

Validación de un método analítico mediante espectrofotometría UV/VIS, para la cuantificación de formaldehído libre en textiles y aplicación en el análisis de prendas comercializadas en el mercado colombiano¹

Validation of an analytical method by UV / VIS spectrophotometry for quantification of free formaldehyde in textiles and application in the analysis of clothes traded in the colombian market

Ana Cecilia Caro Zapata²
Natalia Andrea Gómez Rave³
Jhosep Aguiar Santa⁴

¹El proyecto financiado por el SENA-SENNOVA en la línea de Innovación, fecha de inicio 4 de enero de 2015, fecha de finalización 30 de diciembre de 2015.

²Colombiana. M.Sc. Ciencias Químicas. Servicio Nacional de Aprendizaje SENA. Centro Textil y de Gestión Industrial. Grupo de Investigación aplicada a la industria textil y química. (GIAITEQ). E-mail: acarosena@sena.edu.co

³Colombiana. Tecnóloga química aplicada a la industria. Servicio Nacional de Aprendizaje SENA. Centro Textil y de Gestión Industrial. Grupo de Investigación aplicada a la industria textil y química. (GIAITEQ). E-mail: nagomez49@misena.edu.co

⁴Colombiano. Tecnólogo Químico Textil. Servicio Nacional de Aprendizaje SENA. Centro Textil y de Gestión Industrial. Grupo de Investigación aplicada a la industria textil y química. (GIAITEQ). E-mail: jhosepsanta@gmail.com

Resumen

Recibido: 23- 09 - 2016 Aceptado: 03-05-2018

El formaldehído ha sido reportado como cancerígeno por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), también se ha reportado que niveles bajos de formaldehído pueden producir irritación en la piel, los ojos, la nariz. El formaldehído, se emplea como componente en resinas, en tejidos de algodón como producto de acabado antiarruga y antiencogimiento. En el mercado textil colombiano, este tipo de sustancias tóxicas no son controladas. En este trabajo se validó un método analítico mediante espectrofotometría Ultravioleta/Visible para la detección y cuantificación de formaldehído libre en productos textiles, para lo cual se adaptó un método analítico, tomando como referencia la norma ISO 14184-1:2011 y se obtuvieron los siguientes resultados: un coeficiente de correlación de 0,99991 que indica que el método es lineal, también se observó que el método analítico tiene la capacidad de recuperar el 99,34 % $\pm$ 0,941 % del contenido de formaldehído en telas de algodón, además el coeficiente de variación de 0,354983% indica la reproducibilidad del método, cuyos límites de detección y cuantificación fueron de 0,4073 mg/L y 1,358 mg/L de formaldehído libre respectivamente. En los ensayos sobre muestras comercializadas en el mercado colombiano, se cuantificó formaldehído en 46 de las 62 muestras analizadas.

Palabras clave: Textiles; contaminantes; alergias; espectrofotometría Ultravioleta/Visible; formaldehído libre; OEKO-TEX® Standard 100.

Cómo citar: Caro Zapata, A. C., Gómez Rave, N. A., y Aguiar Santa, J. (2018). Validación de un método analítico mediante espectrofotometría UV/VIS, para la cuantificación de formaldehído libre en textiles y aplicación en el análisis de prendas comercializadas en el mercado colombiano. *Informador Técnico* 82(1), 50-66. doi: <http://doi.org/10.23850/22565035.938>

Abstract

Formaldehyde has been reported as a carcinogen by the International Agency for Research on Cancer (IARC) has also been reported that low levels of formaldehyde can cause irritation to skin, eyes, nose. Formaldehyde is used as a component in resins, on cotton fabrics as wrinkle resistance and shape retention. In the Colombian textile market, this type of toxic substances are not controlled. In this research article an analytical method was validated by UV spectrophotometry Visible for detection and quantification of free formaldehyde in cotton, for which an analytical method was adopted, referenced ISO 14184-1: 2011 and the results were: the correlation coefficient of 0,99991 indicates that the method is linear, it was also observed that the analytical method has the capacity to recover $99,34\% \pm 0,941\%$ of the formaldehyde content in cotton textiles, the coefficient of variation of 0.354983% indicates the reproducibility of the method, whose limits of detection and quantification were 0,4073 mg / L and 1,358 mg / L of free formaldehyde respectively. In the tests on samples commercialized in the Colombian market, formaldehyde was quantified in 46 of the 62 samples analyzed.

Keywords: Textiles; pollutants; allergies; spectrophotometry UV / Vis; free formaldehyde; OEKO-TEX® Standard 100.

Introducción

El formaldehído es un gas incoloro a condiciones normales de presión y temperatura, soluble en agua, comercializado con el nombre de formol en soluciones acuosas de concentración alrededor del 40 %. El formaldehído es empleado como conservante en una gran cantidad de productos cosméticos y domésticos debido a su amplio espectro de acción antimicrobiana, además de tener otra gran cantidad de aplicaciones industriales.

Según la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR) de los Estados Unidos, niveles bajos de formaldehído pueden producir irritación a la piel, los ojos, la nariz y la garganta (ATSDR, 1999). Por otra parte en el 2004 fue clasificada por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) dentro del grupo 1 de sustancias químicas, lo cual lo cataloga como carcinogénico en humanos (Kawakami, Maruo, Nakagawa, y Saito, 2015). En Colombia el formaldehído se encuentra dentro de los 33 agentes reconocidos como cancerígenos (Araque, Casas, y Herrera, 2013).

El formaldehído es una causa común de dermatitis alérgica de contacto. La frecuencia de la sensibilidad a este alérgeno en los Estados Unidos (aproximadamente 8 % -9 %) es más alto que en Europa, donde los estudios de resultados de pruebas de parche han informado una frecuencia entre 2 % y 3 %. En España, la frecuencia es 1,61 % (García-Gavín *et al.*, 2011; Scheman *et al.*, 2008). No obstante, se ha observado una tendencia hacia una disminución en la frecuencia de la sensibilidad al formaldehído desde 1980, esto se debe en parte al reemplazo de formaldehído con liberadores de formaldehído en cosméticos, artículos de tocador y la introducción de resinas para acabados textiles que liberan bajas cantidades de formaldehído. Los liberadores de formaldehído son sustancias que liberan formaldehído a medida que se descomponen o que pueden contener cantidades traza de formaldehído remanente después de la síntesis de estas sustancias. (Latorre, Silvestre, y Monteagudo, 2011).

Las resinas liberadoras de formaldehído se emplean ampliamente en la industria textil, principalmente en prendas de algodón, viscosa, lino y sus mezclas con fibras sintéticas, ya que las fibras celulósicas tienden a arrugarse después del lavado, debido a la hinchazón de las fibras por la absorción de humedad. La incorporación de un acabado polimérico en los poros de las fibras impide que las moléculas de agua se absorban sobre la fibra. Por otra parte hay otras resinas que generan una reacción de reticulación multifuncional entre la resina y los grupos hidroxilo de las moléculas de celulosa, lo cual finalmente dificultará la hinchazón de la fibra y por ende su plegamiento (Frosch, Menné, y Lepoittevin, 2006).

