PRESENCIA DE FORMALDEHIDO EN CUERO. COMPARATIVA DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS E INFLUENCIA DE DISTINTOS TRATAMIENTOS APLICADOS

Sara Cuadros1, Albert Mª Manich1, Joaquim Font2, Felip Combalia2, Mª Reyes Reyes2, Agustí Marsal1

[1]*IQAC-CSIC, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Departamento de Tecnología Química y Tensioactivos*

[2]*Càtedra A[3]-Escola d'Enginyeria Igualada*

Resumen

El formaldehído tiene una amplia y elevada aplicación en el sector de curtidos, principalmente en la etapa de recurtición, ya que forma parte de dos grandes grupos de productos recurtientes orgánicos: sintanes y resinas las cuales pueden hidrolizarse parcialmente liberando formaldehído. Consecuentemente, el formaldehído que se detecta en el cuero, puede ser libre o el procedente de la hidrólisis parcial de las resinas aplicadas.

Actualmente, debido al carácter cancerígeno recientemente confirmado del formaldehído, y de otros problemas de salud que puede ocasionar, existe una demanda creciente de artículos de cuero libres de formaldehído o con un contenido por debajo de los límites legislativos y de mercado permitidos.

El objetivo principal de este trabajo es la búsqueda de distintas opciones de formulación en el proceso de recurtición que garanticen la eliminación o reducción hasta límites permitidos del formaldehído en el cuero. Se estudian resinas de diferente tipo y origen, y cómo éstas afectan al contenido de formaldehido en la piel. Se busca cómo disminuir la presencia de formaldehido en el cuero añadiendo distintos extractos vegetales (mimosa, quebracho y tara) en el proceso de recurtición, y cuál es el efecto que pueden tener algunos colorantes específicos aplicados en la tintura.

Para la determinación del formaldehido en el cuero se dispone de la norma EN ISO 17226: *"Determination of formaldehyde content in leather"*, que consta de tres partes. En este trabajo se comparan los resultados obtenidos de la determinación del formaldehido en cuero utilizando las partes 1 *"Quantification by HPLC"* y 2; *"Quantification by colorimetric analysis"*. Estos dos métodos comparten una primera etapa común y se diferencian de la reacción posterior del formaldehído extraído y la forma de cuantificarlo.

Palabras clave: formaldehído, resinas.

1. Introducción

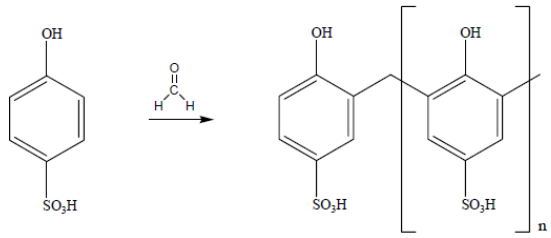
El formaldehído es un producto químico incoloro, inflamable, de olor fuerte que se utiliza en los materiales de construcción y para producir numerosos productos domésticos. Se usa en productos de madera prensada, tales como tableros de partículas, madera contrachapada, tableros de fibra; colas y adhesivos; telas de planchado permanente; revestimientos de productos de papel y ciertos materiales de aislamiento. Además se usa comúnmente como fungicida industrial, germicida y desinfectante, y como conservante en las funerarias y los laboratorios médicos. El formaldehído también se produce de forma natural en el medio ambiente, en pequeñas cantidades, como parte de los procesos metabólicos normales de la mayoría de organismos vivos (1,2).

Una de las principales utilidades que tiene el formaldehído es la producción de resinas para diferentes usos y como intermediario en la síntesis de distintos productos químicos. (3)

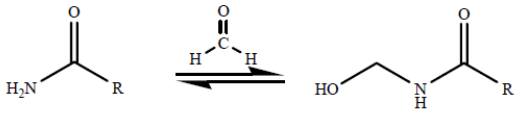
En el proceso de curtición de pieles, es en la recurtición donde el formaldehído tiene su aplicación más importante al formar parte de dos grandes grupos de recurtientes orgánicos sintéticos:

i) Sintanes; productos originados por la condensación de compuestos aromáticos como fenoles o naftoles con formaldehído

ii) Resinas; productos de condensación entre el formaldehído y diferentes aminas, aminoácidos, cianamida, melamina, urea, etc., las cuales son susceptibles de hidrólisis parcial y de liberar formaldehído.



Sintanes, reacción irreversible



Resinas, reacción reversible (4)

Por lo tanto, el origen del formaldehído que se detecta en el cuero mediante los métodos de análisis actualmente disponibles puede ser: formaldehído libre y formaldehído procedente de la hidrólisis parcial de las resinas recurtientes.

En el caso del formaldehído libre, las principales causas de su presencia en el cuero en la actualidad son: impureza de sintanes y resinas (muy frecuente en productos de procedencia asiática); residuo de la operación de fijado de acabados proteínicos como la caseína (poco frecuente); residuo de la operación de planchado de la lana en peletería (frecuente) y residuo como conservante en productos químicos para la fase final en húmedo (poco frecuente).

