



Cuantificación de halogenuros provenientes de la combustión de Espuma de poliuretano

Puelles, M.M.⁽¹⁾; Acosta, O.H.⁽¹⁾; Ilgisonis, A.⁽¹⁾; Schwartz, M.⁽¹⁾; Borinsky, M.⁽¹⁾

⁽¹⁾INTI-Química

Introducción

La espuma de poliuretano es un material plástico poroso que se forma por la reacción química entre un polioliol y un isocianato. Su formulación admite múltiples variantes con el agregado de diferentes aditivos, dependiendo de las propiedades y usos del producto final. La espuma de poliuretano tiene muchos usos en el mundo actual, desde los más conocidos bloques de espuma elástica para colchones, como aislante térmico o como relleno en la construcción, hasta espumas casi rígidas para la automoción, juguetería, calzados, envases, etc.

Una de las propiedades más importantes de la espuma de poliuretano aplicada a la industria de la construcción, es su alta capacidad aislante debido a la baja conductividad térmica del gas ocluido en su estructura. Sin embargo como todo material orgánico presenta la desventaja de ser fácilmente combustible. Durante muchos años se han desarrollado formulaciones con diferentes sustancias aditivas para estudiar el comportamiento del plástico frente a una fuente de ignición.

Estos aditivos conocidos como retardantes de llama, constituyen un grupo de diversas sustancias que agregadas a un material, tienen la propiedad de suprimir, reducir o demorar la propagación de la llama una vez iniciada la combustión. Esta función permitiría incrementar el lapso de tiempo para escapar de un incendio protegiendo la salud de los individuos. Estas sustancias se caracterizan por el agregado de un elemento químico que le otorga su efectividad: bromo, cloro, fósforo, aluminio, cobre, magnesio y nitrógeno entre los más importantes.

La demanda de retardantes de llama modernos ha cambiado considerablemente durante los últimos años. Además de la efectividad, en caso de incendio, deben seguir el aumento de los requerimientos de seguridad de las industrias en que se aplica y no ser tóxicos para el medio ambiente y los seres vivos. Esto significa que los gases tóxicos adicionales que pudieran

desprenderse durante la combustión deben reducirse lo máximo posible para cumplir con los valores permitidos por las Normas Ambientales, que cada vez son más estrictas.

Utilizando como referencia la Norma AFNOR NF X70-100 el objetivo general era realizar el análisis de los gases provenientes de la degradación térmica del material plástico: dióxido de carbono, monóxido de carbono, cianuro de hidrógeno, dióxido de azufre, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y fluoruro de hidrógeno. Luego, el objetivo específico consistiría en cuantificar los halogenuros de hidrógeno atrapados y disueltos en medio acuoso.

Metodología y Descripción Experimental

El análisis comienza con la generación de los gases de combustión en un horno tubular con navecilla portamuestra a 600°C. La aspiración de los gases se realiza por medio de una bomba a un caudal constante de 2,2 l/min hacia los frascos burbujeadotes.

La captación de bromuro y cloruro de hidrógeno se realiza por burbujeo en agua destilada y la de fluoruro de hidrógeno en solución de hidróxido de sodio 1N, la de cianuro de hidrógeno en solución de hidróxido de sodio 0.1N. La captación de monóxido de carbono, dióxido de carbono y dióxido de azufre se realiza en bolsas de tedlar.

Para la cuantificación de bromuro, cloruro y fluoruro, se eligió la Ionometría como un método analítico rápido y económico, en donde el potencial medido con electrodos selectivo de iones, se relaciona directamente con la actividad del ión en solución según lo describe la Ecuación de Nerst.

El desafío era desarrollar un método adecuado y confiable para cuantificar dichos aniones en bajas concentraciones en soluciones acuosas complejas

debido a la presencia de numerosas sustancias interferentes en la matriz provenientes de la combustión.

Se utilizó un medidor de pH/ISE con lectura de concentración directa y sensibilidad de 0.1mV, equipado con electrodos de membrana selectivos a iones, ionplus, con referencia incorporada y diseño de mínimo potenciales de unión líquida y rápida respuesta para bromuro, cloruro y fluoruro. Ver Fig.1.

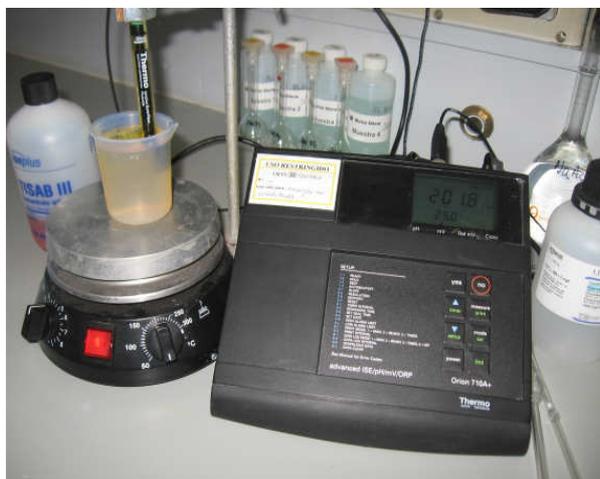


Fig1: Ionómetro Thermo-Orion, modelo 710A+.

Se realizaron curvas de calibración en escala semilogarítmica para bromuro, cloruro y fluoruro para rangos lineales dinámicos específicos utilizando soluciones patrón adecuadas a partir de estándares de referencia de 1000ppm de cada anión. Ver Fig. 2, 3 y 4.

