



Universitat de Lleida

## Desarrollo de nuevas metodologías para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos volátiles (COV) en cuero y productos para el acabado del cuero

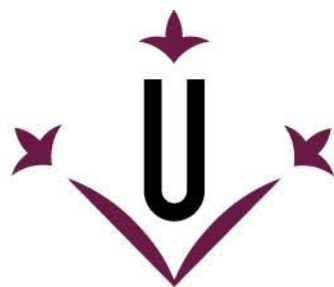
Antonia Flores Reyes

<http://hdl.handle.net/10803/673009>

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

**WARNING.** Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



**Universitat de Lleida**

**TESI DOCTORAL**

**Desarrollo de nuevas metodologías para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos volátiles (COV) en cuero y productos para el acabado del cuero.**

**ANEXO 2: TD-GC-MS (SCAN-SIM) ENSAYO DE CUERO ACABADO**

Antonia Flores Reyes

Memòria presentada per optar al grau de Doctor per la Universitat de Lleida

Programa de Doctorat en Enginyeria i Tecnologies de la informació

Director/a

Anna Bacardit Dalmases

Tutor/a

Anna Bacardit Dalmases

2021

## Índice

Anexo 2-A: Cromatogramas y tablas de resultados de cueros acabados ..... iii

## Índice de figuras

Figura 1: Cromatograma integrado de cuero acabado con resina NV004 (TD-GC-MS) ..... iii

Figura 2: Cromatograma integrado de cuero acabado con resina NV011 (TD-GC-MS) .....v

Figura 3: Cromatograma integrado de cuero acabado con resina convencional (TD-GC-MS).. vii

## Índice de tablas

Tabla 1: Resultados de cuero acabado con resina NV004 (TD-GC-MS)..... iv

Tabla 2: Resultados de cuero acabado con resina NV011 (TD-GC-MS)..... vi

Tabla 3: Resultados de cuero acabado con resina convencional (TD-GC-MS) ..... vii

## Anexo 2-A: Cromatogramas y tablas de resultados de cueros acabados

A continuación, se muestra uno de los ensayos de cada cuero acabado por TD-GC-MS como ejemplo.

