RECOMENDACIÓN:

Directriz para la estimación matemática de la migración de sustancias individuales procedentes de materiales orgánicos al agua potable (Directriz de modelización)[1,2]

Versión actualizada: 1 de julio de 2024

PROYECTO

[1] La notificación ha sido realizada de conformidad con la Directiva (UE) 2015/1535 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 9 de septiembre de 2015, por la que se establece un procedimiento de información en materia de reglamentaciones técnicas y de reglas relativas a los servicios de la sociedad de la información (DO L 241 de 17.9.2015, p. 1).

[2] Notificación 2009/040/D

Índice

Recomendación:.....1

Directriz para la estimación matemática de la migración de sustancias individuales procedentes de materiales orgánicos al agua potable (Directriz de modelización)'.....1

Versión actualizada: 1 de julio de 2024.....1

Lista de variables.....3

1 Introducción (marco reglamentario).....3

2 Aplicación de la modelización.....3

3 Hipótesis de modelización.....5

4 Solución de la ecuación diferencial.....9

4.1 Validación del *software* utilizado.....9

5 Parámetros de entrada.....10

5.1 Evaluación de las constantes de las sustancias (métodos de evaluación).....11

5.2 Adición de otros métodos de evaluación para determinados polímeros.....11

5.3 Aplicación del método numérico (algoritmo numérico).....12

5.3.1 Selección del algoritmo adecuado (plano o cilíndrico).....12

5.3.2 Aplicación de los métodos de evaluación mencionados en los anexos 2 y 3.....12

5.3.3 Utilización de métodos de evaluación distintos de los enumerados en los anexos 2 y 3.....13

6 Resultados de la modelización.....13

7 Referencias para la solución de la 2.ª ley de Fick.....14

Anexo 1 Diagrama de flujo para la integración de la modelización para la verificación de los requisitos de sustancias individuales específicos de la fórmula de la base de evaluación KTW.....14

Métodos de evaluación de los coeficientes de difusión.....17

Anexo 3.....19

Métodos de evaluación de los coeficientes de reparto.....19

PROYECTO

Lista de variables

D_W	Coeficiente de difusión de una sustancia en el agua, en m^2/s
D_{PK}	Coeficiente de difusión de una sustancia en la capa de polímero Pk en m^2/s, donde k es el índice de la capa de polímero con $1 \leq k \leq n$ y n es el número total de capas de polímeros
c_W	Concentración de una sustancia en el agua en µg/l
c_{Pk}	Concentración local de una sustancia en las capas de polímeros Pk, en µg/kg
t	Tiempo en d
c_{eq}	Concentración en el equilibrio de reparto
$c_{Pk,0}$	Concentración inicial media de una sustancia en la capa de polímero Pk, en µg/kg *Nota: Designado como c_0 en la base de evaluación KTW*.
CMT_{grifo}	Concentración máxima tolerable de una sustancia en el grifo, en µg/l
c_{grifo}	Concentración máxima prevista en el grifo en µg/l
$c_{calculada}$	Concentración calculada de una sustancia en el agua de migración durante un período de migración (análoga a la concentración medida c_{medida})
F_c	Factor de conversión en d/dm (véase la base de evaluación KTW)
$K_{P/P}$ o $K_{P/W}$	Coeficiente de reparto entre dos capas de polímeros o entre un polímero y la capa de agua
P_k	Capa de polímeros
O/V	Relación entre la superficie mojada y el volumen de agua en dm^{-1}

1 Introducción (marco reglamentario)

La estimación matemática de la migración (modelización) puede utilizarse para verificar los requisitos de la base de evaluación KTW para la migración de sustancias individuales en lugar de ensayos experimentales (requisitos de sustancias individuales específicos de la fórmula).

Deberán cumplirse los siguientes requisitos:

- aplicación únicamente con modelos científicamente reconocidos
- niveles de migración sistemáticamente más elevados en el período de migración pertinente para la evaluación (sobreestimación)
- trazabilidad
- utilización de métodos numéricos.

2 Aplicación de la modelización

La evaluación de los materiales en contacto con el agua potable requiere un alto nivel de seguridad higiénica. Por este motivo, se requiere un modelo para la simulación que, si se compara directamente con los niveles de migración

PROYECTO

determinados experimentalmente, proporciona al menos niveles de migración comparables o sistemáticamente superiores (sobreestimación).

Los materiales orgánicos, como los plásticos, que están en contacto con el agua potable pueden liberar sustancias al agua potable (transferencia de masa o migración). La concentración de las sustancias disminuye en el material orgánico y aumenta el agua potable (transferencia de masa). La fase determinante de la transferencia de masa es la difusión de las sustancias en el material orgánico. La transferencia de sustancias de materiales orgánicos al agua potable puede medirse en condiciones normalizadas (relación superficie/volumen, cantidad de ciclos de cambio, tiempo y temperatura) en el laboratorio (realización del ensayo de migración y análisis del agua de ensayo con sustancias individuales específicas de la fórmula con una restricción de migración de conformidad con la norma DIN EN 12873-1/-2) o calcularse mediante simulación basada en modelos de difusión (modelización). En el apéndice 1 se ilustra la participación de la simulación en la evaluación de materiales orgánicos en contacto con el agua potable.

Para el ensayo de materiales orgánicos que entran en contacto con el agua potable de conformidad con la norma DIN EN 12783-1/2, deben determinarse varios ciclos de migración. Con ello se pretende tener en cuenta el intercambio de agua potable en tuberías o instalaciones. En la simulación, deben calcularse todos los períodos de migración hasta el período de migración pertinente para el migrante de interés (véanse el cuadro 1 y el cuadro 2). Durante el tratamiento preliminar con arreglo a la norma DIN EN 12873-1/-2, en la simulación solo se tiene en cuenta el estancamiento de 24 horas. El aclarado antes y después del estancamiento puede ignorarse.

En la base de evaluación KTW, se utilizarán para la evaluación el 3.^{er} período de ensayos para el ensayo con agua fría y el 7.º período de ensayos para el ensayo de agua templada y agua caliente o, en caso de prolongación de la duración del ensayo, el 9.º período de ensayos para el ensayo con agua fría y el 22.º período de ensayos para el ensayo con agua templada y agua caliente.