A pesar de los usos enumerados, la toxicidad del formaldehído (FM) en los seres humanos es elevada. La exposición por inhalación de formaldehido puede dar lugar a problemas respiratorios, e irritación de los ojos, la nariz y la garganta. Asimismo, por contacto directo con la piel, éste puede causar dermatitis. Estudios en humanos han asociado la exposición al formaldehido y el cáncer de pulmón y nasofaríngeo. Estudios por inhalación animal abalan un aumento de cáncer de células escamosas nasales. Es por este motivo que actualmente la EPA (Environmental Protection Agency) considera el formaldehido un probable carcinógeno humano (grupo B1) (3,8)

El HHS (Department of Health and Human Services) atribuyó en 2011 al formaldehído el carácter cancerígeno para humanos, basado en suficientes estudios en animales y personas.(9,10)

Es por ello, que existen una serie de pautas para la exposición a este producto. Distintas organizaciones proponen límites de FM en diferentes sectores; como en el agua potable; en la exposición de los trabajadores al formaldehído o normas para emisiones de FM en viviendas, entre otras (9).

La presencia de formaldehído en el cuero (libre o el procedente de la hidrólisis parcial de productos derivados del formaldehído) también debe evitarse, o conseguir que su presencia esté por debajo de los límites permitidos. Diferentes países limitan el formaldehído en productos de usos cotidianos y grandes marcas de moda presentan sus propios límites para el formaldehído de acuerdo con las "Listas de Sustancias Restringidas" (RSL).

Algunos son los autores que han investigado como poder substituir o reducir el formaldehido presente en la piel de forma natural; a través de extractos naturales de plantas, o de semillas de uva (11,12). Otro estudio para evitar la presencia de formaldehido en la piel propone substituir las resina utilizadas por otras libres de formaldehido (13,14).

En la actualidad, la Organización Internacional de Normalización (ISO) tiene como norma oficial para la determinación del formaldehído en pieles, la Norma ISO 17226 "Determination of formaldehyde content in leather" que incluye tres partes; ISO 17226 – 1 "Quantification by HPLC" (5); ISO 17226 – 2 "Quantification by colorimetric analysis" (6); ISO 17226 – 3 "Formaldehyde emissions from leather" (7).

2. OBJETIVOS

Se presentan dos objetivos principales en este trabajo. Por una parte, estudiar la influencia que ejercen sobre el contenido de formaldehido distintos productos aplicados en la piel. Así como resinas recurtientes de

orígenes diferentes, extractos vegetales aplicados en la recurtición o distintas tinturas.

Todos los resultados se analizaron utilizando dos métodos distintos; cromatográfico (EN ISO 17226, parte 1) y colorimétrico (EN ISO 17226, parte 2), así que se comparan los resultados obtenidos por ambos procedimientos.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

Material de partida. Formulación aplicada

Se parte de crupones de serraje wet-blue rebajados a un espesor aproximado de 1.5 mm de procedencia "Alemania" suministrados por Despell SA. La ventaja de los crupones es que ofrecen elevada homogeneidad en el sustrato cuero y así se minimiza la influencia de la zona de la piel (falda-crupón-cuello) en la absorción de los productos químicos aplicados. Y el hecho de trabajar con serrajes de 1,5 mm facilita además la penetración de los productos en los distintos tratamientos a comparar.

Una vez recibidos, se comprueba, mediante análisis cromatográfico, que están libres de formaldehido. Posteriormente los serrajes se someten a la fórmula general mostrada en la Tabla 1. Todos los ensayos efectuados tienen un proceso igual común hasta la operación de recurtición.

TABLA 1

Proceso	%	g	Producto	ºC	Tiempo	pH/observaciones
Remojo	300		Agua	35		
	0,3		Ácido Fórmico (1:10)			
	0,5		Agente desgrasante no iónico		60'	Escurrir, lavar bien
Recromado	100		Agua	35		
	0,4		Ácido Fórmico (1:10)		10'	pH 3.5
	4		Sulfato básico de cromo 33%			
	1		Silicato de sodio y aluminio		60'	pH 4.0/4.2, escurrir, lavar
Neutralización	150		Agua	35		
	2		Formiato sódico		20'	
	1		Bicarbonato sódico (1:10)		90'	pH 5.2/5.4, comprobar el corte, escurrir, lavar
Recurtición	50		Agua	30		
	y		Resina acrílica		60'	
	5		Resina con base formaldehido		60'	
	x		Extracto vegetal		60'	
Tintura	4		Tinte		60'	
Engrase	100		Agua	50		
	8		Aceite sintético sulfatado			

	4		Aceite en base éste fosfórico		60’	
	1		Ácido Fórmico (1:10)	frío	20’	
	1		Ácido Fórmico (1:10)	frío	20’	
	1		Ácido Fórmico (1:10)	frío	20’	
Lavado	150		Agua		3’	
Sobre caballete (24 horas), escurrido a mano						
Secado al aire (72 horas)						
Almacenaje (en la oscuridad)						
Determinaciones analíticas						

Las resinas con base formaldehido que se estudian son:

- Melamina formol (MF)
  - MF A (contenido bajo) MF B (contenido alto)
- Diciandiamida formol (DCD F)
  - DCDF A (contenido bajo) DCDF B (contenido alto)

A estas pieles, además de la resina, se aplican tres tipos de recurtientes vegetales;

- Mimosa M (a concentraciones 2-4%) (Clarotan subministrado por Tanac)
- Quebracho Q (a concentraciones 2-4%) (Indusol ATO, subministrado por Silva)
- Tara T (Tara Powder, subministrado por Silva)

Los colorantes escogidos para el estudio están subministrados por Trumpler Española, S.A , y son;

- Acid Black 234 (AB), colorante negro
- Acid Red 337 (AR), colorante rojo

Todas las cantidades se calculan sobre peso wet blue rebajado.