- Acabado con resina de tipo poliéster

### Cromatograma integrado cuero acabado con resina NV004

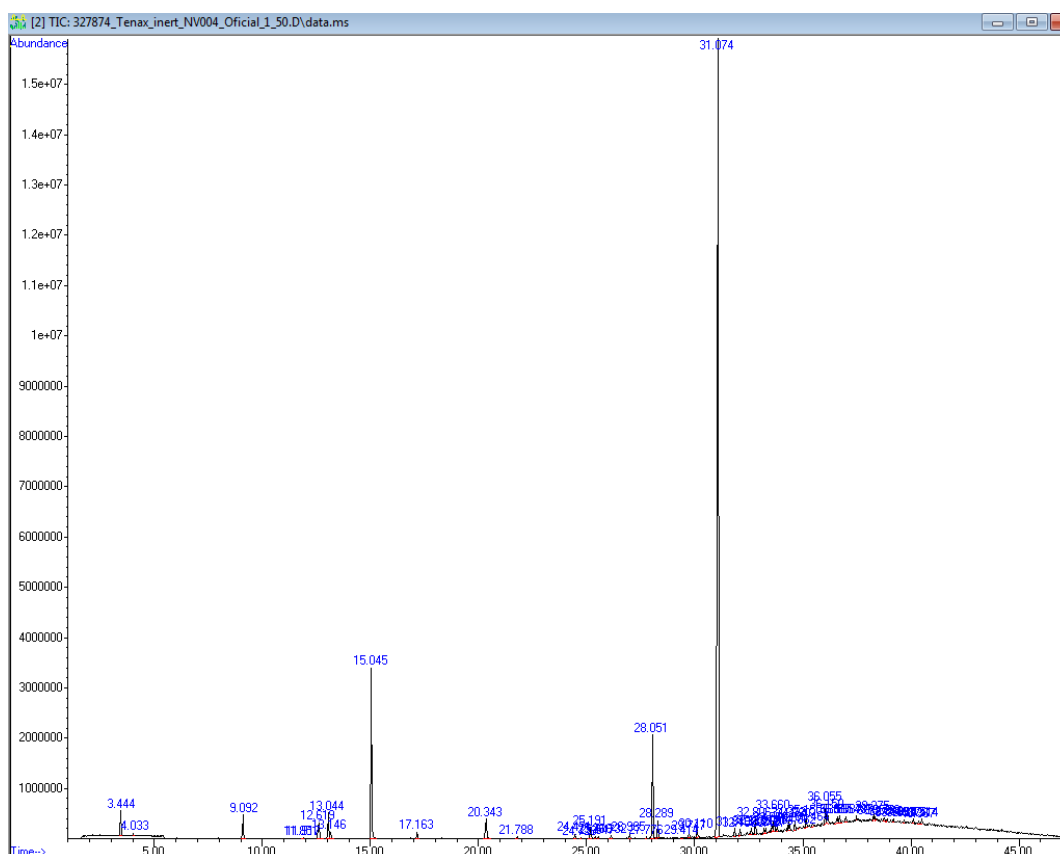


Figura 1: Cromatograma integrado de cuero acabado con resina NV004 (TD-GC-MS)

### Tabla de resultados cuero acabado con resina NV004:

Pico	Tiempo ret. (min)	Área	% Área respecto al total	Identificación NIST	CAS	% Probabilidad
1	3,444	943.948	1,22	1-Metoxi-2-propanol	107-98-2	87,2
2	4,033	98.272	0,13	2-Etoxietanol	110-80-5	76,9
3	9,092	1.144.846	1,48	2-Butoxietanol	111-76-2	87,3
4	12,619	1.321.103	1,70	Dipropilenglicol monometil éter (isómero 1)	13588-28-8	70,5
5	13,044	1.329.409	1,71	Dipropilenglicol monometil éter (isómero 2)	13429-07-7	25,0
6	13,146	369.291	0,48	2-Etilhexanol	104-76-7	44,9

7	15,045	8.393.357	10,82	Acetato de butilglicol	112-07-2	92,0
8	17,163	363.466	0,47	Acetato de etilhexil	103-09-3	72,2
9	20,343	1.681.068	2,17	2-propilheptanol	10042-59-8	28,0
10	21,788	135.236	0,17	Dimetil adipato	627-93-0	94,4
11	24,471	263.684	0,34	Tridecano	629-50-5	34,6
13	26,132	176.335	0,23	2,2,4-Trimetil-1,3-pentanediol diisobutirato	6846-50-0	36,8
14	26,985	253.271	0,33	1,3-Pentanediol, 2,2,4-trimetil-, 1-isobutirato	77-68-9	90,5
15	27,776	88.576	0,11	Metil 8-metil-decanoato	---	29,3
16	28,051	5.747.275	7,41	Tetradecano	629-59-4	38,7
17	29,747	322.245	0,42	4,6-di-tert-Butil-m-cresol	497-39-2	37,5
18	31,074	52.754.298	68,00	Hidroxitolueno butilato (BHT)	128-37-0	81,5
19	31,849	358.073	0,46	(5-Decil)benzeno	4537-11-5	25,4
20	32,61	341.057	0,44	(3-Decil)benzeno	4621-36-7	18,3
21	33,66	954.383	1,23	Tetradecano, 2,6,10-trimetil-	14905-56-7	11,0
22	34,372	539.006	0,69	(1-Butilheptil)benzeno	4537-15-9	14,3

*Tabla 1: Resultados de cuero acabado con resina NV004 (TD-GC-MS)*

### Observaciones:

Se han identificado monómeros de síntesis, concretamente el dipropilenglicol monometil éter (isómeros 1 y 2) en un 3,4% y el dimetil adipato componente del DBE-3) en un 0,17% del área total.

El pico 7 que representa un 10,8% corresponde al acetato de butilglicol. Se trata de un compuesto presente en lacas nitrocelulósica empleadas en la capa top del acabado aplicada en todas las pieles escaladas a nivel industrial.

El pico 9 corresponde al 2-propilheptanol (2,2%), producto propio de los procesos de síntesis de resinas, utilizado como precursor de monómeros de acrilato.

El pico 16 que representa un 7,4%, corresponde al tetradecano. Los alcanos o parafinas son compuestos derivados de las ceras aplicadas en la emulsión de acabado.

