

Busto Arsizio
25/09/2015

Formaldeide nel Tessile

Nuova classificazione da Reg. UE 605/2014

Aurelio Tessaro

HCHO: metabolic intermediate

“ Formaldehyde is an essential metabolic intermediate present in all cells at an intracellular concentration of around 400 μ M (12 mg/L) which is synthesised endogenously.

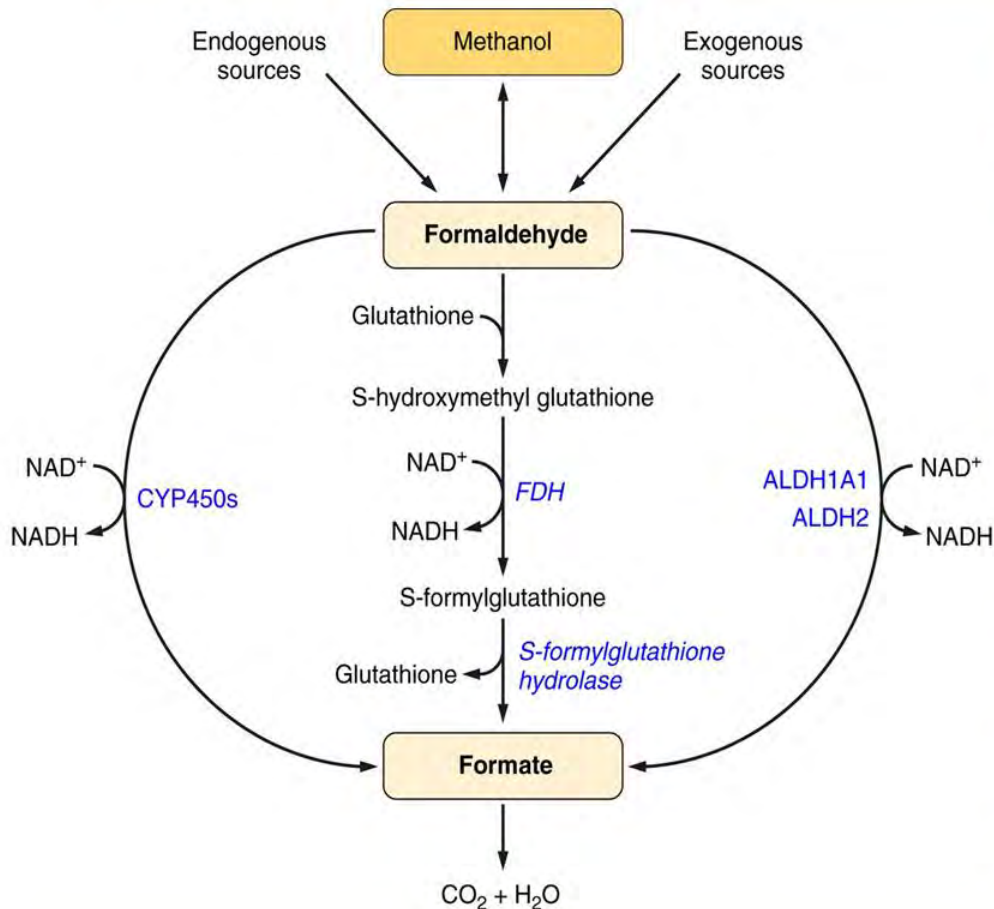
“Formaldehyde concentration in the blood of mammals resulting from endogenous production is similar in different species with 2.2, 2.4 and 2.6 mg/L in the rat, monkey and humans respectively. ”

Sources of endogenous formaldehyde include the one carbon pool, amino acid metabolism, methanol metabolism, lipid peroxidation, and P450 dependent demethylation

[http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/scientific_output/files/main_documents/3550.pdf]

Nota. Quanto riportato in questa e successive slides è “copia e incolla” di frammenti di atti ufficiali di cui si fornisce indirizzo (non il link). Ovviamente nella lingua originale di pubblicazione.

HCHO detossificazione



Formaldehyde half life in humans is very short and has been estimated to be within 1-1.5 min

“Formaldehyde metabolism is rapid and catalysed by glutathione-dependent formaldehyde dehydrogenase and S-formylglutathione hydrolase to formic acid. Formic acid then enters the one-carbon pool and is either excreted in the urine or oxidised to carbon dioxide and exhaled.”

HCHO nei cibi



Background levels of formaldehyde in food

Food Product	Formaldehyde content mg/kg
Meat and poultry	5.7-20
Fish	6.4-293
Milk and milk products	0.01-0.80
Sugar and sweeteners	0.75
Fruit and vegetables	6-35
Coffee	3.4-16
Alcohol beverages	0.27-3.0

Formaldehyde is present in the milligram range with the lowest level measured in fresh milk: (0.013 - < 1 mg/kg)

In plant material such as fruit vegetables, background formaldehyde levels (mg/kg) range from 6.3 and 6.8 in apples and carrots, 9.0 in fresh water melon, 9.5 in apricot to 13.3 in tomatoes, 16.3 in bananas, 19.5 in potatoes to 26.9, 31 and 35 in cauliflower, kohlrabi and large beetroot respectively (Trezl et al., 1997).

HCHO dall'alimentazione

In addition, pectin degradation from fruit and vegetables has been shown to be a source of methanol and has estimated that the body increases in methanol production following consumption of pectin-containing foods such as apples would range by an additional 6-20 mg/kg bw per day.

“...endogenous turn over of formaldehyde has been estimated to be around 878-1310 mg/kg bw per day. ”

[http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/scientific_output/files/main_documents/3550.pdf]

Endogenous formaldehyde does not produce detectable DNA-protein crosslinks

[<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3809898>]

HCHO produzione exogena.

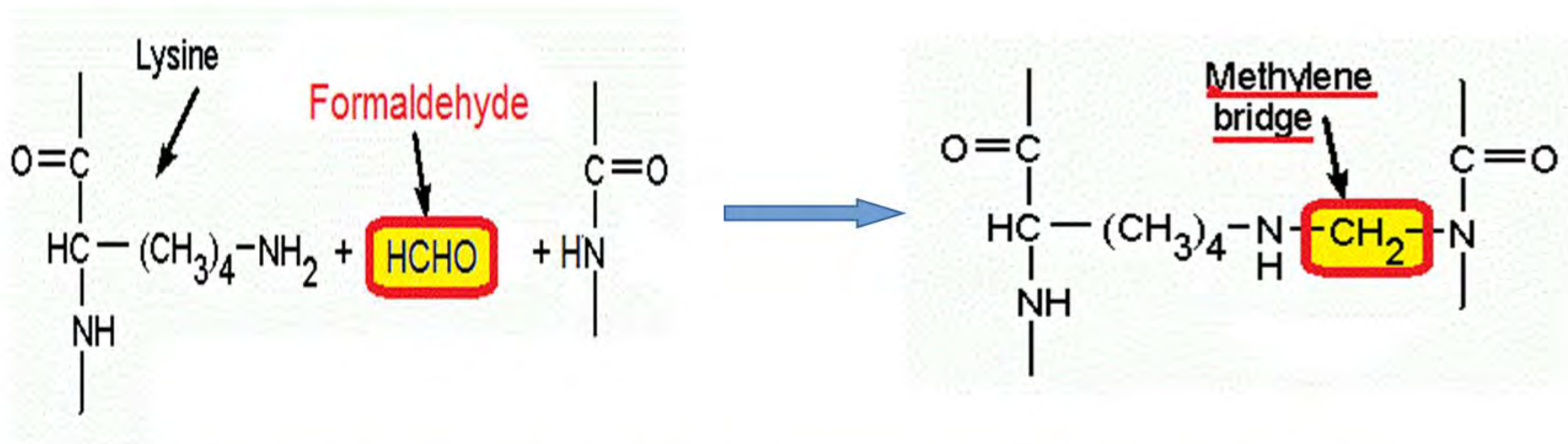
In addition to intentional industrial production, formaldehyde is produced unintentionally from natural sources and from human activities.

