tiempo en recorrerla que los menos solubles.

Algunos de los métodos anteriormente mencionados para la determinación del formaldehído en aire, utilizan esta técnica analítica. Sin embargo, no es igual en todos



los casos ya que, se clasifican en tres tipos, atendiendo al proceso de detección que utilice el equipo:



En cromatografía de gases, el detector de ionización de llama (FID) es uno de los detectores más extensamente utilizado. Su funcionamiento se basa en la pirólisis del gas portador y la muestra a analizar.

Cuando el gas portador y el analito entran en la columna cromatográfica, se mezclan con hidrógeno y son sometidos a una llama de alta temperatura, encendida mediante una chispa eléctrica. La mayoría de los compuestos orgánicos, a elevadas temperaturas, se pirolizan, dando lugar a la producción de iones y electrones, que son conductores eléctricos. Este hecho se aprovecha estableciendo una diferencia de potencial entre la parte inferior del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama. La corriente generada es baja, por lo que se necesita un amplificador de alta impedancia.

El objetivo del sistema es determinar el número de átomos de carbono que entran en el detector por unidad de tiempo.

El detector de ionización de llama es más sensible a la masa que a la concentración. En consecuencia, tiene la ventaja de que los cambios en el caudal de la fase móvil tienen muy poco efecto sobre la respuesta del detector. Además, posee una elevada sensibilidad, un amplio intervalo de respuesta, bajo ruido de fondo y un mantenimiento mínimo. La única desventaja que presenta este equipo es que la muestra se destruye cuando se piroliza.

En el caso de que el detector del cromatógrafo de gases sea un espectrómetro de masas, el proceso varía un poco. La mezcla de compuestos, inyectada en el cromatógrafo, se separa en la columna cromatográfica, obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados, que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas.



La espectrometría de masas es una técnica analítica en la que se ioniza la muestra mediante impacto electrónico, que bombardea las moléculas con electrones de una cierta energía. Una vez ionizadas las moléculas, se aceleran y se conducen hacia el sistema colector mediante campos eléctricos o magnéticos. La velocidad alcanzada por cada ión será dependiente de su masa. La detección consecutiva de los iones produce el espectro de masas de la sustancia, que es diferente para cada compuesto químico y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del compuesto analizado. Además, permite medir la concentración de las sustancias, tiene una gran sensibilidad, proporciona información estructural sobre la molécula analizada, suministra información isotrópica y facilita los resultados en décimas de segundo.

En último lugar está la cromatografía de gases con detección de nitrógeno selectivo, que tiene una configuración similar a la ionización de llama sólo que, en este caso, es un detector selectivo de los compuestos orgánicos que contienen fósforo y nitrógeno.

El efluente de la columna se mezcla con hidrógeno, pasa a través de la llama, y se quema. El gas caliente fluye alrededor de una bola de silicato de rubidio calentada eléctricamente. La bola caliente forma un plasma que alcanza una temperatura de 600 a 800°C, lo que hace que se produzcan insólitamente una gran cantidad de iones a partir de las moléculas que contienen fósforo o nitrógeno. El resultado es una gran corriente de iones, la cual se utiliza para la determinación de compuestos que contienen esos dos elementos.

En comparación con el detector de ionización de llama, es unas 500 veces más sensible para los compuestos que contienen fósforo y unas 50 veces más sensible a las especies nitrogenadas.

En general, las funciones principales de la cromatografía de gases, sea cual sea el tipo de detector que utilice, son:

- Proporcionar un gasto o flujo constante del gas transportador (fase móvil).
- Permitir la introducción de vapores de la muestra en la corriente de gas que fluye.
- Contener la longitud apropiada de fase estacionaria.
- Mantener la columna a la temperatura apropiada (o la secuencia del programa de temperatura).
- Detectar los componentes de la muestra conforme eluyen de la columna.
- Proveer una señal legible proporcional en magnitud a la cantidad de cada componente.

4.2.3. Cromatografía líquida de alta resolución con detector UV/VIS

La cromatografía líquida de alta resolución o High Performance Liquid Chromatography (HPLC) es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla, basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica. Esta técnica analítica sigue un mecanismo parecido a la cromatografía de gases.

La muestra pasa por la columna cromatográfica a través de la fase estacionaria, mediante el bombeo de un líquido (fase móvil) a alta presión. La muestra a analizar es introducida en pequeñas cantidades y sus componentes se retrasan diferencialmente dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria. El grado de retención de los componentes de la muestra depende de la naturaleza del compuesto, de la composición de la fase estacionaria y de la fase móvil. El tiempo que tarda un compuesto en ser desorbido de la columna se denomina tiempo de retención y se considera una propiedad identificativa característica de un compuesto en una determinada fase móvil y estacionaria.

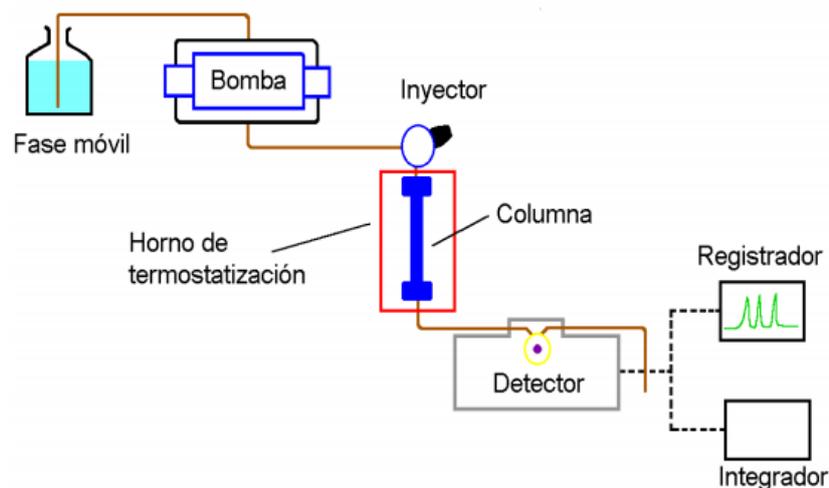


Imagen 8. Funcionamiento de un HPLC.

La utilización de presión en este tipo de equipos incrementa la velocidad lineal de los compuestos y reduce su difusión dentro de la columna, mejorando la resolución de la cromatografía. Los disolventes más utilizados son el agua, el metanol y el acetonitrilo. Existen una gran variedad de detectores, sin embargo, los detectores ultravioleta son los más utilizados en la industria porque la absorción UV es un parámetro específico para cada compuesto.

Las razones de la popularidad de esta técnica son su sensibilidad, su fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas exactas, su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles y, sobre todo, su gran aplicabilidad a sustancias que son de primordial interés en la industria, en muchos campos de la ciencia y para la sociedad en general.



4.3. Métodos directos para la detección del contaminante

Los métodos de lectura directa son aquellos que determinan la concentración del contaminante de forma inmediata, sin necesidad de un análisis posterior en el laboratorio. Existen en el mercado una gran variedad de diseños, de complejidad tecnológica y características técnicas muy variables.

Atendiendo a la forma de presentación del contaminante en el aire se clasifican en:

- Medidores de concentración de gases.
- Instrumentos colorimétricos (papeles reactivos, líquidos reactivos, tubos indicadores con reactivo sólido, combinaciones de los anteriores).
- Monitores de lectura directa.

En el caso del formaldehído destacan los dos últimos métodos, cuyo procedimiento se describe en los siguientes apartados.

4.3.1. Tubos colorimétricos

Entre los métodos de lectura directa se encuentran los tubos indicadores con reactivo sólido (tubos colorimétricos), cuyo procedimiento consiste en hacer pasar un determinado volumen de aire contaminado a través de un tubo graduado. El interior del tubo alberga un lecho impregnado con una sustancia que, al entrar en contacto con el formaldehído, reacciona cambiando de color. La determinación de la concentración del formaldehído en aire se produce al medir la longitud de la mancha sobre la escala graduada que, para facilitar la interpretación de los resultados, viene graduada en ppm o en porcentaje en volumen, dependiendo de la sustancia de que se trate.

La lectura del tubo debe hacerse inmediatamente después de terminar el muestreo, ya que la coloración y extensión de la mancha pueden variar con el tiempo. Los tubos son de un solo uso y se deben tener en cuenta la presión y la temperatura en el lugar y momento del muestreo. Además, están calibrados junto con la bomba recomendada por el fabricante, por lo que no es recomendable utilizarlos con otra bomba distinta aunque suministre el mismo volumen de aire, ya que podría afectarse el perfil o la longitud de la mancha.

