

ÁCIDO SULFÚRICO

DOCUMENTACIÓN TOXICOLÓGICA PARA EL ESTABLECIMIENTO DEL LÍMITE DE EXPOSICIÓN PROFESIONAL DEL ÁCIDO SULFÚRICO

DLEP 100

2015

VLA-ED[®]: 0,05 mg/m³

VLA-EC[®]: -

Notación: -

Sinónimos: Ácido de baterías, sulfato de hidrógeno, aceite de vitriolo

Nº CAS: 7664-93-9

Nº CE : 231-639-5

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Líquido denso, aceitoso, inodoro e incoloro con baja presión de vapor. Las impurezas le confieren una coloración pardusca. Es soluble en agua, aunque la adición de agua puede producir una reacción violenta y exotérmica. Como es de naturaleza higroscópica, el tamaño de las partículas de aerosol está influenciado por la humedad. El ácido concentrado es corrosivo para metales y no es inflamable.

Factor de conversión

(20°C y 101,3kPa): 1 ppm = 4,07 mg/m³

Peso molecular: 98,08

Fórmula molecular: H₂SO₄

Solubilidad: soluble en agua y alcohol etílico

Punto de ebullición: 338°C (98%) (El H₂SO₄ puro anhidro se descompone a 340°C)

Punto de fusión: 10,3°C

Presión de vapor: < 0,001 torr (0,13Pa) a 20°C

Densidad de vapor: 3,4 veces la del aire

USOS MÁS FRECUENTES

El ácido sulfúrico se genera, principalmente, por reacción catalítica entre el dióxido de azufre y el oxígeno, lo que da lugar a trióxido de azufre que, al disolverse en agua, produce ácido sulfúrico concentrado.

Se usa en la fabricación de productos químicos y en procesos industriales, encontrando aplicación en baterías, detergentes, fertilizantes, explosivos, productos farmacéuticos, en la refinación del petróleo, el tratamiento del acero, en baños electrolíticos, etc.

INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

El ácido sulfúrico se absorbe rápidamente en el tracto respiratorio superior. Debido a su naturaleza higroscópica, cabe esperar un aumento del tamaño de las partículas del aerosol inhalado como consecuencia de las condiciones de temperatura y humedad que existen en el tracto respiratorio superior. Las partículas de mayor tamaño (10-15 μ m) se depositan en la nariz y las de menor tamaño (1-10 μ m) pueden llegar más abajo en el tracto respiratorio (laringe, tráquea y bronquios). Una vez absorbido, se forman iones sulfato que no se pueden distinguir de los procedentes de la dieta.

No existen datos que indiquen la extensión de la absorción por vía dérmica.

Toxicidad aguda

La exposición aguda a ácido sulfúrico provoca irritación del tracto respiratorio y

de los ojos y ennegrecimiento de los dientes, efectos observados en exposiciones de humanos. Se han producido reacciones severas tales como expectoración de sangre. Los niveles causantes de dichos efectos no han sido bien descritos.

En general, la mayoría de los estudios con voluntarios indican que no hay efectos adversos en el tracto respiratorio observables en la función pulmonar o reactividad bronquial tras una única exposición a unos 0,5 mg/m³ (DFG, 2001).

Diversos estudios han examinado el aclaramiento traqueobronquial con una exposición de corta duración a nieblas de ácido sulfúrico en concentraciones del orden de 0,1-1 mg/m³ (DFG, 2001). A 1 mg/m³ se observó una reducción estadísticamente significativa en el aclaramiento mucociliar, sin embargo, los datos son poco consistentes y generalmente no son estadísticamente significativos para los cambios a concentraciones de 0,3 mg/m³ e inferiores.

La toxicidad aguda también se estudió en animales. Los principales efectos observados son corrosión o irritación de la piel, los ojos o el tracto respiratorio superior. Existen estudios en cobayas que demuestran que las gotas de aerosol con diámetro aerodinámico en torno a 1 μ m son más tóxicas que las de menor tamaño (Turner y Fairhurst, 1992).

