

EL FORMALDEHIDO EN LOS PRODUCTOS CURTIENTES Y EN LOS CUEROS TERMINADOS

por

Samuele Giovando
Silvachimica SRL

Resumen

El formaldehído es usado como una de las materias primas fundamentales en las síntesis de los taninos sintéticos. Si bien los procesos industriales son controlados normalmente por el ordenador, el formaldehído puede permanecer como una impureza en el producto terminado.

El formaldehído es una sustancia peligrosa y poco tolerada por el hombre o por cualquier organismo vivo. Algunas normativas establecen los límites máximos del formaldehído y los métodos analíticos que deben seguirse para detectarlo en los cueros terminados. Los métodos analíticos utilizados para la determinación del formaldehído en los cueros no son siempre aplicables a los productos curtientes; de hecho, se encuentran fuertes interferencias de parte de algunas sustancias. Además, no siempre se puede comparar el formaldehído contenido en el producto con el formaldehído contenido en el cuero terminado.

En base a estos datos preliminares se ha realizado un estudio para reducir el contenido real de formaldehído libre en los productos curtientes y en los cueros obtenidos con los mismos.

Introducción

La presencia de formaldehído libre en los cueros terminados puede variar conforme a los distintos productos utilizados en el proceso, entre los cuales están: conservantes usados ante de la curtición; la recurtición wet-white con productos que contengan formaldehído libre o que lo liberen con el tiempo tal como las oxazolidinas o los compuestos de fosfonio; la curtición con algunos taninos sintéticos que contengan una alta concentración de formaldehído libre, y la terminación con algunos tipos de resinas.

Desde el punto de vista de la curtición, en lo que respecta a nuestros curtientes, el formaldehído se usa como materia prima fundamental para obtener los taninos sintéticos. Es una sustancia muy reactiva y es importante que reaccione totalmente con los otros componentes a fin de que no esté presente en los productos terminados. La integridad de esta reacción es comprensible si se considera que un tanino sintético está compuesto por alrededor del 30% en peso de formaldehído pero que como libre, al final de la reacción, presenta un valor máximo de alrededor del 0,1%; ésto hace que la conversión deba ser mayor del 99,7%.

Es de destacar que en los productos curtientes comercializados cuando el formaldehído supera las 1000 ppm, es necesario declarar en la correspondiente hoja de seguridad la frase de riesgo R 43 donde se menciona que “puede provocar irritación en contacto con la piel.”

En cuanto a los cueros terminados, los límites de formaldehído libre amparados por varias legislaciones y por contratos que los curtidores deben respetar son aún más limitados, en especial, para aquellos artículos en constante contacto con la piel. El límite generalmente aceptado es de 50 ppm en el cuero terminado, pero para algunas aplicaciones, como en el caso del calzado infantil, los límites llegan a 20 ppm o menos.

En consecuencia, el mercado empezó a exigir cada vez más que nuestros productos tuvieran menores concentraciones de formaldehído libre.

El problema de la disminución del formaldehído libre en nuestros productos se encaró de forma profunda e integral, comenzando con una comprensión del método analítico usado.

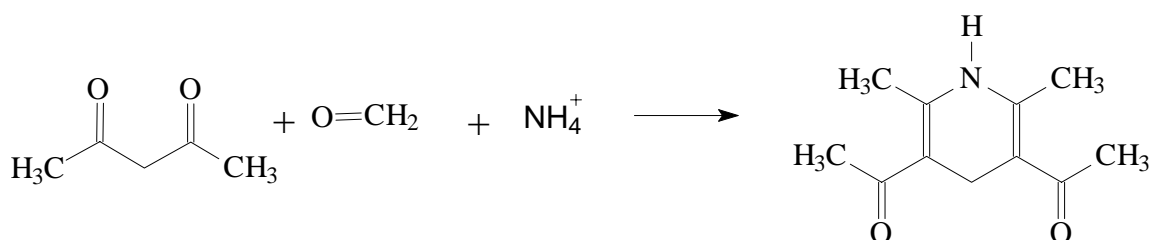
Análisis del formaldehído

La investigación realizada para lograr una reducción drástica del formaldehído libre en los taninos sintéticos está sustentada por un trabajo esencialmente analítico.

