

Proceedings of the XXXIV International Congress of IULTCS 2017 – Chennai - India

Formaldehído y Acetaldehído en la Piel: Similitudes y discrepancias

Brigitte Wegner, Bernd Dannheim, Jochen Ammenn

BASF SE, Ludwigshafen, Germany, Phone: +49-621-60-99786, Fax: +49-621-60-99381, e-mail:
jochen.ammenn@basf.com

Resumen

El formaldehído y el cuero tienen una relación de más de cien años, ya que el formaldehído es un reactivo muy común para la síntesis de sintanos y resinas e incluso se ha utilizado para la curtición de la piel como tal. Si bien hay mucha literatura y mejores prácticas sobre cómo minimizar el formaldehído en pieles sobre la base de métodos de extracción, el acetaldehído no se utiliza como un componente básico y rara vez aparece en los ensayos de extracción. Sin embargo, contribuye en problemas significativos en los ensayos de emisiones de las pieles para automoción, especialmente para cumplir con los estándares en el mercado chino. Este artículo revelará nuevos datos de emisiones determinados a través de nuevas mediciones. Un nuevo método sencillo será introducido y ejemplificado con los datos a través del proceso de la fabricación de cuero, desde la curtición hasta el acabado de la piel a través de los diversos procesos químicos aplicados.

Palabras clave: Formaldehído, acetaldehído, emisión, barrido.

1. Introducción

Mientras que el formaldehído es un componente ampliamente utilizado para la síntesis de sintanos y resinas en el cuero (1), el acetaldehído es un producto natural, no utilizado en el proceso de fabricación del cuero. Mientras que el acetaldehído no ha creado problemas después de las mediciones de extracción de cuero de acuerdo con la

norma ISO 17226, éste aparece en las pruebas de emisión y los resultados han creado preocupaciones (2), especialmente en el cuero para el mercado chino, debido a la legislación china: GB/T 27630- 2012. Hasta ahora, existen diversas pruebas de cámaras de emisión en el mercado, pero los resultados son difíciles de comparar y sólo se pueden crear pocos datos sobre la emisión de acetaldehído, ya que la medición tarda varias horas. Se ha establecido un método para la emisión de acetaldehído adecuado para el cribado para obtener conocimientos no sólo sobre el cuero acabado, sino también en el proceso de fabricación de cuero y con el fin de comparar la contribución de los productos.

2. Materiales y Métodos



En la norma VDA 275 la emisión de aldehídos puede detectarse en muestras acuosas, almacenadas en el fondo de una botella con una pieza de piel por encima del agua. En estas pruebas sólo se detectan concentraciones bajas en ppm de acetaldehído. En el caso de la medición de emisiones en cámara, la piel se acondiciona en una cámara cerrada, donde el aire se recoge y se analiza para determinar los aldehídos. En estas mediciones se detectan valores significativos de acetaldehído. Las empresas de automoción utilizan estas cámaras para analizar compuestos orgánicos volátiles; ya sea de la materia prima para el interior de los automóviles, como piel acabada, materiales textiles o plástico, o de piezas ya montadas del interior de los automóviles. Desarrollamos una cámara sobre la base de un evaporador de rotación en el que se pueden analizar piezas de

We create
chemistry
that makes
perfect shoes
love grain
defects.

SUPERIOR

SECURE

SIMPLE

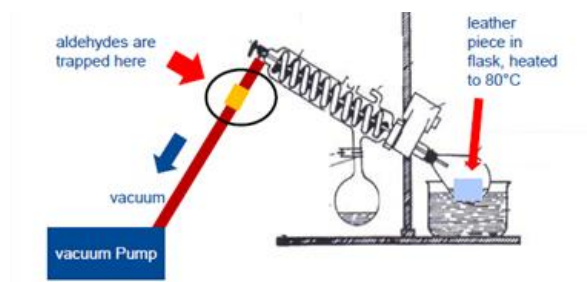
Performance matters, especially in leathers that reflect perfect craftsmanship. Working on stylish designs using low quality hides, BASF's new  Surface Coating System for Corrected Grain Leather hides grain defects, increases cutting yield by up to 20% and achieves high fastness standards. Process complexity is also reduced, offering users the  of Superiority, Simplicity and Security. When leather performs as well as it looks, it's because at BASF, we create chemistry.