El pico 18 que representa más de un 65% de los picos identificados corresponde al hidroxitolueno butilato (BHT). Se trata de un antioxidante universal que suele estar presente en los engrases de la fase húmeda con el objetivo de evitar la oxidación del cromo y posible formación de cromo hexavalente. El resto de componentes son de procedencia desconocida.

- Acabado con resinas de tipo Policarbonato

### Cromatograma integrado cuero acabado con resina NV011

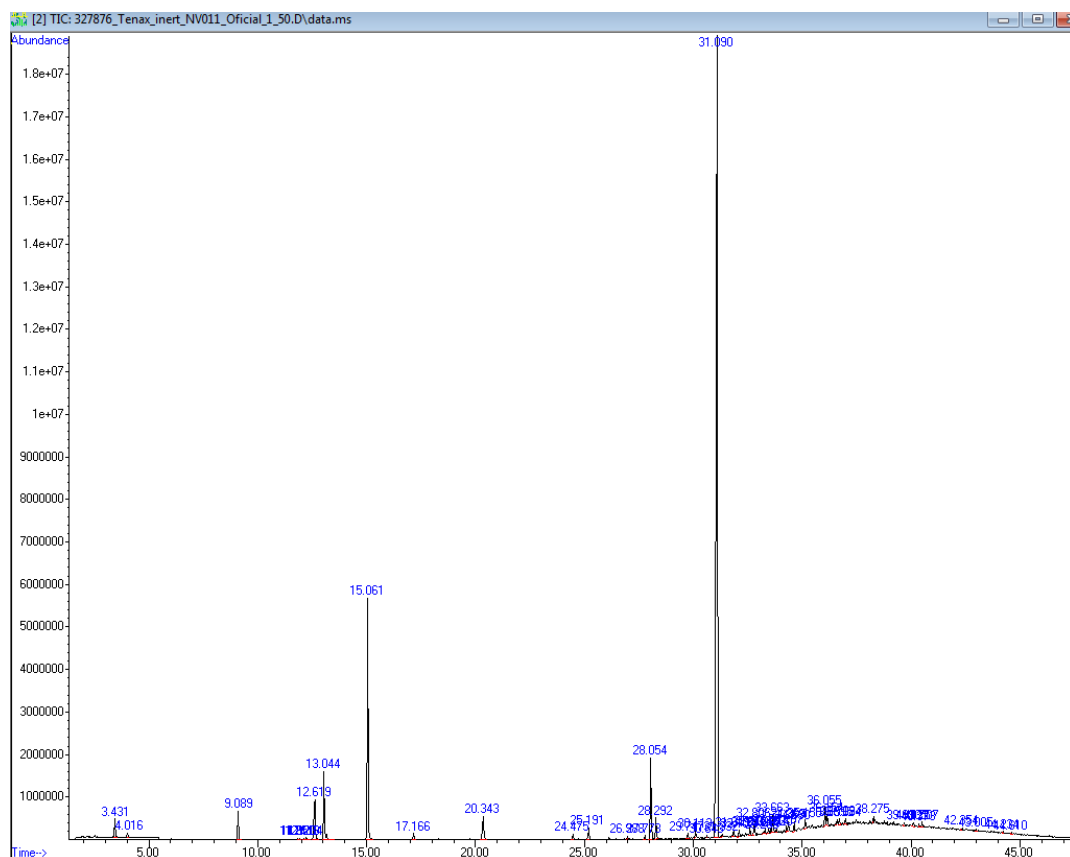


Figura 2: Cromatograma integrado de cuero acabado con resina NV011 (TD-GC-MS)

### Tabla de resultados cuero acabado con resina NV011:

Pico	Tiempo ret. (min)	Área	% Área respecto al total	Identificación NIST	CAS	% Probabilidad
1	3,431	797.690	0,73	1-Metoxi-2-propanol	107-98-2	84,8
2	4,016	205.899	0,19	2-Etoxietanol	110-80-5	86,5
3	9,089	1.588.596	1,46	2-Butoxietanol	111-76-2	79,4
4	12,113	94.528	0,09	Dipropilenglicol monometil éter (isómero no calibrado)	20324-32-7	72,2
5	12,234	133.331	0,12	Dipropilenglicol monometil éter (isómero no calibrado)	20324-32-7	81,2
6	12,619	4.168.698	3,83	Dipropilenglicol monometil éter (isómero 1)	13588-28-8	84,0
7	13,044	4.508.521	4,14	Dipropilenglicol monometil éter (isómero 2)	13429-07-7	25,0
8	15,061	15.706.154	14,43	Acetato de butilglicol	112-07-2	91,2
9	17,166	443.705	0,41	Acetato de etilhexil	103-09-3	73,0