Combustion processes account either directly (i.e., release of formaldehyde) or indirectly (i.e., release of chemicals that are reduced to formaldehyde in the environment) for most of the formaldehyde entering the environment. Combustion sources include automobiles and other internal combustion engines, power plants, incinerators, refineries, forest fires, wood stoves, and cigarettes. Photochemical oxidation of hydrocarbons and other precursors released from combustion processes can be a significant indirect source of formaldehyde. Formaldehyde may also be produced in the atmosphere by the oxidation of methane; this is probably the predominant source of formaldehyde in regions remote from hydrocarbon emissions....

[https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/2009/november/formaldehyde_bd_final.pdf]

HCHO: molecola molto reattiva.

Formaldehyde is an electrophilic molecule able to crosslink DNA and protein



Per la sua elevata reattività con tutti i raggruppamenti aventi H “mobili” ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$ ecc.), la formaldeide può formare “ponti metilene”, reticolando le catene proteiche. Può quindi “denaturare” il DNA.

HCHO carcinogenesis

Formaldehyde readily reacts with hydrogens of amino groups forming stable methylene-bridged crosslinks between the amines of proteins and nucleic acids

Formaldehyde has been shown to react with mammalian cell DNA to form hydroxymethyl derivatives. Formaldehyde induced DNA adducts when reacted with deoxyribonucleosides.



*DNA adducts,
DNA-protein crosslinks,
DNA-DNA crosslinks,
and DNA damage*

HCHO Carcinogenica per l'uomo

International Agency for Research on Cancer



World Health
Organization

IARC Monographs on the Evaluation of
Carcinogenic Risks to Humans

Studies in humans revealed increased DNA–protein cross-links in workers exposed to formaldehyde

There is sufficient evidence in humans for the carcinogenicity of formaldehyde. Formaldehyde causes cancer of the nasopharynx

There is sufficient evidence in experimental animals for the carcinogenicity of Formaldehyde.

Formaldehyde is carcinogenic to humans (Group 1).

NUOVA CLASSIFICAZIONE

Reg. UE 605/2014 (6° ATP – Adeguamento al Processo Tecnico del Regolamento CE n° 1272/2008 del Parlamento Europeo e del Consiglio modifica la classificazione della formaldeide.

Classificazione formaldeide (Regolamento CLP)

Regol. 1272/2008: Carc. Cat.2 – H351_sospettato di provocare il cancro



Regol. 605/2014: Carc. Cat.1B – H350_può provocare il cancro

Mutagenesi: Cat.2 – H341_sospettato provocare alterazioni genetiche

Per effetto del successivo Regolamento UE 2015/491 della Commissione del 23 marzo 2015 tale modifica sarà effettiva dal 1° gennaio 2016

Regolamento (CE) n°1272/2008 (CLP)

Le sostanze cancerogene sono suddivise in due categorie:

- Cat. 1: cancerogeni accertati o presunti
 - 1A – Effetti cancerogeni noti per l'uomo,
 - 1B – Effetti cancerogeni presunti per l'uomo
- Cat. 2: Sospetto cancerogeno per l'uomo. Prove non sufficienti

Le sostanze mutagene sono suddivise in due categorie:

- Cat. 1 – sostanze capaci di indurre mutazioni ereditarie o che devono essere considerate capaci di indurre mutazioni in cellule germinali umane.
 - 1A: effetti mutageni noti per l'uomo,
 - 1B: effetti mutageni presunti per l'uomo,
- Cat. 2 – sospetto mutageno per l'uomo. Prove non sufficienti.

Etichettatura dal 01/01/2016 (CLP)

Carc. 1B: H350 – può provocare il cancro.

Mutag. 2: H341 – sospettato di provocare alter. genetiche.

Tox.acuta: H301 – tossico se ingerito.

H311 – tossico per contatto della pelle.

H331 – tossico se inalato.

Skin cor.1B: H314 - provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.

Skin sens. 1: H317 – può provocare una reazione allergica della pelle.

Anche nei prodotti usati nella nobilitazione del tessile, se contengono formaldeide “libera”, a seconda della concentrazione di HCHO, possono comparire questi “Codici e frasi di pericolo” ed i relativi pittogrammi.

Etichettatura dal 2016



GHS08

Carc. 1B

Con la nuova etichettatura, dal 1 gennaio 2016 un prodotto che contiene più dello 0,1% di formaldeide dovrà essere considerato cancerogeno.

Per il suo utilizzo nell'ambiente di lavoro diventa pertanto necessario rispettare gli obblighi del

Titolo IX del Dec.Lgs. 81/2008

Capo 1 = protezione da Agenti Chimici

Capo II = protezione da Agenti Cancerogeni e Mutagenici
che sono decisamente onerosi per un'azienda di nobilitazione tessile

Il monitoraggio dell'ambiente di lavoro nell'utilizzo di prodotti che potrebbero rilasciare formaldeide nelle condizioni di utilizzo diventa pertanto importante.

Formaldeide nell'ambiente di lavoro.



Health and safety at work - Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

The Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL)

L'attuale concentrazione limite nell'ambiente di lavoro è quella dell'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) fissata in:
TLV = 0,3 ppm (=0,37 mg/m³) ceiling

A livello europeo SCOEL (Scientific Committee on Occupational Exposure Limits) propone in una Raccomandazione (che dovrà essere recepita):

TWA = 0,2 ppm (= 0,25 mg/m³) 8 ore esposizione

STEL = 0,4 ppm (= 0,5 mg/m³) 15 min esposizione

Il problema “FORMALDEIDE”

Tanti sono i prodotti usati nell'industria della nobilitazione del tessile (nella preparazione, nella tintura e stampa e nel finissaggio) che derivano dalla chimica della formaldeide e che possono contenere formaldeide libera. Malgrado l'elevata reattività della formaldeide, piccole quantità di questo reagente possono rimanere nel prodotto. Anche perché molte volte la reazione porta ad un equilibrio (molto spostato verso il prodotto).

Quando in una sintesi si utilizza la formaldeide o il glicole metilenico ($\text{HO-CH}_2\text{-OH}$ – suo idrato), per generare gruppi metilolici ($\text{N-CH}_2\text{-OH}$ molto reattivi), o formare “ponti” metilenici ($\text{-CH}_2\text{-}$) mediante reazioni di “condensazione” che rilasciano acqua, è probabile che a seguito di “idrolisi” il prodotto riformi piccole quantità di formaldeide

Prodotti che hanno o possono avere il problema “FORMALDEIDE”

Per alcuni prodotti di abituale impiego nell'industria della nobilitazione tessile la nuova classificazione della formaldeide può essere estremamente gravosa (per i prodotti contenenti più dello 0,1% di formaldeide libera) per altri può divenire importante il monitoraggio del “rilascio” nell'ambiente di utilizzo (oltre che nell'aria e negli scarichi).

Una semplice e incompleta panoramica dei prodotti più usati contenenti formaldeide (impurezza di sintesi o reagente in reazione di equilibrio) e in grado di “rilasciare” formaldeide per idrolisi, è tentata nelle slides successive.

Bibliografia:

John Shore – COLORANTS AND AUXILIARIES – Vol.2 – 2002 SDC.