Toxicidad crónica

Existen estudios en animales y en humanos que muestran los efectos que

tiene la exposición repetida a ácido sulfúrico. Los datos en humanos tienen como inconveniente que no suelen tener bien caracterizada la concentración ambiental a la que están expuestos.

En el año 2000 Kilgour llevó a cabo un estudio en el cual se expuso (por vía nasal) a ratas Wistar hembras a concentraciones de nieblas de ácido sulfúrico de 0; 0,3; 1,38 y 5,52 mg/m³ durante 6 horas/día, 5 días/semana durante 28 días. El tamaño medio de los aerosoles ácidos fue de 0,62; 0,83 y 0,94 µm para los grupos de exposición baja, media y alta, respectivamente. Se observaron los efectos sobre el tracto respiratorio superior. A los 28 días, mediante exámenes histopatológicos, se apreció que no había lesiones en los pulmones ni en las vías nasales, pero sí se apreciaron cambios en la laringe. Se detectó metaplasia en el epitelio escamoso de la laringe en 6/10 animales a 0,3 mg/m³ y en todos los animales de los dos grupos con mayor nivel de exposición. La severidad del efecto aumenta con la concentración. Además, se apreció metaplasia de la laringe en un grado de leve a moderado en 6/10 animales expuestos a 5,52 mg/m³. Las observaciones histológicas se acompañaron de un aumento en la captación de timidina marcada con tritio, lo que indica un aumento en la proliferación de células, en el epitelio de la laringe de los animales expuestos a 1,38 y 5,52 mg/m³.

Se han realizado también estudios en conejos (Gearhart and Schelesinger 1986, 1988, 1989 y Schelesinger *et ál.*, 1992) que muestran diversos efectos sobre el tracto respiratorio (disminución

del aclaramiento mucociliar, incremento de la reactividad bronquial, etc.), incluso a concentraciones de 0,125 mg/m³. Además de los efectos, Alarie *et ál.* demostró, con un estudio realizado en monos, la influencia que tiene el aumento del tamaño de partícula (0,54-3,6 µm) en el incremento de la toxicidad.

De los estudios realizados con las distintas especies de animales no es posible derivar un NOAEL, ya que se observaron efectos sobre el tracto respiratorio tras exposiciones repetidas a concentraciones comprendidas entre 0,125 y 0,38 mg/m³.

Existen estudios epidemiológicos (DFG, 2001 e IARC, 1992) que indican que el riesgo de cáncer de laringe es mayor en las personas expuestas a ácido sulfúrico aunque no es posible asociarlo con niveles de exposición. Se piensa que el mecanismo carcinogénico puede estar relacionado con la inflamación crónica del epitelio de la laringe que causan los aerosoles de ácido sulfúrico. El umbral que se podría aplicar a este mecanismo sería la dosis a la cual se elimina la capacidad de las células epiteliales para funcionar como tampón de pH dando lugar a un descenso en el pH celular.

RECOMENDACIÓN

El ácido sulfúrico puede ejercer efectos locales en el tracto respiratorio cuando se inhala como aerosol, como consecuencia de su bajo pH. Dichos efectos se pueden manifestar como irritación de las terminaciones nerviosas sensoriales, inflamación a corto o a largo plazo del epitelio en distintos puntos a lo

largo del tracto respiratorio y derivar en tumores en el tracto respiratorio.

A partir de los datos disponibles es difícil establecer un NOAEL para los efectos potenciales. En el estudio de Kilgour se observan ligeros cambios en el epitelio de la laringe en la concentración más baja de las ensayadas, 0,3 mg/m³. Otros estudios llevados a cabo con distintas especies animales indican también efectos en niveles próximos de concentración e incluso más bajos (0,1 mg/m³).

Por los datos disponibles y por la preocupación existente en cuanto a su carcinogenicidad, se concluye que la exposición se debe mantener por debajo

de 0,1 mg/m³. Se recomienda, por tanto, un VLA-ED[®] de 0,05 mg/m³.