<b>10</b>	20,343	2.288.195	2,10	2-Propilheptanol	10042-59-8	32,4
<b>11</b>	24,475	372.468	0,34	Tridecano	629-50-5	40,8
<b>12</b>	26,988	156.949	0,14	Ácido propanoico, 2-metil-, 3-hidroxil-, 2,2,4-trimetilpentil éster	77-68-9	80,8
<b>13</b>	27,773	227.283	0,21	Metil 8-metil-decanoato	---	61,0
<b>14</b>	28,054	5.113.440	4,70	Tetradecano	629-59-4	34,6
<b>15</b>	29,747	396.142	0,36	4,6-di-tert-Butil-m-cresol	497-39-2	35,0
<b>16</b>	30,643	139.746	0,13	Ácido undecanoico, 10-metil-, metil éster	5129-56-6	35,6
<b>17</b>	31,09	69.748.420	64,08	Hidroxitolueno butilato (BHT)	128-37-0	80,9
<b>18</b>	31,849	414.231	0,38	(5-Decil)benceno	4537-11-5	27,9
<b>19</b>	32,61	383.749	0,35	(3-Decil)benceno	4621-36-7	23,3
<b>20</b>	33,663	1.055.129	0,97	Tetradecano, 2,6,10-trimetil-	14905-56-7	25,0
<b>21</b>	34,369	576.649	0,53	(1-Butilheptil)benceno	4537-15-9	25,1
<b>22</b>	38,275	324.514	0,30	Metilencolestan-3-ol	22599-96-8	25,0

*Tabla 2: Resultados de cuero acabado con resina NV011 (TD-GC-MS)*

### Observaciones:

Se identifican los isómeros del dipropilenglicol monometil éter, la suma de ambos representa un 8,2% de los compuestos identificados. El DPGME se utiliza en el proceso de síntesis de las resinas tipo policarbonato. El pico 8 que representa un 14,4% corresponde al acetato de butilglicol. Se trata de un componente presente en laca nitrocelulósica empleada en el top del acabado. El pico 14 que representa un 4,7% del área total, corresponde al tetradecano. Los alcanos o parafinas son compuestos derivados de las ceras aplicadas en la emulsión de acabado.

El pico 10 corresponde a 2-propilheptanol, presente en un 2,1%, producto propio de los procesos de síntesis de resinas, utilizado como precursor de monómeros de acrilato. El pico 17 que representa un 64,1% de los picos identificados corresponde al hidroxitolueno butilato (BHT). Se trata de un antioxidante universal que suele estar presente en los engrases de la fase húmeda con el objetivo de evitar la oxidación del cromo a cromo hexavalente.

- Acabado con resina convencional

### Cromatograma integrado cuero acabado con resina convencional

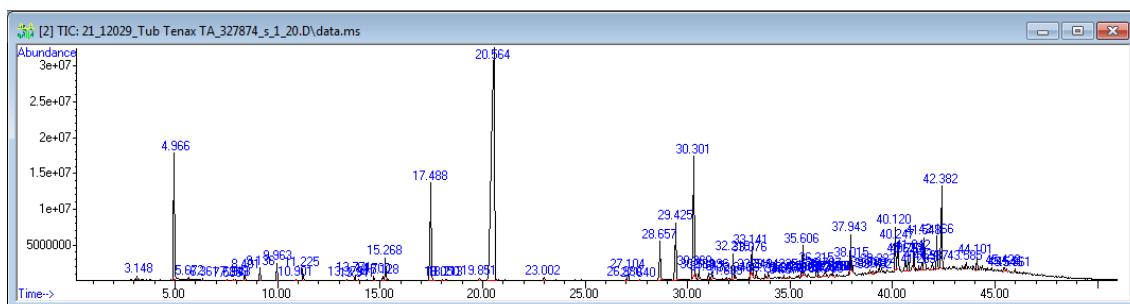


Figura 3: Cromatograma integrado de cuero acabado con resina convencional (TD-GC-MS)