Una vez la pieles se almacenan, se determina el contenido de formaldehído cada cierto tiempo, establecido en un principio del estudio, para tener una lectura de resultados constante. Los resultados que se muestran en este trabajo se determinaron 90 días después del tratamiento.

Métodos. Determinación de formaldehído en piel

Para determinar el contenido de formaldehído en las pieles tratadas de acuerdo con la formulación mostrada en la Tabla 1, se ha utilizado la Norma EN ISO 17226: “Determination of formaldehyde content in leather”, en sus partes 1; “Quantification by HPLC” y 2; “Quantification by colorimetric analysis”.

En ambos métodos, la fase inicial de extracción del formaldehído presente en el cuero es común. Consiste en agitar suavemente una determinada cantidad de piel con solución 0.1% de dodecilsulfonato sódico durante 60 minutos a una temperatura de 40ºC. El extracto se filtra en caliente a un matraz a través de un filtro de fibra de vidrio, dejando enfriar el filtrado a temperatura ambiente. A partir de aquí, la manera de proceder es distinta.

Norma ISO 17226. Parte 1. “Quantification by HPLC”

Una muestra alicuota del filtrado se hace reaccionar un mínimo de 60 minutos y un máximo de 180 minutos con solución al 0.3% de dinitrofenilhidrazina en ácido o-fosfórico y se cuantifica por HPLC después de filtrar a través de un filtro de jeringa de nylon.

Norma ISO 17226. Parte 2. “Quantification by colorimetric analysis”

Una muestra alícuota del filtrado se hace reaccionar durante 30 minutos a 40 ºC con solución de acetilacetona en medio de acetato amónico y ácido acético glacial y, después de enfriar en la oscuridad, se mide la absorbancia a 412 nm, frente a un blanco preparado.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales a 90 días del tratamiento se presentan a continuación:

Código Ensayo	Resina Aplicada	Código Vegetal		Código Colorante	Contenido de Formaldehido (ppmFM)	
		Vegetal	%		COL.	CROM.
710	MF.A	--	--	--	69,6	71,1
711	MF.A	M	2	--	59,2	76,4
712	MF.A	M	4	--	30,5	65,8
814	MF.A	--	--	--	69,3	65,3
815	MF.A	Q	2	--	74,4	77,6
816	MF.A	Q	4	--	62,3	78,9
902	DCDF.A	--	--	--	50,0	85,7
903	DCDF.A	M	2	--	22,2	63,4
904	DCDF.A	M	4	--	12,5	61,4
1006	DCDF.A	--	--	--	53,7	89,1
1007	DCDF.A	Q	2	--	28,3	72,0
1008	DCDF.A	Q	4	--	15,6	64,3
1109	MF.A	--	--	--	87,0	75,7
1110	MF.A	--	--	AB	18,7	42,4
1111	MF.A	M	2	--	30,3	69,9
1112	MF.A	M	2	AB	5,13	36,6
1213	MF.A	Q	2	--	74,4	92,8
1214	MF.A	Q	2	AB	8,07	42,0
1215	MF.A	T	2	--	73,3	90,5
1216	MF.A	T	2	AB	8,68	45,5
1301	DCDF.A	--	--	--	53,3	93,8
1302	DCDF.A	--	--	AB	7,55	48,0
1303	DCDF.A	M	2	--	15,1	61,7
1304	DCDF.A	M	2	AB	5,15	51,8
1405	DCDF.A	Q	2	--	25,6	62,5
1406	DCDF.A	Q	2	AB	4,69	40,7
1407	DCDF.A	T	2	--	26,3	65,5
1408	DCDF.A	T	2	AB	5,51	40,5
1509	MF.A	--	--	--	96,7	90,2
1510	MF.A	--	--	AR	85,1	75,4
1511	MF.A	M	2	AR	22,7	56,3
1512	MF.A	Q	2	AR	69,2	73,2
1613	DCDF.A	--	--	--	58,3	77,3
1314	DCDF.A	--	--	AR	43,9	62,0
1615	DCDF.A	M	2	AR	11,3	38,2
1616	DCDF.A	Q	2	AR	18,2	48,1
1701	MF.A	--	--	--	101	96,9
1702	MF.A	T	2	AR	69,0	72,3
1703	DCDF.A	--	--	--	58,9	84,6
1704	DCDF.A	T	2	AR	19,0	44,6
1805	MF.B	--	--	--	305	494
1806	MF.B	M	4	--	126	388
1807	MF.B	Q	4	--	221	516
1808	MF.B	T	4	--	227	473
1909	MF.B	--	--	--	269	522
1910	MF.B	--	--	AB	228	453
1911	MF.B	M	2	AB	152	370
1912	MF.B	Q	2	AB	194	443
2013	DCDF.B	--	--	--	187	274
2014	DCDF.B	M	4	--	64,6	165
2015	DCDF.B	Q	4	--	101	204
2016	DCDF.B	T	4	--	88,0	194