La desventaja de estas resinas antiarrugas es que tienden a liberar formaldehído, debido a una degradación posterior de la resina durante almacenamiento, durante el uso debido al sudor y por lavado ácido o con cloro (Peng, Yang, y Wang, 2012; Yao, Wang, Ye, y Yang, 2013). Dichas resinas también son una causa común de dermatitis de contacto, ya que afectan principalmente las áreas de la piel en contacto con el textil como el interior de los muslos, cuello y áreas propensas a una mayor sudoración como la axilas, la ingle, pliegues del codo y detrás de las rodillas (De Groot y Maibach, 2010; Cohen, Hatch, Maibach, y Pratt, 2001). Estudios realizados en Estados Unidos e Israel han identificado pacientes que presentan reacciones alérgicas al contacto con las prendas debido a la exposición a estas resinas liberadoras, ya sea debido al formaldehído

liberado o por el contacto con la resina. En un estudio en Israel (Lazarov, 2004), 40 de 644 individuos testeados (6,2 %) reaccionaron a una o más de seis resinas textiles a base de formaldehído probadas. En un estudio anterior, los autores encontraron una incidencia del 5,9% entre 286 pacientes, también en Israel (Lazarov, Trattner, Abraham, y David, 2002). Las tasas de prevalencia de la sensibilidad debida a las resinas liberadoras de formaldehído en Norte América en la década de 1990 oscilaron entre 5,0% a 7,2% (Marks *et al.*, 2000; Marks *et al.*, 2003). Desde 2001, las tasas han sido estables en un nivel un poco más del 2% (Zug *et al.*, 2009; Warshaw *et al.*, 2008; Pratt *et al.*, 2004).

Las primeras resinas a base de formaldehído empleadas para acabados textiles liberaban grandes cantidades de esta sustancia, causando así dermatitis alérgica al contacto con las prendas. Se reportaron entre los años de 1950 y 1960 niveles de 5000 a 12 000 ppm (0,5–1,2%) de formaldehído en prendas de rayón y algodón fabricadas en Europa y concentraciones de 750 ppm (0,075 %) de formaldehído en prendas fabricadas en Estados Unidos en la misma época (De Groot y Maibach, 2010). Con el tiempo se han ido desarrollando resinas que liberan una menor cantidad de formaldehído, pero con el mismo efecto sobre la fibra. La resina más comúnmente utilizada se basa en dimetilol dihidroxietilurea modificada, que libera menos de 50 ppm de formaldehído (Schindler, y Hauser, 2004; Frosch *et al.*, 2006).

El límite de formaldehído libre en prendas que producirá dermatitis clínica es desconocido. En algunos experimentos (Fisher, Kanof y Biondi, 1962), se sugiere que la dermatitis por contacto con las prendas se producirá solo cuando los textiles contengan más de 750 ppm de formaldehído libre, pero estos niveles han sido discutidos, ya que en estudios con sustancias liberadoras de formaldehído en cosméticos las concentraciones que pueden llegar a causar dermatitis son <200 ppm (De Groot y Maibach, 2010).

El contenido de formaldehído y otras sustancias nocivas en diferentes productos textiles ha estado regulado desde hace más de veinte años en la Unión Europea, Japón y Estados Unidos, lo cual ha permitido controlar el uso de sustancias nocivas, como el formaldehído en los procesos textiles. La asociación internacional Oeko Tex, agrupa representantes de 14 institutos de investigación textil en el mundo, ha fijado como límites máximos de concentración permitidos de formaldehído < 300 mg/kg en prendas que no tienen contacto con la piel, < 75 mg/kg en prendas en contacto con la piel y < 16 mg/kg en indumentaria para bebé (OEKO TEX, 2016). En Colombia el contenido de formaldehído en prendas no está regulado, ya que no se cuenta con una conciencia sobre su efecto en la salud y pocos laboratorios a nivel nacional ofrecen los servicios para la cuantificación de dicha sustancia en productos textiles.

En el año 2007 en la Unión Europea se realizó un estudio en el cual se cuantificó el formaldehído presente en muestras comercializadas en este mercado y se encontró que el 10% de todas las muestras (23 muestras de 221) liberaron más de 30 mg / kg de formaldehído. El valor más alto fue de 162,5 mg / kg. El 11% de las muestras destinadas al contacto directo con la piel (20 de las 183 muestras, incluyendo fundas de almohada y fundas de cojines de sofá) superaron el límite de 30 mg / kg establecido por la Decisión 2002/371 / CE de la Comisión (etiqueta ecológica). Alrededor del 3% de las muestras también superaron el límite de 75 mg / kg fijado por el Oeko-Tex 100 para artículos en contacto con la piel. 5 de 46 (11%) prendas de vestir para bebés menores de dos años mostraron una liberación de formaldehído superior a 20 mg / kg (OEKO TEX, 2016; Piccinini, Senaldi, y Summa, 2007).

La cuantificación de formaldehído libre en textiles puede llevarse a cabo a través de varios métodos analíticos. El método del ácido cromotrópico es un método semicuantitativo que se basa en una reacción química entre el ácido cromotrópico y el formaldehído libre que da como resultado la formación de un color púrpura, el problema es que otros aldehídos y cetonas también pueden reaccionar con el ácido, dando lugar a una decoloración amarilla que puede interferir con el test (Gryllaki-Berger, Mugny, Perrenoud, Pannather, y Frenk, 1992). También se puede cuantificar indirectamente por cromatografía líquida de alta eficiencia HPLC con detección ultravioleta. Alrededor de este método se han publicado varias modificaciones en diferentes matrices, pero en todas se debe hacer una derivatización con dinitrofenilhidrazina u otros agentes cromóforos (Gryllaki-Berger *et al.*, 1992; Wahed, Razzaq, Dharmapuri, y Corrales, 2016; de Freitas Rezende, de Souza Santos Cheibub, Pereira Netto y de Carvalho Marques, 2017). En el método de acetilacetona, el formaldehído reacciona con acetilacetona en presencia de amonio para producir 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL), el cual absorbe luz a una longitud de onda de 412 nm y se puede cuantificar espectrofotométricamente (Fregert, Dahlquist, y Gruvberger, 1984). Este método es el sugerido en varias normas internacionales ISO 14184-1:2011, JIS-L1041 (International Organization for Standardization, 2011; Standard, 2011), ya que proporciona una operación simple, con alta sensibilidad y reproducibilidad (Kawakami *et al.*, 2015).

En el presente trabajo se validó un método analítico mediante espectrofotometría ultravioleta/visible para la detección y cuantificación de formaldehído libre en prendas comercializadas en el mercado colombiano, tomando como referencia la norma ISO 14184-1:2011, la cual indica que se debe realizar una extracción del formaldehído libre en la prenda con agua a 40°C y agitación constante, posteriormente al extracto se le agrega acetilacetona en solución de acetato de amonio con el fin de producir 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL), el cual absorbe luz a una longitud de onda de 412 nm y permite cuantificar de manera indirecta el formaldehído espectrofotométricamente (International Organization for Standardization, 2011).