En el cuero

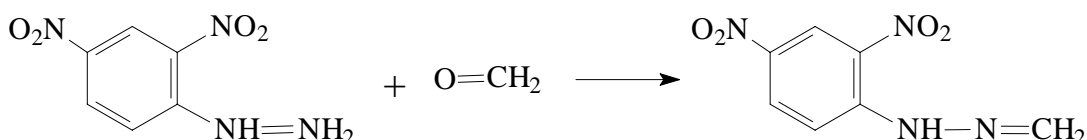
Para el análisis del formaldehído libre en el cuero, el método DIN 53315, y sus derivados, es el más usado. En este método se describe un procedimiento de extracción del formaldehído del cuero y dos métodos, que se utilizan indistintamente, para determinar el tenor del formaldehído libre en el extracto.

De acuerdo con el primero de los dos métodos, se hace reaccionar al formaldehído con acetilacetona en presencia de iones de amonio según la reacción de Hantzsch:



La sustancia que se forma es un compuesto de color amarillo cuantificado con un colorímetro. Otros aldehídos o acetonas pueden también tener la misma reacción, dando un compuesto coloreado. Se puede agregar que son muchas las sustancias que ocasionan interferencias, desde los colorantes que se extraen del cuero hasta los taninos vegetales o sintéticos (Dib.1) Se ha llegado a estas afirmaciones evaluando los elementos interferentes en las soluciones analíticas según la prueba del dimedon descrita por el método DIN.

El segundo método prevé también una reacción colorimétrica, pero entre el formaldehído y la 2,4-dinitrofenilidrazina (DNPH), para dar un compuesto llamado, en general, hidrazona:



Las hidrazonas que se forman están coloreadas y se cuantifican con un colorímetro al final de una columna cromatográfica (HPLC). Dado que esta reacción es típica de los aldehídos y de las acetonas, otros compuestos pueden reaccionar del mismo modo produciendo compuestos coloreados que son separados por la columna cromatográfica y en consecuencia, identificados separadamente por el producto con formaldehído.

Es justamente la columna cromatográfica la diferencia fundamental entre las dos versiones analíticas descritas en el método DIN 53315: sin columna se cuantifica el color desarrollado por todos los compuestos que producen reacciones parecidas; con la columna se obtiene una separación de los posibles elementos interferentes (por ejemplo otros aldehídos o acetonas) llegándose a determinar solamente el compuesto derivado de la reacción con formaldehído.

Si se tiene en cuenta las interferencias que pueden estar presente a partir de la versión colorimétrica del método, éstas se pueden usar en los cueros con resultados llamativos y comparables a aquellos resultados obtenidos por el método HPLC, pero es necesario estar atentos a los errores que se pueden cometer fácilmente.

En los productos

Cabe mencionar que el método DIN 53315 fue estudiado sólo para la determinación del formaldehído libre en los cueros terminados, por lo que es impropio su uso, por otro lado habitual, como método de análisis del formaldehído contenido en los productos curtientes.

Para analizar el tenor de formaldehído en los productos curtientes, normalmente se prepara una solución en condiciones y con reactivos previstos por una de las dos versiones del método en examen. La solución preparada contiene, además del formaldehído, otros productos como, por ejemplo, taninos sintéticos, taninos vegetales, y aldehídos como el glutaraldehído, glioxal o resina. (Dib. 2)

Se aplica en esta solución una de las dos versiones analíticas del método DIN: la colorimétrica o la cromatográfica, indistintamente.

Tal como se ha descrito más arriba, en principio, los dos métodos analíticos son similares porque conducen a la creación de un compuesto entre un compuesto y el formaldehído. Se detecta luego la cantidad de compuesto formado, midiendo la adsorción en una cierta longitud de onda.