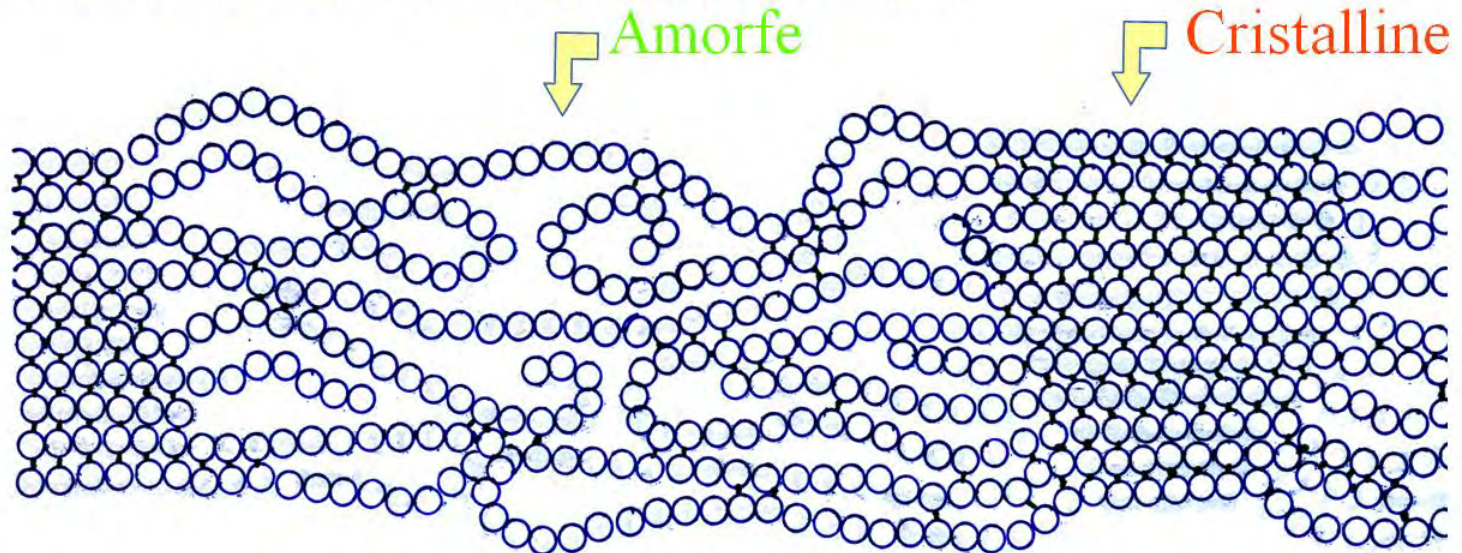
Schindler and Hauser – CHEMICAL FINISHING OF TEXTILES – Woodhead Publishing in Textile – CRC Press

RETICOLANTI DELLA CELLULOSA

Il maggior utilizzo di composti derivanti dalla formaldeide, nel campo tessile, è il finissaggio reticolante (ad es. antipiega) delle fibre cellulosiche.

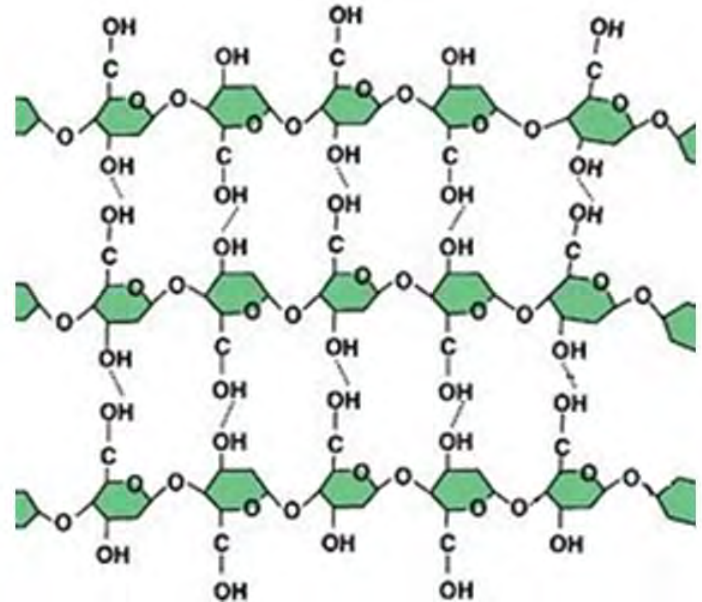
La cellulosa è il principale componente delle più diffuse fibre naturali quali il cotone ed il lino, mentre tra le fibre cellulosiche “artificiali” si annoverano viscosa, polinosiche, modal, lyocell, cupro, viscose di bambù, ecc.

Composte da lunghe molecole lineari, le macromolecole di cellulosa sono raggruppate in strutture complesse e articolate in cui si possono distinguere le alternanze di zone cristalline con zone amorphe.



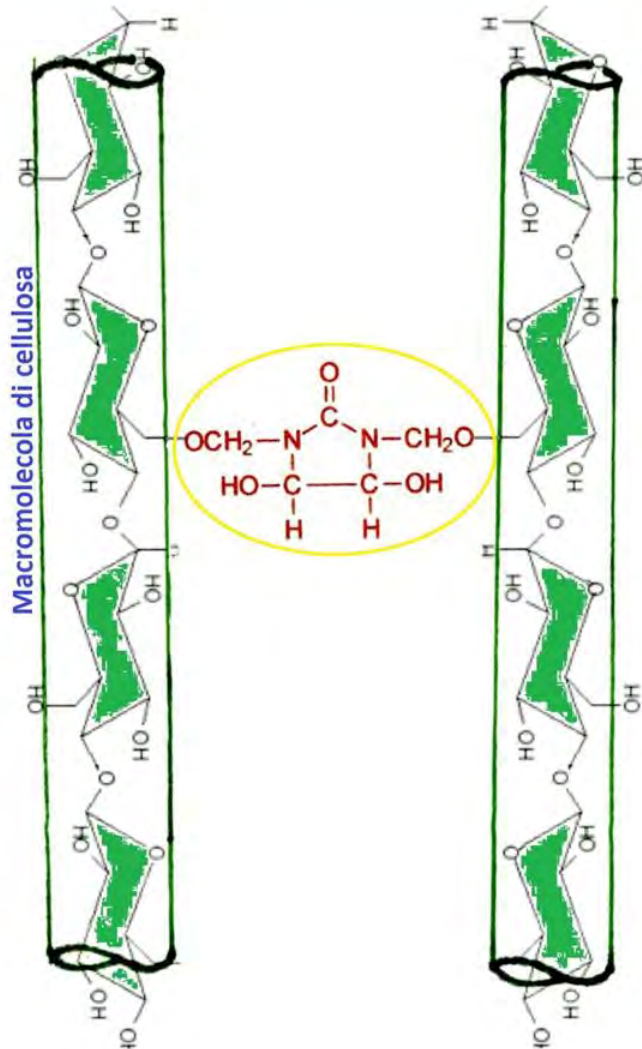
Meccanismo dell'antipiega

Nelle zone cristalline, le molecole lineari di policellobiosio sono ordinate in una struttura compatta e regolare che permette lo stabilirsi di frequenti legami intermolecolari, prevalentemente “ponti idrogeno”. La tenacità della fibra, la sua stabilità dimensionale, la resistenza ai trattamenti di tintura e di lavaggio derivano in buona parte dall'elevato numero di legami intermolecolari.