Materiales y métodos

Reactivos

Formaldehído al 37%, ácido acético glacial, acetato de amonio grado análisis de pureza 98 %, agua tipo I, papel filtro de celulosa de 110 mm 5A.

Equipos

Baño de agua con control de temperatura, agitador orbital (shaker) con control de temperatura y agitación, espectrofotómetro UV/Vis de rango espectral entre 190 y 900 nm.

Extracción y cuantificación de formaldehído

La cuantificación de formaldehído libre en textiles se realiza tomando como referencia la norma ISO 14184-1:2011.

Reactivo de Nash: Se disuelven 150 g de acetato de amonio en aproximadamente 800 mL de agua tipo I, se agregan 3,0 mL de ácido acético glacial y 2,0 mL de acetil acetona, se vierten en un balón volumétrico de 1000,0 mL y se afora con agua tipo I. Antes de utilizar, se deja reposar por un tiempo mínimo de 12 horas. La solución final se debe conservar en una botella oscura durante un tiempo de 6 semanas como máximo, puesto que la sensibilidad puede variar ligeramente en un largo periodo de tiempo.

Tratamiento de muestra: Se corta la muestra de tela en cuadros de aproximadamente 0,5 cm x 0,5 cm de área y se pesa $2,5000 \pm 0,0001$ g en un erlenmeyer de 250 mL limpio y seco, se añade 100,0 mL de agua tipo I, se tapa el Erlenmeyer con papel aluminio y se lleva a extracción en un agitador orbital (shaker) a $40 \pm 2^\circ\text{C}$, durante una hora y 150 rpm. Al cabo de este tiempo se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente y se filtra sobre un balón volumétrico de 100,0 mL. Se miden 5,0 mL del filtrado en un tubo de ensayo con tapa y se le agrega 5,0 mL de reactivo de Nash, se agita el tubo de ensayo y se sumerge en el baño de agua a $40 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 30 ± 5 min, al cabo de este tiempo se deja enfriar y reposar la solución por 30 ± 5 min más a temperatura ambiente. Por último, se mide la absorbancia a una longitud de onda de 412 nm, la cual es la longitud de onda de máxima absorbancia del 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL).

Parámetros de validación

Como parámetros de validación se evaluaron, los señalados en la Conferencia Internacional de Armonización ICH: linealidad, especificidad, precisión, precisión intermedia, exactitud, límite de detección y cuantificación (Guideline, 2005).

Linealidad: Se prepararon soluciones estándar de concentraciones entre (0,56462 y 12,099) mg/l de formaldehído a partir de la solución de formaldehído certificada al 37%. Se eligieron dichas concentraciones por encontrarse dentro de los límites establecidos para el método espectrofotométrico para el cumplimiento de la ley de Lambert - Beer y por la ausencia de distorsión en el espectro. Para la lectura en el espectrofotómetro se vertió 5 mL de cada una de las soluciones estándar en un tubo de ensayo con tapa y se le agregó 5,0 mL de reactivo de Nash, con el fin de formar la sustancia

coloreada. Posteriormente los tubos se agitaron y se sumergieron en un baño de agua a $40 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 30 ± 5 min, al cabo de este tiempo se dejó enfriar y reposar las soluciones por 30 ± 5 min más a temperatura ambiente. Por último, se midió las absorbancias a una longitud de onda de 412 nm. Como criterios de aceptación de la linealidad se evaluaron los siguientes parámetros: coeficiente de variación de los factores de respuesta (f) $\leq 5\%$, coeficiente de correlación (r) $\geq 0,990$, coeficiente de determinación ajustado (r^2) $\geq 98,01\%$, prueba de hipótesis para la pendiente (b) $\neq 0$, prueba de hipótesis para el intercepto (a) $= 0$.

Especificidad: Como criterio de aceptación se evaluó que no se presentaran interferencias por componentes de la matriz, productos de degradación o compuestos relacionados para cinéticas de primer orden con relación al analito (degradaciones mayores al 5% y menores al 30%).

Interferencia de matriz: Con el fin de evaluar la influencia de los analitos de degradación de la matriz sobre la lectura espectrofotométrica de formaldehído, se realizó el procedimiento de tratamiento de las muestras de tela descrito con anterioridad a una prenda de algodón comercial, hasta obtener aproximadamente dos litros de extracto. Para cada ensayo de degradación se midieron 90,0 mL del extracto y para la lectura en el espectrofotómetro se realizó el tratamiento de derivatización del formaldehído y se tomó el dato de absorbancia a una longitud de onda de 412 nm.

Interferencia analito degradado: Con el fin de evaluar la influencia del formaldehído degradado sobre la lectura espectrofotométrica de éste, se realizó el procedimiento de tratamiento de las muestras de tela descrito anteriormente a una prenda de algodón comercial, hasta obtener aproximadamente dos litros de extracto, a dicho extracto se le agregó formaldehído en una cantidad equivalente a 1,8 mg/L de formaldehído en solución, ya que ésta es la concentración que se espera medir en un extracto de una prenda que contenga 75 mg/Kg de tela, el cual es el límite máximo permitido en prendas en contacto con la piel, según la norma OEKO-TEX® Standard 100 (OEKO TEX, 2016). Para cada ensayo de degradación se midieron 90,0 mL del extracto y para la lectura en el espectrofotómetro se realizó el tratamiento de derivatización del formaldehído y se tomó el dato de absorbancia a una longitud de onda de 412 nm.

Tratamientos de degradación

Interferencia por hidrólisis ácida: Se agrega 5 mL de una solución de ácido clorhídrico 1N, se somete a calentamiento en baño de agua a $70 \pm 5^\circ\text{C}$ durante una hora, se deja enfriar, se neutraliza con 5 mL de una solución de hidróxido de sodio 1N, se ajusta el volumen a 100,0 mL con agua tipo I y se homogeniza.

Interferencia por hidrólisis básica: Se agrega 5 mL de una solución de hidróxido de sodio 1N, se calienta en baño de agua a $70 \pm 5^\circ\text{C}$ durante una hora, se deja enfriar, se neutraliza con 5 mL de una solución de ácido clorhídrico 1N, se ajusta el volumen a 100,0 mL con agua tipo I y se homogeniza.

Interferencia por termólisis: Se calienta en baño de agua a $80 \pm 5^\circ\text{C}$ durante dos horas, dejar enfriar, se ajusta el volumen a 100,0 mL con agua tipo I y se homogeniza.

Interferencia por fotólisis: Se expone a luz ultravioleta durante 24 horas.

Interferencia por oxidación: Se agrega 5 mL de peróxido de hidrógeno al 1% V/V, se calienta en baño de agua a $70 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, se deja enfriar, se ajusta el volumen a 100,0 mL con agua tipo I y se homogeniza.