Lo que distingue al método HPLC es que antes de medir la adsorción del compuesto con formaldehído, éste es separado de los otros componentes de la solución mediante la columna cromatográfica. Esto significa que los compuestos sin formaldehído, y que darían un grupo cromóforo con reactivos, no tienen posibilidad de interferir en la cuantificación del formaldehído debido a que tendrán tiempos de retención diferentes en columna. (Dib. 3 y 4)

Por este motivo, la versión HPLC del método analítico es considerada la más apropiada. Sin embargo, el motivo por el cual es reemplazada a menudo por el método colorimétrico es el costo menor de éste respecto del de un cromatógrafo.

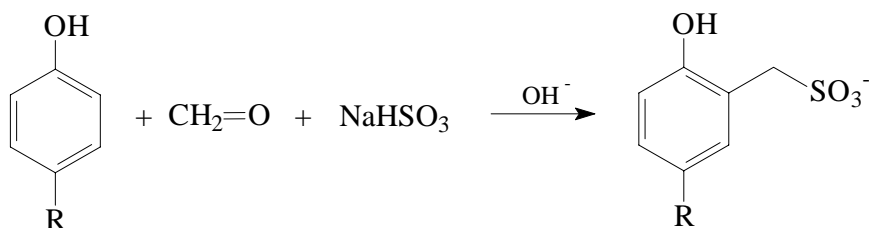
Otro hecho que confirma la impropiedad del método colorimétrico es que los valores de adsorción leídos en las soluciones, si mantenemos el rango de calibración, deberían ser proporcionales a las diluciones hechas de la solución madre. En realidad, si se miden las adsorciones en soluciones a distintas concentraciones, teniendo en cuenta este parámetro, no se obtiene el mismo resultado. Esto no es aceptable en ningún método analítico. El concepto está expresado en el Cuadro 1 con un caso significativo:

Cuadro 1: Datos analíticos no coherentes obtenidos con el método colorimétrico.

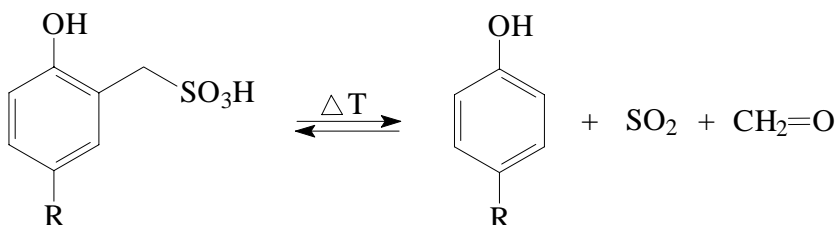
	Dilución A	Dilución B	Dilución C
Diluciones de la solución	2 ml en 10	5 ml en 10	10 ml en 10
Factor de dilución	× 5	× 2	× 1
Absorción leída	0,389	0,506	0,764
Valores analíticos registrados	272 ppm	142 ppm	107 ppm

Además de los elementos interferentes que resultan en variaciones en la adsorción que no son proporcionales al formaldehído libre, pueden existir otros tipos de interferencias. Es interesante hacer algunas consideraciones al respecto.

Una de las reacciones utilizadas para facilitar la solubilidad en agua de los productos curtientes, es aquella que se produce con la conexión de un anillo fenólico por un compuesto, llamado sal del Bertagnini, entre el bisulfito de sodio y el formaldehído. Esta reacción se la conoce como sulfometilación. Se describe, a continuación, la sulfometilación de un anillo fenólico genérico.



El producto resultante de esta reacción es estable, en condiciones normales. En otras situaciones, sin embargo, el grupo sulfometilénico puede producir anhídrido sulfuroso y formaldehído.



El calor es una de las condiciones para que se produzca esta reacción. De hecho, éste es uno de los principales motivos para lograr una mayor concentración de formaldehído libre en algunos productos en polvo, obtenidos por atomización, comparados con los productos en forma líquida.

Dado que ésta es una reacción de equilibrio, un factor esencial para que se produzca son los reactivos que comprometen los productos de la reacción en forma más estable.