2101	DCDF.B	--	--	--	199	259
2102	DCDF.B	--	--	AB	160	223
2103	DCDF.B	M	2	AB	85,8	170
2104	DCDF.B	Q	2	AB	119	218

Nota previa relativa a la influencia de la concentración de recurtiente vegetal:
Del análisis, mediante *análisis de la variancia*, de los resultados experimentales obtenidos en las pieles tratadas con MF.A a las que se han aplicado recurtientes M y Q a concentraciones del 2 y 4% (711, 712 , 1111 y 815, 816, 1213) y de los obtenidos en las pieles tratadas con DCDF.A a las que se han aplicado recurtientes M y Q a concentraciones del 2 y 4% (903, 904, 1303 y 1007, 1008 y 1405) se ha observado que no existen diferencias significativas entre el contenido de FM determinado por cualquiera de los dos métodos que pueda atribuirse a la concentración de recurtiente. Por lo tanto, en adelante, el análisis de los resultados experimentales únicamente considerará el efecto del tipo de extracto vegetal aplicado sin tener en cuenta su concentración.

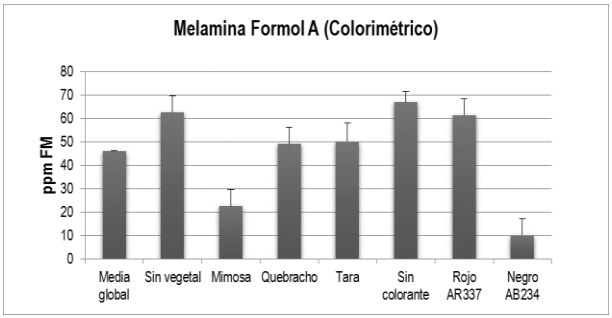
1. Resultados obtenidos en las pieles tratadas con Melamina Formol A

Resultados experimentales: 20
Efecto del recurtiente vegetal: se obtiene por comparación de los resultados obtenidos en las 7 muestras sin extracto, las 5 tratadas con mimosa, las 5 con quebracho y las 3 tratadas con tara.
Efecto del colorante: se obtiene por comparación de los resultados obtenidos entre las 12 muestras no teñidas, las 4 teñidas con colorante rojo AR337 y las 4 con colorante negro AB234.

Código Ensayo	Resina Aplicada	Código Vegetal		Código Colorante	Contenido de Formaldehido (ppmFM)	
		Vegetal	%		COL.	CROM.
710	MF.A	--	--	--	69,6	71,1
711	MF.A	M	2	--	59,2	76,4
712	MF.A	M	4	--	30,5	65,8
814	MF.A	--	--	--	69,3	65,3
815	MF.A	Q	2	--	74,4	77,6
816	MF.A	Q	4	--	62,3	78,9
1109	MF.A	--	--	--	87,0	75,7
1110	MF.A	--	--	AB	18,7	42,4
1111	MF.A	M	2	--	30,3	69,9
1112	MF.A	M	2	AB	5,13	36,6
1213	MF.A	Q	2	--	74,4	92,8
1214	MF.A	Q	2	AB	8,07	42,0
1215	MF.A	T	2	--	73,3	90,5
1216	MF.A	T	2	AB	8,68	45,5
1509	MF.A	--	--	--	96,7	90,2
1510	MF.A	--	--	AR	85,1	75,4
1511	MF.A	M	2	AR	22,7	56,3
1512	MF.A	Q	2	AR	69,2	73,2
1701	MF.A	--	--	--	101	96,9
1702	MF.A	T	2	AR	69,0	72,3

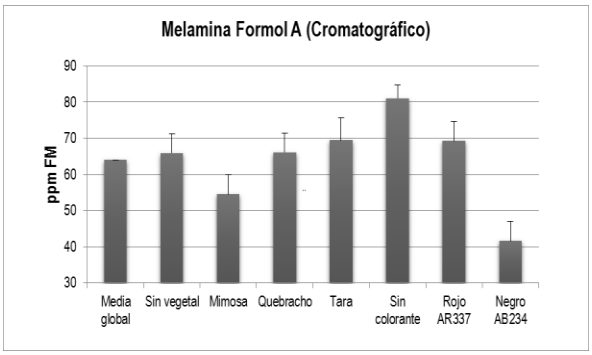
1.1 Método Colorimétrico

El análisis de la variancia pone de manifiesto la influencia de un efecto ligeramente significativo (6,97%) del recurtiente vegetal y un efecto muy significativo (0,98%) del colorante negro AB234 sobre el contenido de FM determinado por este método, mientras que la interacción entre estos factores no es en absoluto significativa, de manera que influyen en el contenido de FM de manera independiente.