Al igual que la concentración medida, la concentración calculada debe convertirse en la concentración normalizada del grifo c_{grifo} (véase la base de evaluación KTW). La c_{grifo} del período de migración pertinente para la evaluación no debe superar la concentración máxima tolerable (CMT_{grifo}).

En caso de no conformidad después de 10 días de tiempo de contacto, el ensayo podrá ampliarse a 31 días. Las aguas de migración que deben tenerse en cuenta en el ensayo de agua fría/templada y caliente se destacan en el cuadro 1 (ensayo de agua fría) y en el cuadro 2 (ensayo de agua templada y agua caliente). También puede modelizarse la extensión del ensayo.

Para la evaluación de los productos multicapa, deben aplicarse los requisitos de la base de evaluación KTW (véase el capítulo 5.7 de la base de evaluación KTW).

PROYECTO

Cuadro 1: Ciclos de migración para el ensayo ampliado en agua fría

Semana	Ciclo de migración	Tiempo total de contacto en días	Tiempo de contacto por migración en días
1	0 (tratamiento preliminar)	1	1
1	1	4	3
2	2	7	3
2	**3**	**10**	**3**
3	4	14	4
3	5	17	3
4	6	21	4
4	7	24	3
5	8	28	4
5	**9**	**31**	**3**

Cuadro 1: Ciclos de migración del ensayo ampliado de agua templada o caliente

Semana	Ciclo de migración	Tiempo total de contacto en días	Tiempo de contacto por migración en días
1	0 (tratamiento preliminar)	1	1
1	1	2	1
1	2	3	1
1	3	4	1
2	4	7	3
2	5	8	1
2	6	9	1
2	**7**	**10**	**1**
2	8	11	1
3	9	14	3
3	10	15	1
3	11	16	1
3	12	17	1
3	13	18	1
4	14	21	3
4	15	22	1
4	16	23	1
4	17	24	1
4	18	25	1
5	19	28	3
5	20	29	1
5	21	30	1
5	**22**	**31**	**1**

La aplicación de la modelización de materiales y productos orgánicos en contacto con el agua potable y la evaluación de las concentraciones estimadas de migrantes se explican mediante ejemplos en el anexo (documento separado).

PROYECTO

3 Hipótesis de modelización

La transferencia de masa de materiales orgánicos al agua potable está limitada por el transporte de masa de sustancias (difusión) y la solubilidad en el material orgánico y la solubilidad en el agua potable.

La transferencia de masa de una sustancia de un medio a otro (diferentes capas poliméricas o de material orgánico al agua potable) viene determinada por la difusión en las capas y por la transferencia en las capas límite. A continuación, las capas poliméricas se designan con el índice Pk, en el que el valor de k puede oscilar entre 1 y el número total de capas poliméricas. La capa polimérica en contacto con el agua se designará siempre como P1. El índice W representa la fase acuosa. En la figura 1 se muestra una estructura ejemplar de capas poliméricas.

La ecuación que puede utilizarse para cuantificar la difusión en función del tiempo y de la ubicación de una sustancia en un medio (P o W) en el espacio (2.ª ley de Fick) es la siguiente:

Ecuación 1 $$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}\left(D \operatorname{grad} c\right)$$

donde: los operadores diferenciales div son la divergencia y grad es el gradiente, t es el tiempo de migración, c es la concentración local y D es el coeficiente de difusión local de la sustancia en el agua o en una capa polimérica. El coeficiente de difusión D caracteriza la movilidad de las moléculas de la sustancia en el agua o en el polímero. Los coeficientes de difusión D dependen de la temperatura y pueden depender del tiempo y de la ubicación. Para modelizar la transferencia de masa de una sustancia, se supondrá un coeficiente de difusión uniforme en el medio respectivo (capa de un material) que solo difiere en función de la temperatura considerada [ensayo en frío (23 °C), en tibio (60 °C) y en agua caliente (85 °C)]. El coeficiente de difusión también difiere en función de la sustancia considerada. En las coordenadas cartesianas con las coordenadas x, y y z, la ecuación (1) queda así:

Ecuación 2 $$\frac{\partial c_{P/W}}{\partial t} = D_{P/W}\left(\frac{\partial^2 c_{P/W}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{P/W}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_{P/W}}{\partial z^2}\right)$$

o en coordenadas cilíndricas con las coordenadas r, φ, z:

Ecuación 3 $$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c}{\partial r}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial^2 c}{\varphi^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right)$$

Desde un punto de vista físico, según la ecuación (1), la velocidad $\frac{\partial c}{\partial t}$, a la que cambia la concentración de la sustancia c en un punto (x, y,z) del sistema es igual a la divergencia (div) del producto de un coeficiente de difusión local $D_{Pk/W}$ (D_P en la capa polimérica k o D_W en agua) y del cambio espacial (grad) de la concentración local c.[3] La dirección de la difusión se encuentra a lo largo del gradiente de concentración (polímero → agua). Para simplificar la ecuación y facilitar su resolución matemática, se supondrá un coeficiente de difusión

[3] En el caso de las tuberías con DN ≤ 80 mm, la ecuación debe resolverse con coordenadas cilíndricas.