Por otro lado, las reacciones que involucran la acetilacetona y el DNPH tienden fuertemente a producirse y en consecuencia, todo el formaldehído retenido por compuestos formados por reacciones de equilibrio es extraído y analizado como libre.

Otro ámbito de reacción al ya descrito puede ser los grupos metilolicos en las resinas con ureaformaldehído.

El método de análisis, sea el colorimétrico o el HPLC, registra más formaldehído libre que el que en realidad está presente en el producto.

Parte experimental

En el cuadro el 2, se informa acerca de las pruebas experimentales realizadas en el laboratorio a un grupo de taninos sintéticos comerciales. Se evidencian las diferencias entre una versión y otra del método analítico.

Cuadro 2: Formaldehído libre en algunos taninos sintéticos comerciales según las dos versiones del método analítico

Producto	Análisis del formaldehído libre en el producto	
	Método DIN 53315 versión HPLC	Método DIN 53315 versión colorimétrica
Producto A líquido	864 ppm	1232 ppm
Producto A polvo	1263 ppm	1376 ppm
Producto B líquido	305 ppm	<i>Sol. turbia</i>
Producto B polvo	118 ppm	221 ppm
Producto C	No se detectó	<i>Sol. turbia</i>
Producto D líquido	255 ppm	<i>Sol. turbia</i>
Producto D polvo	494 ppm	<i>Sol. turbia</i>
Producto E líquido	2601 ppm	130 ppm
Producto E polvo	3833 ppm	707 ppm
Producto F líquido	56 ppm	2556 ppm
Producto F polvo	512 ppm	2788 ppm
Producto G líquido	180 ppm	1252 ppm
Producto G polvo	1727 ppm	2973 ppm

De acuerdo con la versión HPLC del método, se ha estudiado luego qué correlaciones hay entre el formaldehído contenido en los productos curtientes y el formaldehído contenido en los cueros curtidors con estos productos. Se ha podido constatar que no hay una correlación precisa entre los valores analíticos del producto con los valores de los cueros curtidors con este producto. De hecho, tal como se constata en el cuadro 3, algunos productos con alta concentración de formaldehído libre han dado cueros con niveles bajos de formaldehído tal como los derivados de productos con baja concentración de formaldehído libre.

Cuadro 3: Formaldehído libre en algunos taninos sintéticos comerciales y en los cueros obtenidos.

Producto	Análisis del formaldehído libre en el producto	Análisis del formaldehído libre en la piel curtida con el producto
	Método Din 53315 versión HPLC	Método DIN 53315 versión HPLC
Producto A líquido	864 ppm	36 ppm
Producto A polvo	1263 ppm	144 ppm
Producto B líquido	305 ppm	11 ppm
Producto B polvo	118 ppm	30 ppm
Producto C	No se detectó	No se detectó
Producto D líquido	255 ppm	19,2 ppm
Producto D polvo	494 ppm	16 ppm
Producto E líquido	2601 ppm	274 ppm
Producto E polvo	3833 ppm	65 ppm
Producto F líquido	56 ppm	34 ppm
Producto F polvo	512 ppm	34 ppm
Producto G líquido	180 ppm	28 ppm
Producto G polvo	1727 ppm	44 ppm

El trabajo descrito hasta este momento es indispensable para poder continuar con la investigación. Con la experiencia adquirida se ha decidido adoptar el método DIN 53315 en la versión HPLC buscando disminuir el formaldehído libre en los productos curtientes por debajo de los límites usados para los cueros terminados.

Disminución del formaldehído libre

El problema fue tratado de modo sistemático. Se partió de dos principios: el formaldehído podía ser eliminado en el curso de la reacción química o eliminado por el producto terminado. Los métodos para reducir drásticamente el formaldehído libre en los productos curtientes se clasifican en:

- Métodos físicos
Stripping, vacío, presión, temperatura
- Métodos químico-físicos
Absorción, extracción
- Métodos químicos
oxidaciones, reducciones, reacciones selectivas, catalizadores de polimerización, adaptación de las recetas.