Existen dos tipos de tubos colorimétricos: los de corta y los de larga duración.

En los de corta duración, se emplea una bomba para hacer pasar un determinado volumen de aire a través del tubo colorimétrico. El tiempo necesario para el muestreo está comprendido entre 10 segundos y 15 minutos y, por lo general, se recomienda su utilización para los siguientes fines:



Estimar la concentración puntual del contaminante.

Calcular la variación de la concentración de un contaminante en el espacio o en el tiempo.

Calcular la concentración del contaminante cerca de la fuente de emisión.

Localizar períodos de exposición elevada para, posteriormente, fijar los tiempos de muestreo.

Determinar concentraciones pico.

Conocer la presencia del contaminante en espacios cerrados.

Detectar fugas.

Determinar emisiones de corta duración.

Los tubos colorimétricos de larga duración proporcionan una medida integrada que representa la concentración media del contaminante durante el período de muestreo. La duración del muestreo con este tipo de tubos está comprendida entre 1 y 8 horas, por lo que se utilizan para:

Estimar la concentración promedio del contaminante y compararla con un valor límite de larga duración.

La principal ventaja de la utilización de los tubos colorimétricos es su rapidez de respuesta, ya que no es necesario un análisis posterior y, por consiguiente, están particularmente indicados en aquellos casos en los que se precisa conocer con rapidez la presencia de un compuesto que puede ocasionar daños agudos. Por el contrario, existen algunos inconvenientes que limitan el uso de este tipo de instrumentos debido a:



- Su baja especificidad ya que, el muestreo puede verse afectado por la interacción con otros componentes.
- La gran influencia de la temperatura sobre la medición puesto que, las temperaturas bajas provocan variaciones de color y las temperaturas altas influyen en el volumen muestreado proporcionando resultados erróneos.
- La imprecisión de los resultados, con un coeficiente de variación entre el 5 y el 40%.
- Y los errores sistemáticos que se producen durante su utilización: error de calibración del fabricante; variaciones en las condiciones de almacenamiento de los tubos; disminución de la hermeticidad en la bomba de aspiración; y obturación de los canales de aspiración.

4.3.1.1. Método 303-2-A/95 (INSHT)

Como se ha comentado en el apartado anterior, este método consiste en hacer pasar el aire contaminado con formaldehído, mediante una bomba mecánica de fuelle y con recorrido constante de 100 ml de aire por embolada, a través de un tubo constituido por una ampolla, que se rompe en el momento del muestreo. Dicha ampolla contiene vapores de xileno y una capa blanca que alberga el reactivo, ácido sulfúrico.



Imagen 9. Tubos colorimétricos marca Dräger Safety.

Si el formaldehído resulta ser uno de los componentes del aire, dentro del tubo colorimétrico aparece una mancha de un tono rosado sobre el reactivo. Con la escala graduada del tubo se mide la longitud de la mancha, obteniéndose la concentración en ppm.

El límite de detección resulta poco importante en este tipo de equipos porque sólo se suelen utilizar para detectar la presencia de algún contaminante, no para determinar su concentración.

Estos instrumentos son de un solo uso pero, además, tienen fecha de caducidad, debiéndose guardar en lugar fresco para su almacenamiento y conservación.



4.3.2. Monitores de lectura directa

Existe una amplia gama de instrumentos de lectura directa para la medida de concentraciones de gases y vapores, también denominados monitores.

El dispositivo típico de un monitor de gases es un elemento sensor que genera una señal eléctrica proporcional a la concentración en aire del contaminante a medir. La señal es manipulada por el instrumento de forma digital o analógica hasta convertirla en una indicación numérica en la pantalla de presentación.

Este tipo de instrumentos dispone de un gran número de utilidades entre las que destacan: mediciones de exposición personal, mediciones para comparar con valores límite ambientales de corta duración o valores pico, detección de fugas o de cambios en la concentración de los contaminantes, determinación de focos emisivos, mediciones en espacios confinados y visualización de la exposición personal mediante videos.

Además, se pueden emplear como sistema de alarma cuando la concentración del contaminante supere determinados valores o como redes de medición en continuo.



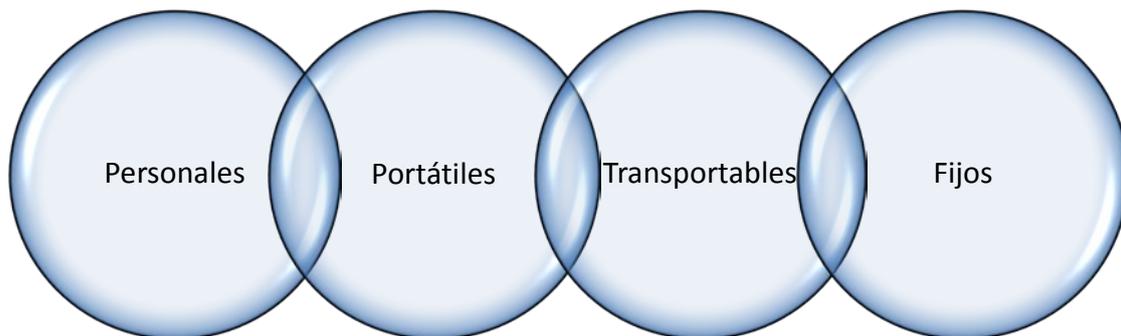
Imagen 10. Monitor de lectura directa de formaldehído.

En el mercado se pueden encontrar diferentes tipos de monitores en función del principio físico utilizado para la detección del gas:



Eléctricos	<ul style="list-style-type: none">Las propiedades físicas y/o químicas del gas en cuestión introducen cambios en los parámetros eléctricos de un sensor.
Térmicos	<ul style="list-style-type: none">Detectan las variaciones en las propiedades térmicas de los gases; conductividad de la mezcla o temperatura de combustión.
Electromagnéticos	<ul style="list-style-type: none">La energía electromagnética, en forma de radiación UV, VIS e IR, se absorbe a frecuencias características del contaminante y con intensidad dependiente de su concentración.
Quimielectromagnéticos	<ul style="list-style-type: none">Se basan en el análisis de un gas en el que se produce una reacción química acompañada de una radiación electromagnética, que es la que se mide.
Espectroscopios fotoacústicos	<ul style="list-style-type: none">Se basan en la medición de la onda acústica generada por un gas cuando absorbe luz modulada.

A su vez, los monitores de lectura directa se clasifican en cuatro grupos, atendiendo a la función que tienen que desempeñar durante la medición:



Al igual que los tubos colorimétricos, la principal ventaja de estos aparatos es la rapidez con la que se obtienen los resultados de la medición. Sin embargo, al no ser instrumentos manuales, se deben tener en cuenta determinados aspectos, tales como:

- El rango de medida, la sensibilidad y la resolución.
- La fiabilidad, la exactitud, la precisión y la reproducibilidad.
- La selectividad, debido a interferencias con otros compuestos.
- Los tiempos de respuesta.
- La vida media de los sensores.
- El riesgo que pueden acarrear si se utilizan en atmósferas explosivas.
- El mantenimiento periódico y la calibración antes de realizar cualquier medición.



4.3.2.1. Método 3008 (NIOSH)

Consiste en un monitor portátil de lectura directa que se utiliza para la determinación de gases orgánicos e inorgánicos a partir de la espectrofotometría de rayos infrarrojos que utiliza la transformación de Fourier. Las células de absorción infrarroja registran los espectros de absorbancia que aparecen en presencia de contaminantes. Seguidamente, el monitor interpreta estos resultados y determina cada uno de los componentes del aire muestreado.

El caudal de la bomba puede estar entre 0.1 y 20 L/min y los reactivos utilizados son el nitrógeno en estado gaseoso o el “aire cero”, denominado así porque su concentración en hidrocarburos es menor de 0.1 ppm.

El límite de detección de este método es de 0.49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

4.4. Métodos de toma de muestra

Los métodos más utilizados hasta ahora para la determinación del formaldehído son los de toma de muestra, que se caracterizan porque requieren de un análisis posterior en el laboratorio para la obtención de los resultados del muestreo.

Al igual que los métodos de lectura directa, éstos también se pueden clasificar en activos o pasivos, dependiendo del tipo de captación que utilizan.

4.4.1. Frascos borboteadores o impingers

Los borboteadores o impingers son frascos hechos de vidrio que tienen incorporado un tubo de entrada para la introducción del aire en el interior. Una vez introducido, el aire contaminado atraviesa una disolución que recoge los contaminantes por absorción, ya sea disolviéndolos sin cambios o sufriendo una reacción química.