PROYECTO

independiente de la ubicación (excluida la dependencia del material de las distintas capas) y un gradiente de concentración unidimensional, y se considerará la difusión en la dirección de este gradiente unidimensional: $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ o $\frac{\partial c}{\partial r}$. La dirección es sin restricciones de generalidad en la dirección x si se elige ortogonal para los límites de la capa o en la dirección r con una estructura cilíndrica de las capas. Las demás direcciones espaciales pueden ignorarse. Por lo tanto, las ecuaciones que deben resolverse están en coordenadas cartesianas:

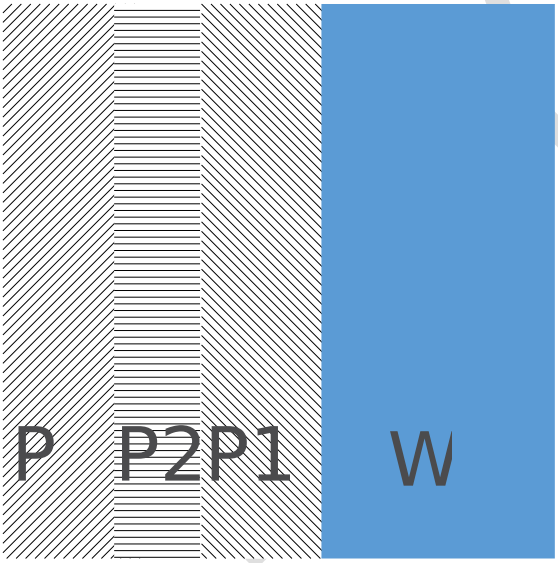
Ecuación 4 $$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

o en coordenadas cilíndricas:

Ecuación 5 $$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} D \frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c}{\partial r}\right) = \frac{1}{r} D \frac{\partial c}{\partial r} + D\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}.$$

La transferencia en la capa límite viene determinada por el coeficiente de reparto. El coeficiente de reparto K es la distribución de equilibrio de una sustancia entre dos medios diferentes, por ejemplo, el coeficiente de reparto $K_{P1/P2}$ para una sustancia comprendida entre la 1.ª capa y la 2.ª capa polimérica o el coeficiente de reparto $K_{P1/W}$ entre la capa polimérica P1 y el agua W.

Figura 1 Estructura ejemplar de las capas poliméricas



El modelo se basa en las siguientes hipótesis:

- No se produce convección (flujo) durante la fase acuosa.
- Los medios (capas de materiales o fase acuosa) son paralelos entre sí (problema unidimensional)
- La transferencia de masa está restringida por el transporte de masa (difusión) en las capas de material orgánico:

PROYECTO

- No obstante, se tiene en cuenta el transporte de masa en la fase acuosa. Se utilizará un coeficiente uniforme de difusión de 10^{-4} cm²/s para simular la mezcla rápida.

- Se ignorará la resistencia límite entre los medios:
  En las superficies límite de las distintas capas o en la capa límite de agua/polímero, se establece espontáneamente el estado de equilibrio descrito por el coeficiente de reparto.

- El sistema de polímero y el sistema de agua en cuestión es un sistema cerrado.

  - La cantidad de sustancia en el sistema general permanece constante en todo momento (conservación de la masa).

  - No hay transferencia de masa al exterior en los bordes de los dos medios extremos (fase acuosa y capa extrema de material).

  - Se produce una distribución del migrante en la superficie de contacto polímero-agua. El coeficiente de reparto K_{PW} tiene el mismo valor en todos los puntos de la superficie a temperatura constante.

  - No se producen reacciones químicas (ni hidrólisis del migrante, ni formación o reacción del migrante en el sólido).

- Los coeficientes de difusión y distribución son homogéneos en un medio y constantes a lo largo del tiempo (por ejemplo, no se tiene en cuenta la hinchazón parcial del polímero), pero dependen de la temperatura.

- Si se produce un cambio de temperatura (aclarado en caliente/frío), se supone siempre una distribución homogénea de la temperatura en el medio considerado. No deben tenerse en cuenta los posibles gradientes de temperatura.

  - La densidad del agua depende de la temperatura. La densidad exacta puede consultarse en los cuadros correspondientes. Alternativamente, por razones prácticas, puede utilizarse una densidad de 1 g/cm³.

  - El *software* habitual para la modelización de migración produce las concentraciones como concentraciones relacionadas con la masa [mg/kg] y requiere la introducción de la densidad del agua.

Las constantes de material y los valores característicos necesarios para los métodos validados para evaluar las constantes de material se incluyen en las referencias bibliográficas de los anexos 2 y 3.

Las condiciones de partida de los materiales y productos de una sola capa serán las siguientes:

PROYECTO

Antes del inicio del primer ciclo de migración, la sustancia migrante se distribuye de forma homogénea en el polímero (concentración inicial $c_{P,0}$).

Nota: En el caso de las sustancias que migran a la superficie o que florecen por sí solas, como los agentes antiestáticos o los lubricantes, no se cumple esta condición y se subestimaría la migración. Como consecuencia de ello, no se cumple la condición de partida.

PROYECTO

En el caso de los materiales y productos multicapa, se suponen las siguientes condiciones de partida (véase el punto 5.7 de la base de evaluación KTW):

- Inmediatamente después de la fabricación, la sustancia migrante se distribuye de forma homogénea en las capas en las que se ha añadido (concentración inicial $c_{P,0}$).
- Antes del ensayo de migración, se modeliza el almacenamiento a temperatura ambiente (23 °C) de 30 días. Las concentraciones resultantes de la sustancia migrante se calcularán para todas las capas y se utilizarán como condición inicial para el contacto con el agua.

  o

- Es posible realizar una evaluación por separado de cada una de las capas. Debe garantizarse que la suma de los resultados de la migración de cada una de las capas se corresponde con el producto multicapa. Deben añadirse los mismos migrantes de todos los estratos que deben evaluarse para evaluar el CMT_{grifo}.

Las hipótesis expuestas anteriormente, así como las condiciones de partida y límite aplicadas, simplifican la ecuación diferencial descrita anteriormente, lo que facilita su resolución.

4 Solución de la ecuación diferencial

La ecuación diferencial que describe la difusión puede resolverse numéricamente en coordenadas cartesianas o cilíndricas, teniendo en cuenta las condiciones de partida y límite, con lo que la solución describe el cambio temporal de la concentración local de la sustancia considerada en las respectivas capas de materiales y en el agua potable en las condiciones de ensayo correspondientes a la aplicación en función de las diferentes variables (parámetros de entrada).

La solución de la ecuación diferencial de la 2.ª ley de Fick (véase el capítulo 3) para el contacto repetido de conformidad con la norma DIN EN 12783-1/2 solo es posible utilizando algoritmos numéricos. Se necesitan diferentes algoritmos para la estimación matemática de la migración a partir de geometrías de probetas planas o cilíndricas. Los algoritmos deben ser aplicables a los materiales y productos orgánicos monocapa o multicapa en contacto con agua potable. Son necesarias soluciones de *software* para la aplicación de estos algoritmos.