A partir de estas posibilidades teóricas generales, se han realizado aplicaciones preliminares en el laboratorio para hallar los métodos más prometedores que permitan profundizar la investigación.

En cuanto al stripping, éste se realizó sobre el producto terminado con fluidos distintos como aire, oxígeno, nitrógeno y vapor de modo tal de estudiar también la concomitancia de la oxidación y la temperatura. Se ha testeado el vacío y la presión tanto durante la reacción como en el producto terminado. Los métodos químico-físicos se han aplicado sólo en el producto terminado, incluyendo, por ejemplo, la absorción en ceolita o extracción eterofásica con líquidos no polares. En los métodos químicos se han usado como oxidantes productos como el agua oxigenada o el persulfato de sodio, y reductores como el sulfuro de sodio. Se han testeado luego reacciones selectivas con ciertas sustancias que funcionan como scavenger del formaldehído tal como la dicianidamida o la úrea; se han catalizado las polimerizaciones en el ambiente ácido con varios ácidos de Lewis y aquellas en ambiente básico, con varias aminas.

Se realizaron también pruebas variando las moléculas de las materias primas en las recetas originales de los taninos sintéticos, teniendo en cuenta no variar los análisis técnicos y la capacidad curtiente de los productos terminados.

Estas han sido las pruebas preliminares con las que se ha evaluado el efecto resultante de las variaciones de un parámetro por vez.

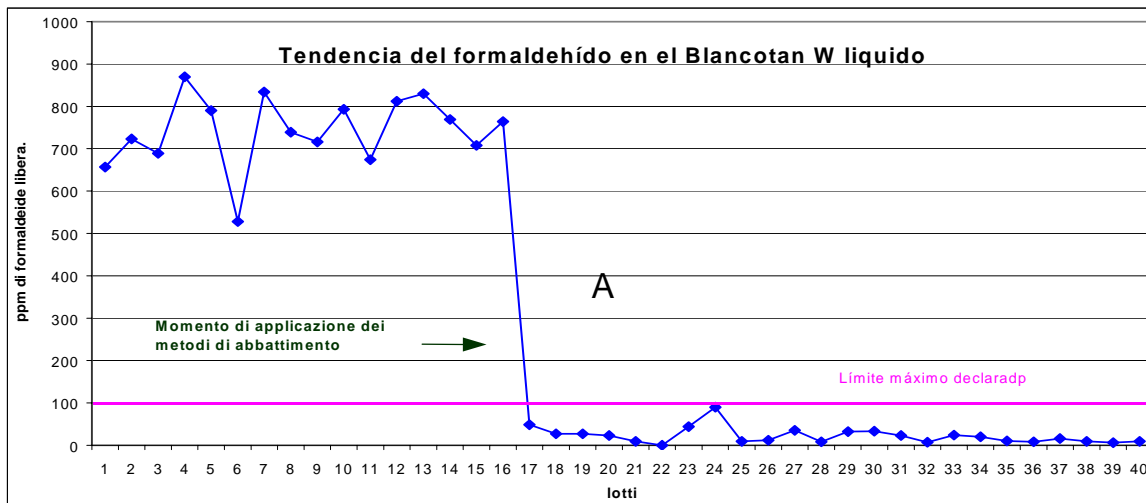
A continuación, y con la ayuda de la programación estadística de los experimentos, otras pruebas han evaluado el efecto total o el efecto sinérgico de parámetros distintos llevando a la regulación óptima de las variables.

La resolución del problema

Una vez resuelto en el laboratorio el problema del formaldehído libre en los productos curtientes, se han aplicado los métodos para la producción industrial. Actualmente, han sido modificados todos nuestros procesos de producción de los taninos sintéticos obteniendo resultados óptimos.

Algunos taninos sintéticos han registrado disminuciones de hasta 1/50 en el contenido del formaldehído libre en el producto. Como ejemplo, se ilustra (Dib. 5) un diagrama que representa la cantidad de formaldehído libre en uno de los productos en el que se aplicó el proceso de reducción.