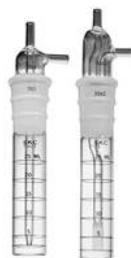


Imagen 11. Frascos borboteadores.

La unidad de captación básica la constituyen:

- El frasco borboteador.
- La disolución absorbente.



- Y la trampa (utilizada normalmente para proteger el equipo muestreador de posibles arrastres de la disolución absorbente).

Cada borboteador consta de dos piezas fundamentales: el cuerpo o vaso (cuya capacidad es de 10 a 30 ml) y el cabezal (con el borboteador de extremo simple o de placa de vidrio fritado).

La elección del tipo de borboteador para la toma de muestras de un determinado contaminante dependerá, fundamentalmente, de la eficacia de retención del mismo en la disolución absorbente utilizada. Para gases o vapores, cuya absorción suele ser por reacción, son más recomendables los borboteadores de placa fritada, ya que proporcionan burbujas de aire más finas que incrementan la velocidad de difusión del contaminante en el medio y también el área de contacto, dando lugar a una mejora de la eficacia durante la captación. En principio, cuanto más pequeña sea la porosidad de la placa mayor es la eficacia.

Habitualmente, se acostumbra a trabajar con tres borboteadores conectados en serie: el primero retiene el aire contaminado, el segundo actúa de control o testigo de la captación, y el tercero actúa como trampa. De esta forma se aumenta la eficacia de retención global.

La eficacia de la captación puede considerarse satisfactoria cuando la retención obtenida con el primer borboteador supera el 90-95% de la captación total. Cuando es necesario evitar la presencia de materia particulada en la muestra, se coloca un filtro previo montado en un cassette por el que pasa el aire antes de llegar al borboteador.



Imagen 12. Trabajador durante un muestreo con frascos borboteadores.

El empleo de este sistema de captación está cada vez más en desuso dados los numerosos inconvenientes que comporta:



Otro de los motivos por los que este tipo de captadores ha dejado de emplearse, es el gran desarrollo de los sólidos absorbentes. En la actualidad, tan solo se utilizan para la toma de muestras de algunos gases, vapores y aerosoles líquidos, para los que todavía no se dispone de una alternativa válida.

4.4.1.1. Método MTA/MA-018/A89 (INSHT)

El método consiste en la captación del formaldehído mediante una disolución acuosa de sulfito sódico al 1% (m/m) y su posterior reacción con los ácidos cromotrópico (ácido 4,5-dihidroxi-naftaleno-2,7-disulfónico) y sulfúrico concentrado. Finalmente, se forma un compuesto que se analiza mediante espectrofotometría, exponiéndolo a una radiación electromagnética con una longitud de onda de 580 nm.

El sulfito sódico se introduce en los dos primeros frascos borboteadores de la batería de captación. Después, se conectan a una bomba de muestreo personal, utilizando la mínima cantidad de tubo posible, para disminuir las pérdidas de carga. El caudal de la bomba debe ser de 1 L/min y se debe realizar durante una hora.

Una vez en el laboratorio de análisis, se preparan las muestras (blanco, patrón y muestra) añadiéndoles una cantidad determinada de cada reactivo (ácido cromotrópico y ácido sulfúrico concentrado), para que el espectrofotómetro pueda medir la densidad óptica de cada una. Los valores resultantes se interpolan en la curva de calibrado, obteniéndose la concentración de formaldehído presente en las alícuotas de cada muestra y del blanco.

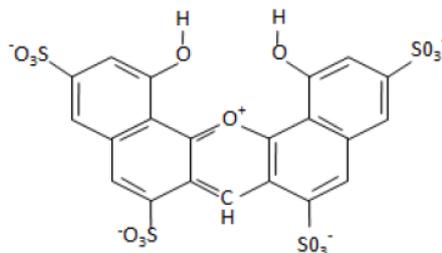


Imagen 13. Unión de dos moléculas de ácido cromotrópico con una de formaldehído.

La reacción que se produce entre la estructura anterior y el ácido sulfúrico, utilizado como agente oxidante es la siguiente:

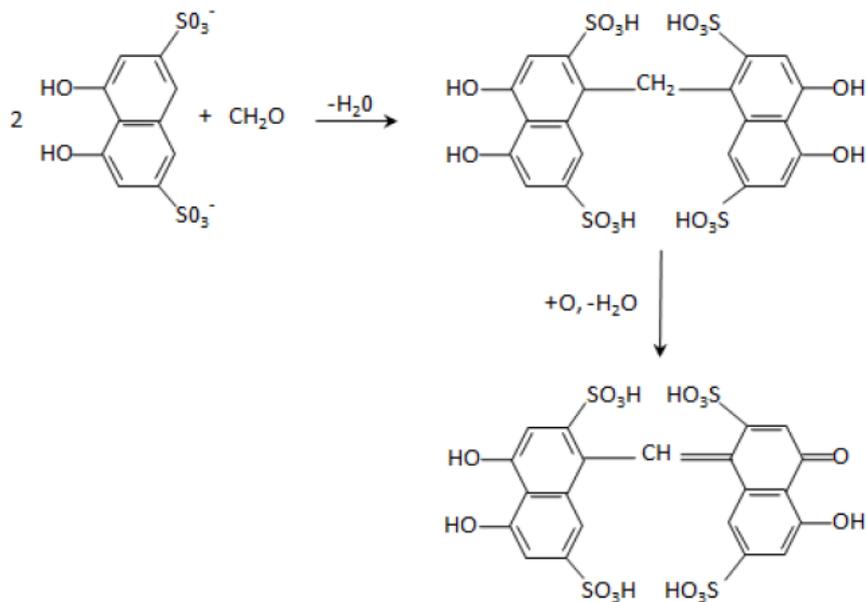


Imagen 14. Reacción del formaldehído con el ácido cromotrópico y el ácido sulfúrico.

Este método se aplica en un intervalo de concentraciones ambientales comprendidas entre 0.1 y 2 ppm. Esto representa la posibilidad de evaluar muestras con una concentración entre 0.1 y 2 mg por mililitro de disolución captadora. El límite de detección es de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Para concluir, esta técnica presenta muy pocas interferencias ante la presencia de otros aldehídos. Los aldehídos saturados presentan una interferencia positiva muy baja, al igual que el aldehído insaturado acroleína. El etanol, los alcoholes de elevado peso molecular y las olefinas originan resultados con incrementos negativos.

4.4.1.2. Método Georghiou 1993

El fundamento de este método es similar al anterior, aunque varían los compuestos utilizados. La captación dentro de los frascos borboteadores se lleva a cabo mediante una disolución acuosa de pararosanilina.

Seguidamente, en el laboratorio, se trata la mezcla que contiene el formaldehído con pararosanilina acidificada y sulfito de sodio. El formaldehído reacciona al entrar en contacto con estas sustancias y forma un compuesto de color morado. La concentración de formaldehído dependerá de la intensidad de la coloración, que se medirá empleando un espectrofotómetro.

El límite de detección es de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



4.4.1.3. Método TO-5 (EPA)

En este caso, los impingers contienen 10 ml de una disolución de ácido clorhídrico al 0.05% y 2,4-dinitrofenilhidracina (DNPH), más otros 10 ml de isooctano. El formaldehído reacciona con estos compuestos dando lugar a derivados de la 2,4-dinitrofenilhidracina.

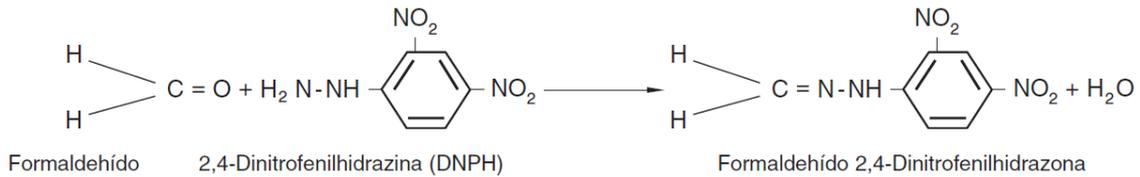


Imagen 15. Reacción entre la 2,4-dinitrofenilhidracina y el formaldehído.

El caudal de la bomba suele estar entre 100 y 1000 ml/min. Con caudales mayores de 1000 ml/min la eficiencia de los impingers puede disminuir.

Para proceder al análisis, se hace reaccionar dichos derivados con una disolución compuesta por hexano (70%) y diclorometano (30%), con el objetivo de extraer el isooctano del complejo. Seguidamente, la disolución se somete a un proceso de evaporación, a unos 40°C bajo un flujo de nitrógeno puro, para poder disolver los restos en metanol.