Precisión: Según la norma Oeko-Tex® Standard 100 la concentración máxima permitida de formaldehído en prendas que estarán en contacto con la piel es de 75 mg/kg, por lo cual se enriqueció con dicha concentración una muestra de tela de algodón cruda, sin ningún proceso preliminar (OEKO TEX, 2016). Posteriormente se pesaron seis muestras de la tela enriquecida y se sometió al tratamiento de muestra descrito anteriormente. Como parámetro de aceptación para evaluar la precisión se evaluó el coeficiente de variación del porcentaje de recuperación de formaldehído en la muestra dopada, el cual debe ser $\leq 2\%$.

Precisión Intermedia: Se enriquecieron tres muestras de tela de algodón cruda, sin ningún tratamiento preliminar con concentraciones de 16 mg/kg, 75 mg/kg y 90 mg/kg. Se evaluaron estas concentraciones ya que son los límites máximos permitidos en la normatividad internacional para prendas en contacto directo con la piel y en prendas para bebés. Las telas enriquecidas se trataron por triplicado según el procedimiento de tratamiento de muestra descrito anteriormente. Se realizó un estudio de repetibilidad y reproducibilidad (R&R) entre analistas. Como parámetro de aceptación se evaluó que no existan diferencias estadísticas significativa entre analistas con relación a los estimados obtenidos entre las muestras evaluadas en el estudio (R&R).

Exactitud: Se enriquecieron tres muestras de tela de algodón cruda con concentraciones (80%, 100% y 120%), tomando como referencia la concentración máxima permitida de 75 mg/kg, lo que equivale a concentraciones de 60 mg/kg, 75 mg/kg y 90 mg/kg. Las telas enriquecidas se trataron por triplicado según el procedimiento de tratamiento de muestra descrito anteriormente.

Se evaluó el porcentaje de recuperación promedio para las tres concentraciones, el cual debe ser de $100\% \pm 2\%$, para un factor de protección del 95%, equivalente a un $k=1,96$.

Límite de detección (LD) y cuantificación (LC) (Tabla 9): Se estimó la respuesta promedio de 10 lecturas de blanco (ruido, solución de reactivo de Nash sin formaldehído) y se multiplicó dicho valor por 3 para el LD y por 10 para el LC.

Muestras analizadas

Se analizó por triplicado el contenido de formaldehído libre, en prendas comercializadas en diferentes almacenes de cadena de la ciudad de Medellín, Colombia.

Análisis estadístico

Los criterios de aceptación de cada uno de los parámetros de validación se calcularon mediante el software STATGRAPHICS Centurion XVI, versión 16.1.18.

Resultados y discusión

Parámetros de validación

Linealidad

Análisis de los factores de respuesta

En la Tabla 1 se observa que el valor-P más bajo de las pruebas realizadas es igual a 0,146055. Debido a que el valor-P para esta es mayor o igual que 0,05, no se puede rechazar la idea de que Factor de Respuesta proviene de una distribución normal con 95% o más, de confianza.

Tabla 1. Prueba de normalidad correspondiente al parámetro factores de respuesta de las concentraciones evaluadas para la curva de calibración.

Prueba	Estadístico	Valor-P
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,912043	0,146055

Fuente: Los autores

Según se observa en la Figura 1 y en la Tabla 2; con un nivel de confianza del 95%, los datos correspondientes al parámetro factores de respuesta excluyendo atípicos, se ajustan a una distribución de probabilidad normal, debido a que el P-Valor es mayor a 0,05, lo que permite estimar el valor de dispersión correspondiente al coeficiente de variación con un resultado de 4,03%.

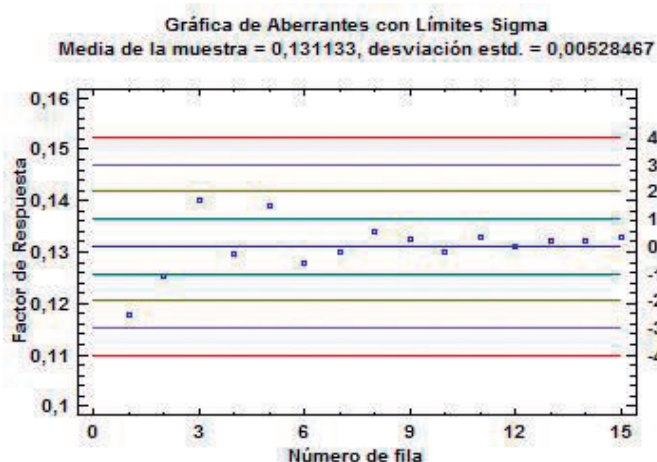


Figura 1. Gráfico de comportamiento correspondiente al parámetro factores de respuesta de las concentraciones evaluadas para la curva de calibración.

Fuente: Los autores.

Tabla 2. Resumen estadístico correspondiente al parámetro factores de respuesta de las concentraciones evaluadas para la curva de calibración.

Recuento	15
Promedio	0,131133
Desviación estándar	0,00528467
Coef. de variación	4,03002%
Mínimo	0,11772
Máximo	0,140025
Rango	0,0223048
Sesgo estandarizado	-1,29625
Curtosis estandarizada	1,88967

Fuente: Los autores.

Modelo de regresión lineal

Los datos se ajustan a un modelo de regresión lineal el cual describe la relación entre las variables Absorbancia y concentración de formaldehído en mg/L (Figura 2).

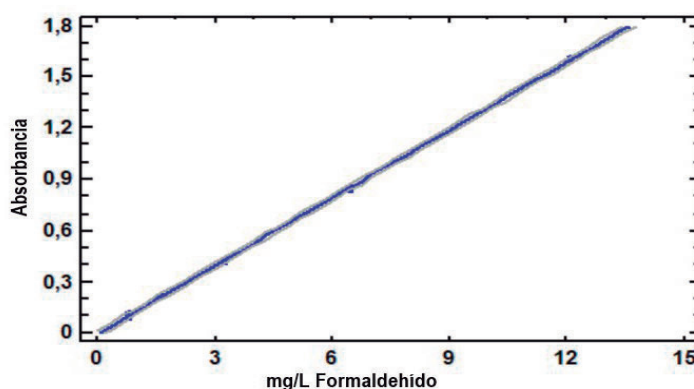


Figura 2. Regresión lineal para cuantificación de formaldehído.

Fuente: Los autores.

En la Tabla 3 se muestran los valores de pendiente e intercepto para la ecuación de la ecuación lineal del modelo ajustado $\text{Absorbancia} = -0,00304564 + 0,132572 \cdot \text{mg/L formaldehído}$.

Tabla 3. Resumen resultados modelo de regresión lineal para cuantificación de formaldehído.

	Estimado de	Error	Estadístico	
Parámetro	Mínimos Cuadrados	Estándar	T	Valor-P
Intercepto	-0,00304564	0,00312642	-0,974162	0,3478
Pendiente	0,132572	0,000492177	269,359	0,0000

Fuente: Los autores.