Dib.5: Marcha del formaldehído libre en un producto



Para este producto, en particular, se pasó de valores promedios de 700-800 ppm a valores de alrededor de 30-40 ppm.

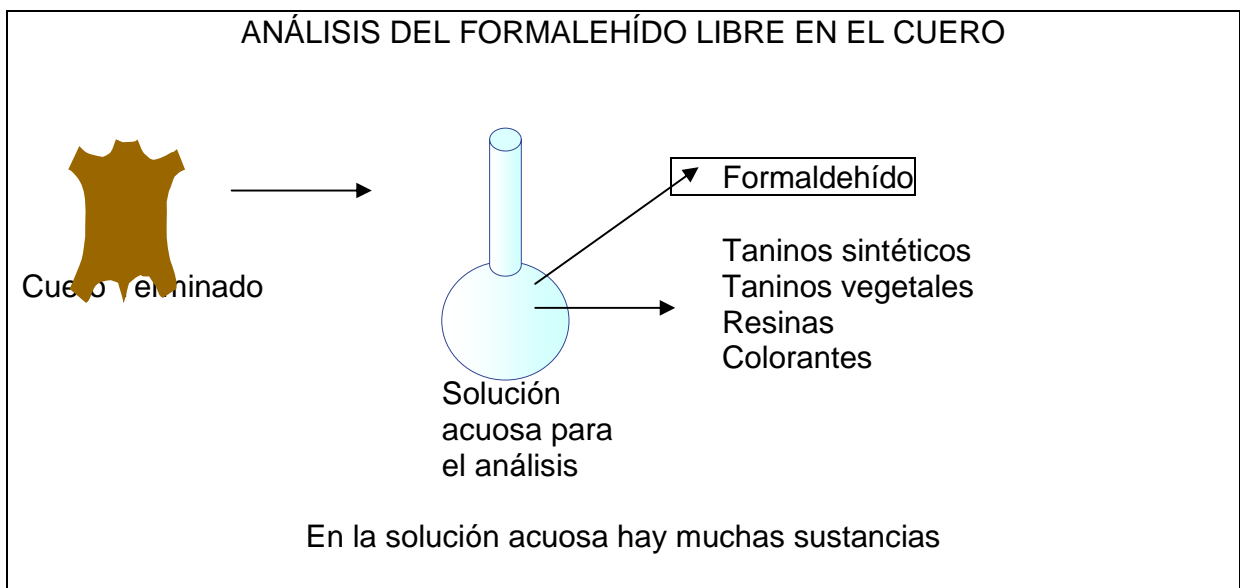
En las pieles curtidas o re-curtidas con estos productos modificados se obtuvo una plena respuesta a la reducción del formaldehído libre, sin variaciones en los análisis tánicos o en las características curtientes.

El factor determinante para controlar el nivel de formaldehído libre en los productos curtientes, es la posibilidad de poder llegar a un control óptimo a nivel industrial de manera tal que se tenga un proceso constante y confiable. Esto ha sido posible gracias a enormes inversiones realizadas en los últimos años para alcanzar un nivel de automatización y de control estadístico muy alto. Actualmente, el proceso de producción está controlado por un sistema computarizado que regula todos los eventos de las síntesis. (Dib.6)