La concentración de formaldehído se obtiene al analizar dichos derivados de 2,4-DNPH en el cromatógrafo de gases con detector UV/VIS, operando con una longitud de onda de 370 nm.

El límite de detección atribuido a este método de muestreo es de 2 µg/m³.

Existen tres ventajas que destacan a la hora de utilizar este método de muestreo: resulta muy específico para aldehídos y cetonas; los derivados que se forman en los frascos borboteadores son muy estables; y tiene un límite de detección bajo. Sin embargo, la sensibilidad está limitada por la pureza del reactivo, puede producirse la evaporación del líquido si el periodo de muestreo se prolonga y algunos isómeros de aldehídos y cetonas no son detectados por el sistema HPLC.

4.4.1.4. Método 3500 (NIOSH)

Consiste en la captación del formaldehído a partir de un filtro con una membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) y dos frascos borboteadores que albergan 2 ml de disolución de bisulfito de sodio al 1%, cada uno. El caudal al que se tiene que calibrar la bomba puede estar comprendido entre 0.2 y 1 L/min y el volumen total de aire muestreado debe estar entre 1 y 100 L.

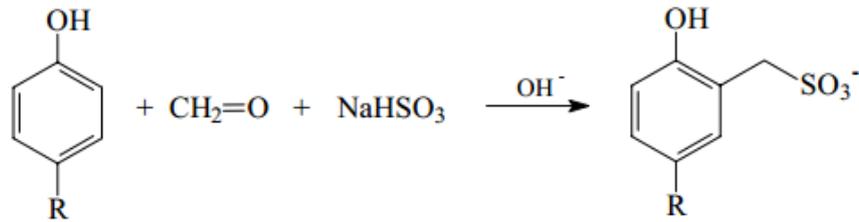


Imagen 16. Reacción entre el bisulfito de sodio y el formaldehído.

Para poder obtener la absorbancia de la muestra mediante espectrofotometría, es necesario hacerla reaccionar con ácido cromotrópico y ácido sulfúrico, al igual que en el método MTA/MA 018/A89 y someterla a una radiación con una longitud de onda de 580 nm.

El límite de detección es de 0.5 µg/muestra.

Algunos compuestos orgánicos oxidables pueden producir interferencias positivas, al contrario que el etanol, los alcoholes, las olefinas, los hidrocarburos aromáticos y el ciclohexano, que presentan pequeñas interferencias negativas.

4.4.2. Filtros impregnados

El funcionamiento de los filtros impregnados es mucho más sencillo que el de los frascos borboteadores. Los contaminantes presentes en el aire son retenidos por un filtro que puede estar compuesto de distintos materiales: ésteres de celulosa, fibra de vidrio, PVDF o PTFE, principalmente. El filtro se coloca sobre un soporte físico a base de celulosa y todo ello en un portafiltros de poliestireno que se sitúa en la zona de respiración del trabajador. Una vez realizado el muestreo y antes de proceder al análisis, se derivatizan los contaminantes con un compuesto más estable.



Imagen 17. Disposición de un filtro impregnado en la zona de respiración del trabajador.



La principal ventaja que presentan con respecto a los frascos borboteadores es que son métodos de toma de muestra pasivos, ya que la captación del contaminante se lleva a cabo por difusión, por lo que no es necesario la utilización de una bomba de aspiración. Además, son más sencillos y seguros para el trabajador porque no hay riesgo de derrames.

4.4.2.1. Método colorimétrico (NTP 873)

Este método se fundamenta en la difusividad de los gases. Para la realización del muestreo se utilizan filtros compuestos por bisulfito sódico, que es el responsable de retener el formaldehído. La velocidad de difusión es de 61.4 ml/min y el tiempo de muestreo varía entre 1 y 8 horas, dependiendo de la concentración ambiental.

Después de que el formaldehído quede retenido en el filtro, se le hace reaccionar con una disolución acuosa de ácido 4,5-dihidroxinaftaleno-2,7-disulfónico (ácido cromotrópico) al 1% en un medio fuertemente ácido, con el fin de preparar la muestra para que pueda ser analizada en el espectrofotómetro, utilizando una longitud de onda de 580 nm.

El límite de cuantificación es de 3.6 µg/muestra y la capacidad máxima de retención de 40 ppm por hora.

En cuanto a las interferencias, el alcohol isopropílico no presenta ningún tipo de respuesta mientras que, el fenol puede reducirla en un 20%, lo que se puede evitar añadiendo más cantidad de ácido cromotrópico a la muestra. El metatroxeno, el paraformaldehído y el dimetoximetano causan interferencias positivas.

4.4.2.2. Método de cromatografía líquida de alta resolución (National Board of Occupational Safety and Health, Sweden)

La captación se lleva a cabo con un filtro de fibra de vidrio impregnado con 2,4-dinitrofenilhidracina. La velocidad de difusión es de 25.2 ml/min. El tiempo de muestreo, en este caso, está comprendido entre 15 minutos y 8 horas.

La técnica utilizada para el análisis en el laboratorio es la cromatografía líquida de alta resolución con detección ultravioleta visible y configurando una longitud de onda de 365 nm. El eluyente utilizado es una disolución de metanol y agua a una proporción de 65/35 (v/v) respectivamente.

Este método se aplica cuando la concentración ambiental del formaldehído está entre 0.1 y 4 mg/m³ y tiene un límite de cuantificación de 2 µg/m³.

El ozono, el dióxido de nitrógeno y otros aldehídos presentes en el ambiente pueden reaccionar con la 2,4-dinitrofenilhidracina, aunque estas interferencias pueden resolverse estableciendo unas condiciones cromatográficas adecuadas.



4.4.2.3. Método MNBDH (National Institute for Working Life, Sweden)

Este método tiene un fundamento similar al anterior en cuanto a los procedimientos a seguir y la técnica analítica utilizada. Sin embargo, el filtro de fibra de vidrio está impregnado de un compuesto diferente que, en este caso, es N-metil-4-hidracino-7-nitrobenzofurano (MNBDH) y ácido fosfórico. La velocidad de difusión es aproximadamente de 24,7 ml/min.

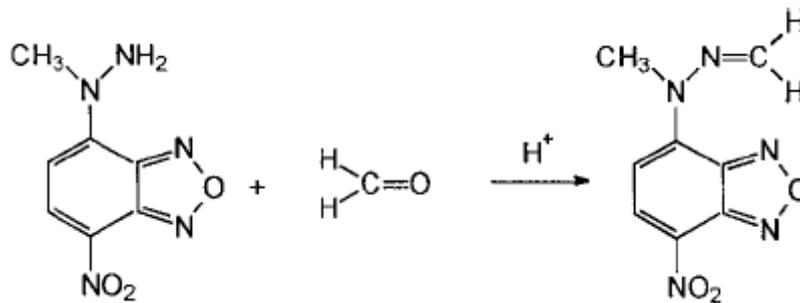


Imagen 18. Reacción entre el reactivo (MNBDH) y el formaldehído.

Para proceder al análisis por cromatografía líquida de alta resolución, se debe utilizar como eluyente una disolución de acetonitrilo y agua en una proporción 45/55 (v/v). La longitud de onda utilizada para la detección por HPLC es de 474 nm.

El límite de detección es de 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para un periodo de 15 minutos y de 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 8 horas de muestreo.

Las ventajas que tiene este método con respecto al de DNPH es que los reactivos actúan sobre el formaldehído igual de rápido y tiene menos interferencias con las sustancias oxidantes.

4.4.2.4. Método ID-205 (OSHA)

Consiste en la detección del formaldehído en el aire mediante un filtro de papel, impregnado con bisulfito de sodio, que se encuentra insertado en un monitor 3M, modelo 3721. Se pueden utilizar otro tipo de monitores, siempre que reúnan los requisitos necesarios. La velocidad de difusión es aproximadamente de 0.0614 L/min.

El monitor se coloca en la zona de respiración del trabajador y el formaldehído es adsorbido por el bisulfito de sodio. En el laboratorio se utiliza agua destilada para desorber el contenido del filtro y se añaden los reactivos (ácido cromotrópico y ácido sulfúrico concentrado) para formar un compuesto de color morado, que se analiza en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 580 nm.

El límite de detección es de 0.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Una de las ventajas que presenta este método de muestreo es que el monitor es pequeño y ligero, lo que resulta muy cómodo para el trabajador a la hora de sostenerlo.



Por el contrario, la exactitud del procedimiento analítico disminuye cuando la concentración ambiental está por debajo de 3 ppm.