Según el análisis de varianza del modelo de regresión lineal para cuantificación de formaldehído (Tabla 4), el P-Valor del modelo es menor que 0,05 existe una relación estadísticamente significativa entre las variables Absorbancia y concentración de formaldehído en mg/L con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla 4. Análisis de varianza del modelo de regresión lineal para cuantificación de formaldehído.

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	4,46085	1	4,46085	72554,44	0,0000
Residuo	0,000799276	13	0,0000614827		
Falta de Ajuste	0,000262109	4	0,0000655272	1,10	0,4141
Error Puro	0,000537167	9	0,0000596852		
Total (Corr.)	4,46165	14			

Fuente: Los autores.

Coefficiente de correlación = 0,99991

R-Cuadrada = 99,9821 %

R-Cuadrada = 99,9807 %

Error estándar del est. = 0,00784109

El estadístico R-Cuadrado ajustado con grados de libertad indica que el modelo lineal explica un 99,9807 % de la variabilidad obtenida en la Absorbancia con respecto a la concentración de formaldehído en mg/L. El coeficiente de correlación es igual a 0,99991, indicando una relación relativamente fuerte entre las variables. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar para los residuos es de 0,00784109.

Pruebas de hipótesis para la pendiente y el intercepto

Hipótesis nula: intercepto = 0,0

Hipótesis alterna: intercepto no igual 0,0

Estadístico t calculado = -0,974162

Valor-P = 0,347755

No rechazar la hipótesis nula para alfa = 0,05.

Como el valor-P en la prueba de hipótesis para el intercepto es mayor a 0,05 se acepta la hipótesis nula, lo que indica que el intercepto es estadísticamente igual a cero.

Hipótesis nula: pendiente = 0,0

Hipótesis alterna: pendiente no igual 0,0

Estadístico t calculado = 269,359

Valor-P = 0,0

Rechazar la hipótesis nula para $\alpha = 0,05$.

Como el valor-P en la prueba de hipótesis para la pendiente es menor a 0,05, se acepta la hipótesis alternativa, lo que indica que la pendiente es estadísticamente diferente de cero.

Especificidad

En la Figura 3 se observa que la interferencia de matriz y degradaciones asociadas no presentan una respuesta en porcentaje mayor al 1%. En la Figura 4 se observa que las degradaciones asociadas analito – matriz presentan degradaciones de primer orden ninguna degradación es menor del 5%, ni mayor al 30%.

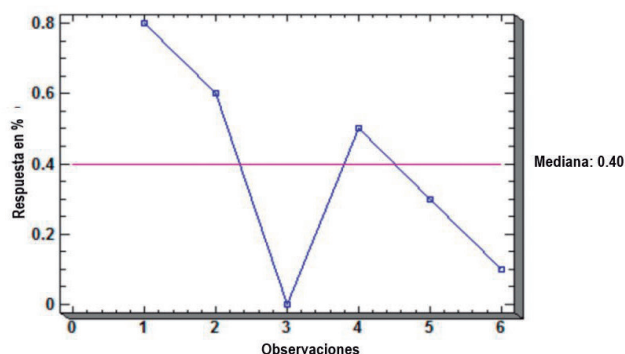


Figura 3. Comportamiento de las interferencias asociadas a las degradaciones de matriz sobre la respuesta de formaldehído.
Fuente: Los autores.

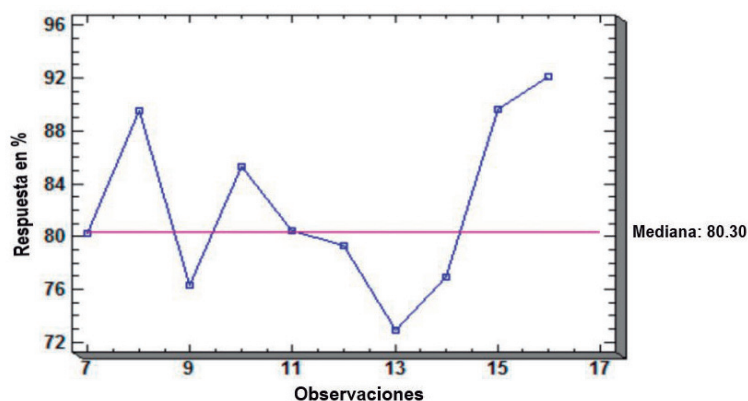


Figura 4. Comportamiento de la respuesta asociada a las interferencias de degradaciones de (analito (formaldehído) - matriz).
Fuente: Los autores.

Precisión

En la Tabla 5 se observa que el P-Valor es mayor a 0,05, indicando con un nivel de confianza del 95% que los datos obtenidos se pueden asumir como provenientes de una distribución de probabilidad normal. En la Tabla 6 se observa que el coeficiente de variación obtenido es 0,354983%. En la Figura 5 se observa que todos los datos se distribuyen en un rango de dos desviaciones estándar por encima y por debajo con relación al valor nominal, lo cual indica la reproducibilidad del método analítico.

Tabla 5. Prueba de normalidad correspondiente al ensayo de precisión de la respuesta de formaldehído.

Prueba	Estadístico	Valor-P
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,951246	0,767548

Fuente: Los autores

Tabla 6. Resumen estadístico correspondiente al ensayo de precisión de la respuesta de formaldehído.

Promedio	93,7133
Desviación estándar	0,332666
Coeficiente de variación de variación	0,354983%
Mínimo	93,28
Máximo	94,22
Rango	0,94

Fuente: Los autores.

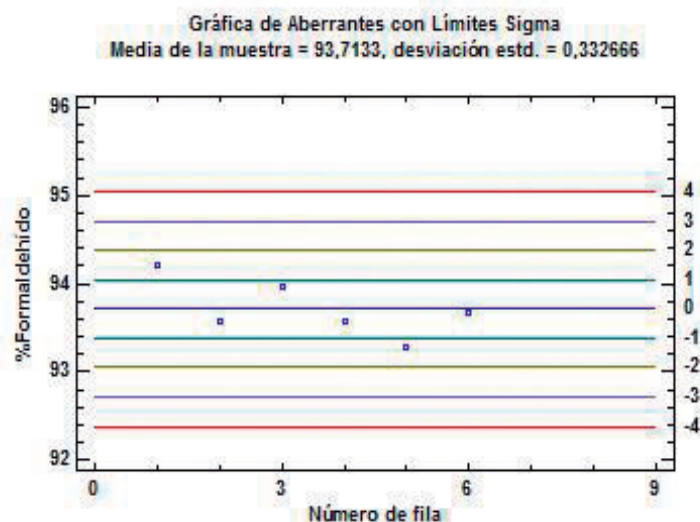


Figura 5. Comportamiento correspondiente al ensayo de precisión de la respuesta de formaldehído.

Fuente: Los autores.