Nelle zone amorfe, invece, le macromolecole sono meno ordinate e meno legate tra loro: hanno maggiori possibilità di adattarsi alle deformazioni imposte da forze esterne (ad esempio la piegatura e lo stropicciamento). Ciò comporta anche la rottura e la riformazione, nella nuova posizione, dei legami idrogeno. Il “recupero” della posizione iniziale delle molecole e dell'aspetto iniziale del capo diventa pertanto molto difficile.

Recupero alla spiegazzatura.



Affinchè, al cessare delle forze di deformazione il manufatto tessile possa tornare all'aspetto ed alle dimensioni originali bisogna “reticolare” le catene cellulosiche nelle zone amorfe.

Cioè sostituire alcuni dei deboli (perché isolati) legami idrogeno, suscettibili di rotture nella deformazione, con più forti legami chimici.

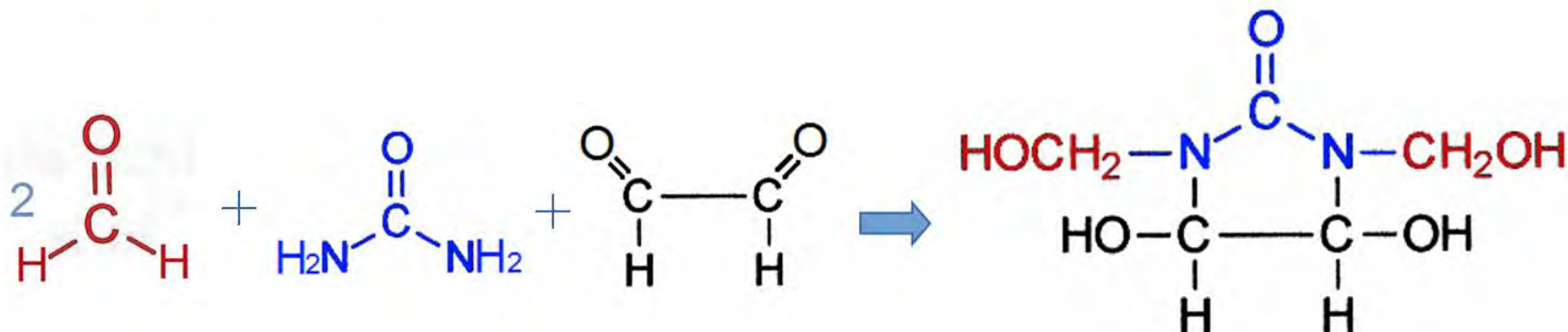
Questi, al cessare delle cause di deformazione (ad esempio nell'asciugamento del capo dopo il lavaggio), “richiamano” le macromolecole cellulosiche alla loro posizione iniziale ristabilendo l'aspetto iniziale del manufatto.

I “precondensati glicosidici” sono quelli che attualmente garantiscono i migliori risultati nella ripresa alla gualcitura, sia nella spiegazzatura a secco, sia nel “Wash and Wear”.

IL PRECONDENSATO GLIOSSALICO

I “precondensati” sono molecole piccole (perché devono penetrare nelle zone amorfe della fibra cellulosica) e almeno “bireattive” con la cellulosa.

La loro sintesi è:



FORMALDEIDE + UREA + GLIOSSALE

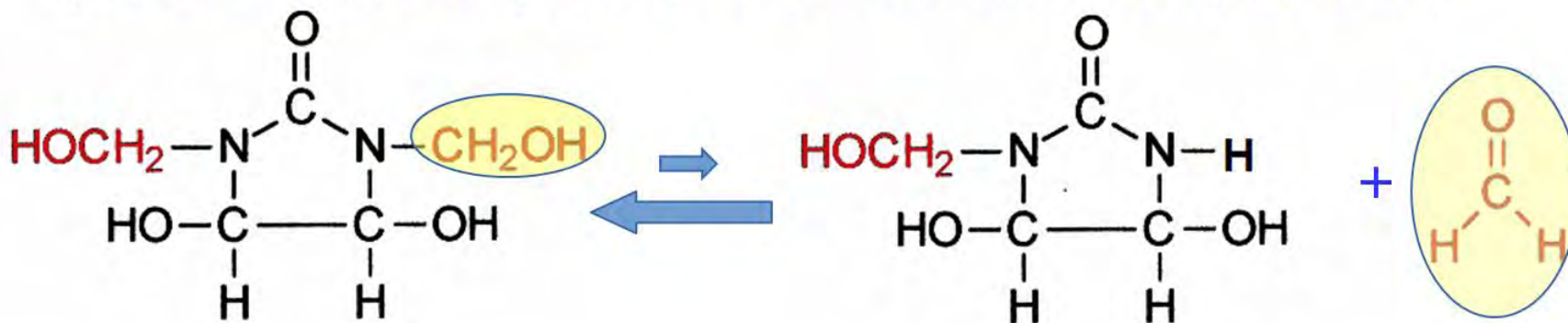
DIMETIOL DIIDROSSI ETILENUREA

La formaldeide apporta al precondensato i due gruppi N-metilolici (N-CH₂-OH) molto reattivi con gli -OH della cellulosa.

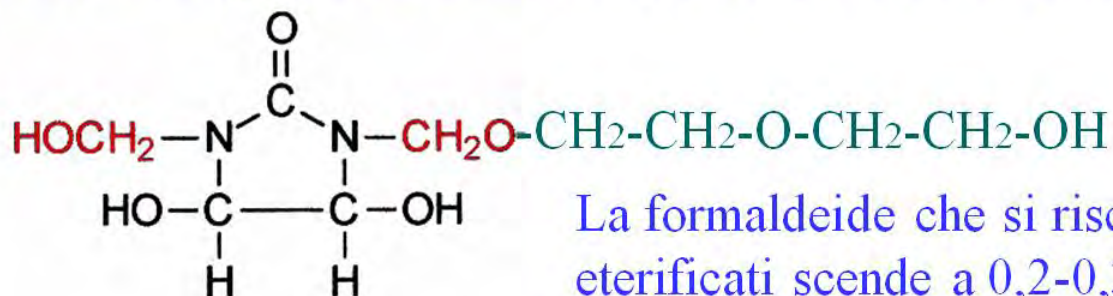
Dopo asciugamento, per trattamento termico, il precondensato forma “ponti” che “reticolano” le macromolecole cellulosiche.

HCHO libera nel prodotto

La formazione del precondensato è una reazione di equilibrio, nel prodotto rimane sempre un po' di formaldeide libera (0,4-0,5%).