Nota: La inexactitud del propio cálculo numérico solo debe contribuir de manera insignificante a la inexactitud global del método de evaluación, que viene determinada esencialmente por la inexactitud de los parámetros de entrada (balance de masa del cálculo de la desviación del < 1 %, véase el punto 4.1). La inexactitud relativa y absoluta de dicho algoritmo sería entonces al menos un orden de magnitud inferior a la inexactitud de los métodos analíticos utilizados para la determinación experimental de la migración (CEN TR 16364: 2012).

4.1 Validación del *software* utilizado

Suponiendo que un material orgánico consiste en una monocapa, el agua potable tiene un volumen limitado y la migración se ajusta a la 2.ª ley de Fick, existen

PROYECTO

soluciones matemáticas para la ecuación diferencial para calcular la migración en función del tiempo del material orgánico al agua potable.

Para los contactos múltiples según la norma de migración DIN EN 12873-1/-2, esta simulación y sus condiciones límite no son lo suficientemente precisas. Como condición inicial, solo puede basarse en una distribución homogénea del material del migrante que debe tenerse en cuenta. El contacto con el agua potable genera gradientes de concentración en el material, que deben utilizarse como condición inicial para el siguiente ciclo de migración. Esto solo puede hacerse utilizando métodos numéricos. El *software* deberá ser capaz de representar las especificaciones de ensayo de la norma de migración DIN EN 12873-1/-2.

Las soluciones informáticas disponibles en el mercado se presentan como un algoritmo «cerrado» en el que el usuario del *software* no puede rastrear los cálculos.

Para garantizar que las simulaciones arrojan resultados correctos, deben tenerse en cuenta los siguientes criterios:

1. La exactitud de la simulación se someterá a ensayo utilizando los ejemplos que figuran en el anexo. Las soluciones de *software* que solo puedan calcular probetas planas deberán ser capaces de reproducir los ejemplos 1 a 3 y las soluciones de *software* para probetas cilíndricas deberán ser capaces de reproducir los ejemplos 4 a 8. Las desviaciones de las concentraciones calculadas con respecto a las soluciones de los ejemplos mencionados anteriormente no podrán superar el 5 %.
2. Para cada cálculo, las hipótesis formuladas deben ser verosímiles y comprensibles (fuente o justificación).
3. Debe comprobarse la verosimilitud de los resultados obtenidos (véase el punto 5.3).
4. Deberá calcularse el balance de masa de la cantidad de sustancia antes y después del cálculo de la modelización y, tras el cálculo mediante un método numérico, no podrá desviarse de la cantidad del material de partida en menos del 1 %. El balance de masa compara la suma de la cantidad de sustancia de la sustancia migrante en todas las capas poliméricas en el momento t = 0 (es decir, antes de la modelización) con la suma de la cantidad de sustancia en todas las capas poliméricas en el último contacto de migración más la suma de las cantidades de sustancia en las aguas de migración de todos los ciclos, incluido el tratamiento preliminar.

5 Parámetros de entrada

La solución del balance de masa diferencial contiene variables que deben especificarse para calcular la migración de la sustancia considerada al agua:

- Las **magnitudes geométricas** (espesor de la capa, superficie de contacto, volumen), así como el tiempo y la temperatura, se eligen de acuerdo con el enfoque del ensayo de migración experimental conforme a la base de evaluación KTW. Esto permite una comparación directa de los valores de migración calculados y comprobados. Se conocen las magnitudes geométricas de las probetas y las condiciones del ensayo de migración.

PROYECTO

- En el caso de las **tuberías**, deben utilizarse coordenadas cilíndricas para los diámetros de tubería inferiores a 80 mm, ya que, de lo contrario, la modelización puede dar lugar a una subestimación intolerable de las concentraciones calculadas en el agua de migración.
- Las **geometrías complejas** pueden desmontarse en geometrías simples. A continuación, se sumará el resultado de las diferentes geometrías, siempre que no se produzca una subestimación como resultado del desmontaje y de las simulaciones individuales. Alternativamente, puede calcularse un grosor medio a partir de la relación entre el volumen del componente y la superficie en contacto con el agua potable y puede utilizarse para la simulación.
- La **concentración inicial de cada sustancia individual $C_{P,0}$** en las respectivas capas de materiales debe conocerse (por ejemplo, en el caso de polímeros, contenido de monómeros residuales, contenido de aditivos, etc.) o determinarse analíticamente mediante métodos de ensayo validados (incluidos internos). En algunos casos, también se dispone de normas (por ejemplo, la serie DIN EN 13130, la recopilación oficial de procedimientos de análisis con arreglo al artículo 64 de la LFBG, el artículo 38 de la TabakerzG y el artículo 28 *ter* de la GenTG). El contenido residual real puede cambiar en el curso de los procedimientos de fabricación y transformación (por ejemplo, monómeros en POM o poliamida, productos de reacción y degradación de reticulantes o estabilizadores). Por lo tanto, es importante que el intervalo de fluctuación real de $c_{P,0}$ se conozca o determine lote por lote.
  Siempre que la concentración del migrante no varíe durante los procedimientos de fabricación y transformación, también podrá utilizarse la cantidad empleada en la formulación, por ejemplo, en el caso de un aditivo.
- Los **coeficientes de difusión y distribución** no suelen conocerse para los medios respectivos y deben evaluarse con métodos científicamente reconocidos (véanse las referencias bibliográficas en los anexos 2 y 3). Si se dispone de valores medidos con métodos validados para los parámetros, estos pueden utilizarse.
- Durante el almacenamiento previo de un material multicapa y durante cada período individual de migración o estancamiento para los materiales monocapa y multicapa, se forman **perfiles de concentración** en cada capa. Estos deben utilizarse para el siguiente período de ensayos. En su lugar, no se permite el uso de la concentración media por capa.