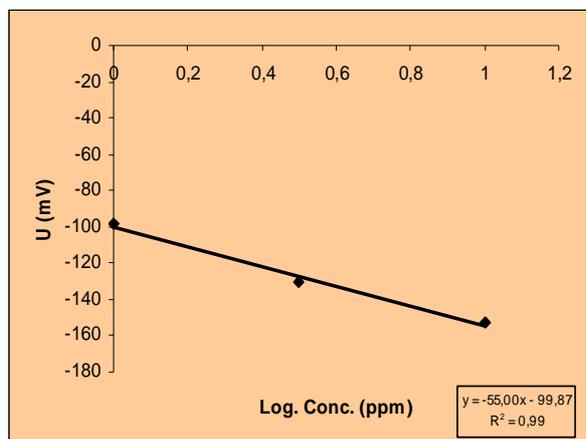


Fig. 1: Curva de Calibración para Bromuro.

Para asegurar condiciones estables de medición de potencial, se optimizaron distintos parámetros del método como: temperatura, velocidad de agitación, rango y deriva de potencial, fuerza iónica, pH del medio, agentes complejantes, etc.

Un punto muy importante era el cuidado el los electrodos para mantener el equilibrio de iones entre la membrana y la solución: lavado y

tiempo de espera de reestablecimiento del intercambio iónico con agua destilada entre mediciones, eliminación de gases, adherencias, depósito de sales y contaminantes y calibración con patrones.

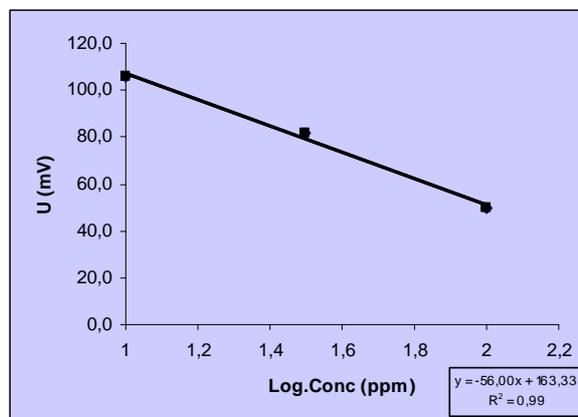


Fig. 2: Curva de Calibración para Cloruro.

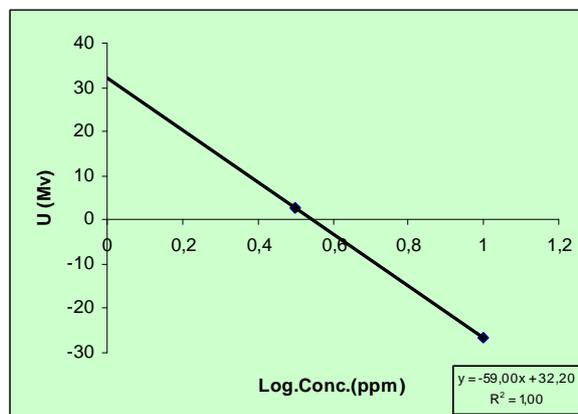


Fig. 3: Curva de Calibración para Fluoruro.

Se evaluaron las interferencias que pudieran generar especies presentes en alta concentración en la matriz por dos métodos: tratamiento de las interferencias y agregado patrón.

El ión bromuro interfiere en la determinación de cloruro y fue eliminado con el agregado de un agente oxidante, bromato de sodio en ácido nítrico.

Los iones cianuro y sulfuro interfieren en la medición de cloruro y bromuro y fueron controlados con el agregado de una solución de un metal de transición complejante, níquel. La presencia de ión OH⁻ interfiere en la determinación de fluoruro y para eliminarlo se ajusta el pH a un valor de 5.0±0.5 mediante el agregado de una solución buffer de acetato de sodio.

Resultados

Se pudo obtener resultados confiables haciendo un adecuado control de las interferencias

químicas presentes en la matriz de las muestras que pudieran producir valores tanto por exceso o defecto.

Se evaluó la precisión del método como desviación estándar relativa porcentual en condiciones de repetibilidad y se evaluó la exactitud como porcentaje de recuperación utilizando muestras fortificadas. Se obtuvieron buenos resultados.

Conclusiones

La Ionometría resulta una metodología adecuada para cuantificar cloruro, bromuro y fluoruro en este tipo de soluciones acuosas complejas, en forma selectiva, confiable, rápida y relativamente económica en comparación con otras técnicas como la Espectrofotometría UV-visible o la Cromatografía Iónica.

Referencias

- [1] Association Francaise de Normalisation, AFNOR NF X 70-100, "Essais de comportement au feu-Analyse des effluents gazeux- Méthodes d'analyses des gaz provenant de la dégradation thermique".
- [2] American Society for Testing & Materials, ASTM D1246-05 "Standard Test Method for Bromide Ion in Water".
- [3] American Society for Testing & Materials, ASTM D1179-04 "Standard Test Methods for Fluoride Ion in Water".
- [4] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20thEd, 4500-F "Ion Selective Electrode Method".
- [5] H. H. Willard, L. L. Merritt, Jr., J. A. Dean, F.A. Settle, Jr "Métodos Instrumentales de Análisis" Grupo Editorial Iberoamérica,1991.
- [6] D. A. Skoog y J. J. Leary , "Análisis Instrumental" , 4ºEd. Editorial McGraw - Hill, 1994.
- [7] Thermo Electron Corporation, Orion Aplus Benchtop pH and pH/ISE Meters Instruction Manual and Orion Electrode Instruction Manual- Modelo710A+.

Para mayor información contactarse con: puelles@inti.gov.ar