1.2 Método Cromatográfico

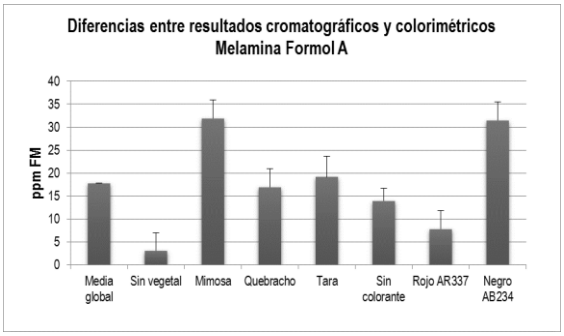
El análisis de la variancia únicamente pone de manifiesto la influencia muy significativa (0,09%) del colorante negro AB234 en el FM, mientras que el efecto del extracto vegetal y su interacción con el colorante no son significativos.



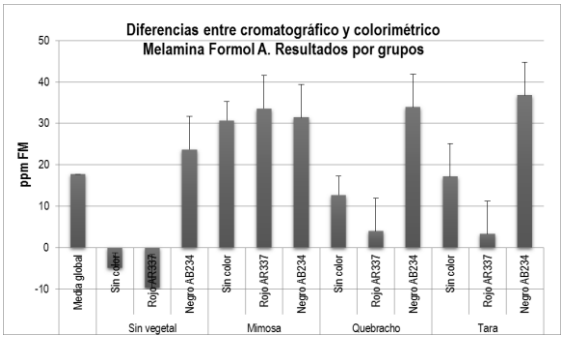
En el método colorimétrico se aprecia una disminución significativa del contenido de FM libre atribuible a la aplicación de mimosa como recurtiente vegetal, mientras que en el cromatográfico, la disminución del contenido que se observa no alcanza el nivel de significación. En ambos métodos queda patente el efecto del colorante negro AB234 en la disminución del contenido de FM.

1.3 Comparación de los métodos

Se ha efectuado el mismo análisis sobre las diferencias entre las determinaciones de FM obtenidos por el método cromatográfico y el colorimétrico. Se observa una influencia muy significativa tanto del recurtiente vegetal como del colorante negro AB234 en esta diferencia, si bien no hay interacción entre estos factores, de manera que puede afirmarse que tanto el recurtiente como el colorante AB234 contribuyen de manera independiente a esta diferencia.



Las diferencias más pequeñas entre métodos se dan en las pieles sin extracto vegetal y en las que se han teñido con colorante rojo AR337, mientras que, las más elevadas se corresponderían a pieles tratadas con mimosa y teñidas con colorante negro AB234.



Si se presentan los resultados de las distintas combinaciones experimentales, se observa que para pieles sin recurtiente que no han sido teñidas o bien se han teñido con colorante rojo AR337, la determinación de FM por el método colorimétrico, contrariamente a lo que es habitual, supera los resultados obtenidos por el método cromatográfico.

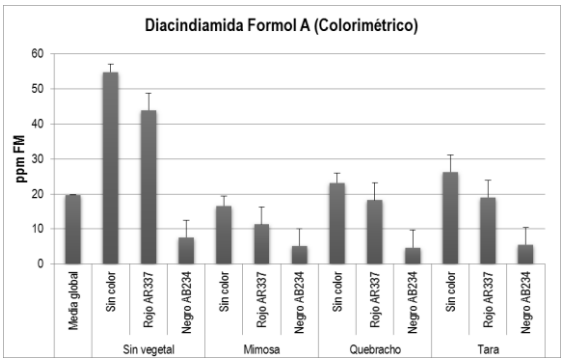
2 Resultados obtenidos en las pieles tratadas con Diciandiamida Formol A

Resultados experimentales: 20
Efecto del recurtiente vegetal: se obtiene por comparación de los resultados obtenidos en las 7 muestras sin extracto, las 5 tratadas con mimosa, las 5 con quebracho y las 3 tratadas con tara.
Efecto del colorante: se obtiene por comparación de los resultados obtenidos entre las 12 muestras no teñidas, las 4 teñidas con colorante rojo AR337 y las 4 con colorante negro AB234.

Código Ensayo	Resina Aplicada	Código Vegetal		Código Colorante	Contenido de Formaldehido (ppmFM)	
		Vegetal	%		COL.	CROM.
902	DCDF.A	--	--	--	50	85,7
903	DCDF.A	M	2	--	22,2	63,4
904	DCDF.A	M	4	--	12,5	61,4
1006	DCDF.A	--	--	--	53,7	89,1
1007	DCDF.A	Q	2	--	28,3	72
1008	DCDF.A	Q	4	--	15,6	64,3
1301	DCDF.A	--	--	--	53,3	93,8
1302	DCDF.A	--	--	AB	7,55	48
1303	DCDF.A	M	2	--	15,1	61,7
1304	DCDF.A	M	2	AB	5,15	51,8
1405	DCDF.A	Q	2	--	25,6	62,5
1406	DCDF.A	Q	2	AB	4,69	40,7
1407	DCDF.A	T	2	--	26,3	65,5
1408	DCDF.A	T	2	AB	5,51	40,5
1613	DCDF.A	--	--	--	58,3	77,3
1314	DCDF.A	--	--	AR	43,9	62
1615	DCDF.A	M	2	AR	11,3	38,2
1616	DCDF.A	Q	2	AR	18,2	48,1
1703	DCDF.A	--	--	--	58,9	84,6
1704	DCDF.A	T	2	AR	19	44,6