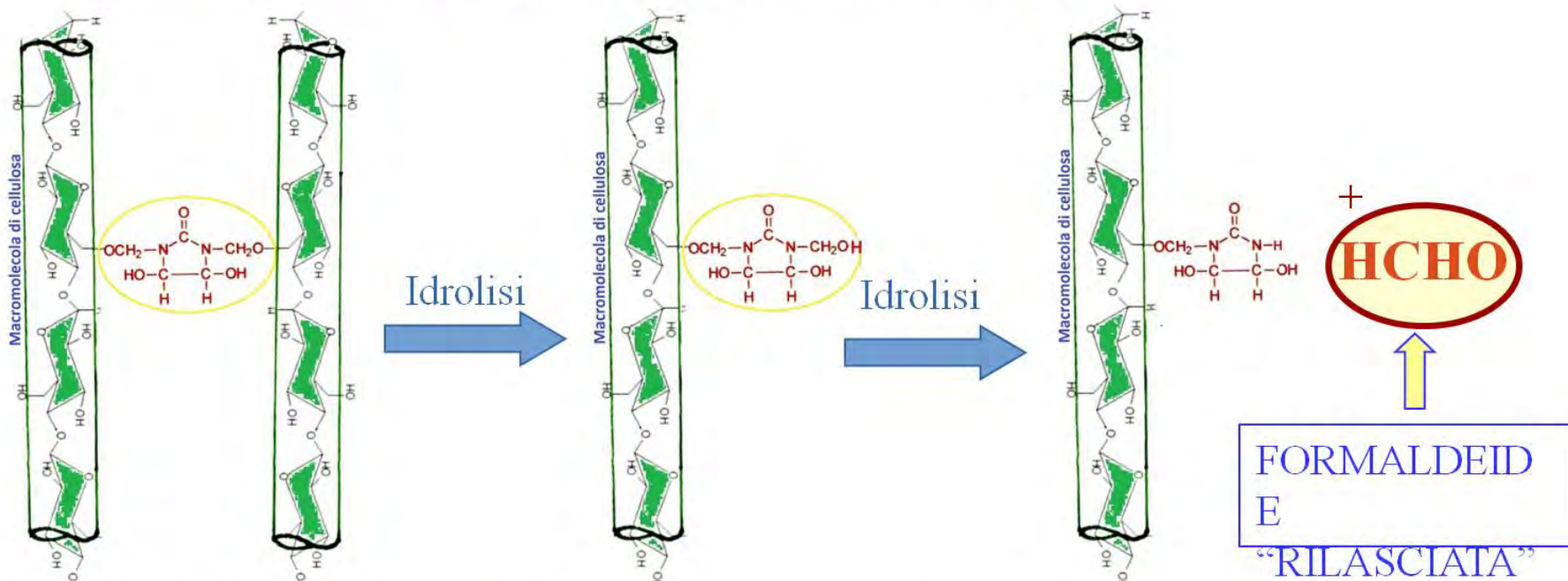
Si può ridurre la quantità di formaldeide che si libera dal gruppo metilolico, bloccando questo mediante eterificazione con metanolo o con dietilenglicole:



La formaldeide che si riscontra in questi prodotti eterificati scende a 0,2-0,3% (precondensati ULF = ultra low formaldehyde)

Rilascio di HCHO dal tessuto finito.

Ma anche la “condensazione” con formazione dei “ponti” tra le macromolecole cellulosiche è una reazione che porta ad un “equilibrio”. È soggetta ad una, contenuta, idrolisi:

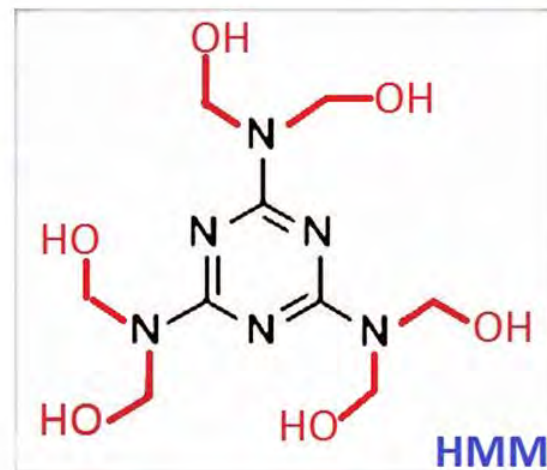
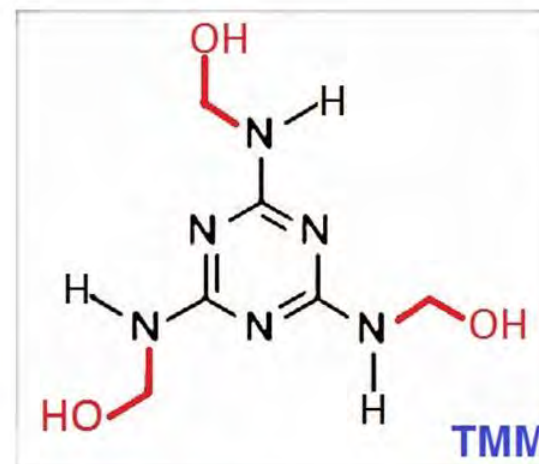
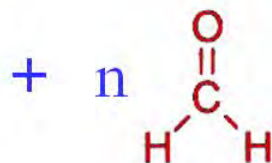
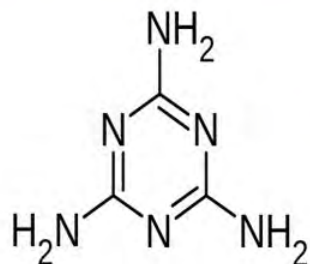


I prodotti che reticolano la cellulosa, derivati dai precondensati “metilolici”, per effetto dell'umidità (ambiente, a contatto della pelle, nello stiro, ecc.) rilasciano una “piccola” quantità di HCHO: è la “**formaldeide rilasciata**”.

RESINE MELAMMINA-FORMALDEIDE

Ottimi “reticolanti” per resine acriliche, poliuretaniche e PFC.

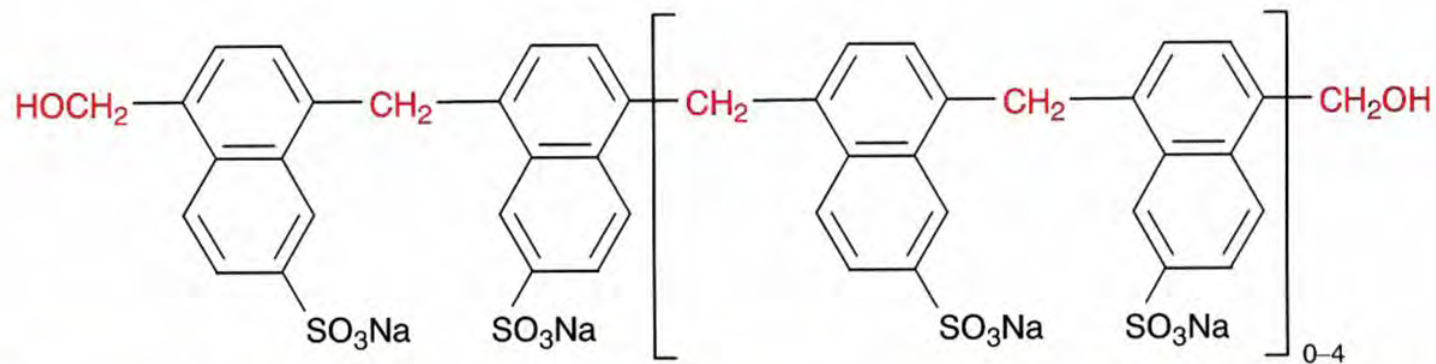
Formano resine (tridimensionali e reattive) che danno recupero alla piegatura, scatto e mano sostenuta (esempio finissaggio dei tulli di PA e PES)



I “precondensati” contengono, ed i finissaggi rilasciano, quantità di formaldeide che possono essere anche elevate.