Precisión intermedia

En la Figura 6 y en la Tabla 7, se observa que el 35,80 % de la variabilidad obtenida en el estudio (R&R) la aporta la repetibilidad del analista (precisión en las réplicas de las muestras preparadas por nivel de concentración), el 50,25 % la reproducibilidad y el 13,95 % la interacción Analista*Muestra. El porcentaje de variación total es 1,07378 % lo que indica que los analistas presentan un desempeño estadísticamente igual, debido a que dicho porcentaje de variación total es menor al 10%, lo cual se puede observar más claramente en la Figura 7.

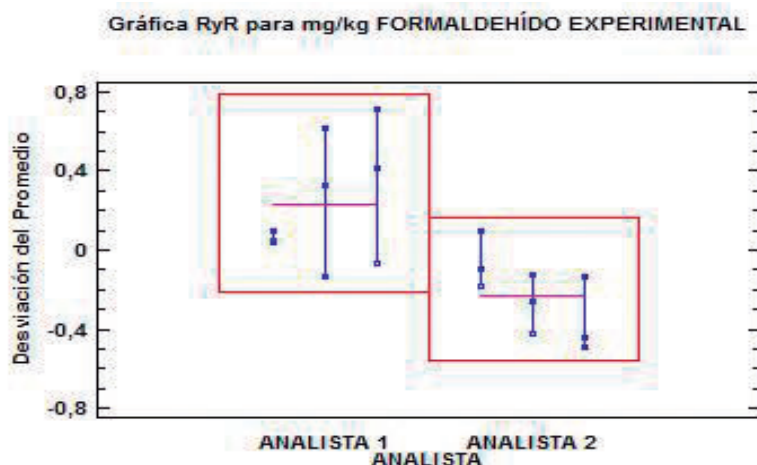


Figura 6. Comportamiento de las desviaciones de los resultados de concentración de formaldehído obtenidas por los analistas en tres niveles de concentración.

Fuente: Los autores.

Tabla 7. Resumen estudio de repetibilidad y reproducibilidad (R&R).

Medición	Sigma	Porcentaje	Varianza	Porcentaje de	Porcentaje
Unidad	Estimada	Variación Total	Estimada	Contribución	de (R&R)
Repetibilidad	0,250836	0,642431	0,0629185	0,00412717	35,80
Reproducibilidad	0,297201	0,761179	0,0883283	0,00579394	50,25
Interacción	0,156609	0,401101	0,0245264	0,00160882	13,95
(R & R)	0,419253	1,07378	0,175773	0,0115299	100,00
Partes	39,0425	99,9942	1524,32	99,9885	
Variación Total	39,0448	100,0	1524,49		

Fuente: Los autores.

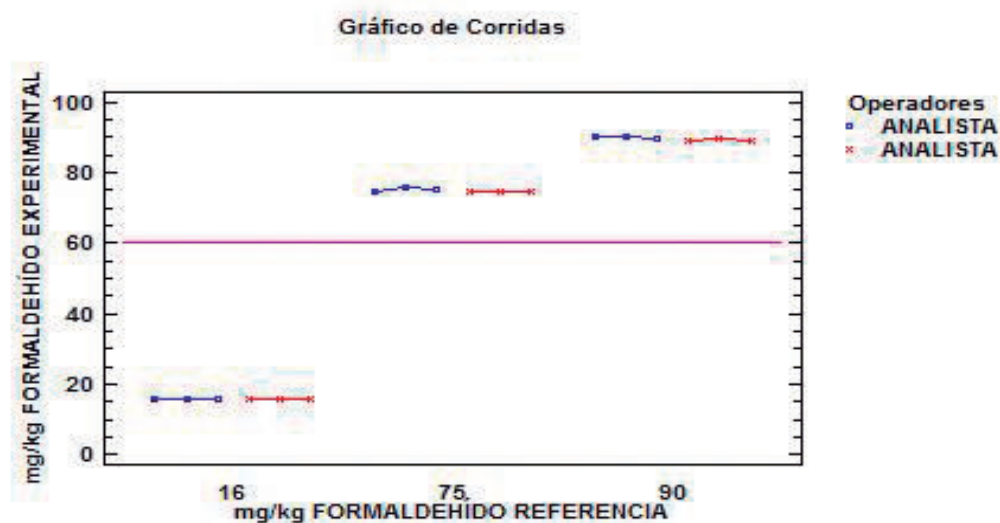


Figura 7. Comportamiento de los analistas en relación con los resultados de concentración de formaldehído obtenidos en los tres niveles de concentración.

Fuente: Los autores.

Exactitud

En la Tabla 8 se observa que el P-Valor es mayor a 0,05 tanto, lo que permite estimar los datos como provenientes de una distribución de probabilidad normal. Con un nivel de confianza del 95%, se puede inferir que el 95% de los datos estarán entre el 97,0372% y 101,643%. El método analítico para la cuantificación de formaldehído libre tiene la capacidad de recuperar el 99,34% $\pm$ 0,941% (Figura 8).

Tabla 8. Prueba de normalidad para los datos obtenidos en la recuperación en %.

Prueba	Estadístico	Valor-P
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,918435	0,258754

Fuente: Los autores.

Normal

Límites de Tolerancia Normal para % de Recuperación

Límites de tolerancia del 95,0% para 99,73% de la población

X barra $\pm$ 4,82785 sigma

Superior: 101,643

Inferior: 97,0372

En la Figura 8 se observa que los límites de control se encuentran cubiertos por los límites de especificación con resultados para los índices de capacidad potencial y real a corto plazo de 1,52 y 1,02 respectivamente.

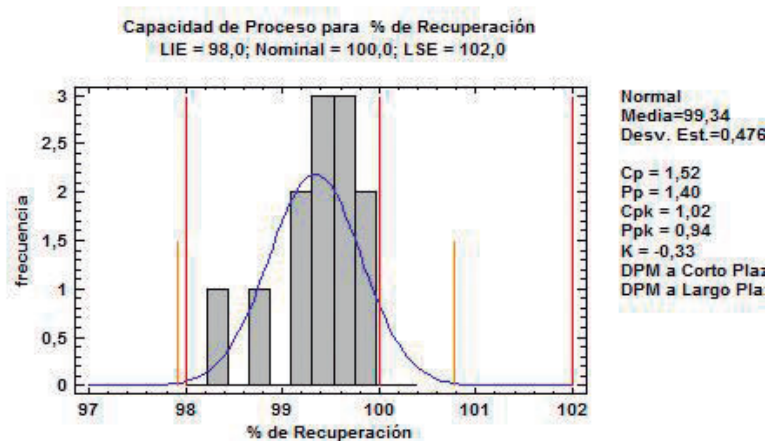


Figura 8. Índices de capacidad a corto plazo para el porcentaje de recuperación de formaldehído.

Fuente: Los autores.

Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC)

En la Tabla 9 se muestran los límites de detección y cuantificación del método analítico validado para la cuantificación de formaldehído libre en textiles.

Tabla 9. Límites de Detección y Cuantificación para la cuantificación espectrofotométrica de Formaldehído.

LD (mg/L de Formaldehído)	0,4073
LC (mg/L de Formaldehído)	1,358

Fuente: Los autores.