www.basf.com/leather

 **BASF**

We create chemistry

cuero. El cuero permanece en el dispositivo cerrado a temperatura de 80°C en baño de agua y permanece allí durante treinta minutos. Finalmente, el aire se retira de la cámara a través de una bomba de evaporación y los aldehídos se derivatizan a sus dinitrofenilhidrazonas en un cartucho (3) situado entre el evaporador de rotación y la bomba, tal y como se muestra en el esquema 1. La hidrazona se elimina del cartucho y se cuantifica a través de la curva de calibración en un instrumento HPLC.



Esquema 1. Determinación del acetaldehído en un evaporador rotatorio.

3. Resultados y Discusión

Las mediciones iniciales revelaron que las emisiones de acetaldehído son más altas en las primeras etapas de la fabricación de la piel, como en el estadio wet-blue, y se minimizan en el estado crust. Debe tenerse en cuenta que el contenido en agua de la piel wet-blue es significativamente mayor que en el estado crust. Después del acabado, las emisiones de acetaldehído aumentan marginalmente, como puede verse en la figura 1.

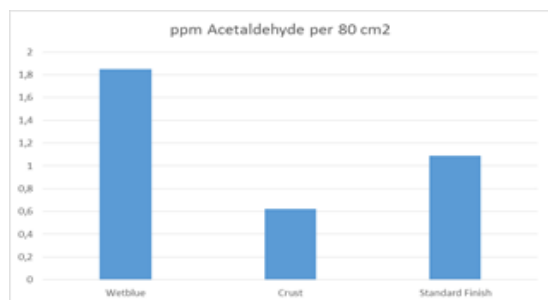


Figura 1. Emisiones de acetaldehído en tres estadios del proceso de fabricación de piel

Estos hallazgos son similares en el proceso wet-white. Aunque el punto de ebullición del acetaldehído es sólo de veinte grados Celsius, las emisiones de la piel no se minimizan con el tiempo. En un estudio a largo plazo de la piel o cuero acabado, los valores de las emisiones de

acetaldehído se mantuvieron iguales en un período de diez meses, como se muestra en la figura 2.

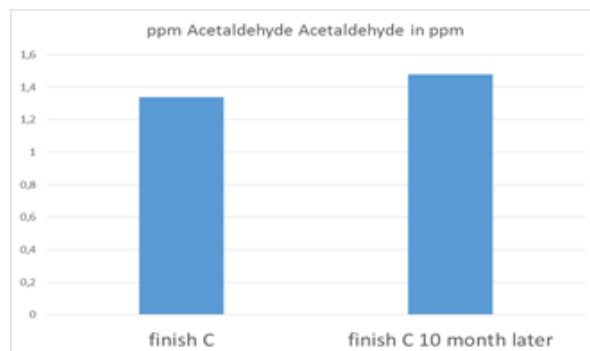


Figura 2. Emisiones de acetaldehído en relación al paso del tiempo

La comparación de diversos productos químicos de fase húmeda como sintanos, polímeros, resinas o taninos vegetales no reveló diferencias significativas. Esta es la razón por la que nos centramos en las modificaciones del proceso. En un estudio aplicando tres evaporaciones al vacío dentro del proceso de fabricación de piel hasta piel en estado de crust, se logró una reducción del 30% de las emisiones de acetaldehído, en comparación con una piel procesada con una sola evaporación después del estado crust. En este proceso modificado, el vacío se aplicó una vez sobre piel wet-blue, una segunda vez sobre piel en la mitad del proceso de fase húmeda entre la recurtición y el engrase y una tercera vez en el estado crust de la piel. Los resultados se muestran en la figura 3.

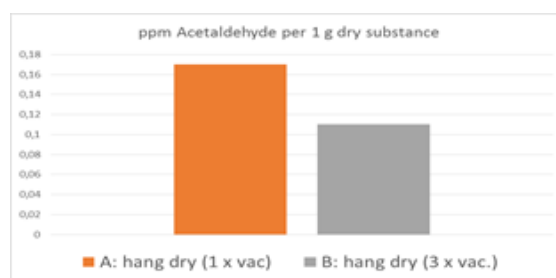


Figura 3. Reducción de las emisiones de acetaldehído después de tres procesos de evaporación, en comparación con la aplicación de un solo proceso de evaporación de la piel en estado crust

La emisión de acetaldehído no se llevó a cabo directamente después del vacío sobre la piel en estado crust, pero sí después de doce horas del proceso de secado de la piel colgada al aire para restablecer un contenido en materia seca comparable. El contenido en materia seca tiene

un impacto significativo en la emisión de acetaldehído.