5.1 Evaluación de las constantes de las sustancias (métodos de evaluación)

Los coeficientes de difusión y de reparto pertinentes suelen determinarse con arreglo a métodos de evaluación. El anexo 2 contiene posibles métodos de evaluación de los coeficientes de difusión y el anexo 3 contiene posibles métodos de evaluación de los coeficientes de reparto. Se enumeran las referencias

PROYECTO

bibliográficas de los métodos de evaluación. No se ofrece una descripción detallada de los métodos de evaluación.

Los parámetros de los métodos de evaluación de los coeficientes de difusión y de reparto se calculan mediante interpolación de constantes de sustancias determinadas experimentalmente.

Los parámetros validados de los métodos de evaluación para determinar los coeficientes de difusión y reparto pueden encontrarse en las referencias bibliográficas.

5.2 Adición de otros métodos de evaluación para determinados polímeros

Para complementar otros métodos de evaluación o los parámetros para polímeros adicionales, debe demostrarse que el método de evaluación es capaz de reproducir con suficiente precisión los coeficientes reales de difusión o distribución determinados experimentalmente. La validación es específica para cada material. Deberá disponerse de al menos 15 determinaciones experimentales del coeficiente de difusión/distribución para el polímero considerado. Los resultados deben estar disponibles para al menos 5 migrantes con propiedades fisicoquímicas diferentes y 3 temperaturas diferentes en el intervalo de temperaturas de 20 °C a 85 °C para el polímero considerado.

Para la validación, los coeficientes experimentales de difusión o de reparto logaritmizados en base 10 se representan en el eje X frente a los coeficientes de difusión o reparto logaritmizados en base 10 resultantes del método de evaluación correspondiente. El gráfico se realiza para cada conjunto de parámetros, tal como se enumeran en el anexo correspondiente.

El método de evaluación correspondiente debe publicarse en una revista científica, preferiblemente de acceso abierto.

5.3 Aplicación del método numérico (algoritmo numérico)

La migración se calcula utilizando un algoritmo numérico para resolver la ecuación diferencial de la 2.ª ley de Fick (véanse los capítulos 3 y 4). Las referencias para la resolución de la 2.ª ley de Fick se enumeran en el capítulo 8.

5.3.1 Selección del algoritmo adecuado (plano o cilíndrico)

En función de la geometría de la probeta, un método numérico (algoritmo; véase 4) puede utilizarse para la estimación matemática de la migración de materiales y productos orgánicos planos o cilíndricos monocapa o multicapa en contacto con el agua potable. Ambos algoritmos pueden integrarse en un *software*. Para seleccionar el algoritmo (plano o cilíndrico) y los parámetros de entrada necesarios, se seguirán los capítulos 5 y 5.1. Deben respetarse los límites de los métodos de evaluación para las constantes necesarias de las sustancias.

5.3.2 Aplicación de los métodos de evaluación mencionados en los anexos 2 y 3

Si se utilizan los métodos de evaluación del anexo 2 o 3 para calcular la migración, se tendrán en cuenta las siguientes condiciones a la hora de calcular la migración:

PROYECTO

- La estimación matemática de la migración debe basarse en un método científico reconocido (referencias bibliográficas en los anexos 2 y 3 o métodos/parámetros recientemente publicados en acceso abierto).
- Las concentraciones estimadas del período de migración objeto de evaluación deben sobreestimarse sistemáticamente.

  Nota: Si las concentraciones calculadas se sobreestiman significativamente de forma continua, el resultado final da lugar a una subestimación de la migración.

  Enfoque de solución para parámetros fuertemente sobreestimados: En la base de evaluación KTW, se utiliza el 3.º o 9.º período de ensayos para la ensayo de agua fría y el 7.º o 22.º período de ensayos para el ensayo de agua templada y agua caliente para los fines de la evaluación. Una sobreestimación del cálculo para el primer período de ensayos puede dar lugar a una subestimación del cálculo para el último período de ensayo si se compara directamente con el comportamiento de migración real. En un examen más detallado, esta subestimación solo puede producirse si se sobreestima matemáticamente y se transfiere al agua potable más del 20 % a 23 °C o más del 10 % a 60 °C y 85 °C de la sustancia total presente en el material orgánico durante el primer período de estancamiento de 24 horas (pretratamiento de las probetas en el ensayo de migración). Estos escenarios son fáciles de identificar a partir de la simulación. A continuación, debe utilizarse el primer período de ensayos simulado como pertinente para la evaluación de la transferencia de masa.

Se comprobará la verosimilitud de los resultados del cálculo de la migración y de sus parámetros de entrada utilizados, describiendo la siguiente información en el informe de modelización:

- Los documentos utilizados, en particular cuando se utilicen métodos de evaluación de conformidad con el punto 5.3.3.
- Para cada cálculo, las hipótesis formuladas deben ser verosímiles y comprensibles (fuente o justificación).
- El balance de masa (véase el punto 4.1), calculado utilizando un método numérico, deberá ser inferior al 1 % de la cantidad inicial de la sustancia (suma de la cantidad de sustancia migrante en todas las capas poliméricas antes de la modelización y en todas las capas, incluidas las capas de agua de todos los ciclos de migración después de la modelización).
- En caso de duda, se recomienda una medición experimental adecuada para comprobar la verosimilitud de la evaluación realizada.

La comprobación de la verosimilitud de la estimación matemática de la migración debe formar parte del informe de modelización.

PROYECTO

5.3.3 Utilización de métodos de evaluación distintos de los enumerados en los anexos 2 y 3

Si se utilizan métodos de evaluación que no están incluidos en las referencias bibliográficas de los anexos 2 y 3, además de los criterios mencionados en el punto 5.3.2, deberán comprobarse y documentarse, en particular en lo que respecta a la verosimilitud de los parámetros de entrada. Esto también se aplica a los métodos de evaluación de matrices, condiciones o sustancias para las que no existen parámetros aplicables.

6 Resultados de la modelización

Se dispone de varias soluciones de *software* comerciales para la aplicación de la modelización.

En lugar de un informe analítico que contenga los resultados de los ensayos de conformidad con la norma DIN EN 12873-1/-2, debe elaborarse un informe de modelización adecuado que contenga los datos de entrada, los parámetros de evaluación utilizados, el *software* empleado y las concentraciones simuladas en la capa polimérica correspondiente (c_{PC}) y el agua de migración para cada período de migración ($c_{calculado}$). Además, se necesita información (véase el informe de ensayo de conformidad con la norma DIN EN 12873-1/-2) sobre qué polímeros y probetas se incluyeron en la modelización.