DISPERDENTI tipo DNMS

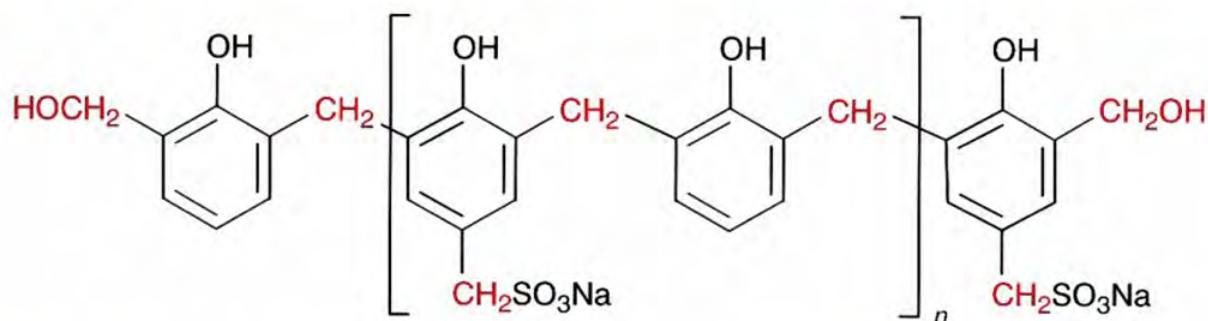
I prodotti di condensazione di **formaldeide**+naftalina+acido solforico costituiscono ottimi disperdenti



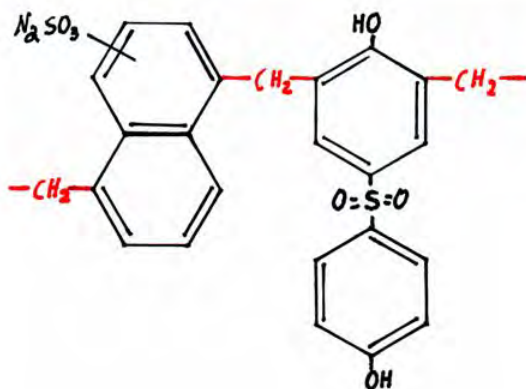
Sono usati per mantenere in dispersione i coloranti insolubili (quindi, ad esempio, nelle tinture per pigmentazione dei coloranti al tino, nella tintura del poliestere, nelle tinture e stampe con pigmenti), per disperdere pigmenti minerali quali il biossido di titanio, gli ossidi di antimonio nel processo antifiamma, ecc.

TANNINI SINTETICI (SYNTANs)

Prodotti di condensazione di fenoli con **formaldeide** e sodio solfito



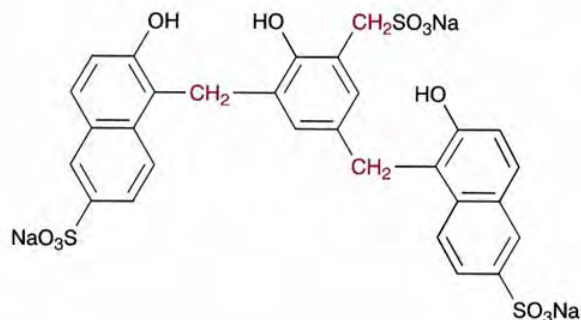
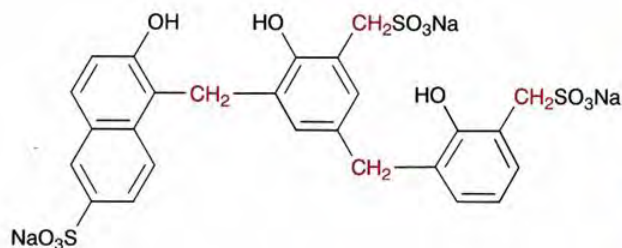
Prodotti di condensazione di **formaldeide** con 4,4'-diidrossidifenilsulfone e naftalensolfonato. E tanti altri!



Sono usati soprattutto per migliorare le solidità ad umido di tinture e stampe su fibre poliammidiche.

“SYNTANI” NELLA TINTURA PA

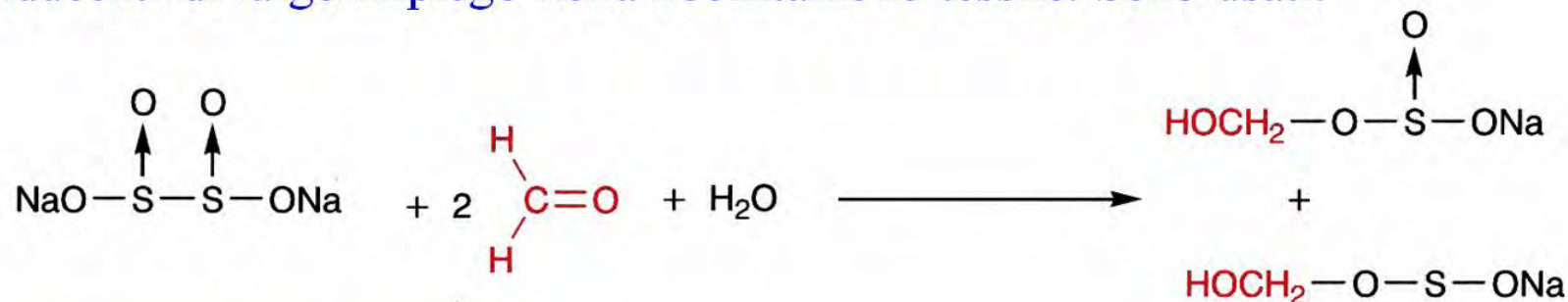
Prodotti di condensazione di **formaldeide**, p-cresoli, e 2-naftol-6-solfonic acid con sodio bisolfito



I “SYNTANI” meno polimerici (ma sempre ottenuti per condensazione promossa dalla **formaldeide**) sono molto usati come ritardanti-livellanti nella tintura delle poliammidi (coprono le disuniformità di affinità delle fibre di PA) e nella tintura di poliammide-lana (riducono le differenze di affinità tra le due fibre permettendo tinture tono-su-tono di questa mista fibrosa)

SOLFOSSILATI SODIO FORMALDEIDE

Dalla “stabilizzazione” dell'idrosolfito con formaldeide si ottengono riducenti di largo impiego nella nobilitazione tessile. Sono usati:

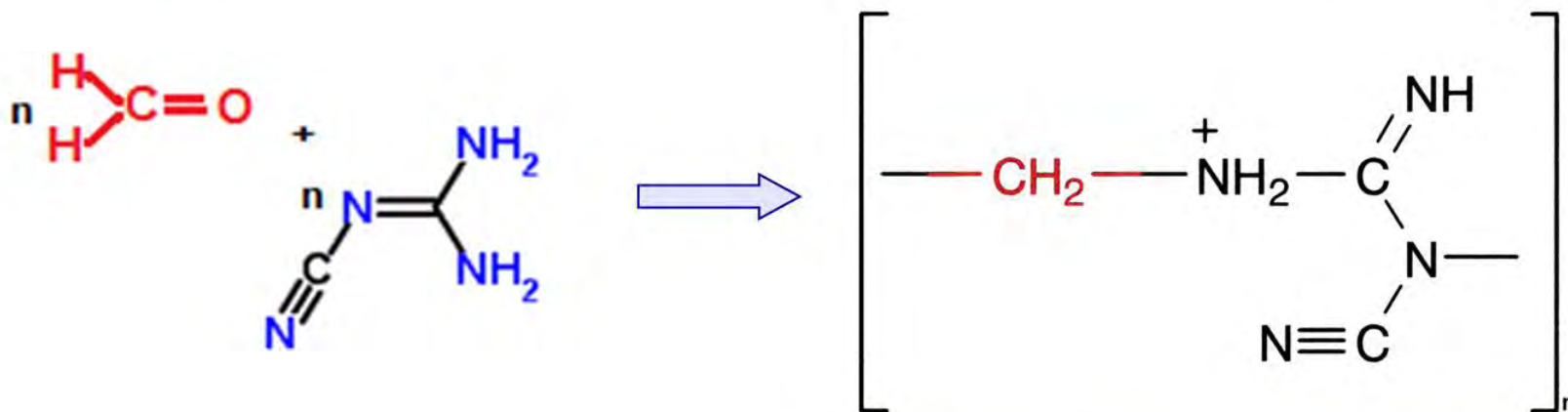


- nella stampa per corrosione,
- nella stampa e tintura pad-steam dei coloranti al tino,
- nella “scarica” di tinture e stampe,
- nello “stripping acido” delle tinture e stampe su PES,
- in alcune “purghe riducenti” delle fibre cellulosiche,
- nei processi red-ex per eliminare piccoli depositi di ferro prima del candeggio con perossido (per ridurre i composti ferrici),

Contengono pochissima formaldeide libera, ma rilasciano formaldeide nel processo.