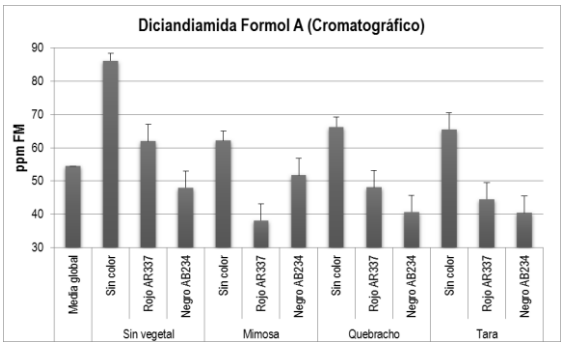
2.1 Método Colorimétrico

El análisis de la variancia pone de manifiesto un efecto muy significativo (0,05%) del recurtiente vegetal y del colorante negro AB234 (0,01%) sobre el contenido de FM, además de presentar una interacción significativa (3,61%) entre ambos factores de manera que la influencia del colorante dependerá del extracto con el que se haya tratado la piel.



2.2 Método Cromatográfico

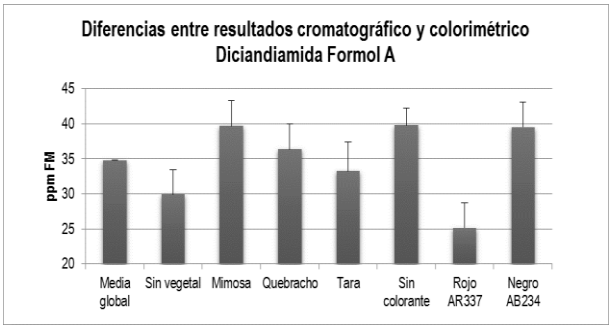
En este caso aparece también una influencia muy significativa (0,79%) tanto del recurtiente vegetal como el colorante negro AB234 (0,00%), si bien la interacción no resulta significativa (14,08%).



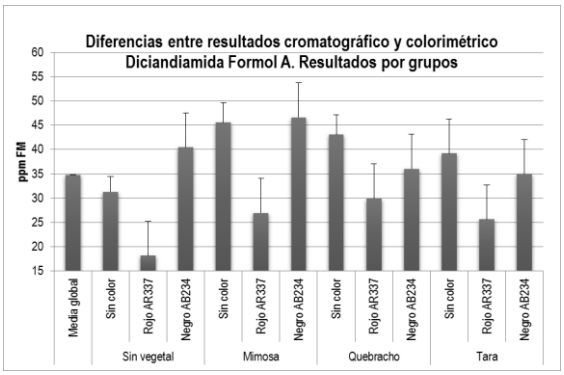
La interacción extracto-colorante en las determinaciones colorimétricas se observan por la intensidad de la disminución de FM que se aprecia en la piel sin recurtiente al pasar del colorante rojo AR337 al negro AB234, que es muy superior a la que se observa en este cambio de colorante para los tres recurtientes vegetales utilizados. Se observa como la utilización de colorante negro AB234 conduce a la disminución del contenido de FM y que la aplicación de un extracto también disminuye este valor.

2.3 Comparación de los métodos

Se ha efectuado el mismo análisis sobre las diferencias entre las determinaciones de FM obtenidos por el método cromatográfico y el colorimétrico. Se observa una influencia significativa del colorante negro AB234 en esta diferencia, mientras que el extracto no presenta ninguna influencia significativa en la diferencia ni tampoco la interacción entre estos factores. Las menores diferencias entre métodos se observarían en pieles teñidas con colorante rojo AR337 y parece que los valores más bajos se obtienen para este colorante en pieles no recurtidas.



En todos los casos los resultados del método cromatográfico superan a los resultados del método colorimétrico.



3. Resultados obtenidos en las pieles tratadas con Melamina Formol B

Resultados experimentales: 8

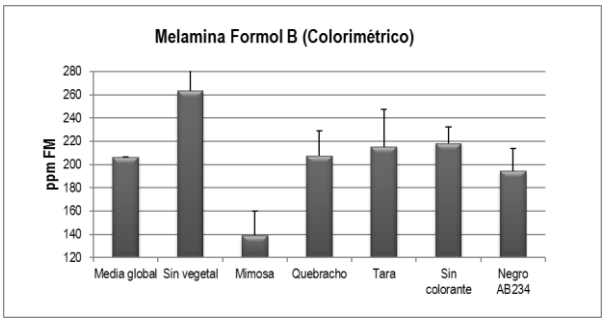
Efecto del recurtiente vegetal: se obtiene por comparación de los resultados obtenidos en las 3 muestras sin extracto, con las 2 tratadas con mimosa, las 2 con quebracho y la muestra tratada con tara.