4.4.3. Tubos adsorbentes

La adsorción activa a partir de adsorbentes sólidos es una de las técnicas de muestreo integrado más utilizadas para la determinación de compuestos orgánicos volátiles en el ambiente laboral, incluidos los hidrocarburos alifáticos, olefínicos, aromáticos y clorados.

Consiste en bombear un volumen determinado de aire a través de un tubo relleno con un adsorbente sólido, de manera que los contaminantes de interés se concentran selectivamente sobre el adsorbente.



Imagen 19. Tubo con adsorbente sólido colocado en la zona de respiración del trabajador.

Una vez captada la muestra, el tubo se rompe, se coloca en un vial y se le añade el disolvente para introducirlo en el cromatógrafo, donde se determina la concentración del contaminante.

4.4.3.1. Método 2539 (NIOSH)

Este método es válido para la determinación de cualquier aldehído. El tubo adsorbente contiene la resina XAD-2 (120 mg / 60 mg) impregnada con un 10% de 2-(hidroximetil) piperidina. Al ser un método de muestreo activo, el tubo debe conectarse a una bomba de aspiración con un caudal comprendido entre 0.01 y 0.05 L/min. Cuando los aldehídos reaccionan con el reactivo, se forman derivados de oxazolidina (C_3H_7NO).

Para determinar la concentración del contaminante en la muestra se puede utilizar la cromatografía de gases con detector de ionización de llama o la combinación de cromatografía y espectrometría de masas. El eluyente característico de este método es el tolueno y el gas portador es el helio.

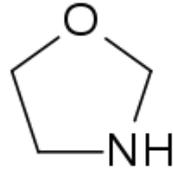


Imagen 20. Estructura de la oxazolidina.

El límite de detección es de 2 μg /muestra y se pueden producir interferencias, durante el análisis de la concentración, ante la presencia de derivados del petróleo con elevados puntos de ebullición, tales como el keroseno.

4.4.3.2. Método 2541 (NIOSH)

El fundamento es similar al del método anterior. El tubo adsorbente contiene la misma resina XAD-2 (120 mg / 60 mg) impregnada con un 10% de 2-(hidroximetil) piperidina. Sin embargo, hay una variación en el caudal de muestreo de la bomba ya que, en este caso se encuentra entre 0.01 y 0.1 L/min.

Otra diferencia que se puede observar es que el análisis de la muestra sólo se realiza mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama, el espectrómetro de masas queda descartado. El eluyente y el gas portador se mantienen.

El límite de detección pasa de ser 2 μg /muestra a 1 μg /muestra y de momento no se han observado interferencias significantes.

4.4.3.3. Método 52 (OSHA)

Este método resulta semejante al 2541 (NIOSH), a excepción de que los tubos adsorbentes para el muestreo son ligeramente más alargados. El caudal de aspiración se encuentra comprendido entre 0.1 y 0.2 L/min mientras que, el eluyente y el gas portador siguen siendo los mismos que para los dos métodos descritos anteriormente.

Otra diferencia para mencionar es que el análisis se lleva a cabo mediante cromatografía de gases con detector de nitrógeno selectivo.

En cuanto al límite de detección de este método, cabe resaltar que es un tanto elevado con respecto a los anteriores ya que, su valor es de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

4.4.4. Cartuchos de gel de sílice

Los cartuchos son tubos de vidrio que contienen dos secciones de gel de sílice impregnadas con 2,4-dinitrofenilhidracina y separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm, SKC o similar.

Su fundamento es básicamente el mismo que el de los tubos adsorbentes, simplemente varía la forma del recipiente que contiene el adsorbente impregnado. En general, los



cartuchos tienen forma de jeringuilla para facilitar la elución del compuesto, debido a que la técnica analítica que se emplea con ellos es la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).



Imagen 21. Cartuchos de gel de sílice.

4.4.4.1. Método MTA/MA/-062/A08 (INSHT)

Las muestras se obtienen haciendo pasar, con la ayuda de una bomba de muestreo personal, un volumen de 3 litros de aire a través de un cartucho relleno de gel de sílice impregnado con 2,4-dinitrofenilhidracina, quedando los vapores de formaldehído retenidos al formarse el complejo formaldehído-2,4-dinitrofenilhidrazona. El caudal de muestreo recomendado es de 200 ml/min.

Una vez efectuada la toma de muestra, se procede al análisis cromatográfico. Se utiliza un cromatógrafo de líquidos de alta resolución con un detector ultravioleta visible de diodos. La longitud de onda es de 360 nm y el eluyente utilizado es acetonitrilo y agua en una proporción (45/55) (v/v).

El límite de detección es de 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

El ozono y otros aldehídos presentes en el ambiente pueden reaccionar con la 2,4-DNPH pero, estas interferencias pueden ser resueltas estableciendo unas condiciones cromatográficas adecuadas.

No obstante, este método no es exclusivo del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo ya que, un gran número de organismos oficiales han desarrollado otros parecidos a nivel internacional.

Lo único en lo que se diferencian unos de otros es en los caudales de la bomba de aspiración, la longitud de onda o la cantidad de eluyente utilizado pero, todos se llevan a cabo mediante HPLC, todos emplean 2,4-DNPH como reactivo y acetonitrilo como desorbente y todos tienen límites de detección similares. Por mencionar algunos de estos métodos está el TO-11A de la Environmental Protection Agency y el 2016 del National Institute for Occupational Safety and Health.

Los anteriores métodos se caracterizan por ser de captación activa, sin embargo, existe un método equivalente de captación pasiva. Aparece descrito en la Nota Técnica de



Prevención 873 del INSHT y utiliza un cartucho impregnado con 2,4-DNPH de la marca *Radiello*. Este cartucho funciona por difusión, al igual que los de gel de sílice, y su límite de cuantificación es de $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, bastante bajo para tratarse de un captador pasivo.

Conclusiones

Capítulo

5



5. Conclusiones

Durante el desarrollo del proyecto se han ido describiendo los procedimientos necesarios para poder realizar una toma de muestra de formaldehído en aire, a partir de diferentes métodos de muestreo que, a su vez, pueden subdividirse en activos o pasivos y utilizan distintas técnicas analíticas para determinar la concentración de dicho agente tóxico.

Tabla 8. Resumen de las características principales de los métodos de muestreo.

Referencia	Método de toma de muestra	Procedimiento analítico	Captación	Límite de detección/ cuantificación
303-2-A/95	Lectura directa	Cambio de coloración	Activa	Poco importante
3800	Lectura directa	FTRS	Activa	0.49 µg/m ³
Georghiou (1993)	Frascos borboteadores	Espectrofotometría	Activa	10 µg/m ³
T-05	Frascos borboteadores	HPLC/UV	Activa	2 µg/m ³
MTA/MA-018/A89	Frascos borboteadores	Espectrofotometría	Activa	20 µg/m ³
3500	Filtros y frascos borboteadores	Espectrofotometría	Activa	0.5 µg/muestra
Método Colorimétrico	Filtros impregnados	Espectrofotometría	Pasiva	3.6 µg/muestra
Método de Cromatografía Líquida de Alta Resolución	Filtros impregnados	HPLC/UV	Pasiva	2 µg/m ³
MNBDAH	Filtros impregnados	HPLC/UV	Pasiva	2 µg/m ³
ID-205	Monitor. Papel impregnado	Espectrofotometría	Pasiva	0,14 µg/m ³
2539	Tubos adsorbentes	CG/FID y CG/MS	Activa	2 µg/muestra
2541	Tubos adsorbentes	CG/FID	Activa	1 µg/muestra
52	Tubos adsorbentes	CG/NSD	Activa	20 µg/m ³
RADIELLO	Cartuchos	HPLC/UV	Pasiva	0,1 µg/m ³
2016	Cartuchos	HPLC/UV	Activa	0,07 µg/muestra
TO-11A	Cartuchos	HPLC/UV	Activa	2 µg/m ³
MTA/MA-062/A08	Cartuchos	HPLC/UV	Activa	2 µg/m ³



Como se puede observar en la tabla anterior, cada cambio de color representa un procedimiento de toma de muestra diferente. También destaca el hecho de que todos los métodos pasivos se lleven a cabo mediante filtros y papeles impregnados, a excepción de uno, que utiliza cartuchos adsorbentes.

Los límites de detección son muy variados, estando comprendidos entre $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $0.07 \mu\text{g}/\text{muestra}$, y se puede comprobar que, tanto los que se llevan a cabo por captación activa como por pasiva, pueden resultar igual de precisos. Las ventajas de los sistemas pasivos sobre los activos son: la sencillez del mecanismo, la ausencia de bomba de aspiración, la posibilidad de tiempos de muestreo prolongados, la autonomía del proceso, la reducción de costes y la posibilidad de ofrecer valores de concentración media. Sin embargo, para que la determinación de la concentración sea lo más representativa posible, se deben conocer las constantes del muestreador a la perfección, además de que presenta cierta sensibilidad a factores ambientales, físicos y químicos y existe una dificultad añadida para controlar la velocidad de difusión.