La comprobación de la verosimilitud con arreglo a los puntos 5.3.2 o 5.3.3 formará parte del informe de modelización.

Los resultados de las concentraciones calculadas en los períodos de migración se comunicarán como una media integrando el perfil de concentración de cada capa.

Los resultados de migración del período de migración pertinente para la evaluación deberán normalizarse en función de la concentración del grifo c_{grifo}, teniendo en cuenta las condiciones de migración (relación superficie/volumen y tiempo) y el factor de conversión para el grupo de productos F_c.

c_{grifo} se compara con la CMT_{grifo} de la lista positiva de la sustancia considerada.

Si la c_{grifo} está por encima del valor de la CMT_{grifo}, puede demostrarse el cumplimiento de la restricción de migración mediante la determinación experimental. Las concentraciones de agua de migración calculadas para todos los períodos se utilizan para evaluar el requisito de la base de evaluación KTW «sin tendencia al alza». La evaluación de la tendencia no creciente de las concentraciones calculadas para migrantes individuales se lleva a cabo de conformidad con las disposiciones de la KTW-BWGL del capítulo 5.5.2.

7 Referencias para la solución de la 2.ª ley de Fick

Roduit, B., Borgeat, C.H, Cavin, S., Fragniere, C. y Dudler, V. (2005). Application of Finite Element Analysis (FEA) for the simulation of release of additives from multilayer polymeric packaging structures [Aplicación del análisis de elementos finitos (FEA) para la simulación de la liberación de aditivos de estructuras de envases poliméricos multicapa]. Food Additives and Contaminants 22(10): 945-955.

PROYECTO

Tosa, V., Kovacs, K., Mercea, P y Piringer, O. (2008). A Finite Difference Method for Modelling Migration of Impurities in Multilayer systems [Un método de diferencias finitas para modelizar la migración de impurezas en sistemas multicapa]. Numerical Analysis and Applied Mathematics 1048: 802-805.

Reynier, A., Dole, P. y Feigenbaum, A. (2002). Integrated approach of migration prediction using numerical modelling associated to experimental determination of key parameters [Enfoque integrado de predicción de la migración mediante modelización numérica asociado a la determinación experimental de parámetros clave]. Food Additives and Contaminants 19 (Supplement), 42–55.

Brandsch, R. y Schuster, D. (2020): Repeated use food contact materials: A categorisation approach in support of risk assessment [Materiales de uso repetido en contacto con alimentos: Un enfoque de categorización en apoyo de la evaluación de riesgos]. Food Additives & Contaminants: Part A. 37 (12): 2184-22-3. (DOI: 10.1080/19440049.2020.1798512).

Crank, I.: The Mathematics of Diffusion [La difusión matemática]. (Clarendon Press 2.ª edición 1979).

Tosa, V. y Kovács, K.: Numerical model to solve impurities migration in water pipes [Modelo numérico para solucionar la migración de impurezas en tuberías de agua]. (2009). Journal Physics: Conference Series 182. 012042. (para geometría cilíndrica).

Anexo 1 Diagrama de flujo para la integración de la modelización para la verificación de los requisitos de sustancias individuales específicos de la fórmula de la base de evaluación KTW

PROYECTO

Beantragung Zertifikats nach der UBA Empfehlung zur Konformitäts be statigung durch produkhersteller	Solicitud de certificado de conformidad con la recomendación de la UBA para el cumplimiento por parte de los fabricantes de productos
Überprüfung der Rezepturbestandteil mit der Positivliste	Comprobación de los componentes de la formulación con respecto a la lista positiva
Festlegung des Prufumfanges in Abhängigkeit der Rezeptur und Produktgruppe, Einsatzbereich KW,WW,HW)	Definición del alcance de los ensayos en función de la formulación y la categoría de productos, aplicación KW, WW, HW
Prufung (Migrations test)	Ensayo (ensayo de migración)
Grundanforderungen, Zusatzanforderungen	Requisitos básicos, requisitos adicionales
Rezeptur spezifische Einzelstoff Anforderung MTC	Requisito específico para cada sustancia de formulación CMT
Andere anforderungen:Reinheitsanforderungen,QM,QMA	Otros requisitos: requisitos de pureza, QM, QMA
Experimentelle Überprüfung der MTC tap	Verificación experimental de la CMT grifo
Simulation der Migration	Simulación de la migración
nein	no
Anwendung der Modellierung moglich, • Kennwerte fur polymere • Migration der Einzelstoffe diffusionsbasiert ja	Posible aplicación de la modelización, • Parámetros para polímeros • Migración de sustancias individuales basada en la difusión sí
Cp,o vorhanden Ermittlung von Cp,o	Cp, o Determinación disponible de Cp, o
Methode zur Bestimmung von CP,o	Método de determinación de Cp, o
Entwicklung einer geeigneten Analysenmethode	Desarrollo de un método analítico adecuado
Berechnung der Migration des Einzelstoffs mit Hilfe eines anerkannten modellierungs programms	Cálculo de la migración de la sustancia individual utilizando un programa de modelización reconocido
Uberprufung der Pruferge bnisse mit den einzu haltenden maximal tolerierba re n Konzetrationen	Verificación de los resultados de los ensayos con las concentraciones máximas tolerables que deben mantenerse
Ausstellung eines Prüfberichtes und Beurteilung der Einhaltung	Emisión de un informe de ensayo y evaluación del cumplimiento

PROYECTO

der Anforderung	del requisito
Prufbericht mit de Beurteilung der Uberschreitung der Anforderung	Informe de ensayo en el que se evalúa si se ha superado el requisito

PROYECTO

Anexo 2

Métodos de evaluación de los coeficientes de difusión

El coeficiente de difusión de una sustancia en un plástico (D_P) es una magnitud que refleja la movilidad de las moléculas de la sustancia en el material orgánico. Cuanto mayor sea el coeficiente de difusión, más rápido será el transporte de la sustancia.