Muestras comerciales analizadas

En la Tabla 10 se muestran los resultados de los análisis de formaldehído libre en 62 muestras comercializadas en el mercado colombiano. Se encontraron concentraciones entre 0,2 y 86,7 mg/kg de formaldehído.

Tabla 10. Contenido de formaldehído (mg/kg) en las muestras comerciales analizadas, mediante el método validado.

MUESTRA	CONCENTRACIÓN FORMALDEHÍDO (mg/kg)	DESVIACIÓN ESTANDAR (mg/kg)
Muestra 1	ND	NA
Muestra 2	ND	NA
Muestra 3	86,7	0,3
Muestra 4	72,1	0,4
Muestra 5	4,3	0,3
Muestra 6	ND	NA
Muestra 7	8,6	0,9
Muestra 8	9,3	0,9
Muestra 9	21,3	0,7
Muestra 10	3,7	0,5
Muestra 11	12,3	0,5
Muestra 12	0,2	0,5
Muestra 13	13,4	0,1
Muestra 14	15,6	0,1
Muestra 15	15,6	0,1
Muestra 16	17,7	0,1
Muestra 17	15	0,1
Muestra 18	29,1	0,1
Muestra 19	21,8	0,1
Muestra 20	22,2	0,3
Muestra 21	29,9	0,3
Muestra 22	11,5	0,1
Muestra 23	5,8	0,2
Muestra 24	43	0,1
Muestra 25	25,4	0,8
Muestra 26	9,6	0,1
Muestra 27	45,7	0,3
Muestra 28	5	0,1
Muestra 29	8,1	0,2
Muestra 30	ND	NA
Muestra 31	16,9	0,1
Muestra 32	36,4	0,8
Muestra 33	28,6	0,1

Continúa en la página siguiente

Viene de la página anterior

Muestra 34	36,7	0,1
Muestra 35	27,7	0,2
Muestra 36	61,6	0,5
Muestra 37	8,15	0,3
Muestra 38	ND	NA
Muestra 39	ND	NA
Muestra 40	ND	NA
Muestra 41	ND	NA
Muestra 42	ND	NA
Muestra 43	ND	NA
Muestra 44	ND	NA
Muestra 45	ND	NA
Muestra 46	ND	NA
Muestra 47	ND	NA
Muestra 48	39,6	0,1
Muestra 49	8,4	0,1
Muestra 50	4,7	0,5
Muestra 51	25,1	0,2
Muestra 52	25,1	0,9
Muestra 53	26,3	0,3
Muestra 54	26,3	0,4
Muestra 55	11,4	0,8
Muestra 56	5,1	0,9
Muestra 57	4,3	0,9
Muestra 58	14,9	0,3
Muestra 59	14,9	0,1
Muestra 60	38,7	0,1
Muestra 61	ND	NA
Muestra 62	ND	NA

ND: No Detectable, NA: No Aplica

Fuente: Los autores.

Conclusiones

Los resultados encontrados en el estudio de validación indican que el método analítico utilizado para la cuantificación de formaldehído libre en prendas es lineal, ya que el coeficiente de correlación de 0,99991, indica que existe una relación relativamente fuerte entre la absorbancia y la concentración de formaldehído. Además, se observa que el método analítico tiene la capacidad de recuperar el $99,34\% \pm 0,941\%$ del contenido de formaldehído en telas de algodón. El coeficiente de variación de 0,354983% indica la reproducibilidad del método analítico. El estudio de repetibilidad y reproducibilidad (R&R) permite observar que los analistas presentan un desempeño estadísticamente igual, ya que la variación total es de 1,07378 %. También se observa con un nivel de confianza del 95% que el Analista y la interacción Analista*Muestra, no presentan influencia significativa en los resultados obtenidos.

Los límites de detección y cuantificación de este método analítico fueron de 0,4073 mg/L y 1,358 mg/L de formaldehído libre respectivamente, que equivale a que el método validado permite detectar una cantidad mínima de formaldehído 16,2 mg/kg de tela y permite cuantificar mínimamente 54,3 mg/kg de tela, lo cual indica que este método permite cuantificar el formaldehído por debajo del límite máximo permitido para prendas, en contacto directo con la piel, el cual es de 75 mg de formaldehído/kg de tela. Mientras que, para prendas para bebe, este método resulta adecuado para detectar el formaldehído a partir de su límite máximo permitido, el cual es de 16 mg/kg de tela.

El método analítico validado para la cuantificación de formaldehído libre permitió cuantificar concentraciones entre 0,2 y 86,7 mg/kg en el 74% de las muestras comercializadas en el mercado nacional y solo una de las 62 muestras analizadas excedió el límite máximo permitido para prendas en contacto directo con la piel de 75mg/kg según Oeko tex. Las concentraciones encontradas en el mercado nacional fueron similares a las reportadas en Japón en el año 2015 de 2 a 89 mg/kg de formaldehído en prendas comerciales (Kawakami *et al.*, 2015) y a las reportadas en Estados Unidos por la Oficina de Responsabilidad del Gobierno en el año 2010 para prendas nacionales de 75,4 mg/kg de formaldehído (States y Accountability, 2010). En este mismo estudio se reportaron concentraciones hasta de 206 mg/kg de formaldehído en prendas provenientes de China, India, Indonesia, Pakistán y Tailandia. Los niveles de formaldehído reportados de todos estos países están por encima de los niveles reportados en la Unión Europea, los cuales fueron de 30 mg/kg (Piccinini *et al.*, 2007), ello demuestra el éxito de más de quince años de regulación. En Colombia se requiere un mayor control sobre la presencia de este tipo de sustancias en las prendas de vestir, ya que estan demostrados sus efectos nocivos para la salud humana, lo cual resulta aún más preocupante en las prendas de uso infantil y en las prendas de uso íntimo.

Bibliografía

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1999). *Formaldehído (Cas # 50-00-0)*. Recuperado de https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts111.pdf
- Araque, L. G., Casas, J. P., y Herrera, D. A. (2013). *Caracterización de la exposición ocupacional a formaldehído en trabajadores del sector salud y educación en Colombia 2004-2013* (Tesis de Maestría). Universidad del Rosario, Bogotá, Colombia.
- Cohen, D., Hatch, K. L., Maibach, H., y Pratt, M. (2001). Clothes Make the (Wo)man: Diagnosis and Management of Clothing Dermatitis. *American Journal of Contact Dermatitis*, 12(4), 229–231. doi: <https://doi.org/10.1097/01634989-200112000-00012>
- de Freitas Rezende, F. B., de Souza Santos Cheibub, A. M., Pereira Netto, A. D., y de Carvalho Marques, F. F (2017). Determination of formaldehyde in bovine milk using a high sensitivity HPLC-UV method. *Microchemical Journal*, 134, 383–389. doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.07.003>
- De Groot, A. C., y Maibach, H. I. (2010). Does allergic contact dermatitis from formaldehyde in clothes treated with durable-press chemical finishes exist in the USA? *Contact Dermatitis*, 62(3), 127–136. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.2009.01581.x>
- Fisher, A. A., Kanof, N. B., y Biondi, E. M. (1962). Free formaldehyde in textiles and paper: Clinical significance. *Archives of Dermatology*, 86(6), 753–756. doi: <https://doi.org/10.1001/archderm.1962.01590120051008>
- Fregert, S., Dahlquist, I., y Gruvberger, B. (1984). A simple method for the detection of formaldehyde. *Contact Dermatitis*, 10(3), 132–134. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1984.tb00017.x>
- Frosch, J., Menné, T., y Lepoittevin, J. P. (Eds.). (2006). *Contact Dermatitis* (4th ed.). Heidelberg, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. doi: <https://doi.org/10.1007/3-540-31301-X>
- García-Gavín, J., Armario-Hita, J. C., Fernández-Redondo, V., Fernández-Vozmediano, J. M., Sánchez-Pérez,