En cuanto a las técnicas analíticas, para la determinación del formaldehído en aire, destacan la espectrofotometría, la cromatografía de gases y la cromatografía líquida de alta resolución, que es la más utilizada actualmente.

A pesar de que la espectrofotometría infrarroja sea una de las técnicas más antiguas, el hecho de que la muestra no se destruya durante el proceso, representa una importante ventaja con respecto a la cromatografía. Asimismo, es un procedimiento analítico potente, sensible, específico y versátil. La eficacia de la espectrofotometría de infrarrojo se basa en que cada compuesto tiene un comportamiento único frente a un haz de luz infrarroja. Sin embargo, los espectros son, a menudo, complicados y resulta difícil asignar cada una de las bandas que aparecen en ellos a movimientos atómicos específicos.

La cromatografía es una técnica separativa que tiene la cualidad de conseguir la separación de mezclas muy complejas pero, una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra, el único dato de que se dispone para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos (cromatograma). Este dato no es suficiente para una identificación inequívoca, sobre todo, cuando se analizan muestras con un número elevado de componentes.

Por otra parte, la espectrometría de masas puede identificar cualquier sustancia pura pero, normalmente, no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separarlos previamente.

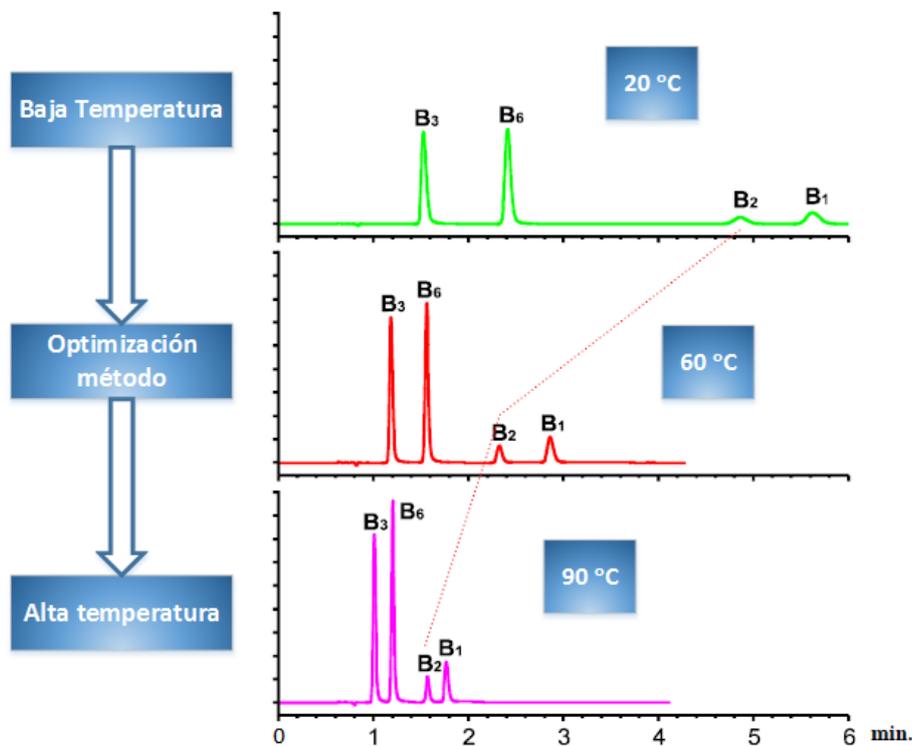
De ahí, que la asociación entre un cromatógrafo de gases y el espectrofotómetro de masas conformen un sistema de análisis altamente preciso que combina la capacidad de separación de la cromatografía con la capacidad de identificación de la espectrometría de masas.

Respecto a la cromatografía líquida, la cromatografía de gases tiene la ventaja de disponer de detectores mucho más universales. Además, para numerosas aplicaciones, los métodos son más simples, más rápidos y más sensibles que los correspondientes a la cromatografía líquida de alta resolución. La instrumentación requerida para cromatografía de gases también es mucho más sencilla y económica que la empleada en HPLC.

Sin embargo, en cromatografía de gases, la influencia de la temperatura sobre la distribución del equilibrio es considerable, a diferencia de la cromatografía líquida. El hecho de que en la HPLC se pueda trabajar con mayores rangos de temperatura reporta grandes beneficios para el análisis ya que:

- Permite funcionar a flujos mayores.
- Aumenta el poder de elución de la fase móvil.
- Aporta un parámetro adicional para cambiar la selectividad y mejorar la resolución en la separación de algunos compuestos.
- Traslada el flujo óptimo a valores más altos, con lo que se reduce la pérdida de eficacia.

Gráfico 1. Tiempo de análisis frente a temperatura.



Como se muestra en los gráficos, trabajar a temperaturas más altas permite reducir considerablemente los tiempos de análisis y, en ocasiones, cambiar la selectividad de la separación.

En general, las principales ventajas de la HPLC son la rapidez del análisis, la alta resolución, la universalidad de los resultados cuantitativos, la buena sensibilidad (puede llegar hasta los 10 nanogramos), la automatización del proceso y el amplio espectro de aplicaciones. Por el contrario, también presenta ciertos inconvenientes, tales como: el elevado coste de la instrumentación y de la operación, la inexistencia de un detector universal y la experiencia indispensable que deber tener el técnico competente.

En la tabla-resumen expuesta al principio del capítulo también aparecen los procedimientos de toma de muestra empleados en cada método.

Los primeros métodos utilizados para la determinación del formaldehído fueron los instrumentos colorimétricos y los frascos borboteadores. Los tubos colorimétricos tienen la ventaja de detectar ciertas sustancias de forma rápida y sin necesidad de un análisis posterior. Sin embargo, su límite de detección es altamente impreciso, por lo que sólo se emplean para evidenciar la presencia del formaldehído en el ambiente laboral, pero no son fiables para indicar la cantidad en la que se encuentra. En cambio, los frascos borboteadores sí se han utilizado para determinar concentraciones, porque su principal problema no radica en la exactitud de los resultados, sino en la seguridad del trabajador. Estos instrumentos exponen a los trabajadores a posibles derrames, fugas o vuelcos de sustancias perjudiciales para su salud, además de lo incómodo que resulta cargar con los borboteadores y la bomba de aspiración durante la realización de la tarea. Si la prevención de riesgos laborales trata de evitar que las personas estén sometidas a este tipo de condiciones de trabajo, no se pueden admitir como válidos métodos de toma de muestra que generen riesgos durante la actividad laboral. Por todo ello, su uso es cada vez menos habitual.

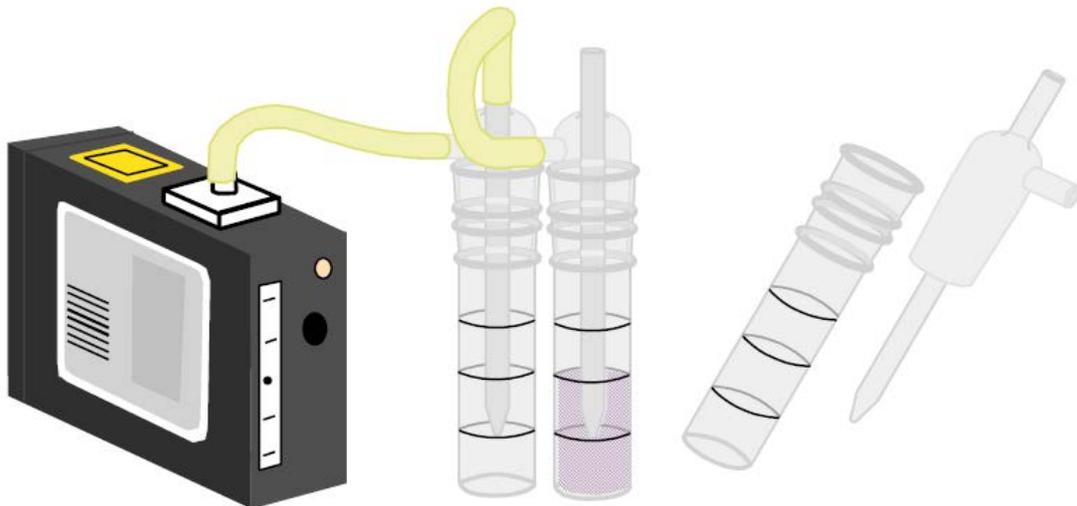


Imagen 22. Toma de muestra mediante frascos borboteadores.