El coeficiente de difusión D_P puede determinarse experimentalmente o calcularse utilizando un modelo teórico y un algoritmo. Para evaluar el coeficiente de difusión D_P son posibles diferentes enfoques.

Los detalles de los métodos pueden consultarse en la bibliografía.

Todavía no se han definido criterios cuantitativos concretos de calidad para los métodos de evaluación. Por lo tanto, la lista es provisional.

Nota: En el cálculo de migración múltiple correspondiente a los períodos de estancamiento con arreglo a la norma DIN EN 12873-1, -2, el uso de parámetros conservadores puede dar lugar a una subestimación del resultado final. Por lo tanto, deben utilizarse los parámetros más realistas.

Cuadro 3: Referencias bibliográficas para los métodos de evaluación de los coeficientes de difusión

Método de evaluación de los coeficientes de difusión	Referencias bibliográficas
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811:2012-09	Einfluss von Materialien auf Wasser für den menschlichen Gebrauch – Einfluss infolge der Migration – Abschätzung der Migration von organischen Materialien mittels mathematischer Modellierung [Impacto de los materiales sobre el agua para consumo humano. Influencia como resultado de la migración. Estimación de la migración de materiales orgánicos utilizando modelización matemática]; Versión alemana de CEN TR 16364:2012
Método de evaluación de Piringer	Mercea, P.V., Kalisch, A., Ulrich, M., Benz, H., Piringer, O.G., Tosa, V., Schuster, R. y Sejersen, P. (2018). Modelling migration of substances from polymers into drinking water. Part 1 – Diffusion coefficient estimations [Modelización de la migración de sustancias desde polímeros al agua potable. Parte 1: Estimaciones del coeficiente de difusión]. Polymer testing 65: 176-188. Mercea, P., Losher, C., Benz, H., Petrasch, M., Costa, C., Stone, V. W. y Toşa, V. (2021). Migration of substances from unplasticised polyvinyl chloride into drinking water. Estimation of conservative diffusion coefficients [Migración de sustancias desde policloruro de vinilo no plastificado al agua potable. Estimación de coeficientes de difusión conservadores]. Polymer testing 104: 107385.

PROYECTO

Método de evaluación de los coeficientes de difusión	Referencias bibliográficas
	Begley, T., Castle, L., Feigenbaum, A., Franz, R., Hinrichs, K., Lickly, T., Mercea, P., Milana, M., O'Brien, A., Rebre, S., Rijk, R. y Piringer, O. (2005). Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics [Evaluación de modelos de migración que podrían utilizarse en apoyo de la reglamentación de los plásticos en contacto con alimentos]. Food Additives and Contaminants 22(1): 73-90.
Método de evaluación Brandsch	Brandsch, R. (2017). Probabilistic migration modelling focused on functional barrier efficiency and low migration concepts in support of risk assessment [Modelización probabilística de la migración centrada en la eficiencia de la barrera funcional y los conceptos de baja migración en apoyo de la evaluación de riesgos]. Food Additives and Contaminants 34: 1743-1766.
Método de evaluación de Welle	Welle, F. (2013). A new method for the prediction of diffusion coefficients in Poly(ethylene terephthalate) [Un nuevo método para la predicción de coeficientes de difusión en poli(tereftalato de etileno)]. Journal of Applied Polymer Science 129(4): 1845-1851. Ewender, J. y Welle, F. (2013). Determination of the Activation Energies of Diffusion of Organic Molecules in Poly(ethylene terephthalate) [Determinación de las energías de activación de la difusión de moléculas orgánicas en poli(tereftalato de etileno)]. Journal of Applied Polymer Science 128 (6): 3885-3892. Welle, F. (2014). Activation energies of diffusion of organic migrants in cycloolefin polymer [Energías de activación de la difusión de migrantes orgánicos en polímeros de cicloolefina]. International Journal of Pharmaceutics 473(1): 510-517. Ewender, J. y Welle, F. (2019). Diffusion Coefficients of n-Alkanes and 1-Alcohols in Polyethylene Naphthalate (PEN) [Coeficientes de difusión de n-alcanos y 1-alcoholes en naftalato de polietileno (PEN)]. International Journal of Polymer Science 2019: 9. Welle, F. (2021). Diffusion Coefficients and Activation Energies of Diffusion of Organic Molecules in Polystyrene below and above Glass Transition Temperature [Coeficientes de difusión y energías de activación de la difusión de moléculas orgánicas en poliestireno por debajo y por encima de la temperatura de transición vítrea]. Polymers 13(8): 1317. Kaiser, K.M.A., Ewender, J. y Welle, F. (2020). Recyclable Multilayer Packaging by Means of Thermoreversibly Crosslinking Adhesive in the Context of Food Law [Envases multicapa reciclables mediante adhesivos reticulantes termorreversibles en el contexto del derecho alimentario]. Polymers (Basilea) 12(12).
JRC	Brandsch, R., Dequatre, C., Mercea, P., Milana, M., Stoermer, A., Trier, X., Vitrac, O., Schaefer, A. y Simoneau, C. Practical guidelines on the application of migration modelling

PROYECTO

Método de evaluación de los coeficientes de difusión	Referencias bibliográficas
	for the estimation of specific migration [Directrices prácticas sobre la aplicación de modelización migratoria para la estimación de migración específica]. EUR 27529. Luxemburgo (Luxemburgo): Oficina de Publicaciones de la Unión Europea; 2015. JRC98028 https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC98028
Método de evaluación Huang	Huang, L., Fantke, P., Ernstoff, A. y Jolliet, O. A quantitative property-property relationship for the internal diffusion coefficients of organic compounds in solid materials [Una relación cuantitativa propiedad-propiedad para los coeficientes de difusión interna de compuestos orgánicos en materiales sólidos]. Indoor Air 2017; 27: 1128-1140.

PROYECTO

Anexo 3

Métodos de evaluación de los coeficientes de reparto

El coeficiente de reparto de una sustancia entre dos medios inmiscibles (K) es una magnitud que expresa la relación entre las concentraciones de equilibrio c_{eq} de la sustancia en estos dos medios.