No se propone VLA-EC[®] porque en la actualidad no existe un método de medida adecuado.

Cuando se lleve a cabo la medición de la concentración ambiental, se debe tener en cuenta que la determinación analítica mediante cromatografía iónica no distingue entre los aniones provenientes de las nieblas del ácido sulfúrico y los sulfatos que pudieran estar presentes simultáneamente en el ambiente de trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

SCOEL/SUM/105. Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Sulphuric Acid. January 2007.

Alarie Y, Busey W, Krumm A, Ulrich C (1973). Long-term continuous exposure to sulphuric acid mists in cynomolgus monkeys and guinea pigs. Archives of Environmental Health. **27**. 16-24.

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (2001) Ed. Greim H. Occupational Toxicants, Critical data evaluation for MAK values and classification of carcinogens Vol. 15. Sulphuric Acid. Pub. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Gearhart J, Schlesinger R (1986). Sulphuric acid-induced airway hyperresponsiveness. Fundamental and Applied Toxicology. **7**. 681-689.

Gearhart J, Schlesinger R (1988). Response of the tracheobronchial mucociliary clearance system to repeated irritant exposure: effect of sulphuric acid mist on function and structure. Experimental Lung Research. **14**. 587-605.

Gearhart J, Schlesinger R (1989). Sulphuric acid-induced changes in the physiology and structure of the tracheobronchial airways. Environmental Health Perspectives. **79**.127-137.

IARC (International Agency for Research on Cancer) (1992). Occupational exposures to mists and vapours from strong inorganic acids and other industrial chemicals: sulphuric acid. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. **54**. IARC, Lyon, France. 41-119.

Kilgour J (2000). Sulphuric acid aerosol: 28 day sub-acute inhalation study in the rat. Report No. CTL/P/6278. Central Toxicology Laboratory, Alderley Park, Cheshire, UK.

Schlesinger R, Gorczynski J, Dennison J, Richards L, Kinney P, Bosland M (1992). Long-term intermittent exposure to sulfuric acid aerosol, ozone, and their

combination: alterations in tracheobronchial mucociliary clearance and epithelial secretory cells. *Experimental Lung Research*. **18**. 505-534.

Turner R, Fairhurst S (1992). Toxicology of substances in relation to Major Hazards: Sulphuric Acid. Pub. HMSO, London, UK.

ANEXO 1: MUESTREO DE LA FRACCIÓN INHALABLE EN LA EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN A ÁCIDO SULFÚRICO

Los efectos adversos de las partículas de ácido sulfúrico inhaladas se han estudiado en varias especies animales. En todas ellas, los efectos adversos sobre el sistema respiratorio dependen tanto de la dosis como del tamaño de partícula (ACGIH, 2004).

Los efectos críticos en la exposición laboral a ácido sulfúrico tienen lugar en el aclaramiento mucociliar bronquial y en los pulmones, así como irritación sensorial de los ojos y del tracto respiratorio superior. Estos efectos se han observado a concentraciones de alrededor de 0,1 mg/m³. A concentraciones superiores (alrededor de 0,2 mg/m³) se han observado tanto erosión dental como cambios patológicos en la mucosa nasal de trabajadores expuestos (NEG, 2009).

En animales se han observado cambios celulares en el epitelio del tracto respiratorio después de exposiciones repetidas a concentraciones en el rango de 0,125-0,38 mg/m³ (Grasel, 2003).

Epidemiológicamente se ha encontrado un exceso de riesgo de cáncer de laringe en trabajadores expuestos a nieblas de ácidos inorgánicos fuertes conteniendo H₂SO₄. El modo de acción del cáncer de laringe después de la exposición a nieblas ácidas parece ser posterior a la irritación de las vías respiratorias por el ácido (NEG, 2009), por lo que parece razonable pensar que tanto el daño del epitelio del tracto respiratorio como el cáncer no se producirían a

concentraciones inferiores a las que afectan al aclaramiento mucociliar y producen irritación.