Hoy en día los métodos de toma de muestra más utilizados son los sólidos adsorbentes o los muestreadores pasivos ya que, no presentan tantos inconvenientes como los anteriores procedimientos y proporcionan resultados mucho más fiables y representativos de la situación laboral.

Los muestreadores pasivos constituyen un método eficaz y preciso para la determinación del formaldehído en aire. Su uso y transporte resulta fácil y sencillo aunque, existen tres aspectos que no se deben pasar por alto durante el muestreo:

- La invariabilidad del caudal de muestreo.
- La sensibilidad a factores ambientales.
- La posibilidad de saturación.

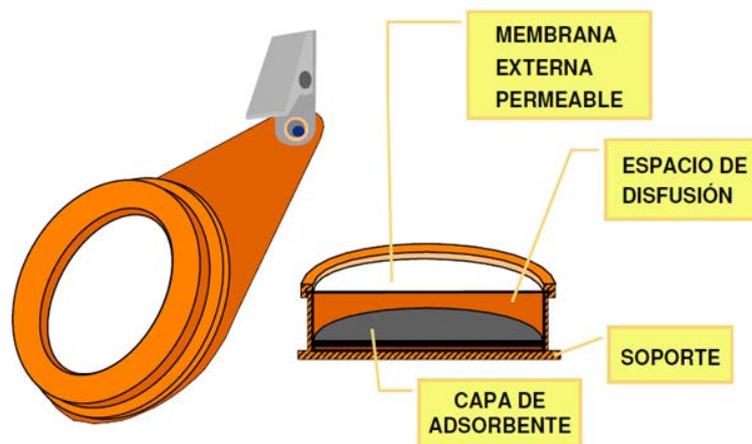


Imagen 23. Toma de muestra mediante muestreador pasivo.

La posibilidad de saturación también es una desventaja que comparten los tubos adsorbentes o cartuchos (depende de la forma que tengan). Sin embargo, ofrecen un gran número de ventajas frente a otros sistemas:

- Amplio rango de aplicación a numerosos compuestos.
- Alto grado de selectividad.
- Sencillez y bajo coste.
- Eficacia y fiabilidad de los resultados.
- Estabilidad de las muestras.
- Fácil manejo.

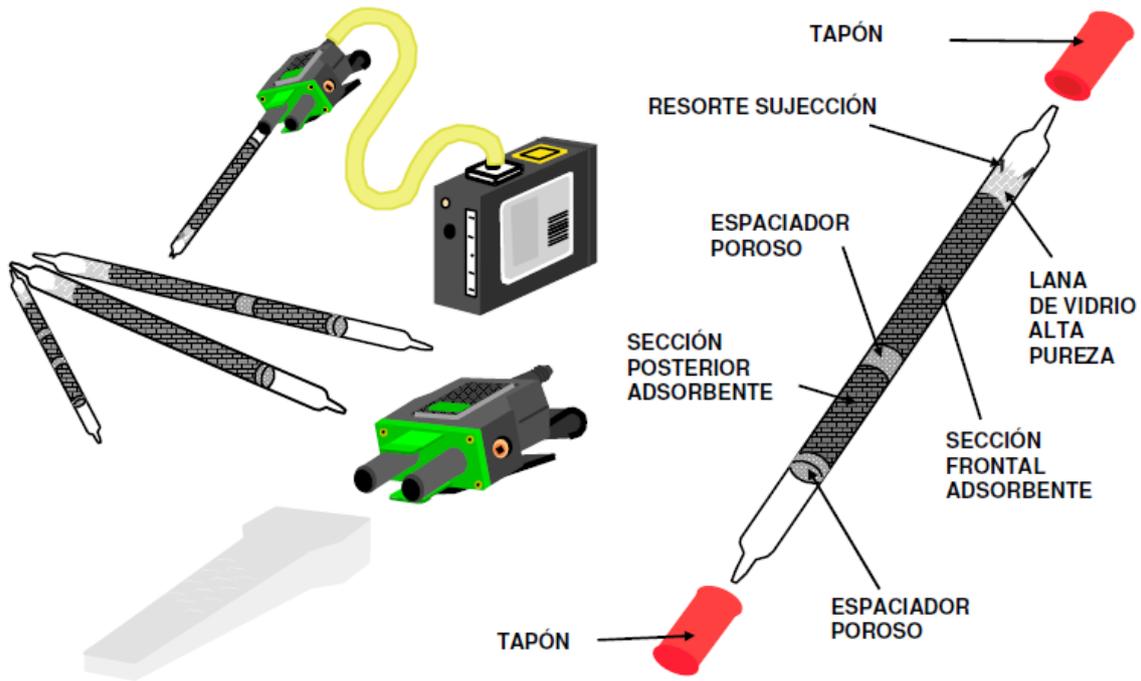


Imagen 24. Toma de muestra mediante tubos adsorbentes.

Todas estas características hacen que los tubos adsorbentes constituyan un método de toma de muestra fundamental para la determinación del formaldehído en aire.

En base a lo estudiado anteriormente, se puede anticipar que el formaldehído llegará a estar clasificado en toda la Unión Europea como cancerígeno, en un futuro no muy lejano. Por lo tanto, los límites de exposición profesional se verán modificados para ser reducidos lo máximo posible.

El objetivo primordial del presente proyecto consiste en verificar si los métodos que se utilizan actualmente para determinar la concentración del formaldehído en aire, serán capaces de detectar valores de concentración mucho menores que los actuales. Para ello, se han establecido varios supuestos en los que se ha disminuido el valor límite ambiental del formaldehído en España.

$$\text{VLA-EC} = 0.37 \text{ mg/m}^3$$

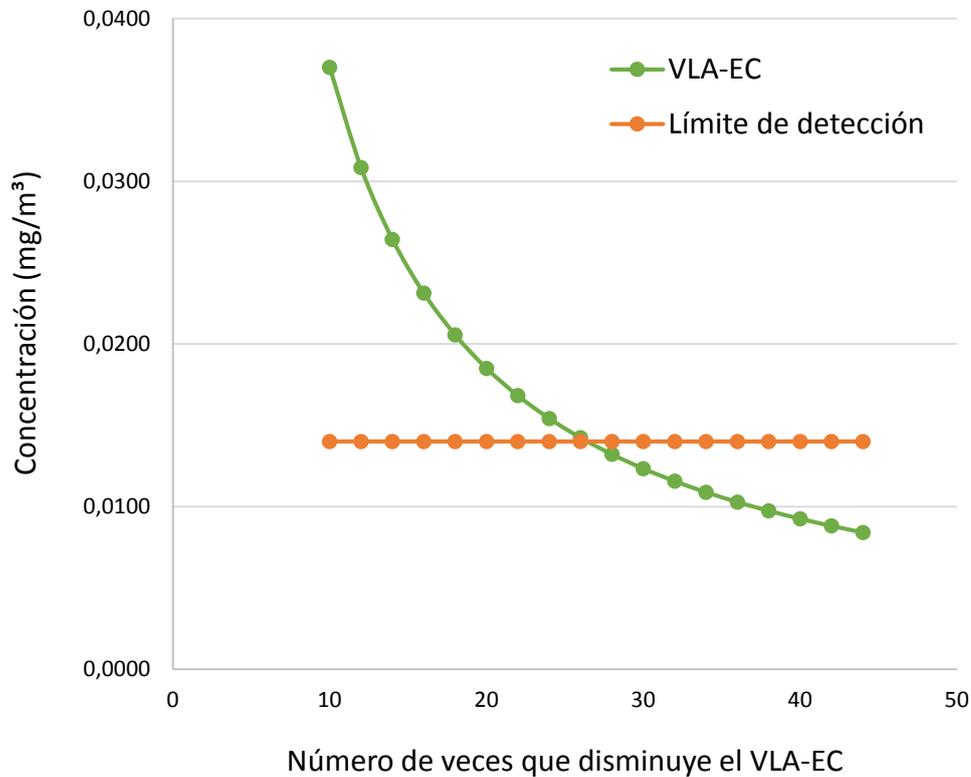
Supuesto: modificación del VLA-EC en una décima parte.

$$\text{VLA-EC} = 0.037 \text{ mg/m}^3$$

Si se utilizase el método ID-205 de la OSHA, cuyo límite de detección es de $0.14 \mu\text{g/m}^3$ (0.014 mg/m^3), para determinar la concentración de formaldehído en aire, se puede afirmar que, a pesar de haber disminuido el valor límite ambiental en 10 veces, este método sería capaz de medir la concentración de forma precisa.