Efecto del colorante: se obtiene por comparación de los resultados obtenidos en las 5 muestras sin colorante con las tres muestras tratadas con colorante negro AB234.

Código Ensayo	Resina Aplicada	Código Vegetal		Código Colorante	Contenido de Formaldehido (ppmFM)	
		Vegetal	%		COL.	CROM.
1805	MF.B	--	--	--	305	494
1806	MF.B	M	4	--	126	388
1807	MF.B	Q	4	--	221	516
1808	MF.B	T	4	--	227	473
1909	MF.B	--	--	--	269	522
1910	MF.B	--	--	AB	228	453
1911	MF.B	M	2	AB	152	370
1912	MF.B	Q	2	AB	194	443

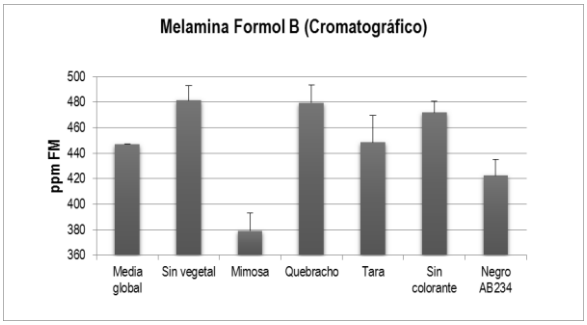
3.1 Método Colorimétrico

El análisis de la variancia pone de manifiesto que la influencia del recurtiente vegetal puede ser ligeramente significativa (7,62%) sobre el FM y que la del colorante negro AB234 no presenta significación alguna sobre el contenido de FM.



3.2 Método Cromatográfico

El análisis de la variancia en este caso pone de manifiesto que tanto los recurtientes como el colorante negro AB234 tienen efectos significativos sobre el FM (3,38 y 4,92%, respectivamente).



En ambos métodos se observa una disminución significativa del contenido de FM libre atribuible a la aplicación de mimosa como recurtiente vegetal y, para el colorante, en el caso del método cromatográfico se observa una disminución significativa del contenido de FM atribuible a la aplicación de colorante negro AB234 en la piel.

3.3 Comparación de los métodos

Si se estudia la influencia de los recurtientes vegetales y del colorante AB234 en la diferencia entre las determinaciones de FM obtenidos por el método cromatográfico y el colorimétrico, la aplicación del análisis de la variancia no permite atribuir ninguna variación significativa de las diferencias a ninguno de estos factores. De manera que únicamente puede afirmarse que el contenido de FM determinado por el método cromatográfico es 241ppm superior al del colorimétrico.

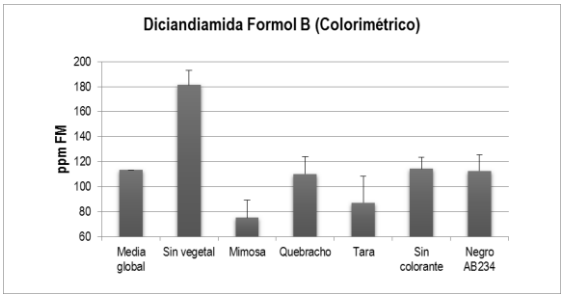
4. Resultados obtenidos en las pieles tratadas con Diciandiamida Formol B

Resultados experimentales: 8
Efecto del recurtiente vegetal: se obtiene por comparación de los resultados obtenidos en las 3 muestras sin extracto, las 2 tratadas con mimosa, las 2 con quebracho y la muestra tratada con tara.
Efecto del colorante: se obtiene por comparación de los resultados obtenidos en las 5 muestras sin colorante con las tres muestras tratadas con colorante negro AB234.

Código Ensayo	Resina Aplicada	Código Vegetal		Código Colorante	Contenido de Formaldehido (ppmFM)	
		Vegetal	%		COL.	CROM.
2013	DCDF.B	--	--	--	187	274
2014	DCDF.B	M	4	--	64,6	165
2015	DCDF.B	Q	4	--	101	204
2016	DCDF.B	T	4	--	88	194
2101	DCDF.B	--	--	--	199	259
2102	DCDF.B	--	--	AB	160	223
2103	DCDF.B	M	2	AB	85,8	170
2104	DCDF.B	Q	2	AB	119	218

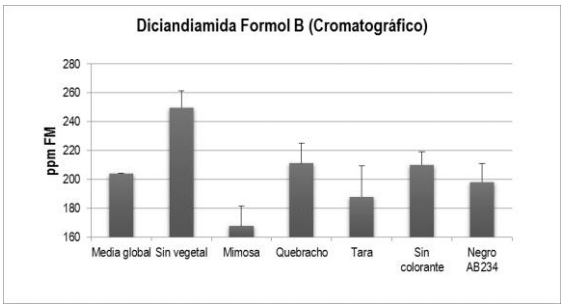
4.1 Método Colorimétrico

El análisis de la variancia pone de manifiesto que el extracto presenta una influencia significativa (2,89%) en el contenido de FM, mientras que el colorante AB234 no presenta significación alguna.