Pico	Tiempo ret. (min)	Área	% Área respecto al total	Identificación NIST	CAS	% Probabilidad
1	3,15	1.672.807	0,28	Acetona	67-64-1	54,1
2	<b>4,97</b>	<b>68.364.361</b>	<b>11,50</b>	<b>1- Metoxi - 2 - Propanol</b>	<b>107-98-2</b>	<b>89,6</b>
3	7,85	333.849	0,06	Isopropiliden acetona	141-79-7	25,00
4	7,94	292.009	0,05	Hexanal	66-25-1	44,3
5	9,14	4.117.680	0,69	Diacetona alcohol	123-42-2	71,2
6	9,96	5.097.356	0,86	Acetato de (1- metoxi - 2 propilo)	108-65-6	93,2
7	10,90	448.586	0,08	Ciclohexanona	108-94-1	71,8
8	11,23	3.718.862	0,63	Butil glicol	111-76-2	75,4
9	13,38	337.343	0,06	Diisobutil cetona	108-83-8	70,00
10	13,94	253.294	0,04	4,6-Dimetil-2-heptanona	19549-80-5	64,7
11	14,70	1.666.959	0,28	Dipropilenglicol monometil eter	13588-28-8	60,5
12	15,13	1.358.618	0,23	Dipropilenglicol monometil eter		10,3
13	15,27	7.836.413	1,32	1-Hexanol, 2-etil-	104-76-7	48,2
14	<b>17,49</b>	<b>58.317.591</b>	<b>9,81</b>	<b>Acetato de butilglicol</b>	<b>112-07-2</b>	<b>91,1</b>
15	18,21	520.401	0,09	Nonanal	124-19-6	59,4
16	<b>20,56</b>	<b>324.577.860</b>	<b>54,58</b>	<b>Acetato de 2-etilhexilo</b>	<b>103-09-3</b>	<b>84,4</b>
17	27,64	222.818	0,04	Butanoato de 2- etilhexilo	25415-84-3	44,3
18	28,66	18.499.830	3,11	Ácido pentanoico, 2,2,4-trimetil-3-hydroxi-, isobutil ester	244074-78-0	66,1
19	29,43	29.209.500	4,91	1,3-Pentanediol, 2,2,4-trimetil-, 1-isobutirato	77-68-9	85,2
20	<b>30,30</b>	<b>57.886.458</b>	<b>9,73</b>	<b>Tetradecano</b>	<b>629-59-4</b>	<b>45,8</b>
21	30,36	1.627.857	0,27	2-Butil-1-octanol		37,6
22	<b>33,14</b>	<b>8.370.128</b>	<b>1,41</b>	<b>Hidroxitolueno butilado (BHT)</b>	<b>128-37-0</b>	<b>71,2</b>

Tabla 3: Resultados de cuero acabado con resina convencional (TD-GC-MS)



### Observaciones:

Se identifican los isómeros del disolvente DPGME, la suma de ambos representa un 0,51% de los compuestos identificados. Por otro lado, el componente mayoritario identificado es el acetato de 2-etilhexilo representando un 54,58% del área total. El uso más importante de este compuesto químico es como disolvente para la nitrocelulosa y es comúnmente utilizado en la industria del cuero para este fin. Otro compuesto identificado y que también se utiliza solvente para resinas de nitrato de celulosa es el 1 - metoxi - 2 - propanol, que representa el 11, 50%.

El pico 14 que representa un 9,81% corresponde al acetato de butilglicol. Se trata de un componente presente en laca nitrocelulósica empleada en el top del acabado. El tetradecano representa un 9,73%. Los alcanos o parafinas son compuestos derivados de las ceras aplicadas en la emulsión de acabado.

Entre los picos identificados se encuentra el hidroxitolueno butilato (BHT) que representa el 1,41%. Se trata de un antioxidante universal que suele estar presente en los engrases de la fase húmeda con el objetivo de evitar la oxidación del cromo a cromo hexavalente.