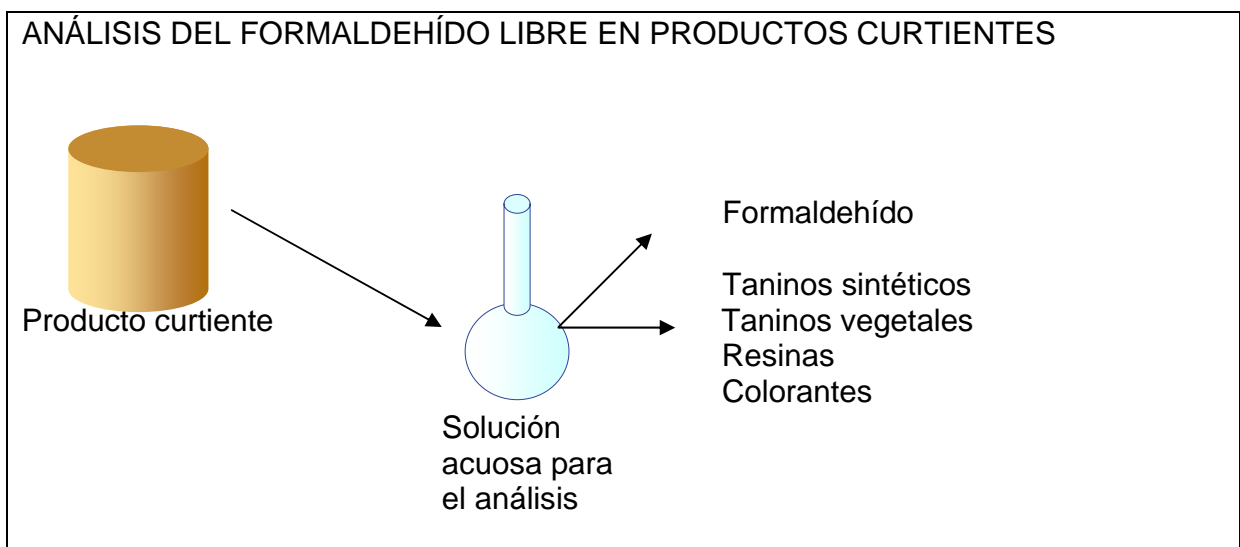


Dib. 6 La nueva sala de control de los reactores

Este es el estadio real de la investigación química desarrollada y aplicada por la empresa que, con la experiencia adquirida, no duda en poder desarrollar cualquier problemática que se pueda presentar en el futuro referente al formaldehído libre en productos tánicos.



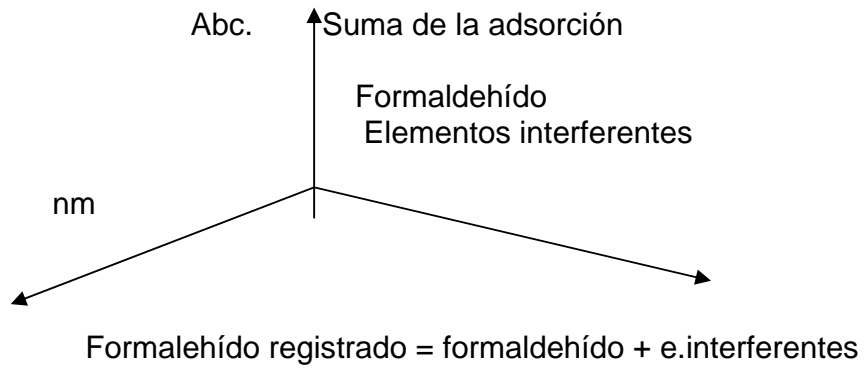
Dib.1



En la solución acuosa hay muchas sustancias

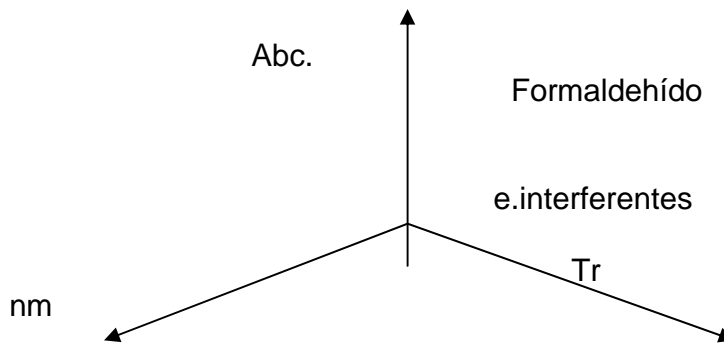
Dib.2

ANÁLISIS DEL FORMALDEHÍDO: MÉTODO COLORIMÉTRICO



Dib.3

ANÁLISIS FORMALDEHÍDO: METODO HPLC



Dib.4