Cuanto más se desvíe K de 1, mayor será la diferencia de solubilidad en los dos medios. Durante la modelización de la migración de plásticos en contacto con el agua potable, puede hacerse una distinción básica entre dos tipos de coeficientes K:

Por una parte, se trata del coeficiente de reparto $K_{P\text{-}W}$ de la sustancia migrante entre el plástico y el agua potable.

Por otro lado, en el caso de un plástico o de otro producto orgánico constituido por varias capas (diferentes), existen los coeficientes de reparto $K_{P\text{-}P}$ entre las capas de este producto. Ambos tipos de coeficientes de reparto pueden determinarse experimentalmente o evaluarse utilizando un modelo teórico y un algoritmo.

En el cuadro siguiente se enumeran los posibles métodos de evaluación con las referencias bibliográficas.

Todavía no se han definido criterios cuantitativos concretos de calidad para los métodos de evaluación. Por lo tanto, la lista es provisional.

Nota 1: En el cálculo de migración múltiple correspondiente a los períodos de estancamiento con arreglo a la norma DIN EN 12873-1, -2, el uso de parámetros conservadores puede dar lugar a una subestimación del resultado final. Por lo tanto, deben utilizarse los parámetros más realistas.

Nota 2: Si se conocen coeficientes de reparto, por ejemplo, de dos polímeros comparados con la misma matriz (por ejemplo, agua o aire), el coeficiente de reparto entre los dos polímeros puede obtenerse dividiendo los dos coeficientes de reparto en la misma matriz.

Cuadro 4: Referencias bibliográficas para los métodos de evaluación de los coeficientes de reparto

Métodos de evaluación de los coeficientes de reparto	Bibliografía
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811: 2012-09	Einfluss von Materialien auf Wasser für den menschlichen Gebrauch – Einfluss infolge der Migration – Abschätzung der Migration von organischen Materialien mittels mathematischer Modellierung [Impacto de los materiales sobre el agua para consumo humano. Influencia como resultado de la migración. Estimación de la migración de materiales orgánicos utilizando modelización matemática]; Versión alemana de CEN TR 16364:2012

PROYECTO

Métodos de evaluación de los coeficientes de reparto	Bibliografía
Método de evaluación de Fabes	Baner, A. y Piringer O., (2008). Partition coefficients", In "Plastic Packaging-Interactions with Food and Pharmaceuticals" [Coeficientes de reparto en envases de plástico: interacciones con alimentos y productos farmacéuticos] Eds. Piringer O.G., Baner, A.L.,Wiley-VCH, Weinheim. Mercea, P., Kalisch, A., Ulrich, M., Benz, H., Piringer, O., Tosa, V., Schuster, R. y Sejersen, P., (2019). "Modelling migration of substances from polymers into drinking water. Part 2 – Partition coefficient estimations" [Modelización de la migración de sustancias desde polímeros al agua potable. Parte 2: Estimaciones del coeficiente de reparto], Polymer Testing 76: 420-432.
Método de Floy-Huggins	Vitrac, O. y Gillet, G., (2008). Prediction of partition coefficients between food simulants and packaging materials using molecular simulation and a generalised Flory-Huggins approach, 18th European Symposium on Computer Aided Process-Engineering [Predicción de coeficientes de reparto entre simuladores alimentarios y materiales de envasado mediante simulación molecular y un enfoque generalizado de Flory-Huggins, 18.º Simposio Europeo sobre Ingeniería de Procesos Asistida por Ordenador], Eds, Braunschweig, B., Xavier, J., Elsevier, Ámsterdam.
Correlación del coeficiente de reparto y el coeficiente logarítmico octanol/agua	Asako Ozaki, A., Gruner, A., Störmer, A., Brandsch, R., y Franz, R. (2010). Correlation between Partition Coefficients Polymer/Food Simulant, $K_{P,F}$, and Octanol/Water, Log P_{OW} – a New Approach in support of Migration Modelling and Compliance Testing [Correlación entre los coeficientes de reparto polímero/simulante alimentario, KP,F, y octanol/agua, log P_{OW}: un nuevo enfoque en apoyo de la modelización de migración y los ensayos de cumplimiento], DLR 106: 203-208 Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martín, P.A., González-Mazo, E. y Allan, I.J. (2016). Determination of silicone rubber and low-density polyethylene diffusion and polymer/water partition coefficients for emerging contaminants [Determinación de los coeficientes de difusión y de reparto de polímero/agua de caucho de silicona y polietileno de baja densidad para contaminantes emergentes]. Environmental Toxicology and Chemistry 35(9): 2162-2172.
Relaciones de energía de solvatación lineal de tipo Abraham	Egert, T. y Langowski, H.-C. (2022). Linear Solvation Energy Relationships (LSERs) for Robust Prediction of Partition Coefficients between Low Density Polyethylene and Water Part I: Experimental Partition Coefficients and Model Calibration [Relaciones de energía de solvatación lineal (LSER) para la predicción robusta de coeficientes de reparto entre polietileno de baja densidad y agua. Parte I: coeficientes de reparto experimentales y calibración del modelo]. European Journal of Pharmaceutical Sciences 172: 106137. Egert, T. y Langowski, H.-C. (2022). "Linear solvation energy

Métodos de evaluación de los coeficientes de reparto	Bibliografía
	relationships (LSERs) for robust prediction of partition coefficients between low-density polyethylene and water. Part II: Model evaluation and benchmarking." [Relaciones de energía de solvatación lineal (LSER) para una predicción robusta de los coeficientes de reparto entre el polietileno de baja densidad y el agua. Parte II: evaluación y evaluación comparativa del modelo]. European Journal of Pharmaceutical Sciences **172**: 106138.
Relación cuantitativa propiedad-propiedad (QPPR)	Huang, L y Jolliet, O. (2019). A combined quantitative property-property relationship (QPPR) for estimating packaging-food and solid material-water partition coefficients of organic compounds [Una relación cuantitativa combinada de propiedad-propiedad (QPPR) para estimar los coeficientes de reparto de compuestos orgánicos entre envases y alimentos y entre material sólido y agua]. Science of The Total Environment **658**: 493-500.

PROYECTO