Se examinaron diversas sustancias inhibidoras de acetaldehído para determinar una reducción de las emisiones, pero sólo unas pocas sustancias mostraron resultados significativos y reproducibles. Tal y como se representa en la figura 4, un inhibidor aplicado en un tratamiento del lado de la carne de la piel mediante pulverización sobre piel acabada conduce a una reducción del 30% de las emisiones.

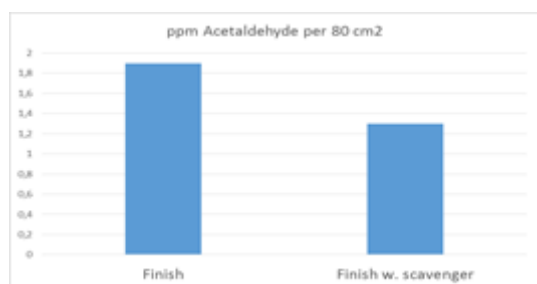


Figura 4. Reducción de las emisiones de acetaldehído después de la aplicación en el lado de la carne de la piel de un inhibidor mediante pulverización en comparación con la piel acabada no tratada.

La misma cantidad de inhibidor aplicado en la fase húmeda de post-curtición no condujo a los mismos resultados, como se consiguió con la aplicación en el lado de la carne en la piel acabada. Curiosamente, el acetaldehído se produce en la naturaleza por la degradación de la glucosa y de la treonina por los microorganismos. Sin embargo, aunque es posible que estos microorganismos existan en la piel en bruto y produzcan acetaldehído, es difícil imaginar la posibilidad de que estos microorganismos sobrevivan durante los procesos de ribera y continúen funcionando en otros estadios de la piel.

6. Referencias

1. Ammenn, J.; Huebsch, C.; Schilling E., Dannheim, B.; Chemistry of Syntans and their Influence on Leather Quality, *JALCA*, 2015, Vol. 110, p. 349 – 354.2
2. Spengler, John D.; McCarthy, John F.; Samet, Jonathan M.; 2000. *Indoor Air Quality Handbook*. New York, NY, USA: McGraw-Hill Professional Publishing. ISBN 0074455494. p 761.
3. Herrington J.S.; Fan Z., Lioy P.J.; Zhang J.J.; *Environmental Science & Technology*, 2007, 41, 580-585.

4. Conclusiones

Se estableció un método para el seguimiento de la emisión de acetaldehído en el proceso de fabricación de piel y en base al producto mediante la comparación de diferentes productos uno a uno. Si bien las emisiones son altas en las primeras etapas del proceso, como en el estadio wet-blue, se minimizan en el estado de crust. Después del acabado las emisiones de acetaldehído aumentan marginalmente. La comparación de los productos de post-curtición no condujo a una reducción significativa de las emisiones. Esta es la razón por la que nos centramos en las modificaciones del proceso. La aplicación de secado al vacío tres veces en comparación con una vez redujo las emisiones. Sin embargo, esta modificación de proceso agrega complejidad al proceso de producción de piel acabada. A través de la aplicación de un inhibidor en el lado de la carne de la piel acabada, se lograron resultados prometedores.

Mientras que el formaldehído se produce en el análisis de extracción, si se utilizan productos con alto contenido en formaldehído en el proceso de fabricación de la piel, el acetaldehído no se utiliza en el proceso de producción, pero aparece en el ensayo de emisiones. Se ha conseguido reducir las emisiones de acetaldehído a través de la modificación del proceso y la inhibición, pero la fuente química/bioquímica del acetaldehído sigue por descubrir.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue fruto de un trabajo entre BASF y el Instituto de Investigación FILK de Freiberg, Alemania. Se agradece la colaboración de Bernd Matthes y Haiko Schulz.