Comparados con los animales de experimentación, los humanos tienen vías respiratorias más grandes y más simétricas. Además, en los humanos es más frecuente la respiración por la boca, evitando el paso del aire por la nariz. Estas diferencias contribuyen a una mayor deposición de partículas en los bronquios y a una mayor tendencia a que la deposición ocurra cerca de las bifurcaciones de las vías respiratorias (Bråtveit, 2004).

El ácido sulfúrico forma aerosoles metaestables, cuyo tamaño de partículas cambia con la humedad. En condiciones normales el diámetro de las partículas en el aire está en el rango de 0,3 a 0,6 µm, mientras que en las nieblas el tamaño varía entre 10 y 15 µm (DFG, 2001).

El tamaño de las partículas está pobremente descrito en los estudios epidemiológicos. Los resultados varían con el método de muestreo utilizado y están sujetos a interferencias por la posible presencia de compuestos sulfurados orgánicos o inorgánicos.

Basándose en estudios en plantas de baterías ácidas, el tamaño de las partículas de sulfúrico en los aerosoles es normalmente inferior a 10 µm (Gamble *et ál.*, 1984a, Gamble *et ál.*, 1984b, Jones and Gamble, 1984). Sin embargo, el ácido sulfúrico es muy

soluble en agua y se absorbe fácilmente en el tracto respiratorio superior después de la exposición por inhalación. En las condiciones cálidas y húmedas del tracto respiratorio superior humano, se produce un probable aumento de tamaño de partícula de los aerosoles inhalados, debido a la naturaleza higroscópica de H₂SO₄. Las partículas más grandes (10-15 µm) se depositan en la nariz, mientras que las más pequeñas (1-10 µm) penetrarían más profundamente en las vías respiratorias (laringe, tráquea y bronquios).

Una evaluación basada en el valor de la fracción torácica protegería contra los efectos en las vías respiratorias centrales (es decir, el aclaramiento y los cambios de la función pulmonar), así

como del cáncer de laringe asociado con la exposición a aerosoles de ácido sulfúrico (ACGIH, 2004), mientras que basada en los valores de la fracción inhalable protegería también de la inflamación aguda o a largo plazo a lo largo del epitelio del tracto respiratorio, y, en última instancia, de la posibilidad de la formación de tumores en el tracto respiratorio, que se cree que es una consecuencia de la inflamación del tejido sostenido y de los procesos de reparación.

Basándose en estas consideraciones, se recomienda el muestreo de la fracción inhalable para la evaluación de la exposición por inhalación a ácido sulfúrico.

BIBLIOGRAFÍA

ACGIH (2004). American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Documentation of the TLV's and BEI's. Sulfuric acid.

Bråtveit M, Haaland IM, Moen BE, Målsnes A. Exposure to sulfuric acid in zinc production. *Ann Occup Hyg* 2004 (48): 159-170.

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (2001) Ed. Greim H. Occupational Toxicants. Critical data evaluation for MAK values and classification of carcinogens Vol. 15. Sulfuric Acid. Pub. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Gamble J, Jones W, Hancock J (1984a). Epidemiological -environmental study of lead acid battery workers: II. Acute effects of sulfuric acid on the respiratory system. *Environmental Research* 35 (1): 11-29.

Gamble J, Jones W, Hancock J, Meckstroth RL (1984b). Epidemiological-environmental study of lead acid battery workers: III. Chronic effects of sulfuric acid on the respiratory system and teeth. *Environmental Research* 35 (1): 30-52.

Grasel SS, Alves VA, da Silva CS, Cruz OL, Almeida ER, de Oliveira E. Clinical and histopathological changes of the nasal mucosa induced by occupational exposure to sulphuric acid mists. *Occup Environ Med* 2003;60:395-402.

Jones W, Gamble J (1984). Epidemiological-environmental study of lead acid battery workers. I. Environmental study of five lead acid battery plants. *Environ Res.* 35(1):1-10.

The Nordic Expert Group (2009) Sulphuric, hydrochloric, nitric and phosphoric acids.