FISSATORI “DICIANDIAMMIDICI”

I prodotti di condensazione di **formaldeide** e **diciandiammide** (ed eventuali altri coreagenti) sono “fissatori cationici” per coloranti diretti e reattivi.

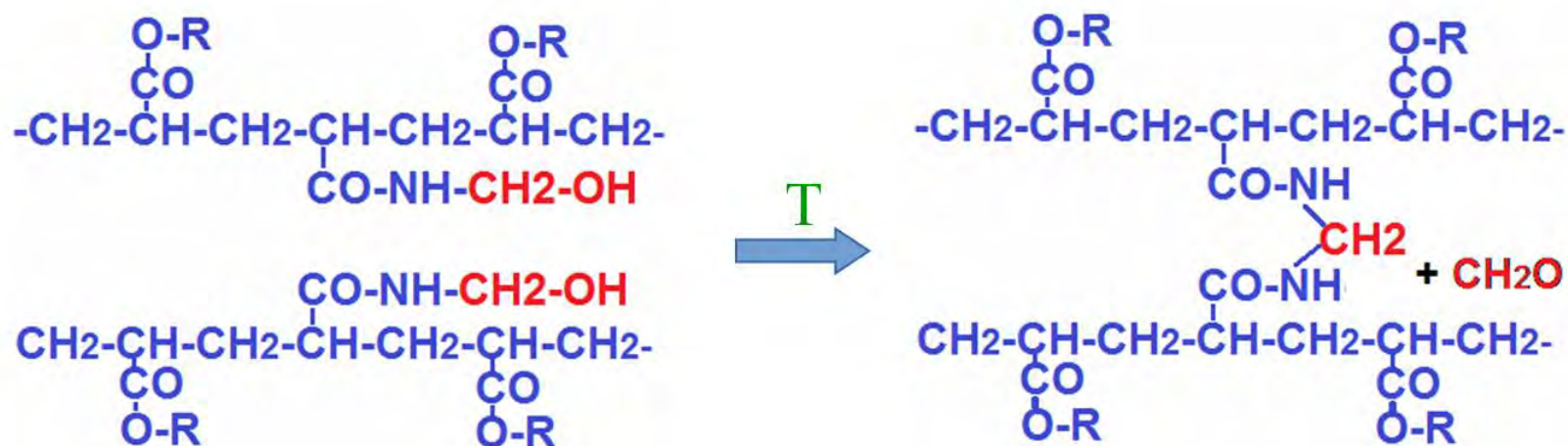


(una delle possibili “formule limite” del polimero cationico usato come “fissatore”)

Di diffuso impiego (dato la limitata influenza sulla tonalità delle tinture), contengono e possono rilasciare piccole quantità di formaldeide.

Resine acriliche reticolabili mediante N-METILOLACRILAMMIDE

Molto usate nella stampa e tintura con pigmenti, come leganti per i TNT e nel finissaggio, per conseguire le ottimali solidità, le resine acriliche sono “reticolabili”.

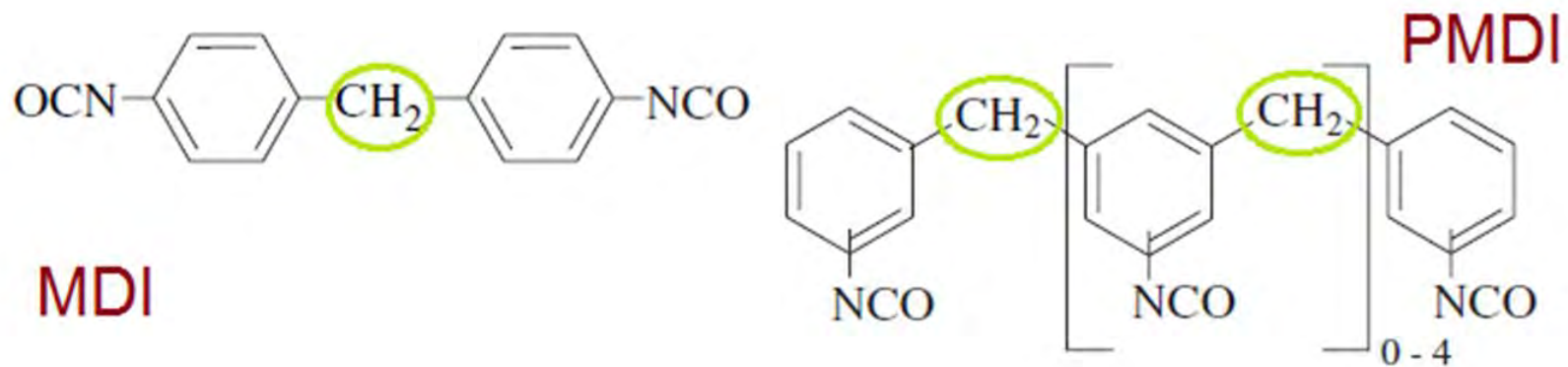


Fino ad oggi, nella maggior parte delle resine acriliche la possibilità di reticolare viene impartita inserendo nel polimero i gruppi reattivi N-metilolici mediante addizione di formaldeide al raggruppamento acrilammidico.

MDI – Metilen Difenil Diisocianato

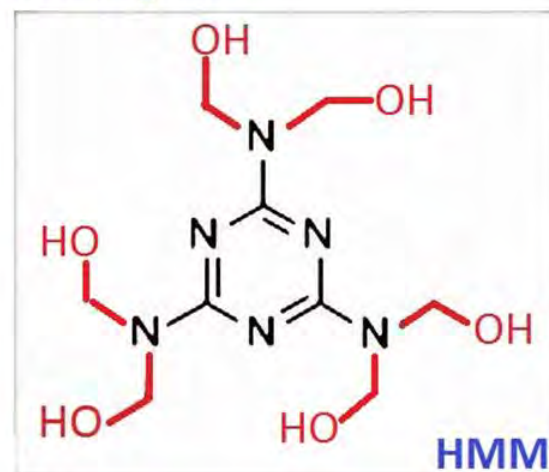
Anche la chimica dei poliuretani (e dei reticolanti isocianati) non è esente dall'utilizzo della formaldeide.

Il primo passo per la produzione di MDI (diisocianato aromatico molto usato) è la reazione di anilina e formaldeide per produrre il precursore diamminico che sarà poi trasformato in diisocianato.



Antifiamma “permanenti” per cellulosiche.