- J., Silvestre, J. F., Uter, W., y Giménez-Arnau, A. M. (2011). Epidemiología del eczema de contacto en España. Resultados de la Red Española de Vigilancia en Alergia de Contacto (REVAC) durante el año 2008. *Actas Dermo-Sifiliográficas*, 102(2), 98-105. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ad.2010.10.015>
- Gryllaki-Berger, M., Mugny, C., Perrenoud, D., Pannather, A., y Frenk, E. (1992). A comparative study of formaldehyde detection using chromotropic acid, acetylacetone and HPLC in cosmetics and household cleaning products. *Contact Dermatitis*, 26(3), 149-154. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1992.tb00284.x>
- Guideline, I. H. T. (2005, November). *Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1)*. In International Conference on Harmonization, Geneva, Switzerland (pp. 11-12).
- International Organization for Standardization, T. (2011). Determination of Formaldehyde – Part 1: Free and Hydrolysed Formaldehyde (water extraction method). *ISO 14184-1*.
- Kawakami, Y., Maruo, Y. Y., Nakagawa, T., y Saito, H. (2015). A screening method for detecting formaldehyde emitted from textile products. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 62, 41-46. doi: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2014.11.005>
- Latorre, N., Silvestre, J. F., y Monteagudo, A. F. (2011). Allergic Contact Dermatitis Caused by Formaldehyde and Formaldehyde Releasers. *Actas Dermo-Sifiliográficas (English Edition)*, 102(2), 86-97. doi: [https://doi.org/10.1016/S1578-2190\(11\)70765-X](https://doi.org/10.1016/S1578-2190(11)70765-X)
- Lazarov, A. (2004). Textile dermatitis in patients with contact sensitization in Israel: A 4-year prospective study. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 18(5), 531-537. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1468-3083.2004.00967.x>
- Lazarov, A., Trattner, A., Abraham, D., y David, M. (2002). Frequency of textile dye and resin sensitization in patients with contact dermatitis in Israel. *Contact Dermatitis*, 46(2), 119-120. doi: <https://doi.org/10.1034/j.1600-0536.2002.460217.x>
- Marks Jr, J. G., Belsito, D. V., DeLeo, V. A., Fowler Jr, J. F., Fransway, A. F., Maibach, H. I., ... y Storrs, F. J. (2000). North American Contact Dermatitis Group Patch-Test Results, 1996-1998. *Archives of Dermatology*, 136(2), 272-273. doi: <https://doi.org/10.1001/archderm.136.2.272>
- Marks, J. J., Belsito, D. V., DeLeo, V. A., Fowler, J. F., Fransway, A. F., Maibach, H. I., ... y Storrs, F. J. (2003). North American Contact Dermatitis Group patch-test results, 1998 to 2000. *American Journal of Contact Dermatitis: Official Journal of the American Contact Dermatitis Society*, 14(2), 59-62. doi: <https://doi.org/10.1097/01634989-200306000-00002>
- OEKO TEX. (2016). *Limit values and fastness*. doi: https://doi.org/10.2115/fiber.65.P_225
- Peng, H., Yang, C. Q., y Wang, S. (2012). Nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabrics using the combination of maleic acid and sodium hypophosphite. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 491-499. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.013>
- Piccinini, P., Senaldi, C., y Summa, C. (2007). *European survey on the release of formaldehyde from textiles*. Recuperado de: http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC36150/6150%20-%20HCHO_survey_final_report.pdf
- Pratt, M. D., Belsito, D. V., DeLeo, V. A., Fowler, J. F., Fransway, A. F., Maibach, H. I., ... y Sherertz, E. F. (2004). North American Contact Dermatitis Group patch-test results, 2001-2002 study period. *Dermatitis*, 15(4), 176-183. doi: <https://doi.org/10.1097/01206501-200412000-00003>

- Scherman, A., Jacob, S., Zirwas, M., Warshaw, E., Nedorost, S., Katta, R., Cook, J., Castanedo-Tardan, M. P. (2008). Contact Allergy: Alternatives for the 2007 North American Contact Dermatitis Group (NACDG) Standard Screening Tray. *Disease-a-Month*, 54(1-2), 7-156. doi: <https://doi.org/10.1016/j.disamonth.2007.10.002>
- Schindler, W. D. y Hauser, P. J. (2004). *Chemical finishing of textiles*. New York, USA: CRC Press LLC. Recuperado de: <https://books.google.es/s?hl=es&lr=&id=S42kAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=textile+processes+and+chemical+agents&ots=u0N7GkkR5A&sig=TFkPLs3yczinKyUZLIhsHLq9ok#v=onepage&q=textile+processes+and+chemical+agents&f=false>
- Standard, J. I. (2011). Methods for Resin Finished Textiles. *JIS L1041*.
- States y Accountability, G. (2010). Formaldehyde in while levels in clothing generally appear to be low , allergic contact dermatitis is a health issue for some people h ighlights, (august).
- Wahed, P., Razzaq, M. A., Dharmapuri, S., y Corrales, M. (2016). Determination of formaldehyde in food and feed by an in-house validated HPLC method. *Food Chemistry*, 202, 476-483. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.136>
- Warshaw, E. M., Belsito, D. V., DeLeo, V. A., Fowler Jr., J. F., Maibach, H. I., Marks, J. y Storrs, F. J. (2008). North American Contact Dermatitis Group patch-test results, 2003-2004 study period. *Dermatitis*, 19(3), 126-136. <https://doi.org/10.2310/6620.2007.06060>
- Yao, W., Wang, B., Ye, T., y Yang, Y. (2013). Durable press finishing of cotton fabrics with citric acid: Enhancement of whiteness and wrinkle recovery by polyol extenders. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(46), 16118-16127. doi: <https://doi.org/10.1021/ie402747x>
- Zug, K. A., Warshaw, E. M., Fowler, J. F., Maibach, H. I., Belsito, D. L., Pratt, M. D., ... y DeLeo, V. A. (2009). Patch-test results of the North American Contact Dermatitis Group 2005-2006. *Dermatitis*, 20(3), 149-160.