4.2 Método Cromatográfico

El análisis de la variancia en este caso pone de manifiesto una ligera influencia significativa (7,24%) del recurtiente vegetal en FM mientras que el colorante AB234 no influye en el contenido de FM.



En ambos métodos se observa una disminución significativa del contenido de FM libre atribuible a la aplicación de mimosa como recurtiente vegetal mientras que para el colorante negro, ninguno de los métodos permite afirmar que su aplicación influye significativamente en la disminución del contenido de FM.

4.3 Comparación de los métodos

Tampoco en este caso se observa que la diferencia entre las determinaciones de FM obtenidas por el método cromatográfico y por el colorimétrico puedan atribuirse de manera significativa a los recurtientes vegetales o al colorante, de manera que la única afirmación que puede efectuarse es que cuando se aplica diciandiamida formol de origen B a la piel, las determinaciones cromatográficas dan, en promedio, contenidos de FM superiores en 90,7ppm a las que proporciona el método colorimétrico.

CONCLUSIONES

De los tres compuestos vegetales considerados (mimosa, quebracho y tara), la mimosa causó la mayor disminución en el contenido de formaldehído en las pieles tratadas con resinas sintetizadas con formaldehído (melanina formol y diciandiamida formol), tanto de bajo como alto contenido de formaldehído, usando el método cromatográfico y el método colorimétrico para el análisis. Sólo en el caso de las pieles tratadas con resina de melanina formol de bajo contenido de formaldehído, el método cromatográfico no reveló ninguna influencia significativa.

La tintura con el colorante Acid Black 234 provocó una reducción significativa del contenido de formaldehído de las pieles tratadas con melamima formol y diciandiamida formol de bajo contenido de formaldehído cuando se determinó usando tanto el método cromatográfico como el colorimétrico para el análisis. Sin embargo, este efecto fue apenas perceptible con resinas de alto contenido de formaldehído. La tintura con el colorante Acid Red 337 no tuvo prácticamente ningún efecto sobre el contenido de formaldehído.

El método de análisis cromatográfico proporcionó resultados de contenido de formaldehído, superiores a los obtenidos con el método colorimétrico, principalmente en las pieles tratadas con resinas de alto contenido de formaldehído (hasta 241ppm más en las pieles tratadas con resina melanina formol y 90,7ppm más en pieles tratadas con resina diciandiamida formol, ambas de alto contenido en formaldehído). Lo más probable es que las condiciones más ácidas en las que se desarrolla el método de análisis cromatográfico conducen a una mayor hidrólisis de la resina extraída del cuero.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio Español de Economía y Competencias la financiación recibida a través del Proyecto CTQ2013-43029-P.

BIBLIOGRAFIA

(1) http://www.cancer.gov/espanol/cancer/causas-prevencion/riesgo/sustancias/formaldehido/hoja-informativa-formaldehido; National Cancer Institute; (última consulta; marzo 2016)
(2) Luttrell, W.E.; Toxic tips: Formaldehyde; The Journal of Chemical Health and Safety; 2003; May/June.
(3) US - EPA, United States Environmental Protection Agency, http://www3.epa.gov/formaldehyde; (última consulta; marzo 2016)
(4) Naviglio, B., Calvanese, G., Tortora, G., Cipollaro, L., Pierri, G.; Characterisation of tannery chemicals: retanning agents. SPERIMENTALE, S., & CONCIANTI, M. (2006); Cuoio Pelli Materie Concianti, 82(2), 83.
(5) EN ISO 17226-1 Standard; Determination of formaldehyde content in leather. Part 1. Quantification by HPLC
(6) EN ISO 17226-2 Standard; Determination of formaldehyde content in leather. Part 2. Quantification by colorimetric analysis
(7) EN ISO 17226-3 Standard; Determination of formaldehyde content in leather. Part 3. Formaldehyde emission from leather
(8) Songur A, Ozen OA, Sarsilmaz M.; The toxic effects of formaldehyde on the nervous system; Rev Environ Contam Toxicol. 2010;203:105-18.
(9) http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=219&tid=39; Agency for Toxic Substances & Disease Registry; ATSDR (última consulta; marzo 2016)
(10) http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F-29.pdf; (última consulta; enero 2016) La «International Agency for Research on Cancer » forma parte de la OMS
(11) Eke Bayramoglu E.; Önem E., Yorgancioglu E., Yilmaz B.; Investigation on the effects of varios waste extracts on free formaldehyde in leather; 2011; Journal of Textile & Apparel/Tekstil ve Konfeksiyon, 21(4).
(12) Bayramoğlu, E. E.; Hidden treasure of the nature: PAs. The effects of grape seeds on free formaldehyde of leather; 2013; Industrial Crops and Products, 41, 53-56.
(13) Saleem, R., Adnan, A., & Qureshi, F. A. Synthesis and application of eco-friendly amino resins for retanning of leather under different conditions.2015; JSLTC, vol. 98, pages 8-15
(14) Saleem, R., Adnan, A., & Qureshi, F. A. (2015). Synthesis and application of formaldehyde free melamine glutaraldehyde amino resin as an effective retanning agent. Indian Journal of Chemical Technology, 22, 48-55.