En la siguiente gráfica se enfrenta el límite de detección del método ID-205 con distintas modificaciones del valor límite ambiental para el formaldehído en España.

Gráfico 2. Límite de detección frente a VLA-EC.



Por lo tanto, la conclusión obtenida es que, cuando el formaldehído sea reclasificado como cancerígeno, los métodos que se utilizan en este momento podrían llegar a medir un valor de concentración de hasta 25 veces inferior al valor límite ambiental actual.

Además, gracias al desarrollo de las técnicas analíticas, cada vez se podrán obtener límites de detección más bajos y que proporcionarán valores de concentración más representativos con los que, los técnicos en prevención de riesgos laborales, estarán en disposición de trabajar para mejorar las condiciones laborales y, así, evitar que algunos trabajadores tengan que estar expuestos a la inhalación de esta sustancia altamente tóxica y cancerígena.

Bibliografía

Capítulo

6



6. Bibliografía

- ❖ International Agency for Research on Cancer (2006). “Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol”. Volume 88.
- ❖ International Agency for Research on Cancer (2012). “Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Chemical Agents and Related Occupations (A Review of Human Carcinogens)”. Volume 100 F.
- ❖ Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (1999). “Resumen de Salud Pública. Formaldehído”.
- ❖ National Toxicology Program, Department of Health and Human Services (2011). “Report on Carcinogens, Twelfth Edition”.
- ❖ U.S. Environmental Protection Agency (2008). “Interim Acute Exposure Guideline Levels (AEGs) for Formaldehyde”.
- ❖ Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2000). “Ficha Internacional de Seguridad Química. Formaldehído”.
- ❖ AppliChem (2013). “Ficha de Datos de Seguridad. Formaldehído en solución 37%”.
- ❖ Consejería de Sanidad de La Región de Murcia (2007). “Riesgo Químico - Accidentes Graves. Formaldehído”.
- ❖ Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2000). “Ficha Internacional de Seguridad Química. Formaldehído”.
- ❖ Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. “Nota Técnica de Prevención 248: Formaldehído: su control en laboratorios de Anatomía y Anatomía Patológica”.
- ❖ Revista Española de Patología (2005). “Artículo: La OMS considera cancerígeno el formaldehído”. Volumen 38, Nº 1: 62-63.
- ❖ Occupational Safety and Health Administration (2011). “Alerta de Peligro: Productos para alisado del cabello que podrían emanar formaldehído”.
- ❖ Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (2008). “Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Formaldehyde”.
- ❖ Teresa Russo de Méndez (2003). “Efectos Tóxicos Crónicos del Formaldehído”. Medula, Revista de Facultad de Medicina, Universidad de Los Andes. Vol. 9 Nº 1-4. 2000. Mérida. Venezuela.
- ❖ Daniel Gustavo Soria Torrez. “Análisis de la efectividad de la implementación de medidas preventivas para controlar la exposición a formaldehído en la sala



- de anatomía patológica de un Hospital universitario”. Máster de salud Laboral, Memoria del Trabajo Final de Máster.
- ❖ Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. “International Limit Values”.
 - ❖ National Toxicology Program, Department of Health and Human Services (2010). “Report on Carcinogens Background Document for Formaldehyde”.
 - ❖ Ullmann’s (2007). “Encyclopedia of Industrial Chemistry”. Wiley.
 - ❖ Asociación Nacional de Medicina del Trabajo en el Ámbito Sanitario (2008). “Guía de valoración de riesgos laborales en el embarazo y lactancia en trabajadoras del ámbito sanitario”. Ministerio de Ciencia e Innovación.
 - ❖ Julieta Castillo-Cadena, Sandro Contreras-Gómez, Reyes Poblano-Bata, Roel Posadas-González, Jorge Javier Ramírez-García (2007). “Actividad de la enzima glutatión S-transferasa T1 en floricultores expuestos a plaguicidas”. Bioquímica, vol. 32, núm. SuA, p. 138, Asociación Mexicana de Bioquímica Clínica, A.C.México.
 - ❖ Nora Brandan, Cristina Llanos, Belén Itatí Barrios, Andrea P. Escalante Marassi, Daniel A. N. Ruíz Díaz (2008). “Enzimas”. Cátedra de Bioquímica. Facultad de Medicina. Universidad nacional del Nordeste.
 - ❖ Nieves Abril Díaz¹, J. Antonio Bárcena Ruiz, Emilio Fernández Reyes, Aurora Galván Cejudo, Jesús Jorrín Novo, José Peinado Peinado, Fermín Toribio Meléndez-Valdés, Isaac Túnez Fiñana. “Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas”. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular. Facultad de Medicina. Universidad de Córdoba.
 - ❖ The National Institute for Occupational Safety and Health (2003). “Method 2016. Formaldehído”. Manual of Analytical Methods, Fourth Edition.
 - ❖ The National Institute for Occupational Safety and Health (1994). “Method 2539. Aldehydes. Screening”. Manual of Analytical Methods, Fourth Edition.
 - ❖ The National Institute for Occupational Safety and Health (1994). “Method 2541. Formaldehyde by GC”. Manual of Analytical Methods, Fourth Edition.
 - ❖ The National Institute for Occupational Safety and Health (1994). “Method 3500. Formaldehyde by VIS”. Manual of Analytical Methods, Fourth Edition.
 - ❖ The National Institute for Occupational Safety and Health (2002). “Method 3800. Organic and inorganic gases by extractive FTIR Spectrometry”. Manual of Analytical Methods, Fourth Edition.
 - ❖ Instituto de Salud Carlos III y Asociación Nacional de Medicina del Trabajo en el Ámbito Sanitario (2010). “Monografía: Agentes Químicos en el Ámbito Sanitario”. Escuela Nacional de Medicina del Trabajo.



- ❖ Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (1989). “Determinación de formaldehído en aire - Método espectrofotométrico mediante la sal disódica del ácido 4,5-dihidroxisftaleno 2,7-disulfónico (ácido cromotrópico)”. MTA/MA-018/89.
- ❖ National Institute for Working Life, Sweden (1998). “A diffusive sampling device for the determination of formaldehyde in air using N-methyl-4-hydrazino-7-nitrobenzofurazan (MNBDH) as reagent”.
- ❖ Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2008). “Determinación de formaldehído en aire - Método de captación en sílica gel impregnada con 2,4-dinitrofenilhidracina/cromatografía líquida de alta resolución. MTA/MA-062/A08.
- ❖ Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. “Nota Técnica de Prevención 466: Calidad del aire: determinación ambiental de formaldehído y medición de su contenido en tableros”.
- ❖ Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. “Nota Técnica de Prevención 506: Prevención de la exposición a Glutaraldehído en hospitales”.
- ❖ Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. “Nota Técnica de Prevención 587: Evaluación de la exposición a agentes químicos: condicionantes analíticos”.
- ❖ Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. “Nota Técnica de Prevención 873: Prevención de la exposición a formaldehído”.
- ❖ Occupational Safety and Health Administration (1990). “Method: ID-205. Formaldehyde in Workplace Atmospheres (3M Model 3721 Monitor)”.
- ❖ U.S. Environmental Protection Agency (1984). “Method for the determination of aldehydes and ketones in ambient air using high performance liquid chromatography (HPLC)”. Method TO-5.
- ❖ Agence Française de Sécurité Sanitaire des Produits de Santé (2010). “Avis de l’Agence Française de Sécurité Sanitaire des Produits de Santé relatif aux risques sanitaires d’exposition au formaldéhyde contenu dans certains produits cosmétiques de lissage capillaire”.
- ❖ Juan Fernando Sánchez Sánchez (2011). “Explotación de un método para la inactivación de formaldehído en el anfiteatro de la Facultad de Salud de la Universidad del Valle”. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Trabajo Fin de Grado. Santiago de Cali.
- ❖ M.C. Gutiérrez, M. Droguet (2002). “Identificación de Compuestos Volátiles por CG-MS”. Boletín Intexter - Universidad Politécnica de Cataluña - Nº 122.
- ❖ Juan Pablo López Valencia (2008). “Estandarización de la Técnica de Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para la



identificación y cuantificación de metilésteres de ácidos”. Trabajo Fin de Grado. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología.

- ❖ Manuel Gayo González (2010). Fundamentos en Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución. Acoplamiento a Detectores de Espectrometría de Masas. Universidad de Vigo.
- ❖ Robert F. Herrick. “Capítulo 30. Higiene Industrial”. Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo.
- ❖ Reglamento (CE) Nº 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de Diciembre de 2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) no 1907/2006.
- ❖ Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2013). “Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España”.