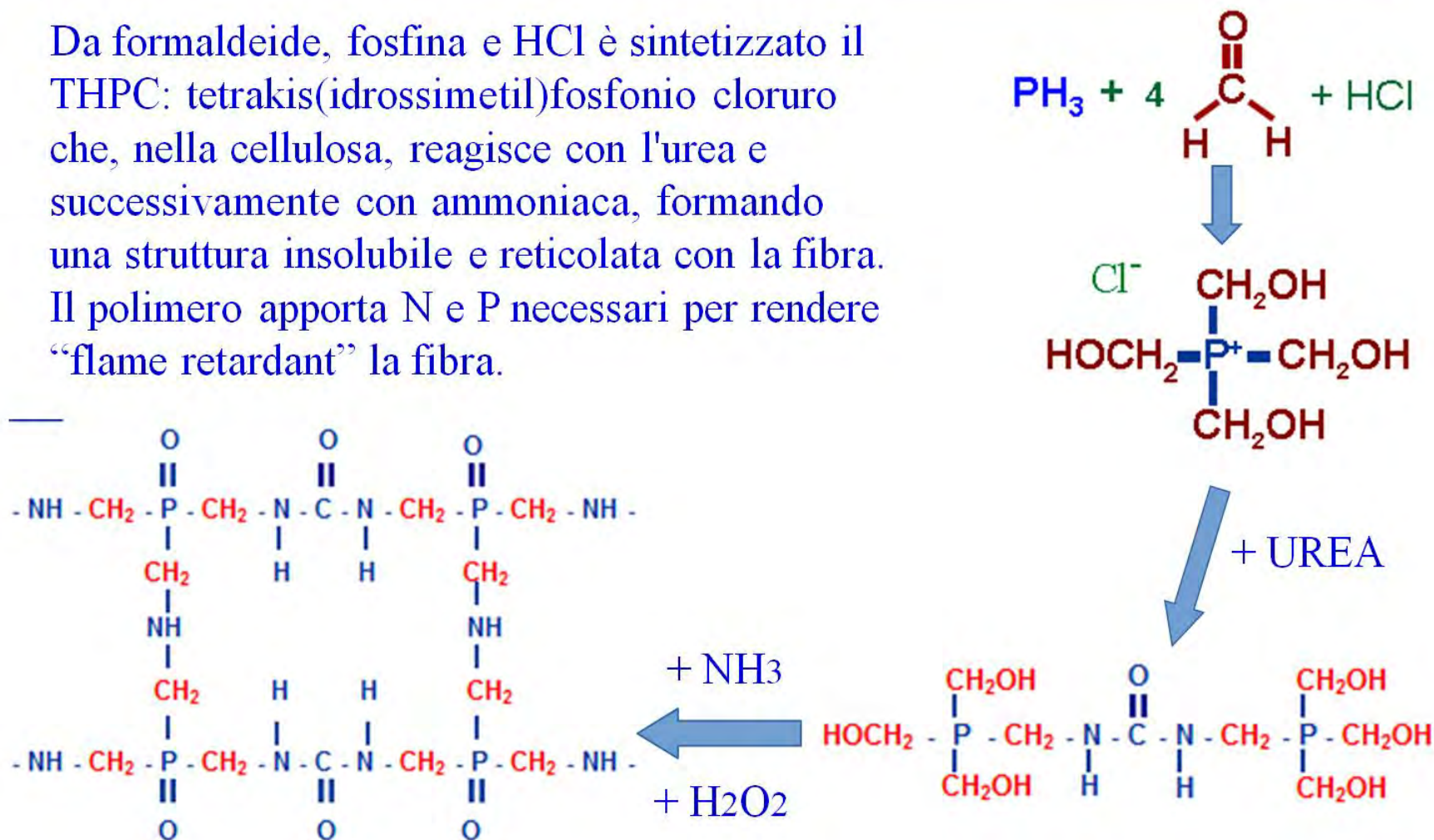
Il più efficace meccanismo “antifiamma” delle fibre cellulosiche si basa sull'azione sinergica di N e P. Composti ricchi di N in grado di condensare formando strutture tridimensionali insolubili e capaci di reagire con le fibre cellulosiche, quali



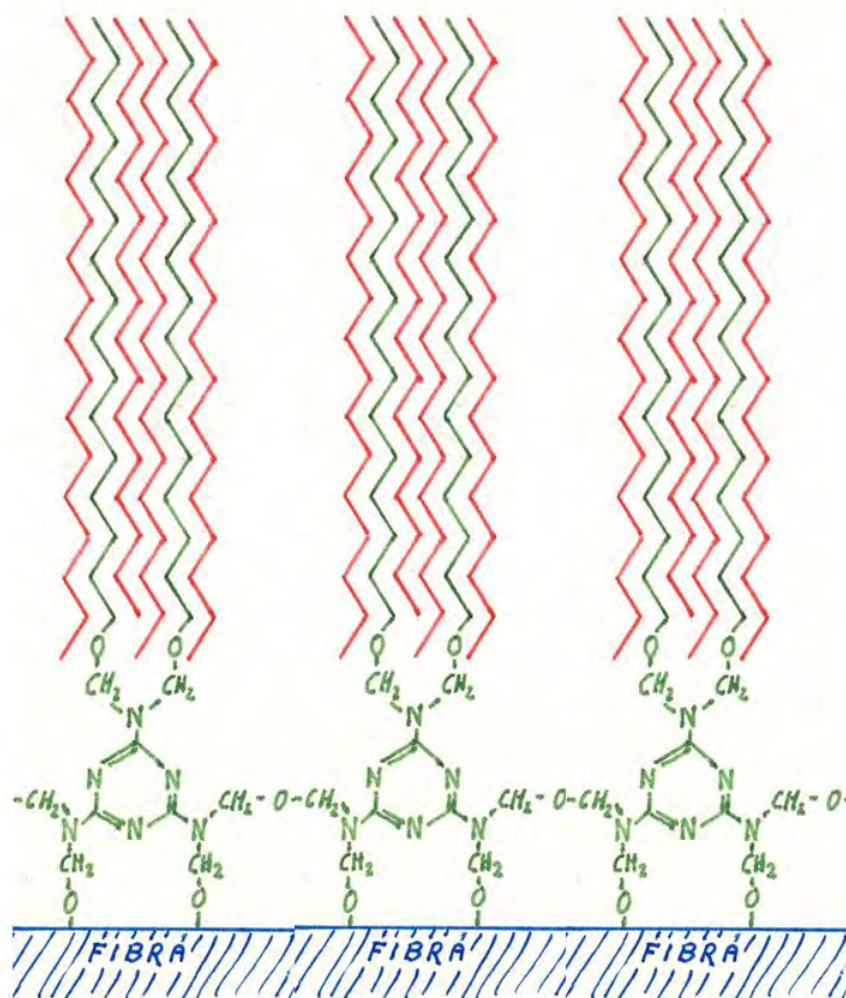
le Metilolmelammine, si combinano con composti che apportano il P, normalmente la fosfonopropionammide, dando antifiamma permanenti. La reattività di queste molecole è data dai gruppi metilolici introdotti dalla formaldeide. Quindi questi finissaggi contengono e liberano formaldeide.

Antifiamma THPC-Urea (Proban)

Da formaldeide, fosfina e HCl è sintetizzato il THPC: tetrakis(idrossimetil)fosfonio cloruro che, nella cellulosa, reagisce con l'urea e successivamente con ammoniacca, formando una struttura insolubile e reticolata con la fibra. Il polimero apporta N e P necessari per rendere “flame retardant” la fibra.



Rilascio da idrofobizzanti reattivi.



Buoni idrofobizzanti usati sia come “extender” delle resine fluorocarboniche sia come impermeabilizzanti “fluoro-free”, reattivi con la cellulosa e quindi “permanenti”, derivano dalla condensazione di metilolmelammine con acidi grassi e alcoli superiori. Le metilolmelammine derivano, ovviamente, dall'addizione di **formaldeide** alla melammina, quindi anche questi prodotti contengono una piccola quantità di formaldeide “libera” e possono “rilasciare” formaldeide.