

FLÚOR, FLUORURO DE HIDRÓGENO Y FLUORUROS INORGÁNICOS, COMO F, EXCEPTO EL HEXAFLUORURO DE URANIO

DOCUMENTACIÓN TOXICOLÓGICA PARA EL
ESTABLECIMIENTO DEL LÍMITE DE EXPOSICIÓN PROFESIONAL
DEL FLÚOR, EL FLUORURO DE HIDRÓGENO Y LOS FLUORUROS
INORGÁNICOS, COMO F, EXCEPTO EL HEXAFLUORURO
DE URANIO

DLEP 33

2007

	FLÚOR	FLUORURO DE HIDRÓGENO	FLUORUROS INORGÁNICOS, COMO F, excepto el hexafluoruro de uranio
VLA-ED:	1 ppm (1,6 mg/m ³)	1,8 ppm (1,5 mg/m ³)	2,5 mg/m ³
VLA-EC:	2 ppm (3,2 mg/m ³)	3 ppm (2,5 mg/m ³)	–

Notación: – – –

	FLÚOR	FLUORURO DE HIDRÓGENO
Sinónimos:	–	Ácido fluorhídrico
Nº CAS:	7782-41-4	7664-39-3
Nº EINECS:	231-954-8	231-634-8
Nº CE:	009-001-00-0	009-002-00-6

FLUORUROS INORGÁNICOS, COMO F, excepto el hexafluoruro de uranio

Los fluoruros inorgánicos más comunes son:

	Nº CAS	Nº EINECS	Nº CE	FÓRMULA
Tetrafluoroborato de amonio	13826-83-0	237-531-4	–	NH ₄ BF ₄
Fluoruro amónico	12125-01-8	235-185-9	009-006-00-8	NH ₄ F
Hidrógeno difluoruro de amonio	1314-49-7	215-676-4	–	NH ₄ HF ₂
Fluoruro cálcico (Fluorita)	7789-75-5	232-188-7	–	CaF ₂

	Nº CAS	Nº EINECS	Nº CE	FÓRMULA
Hexafluorosilicato de calcio	16925-39-6	240-991-9	009-013-00-6	CaSiF ₆
Fluoruro de cesio	13400-13-0	236-487-3	–	CsF
Fluorapatita	1306-05-4	215-144-1	–	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂
Fluoruro de litio	7789-24-4	232-152-0	–	LiF
Fluoruro de magnesio	7783-40-6	231-995-1	–	MgF ₂
Tetrafluoroborato de potasio	14075-53-7	237-928-2	–	KBF ₄
Fluoruro de potasio	7789-23-3	232-151-5	009-005-00-2	KF
Hexafluorosilicato de dipotasio	16871-90-2	240-896-2	009-012-00-0	K ₂ SiF ₆
Heptafluorotantalato de potasio	16924-00-8	240-989-1	–	K ₂ TaF ₇
Hexafluorotitanato de potasio (hidratado)	23969-67-7	–	–	K ₂ TiF ₆ ·H ₂ O
Hexafluorocirconato de potasio	16923-95-8	240-985-6	–	K ₂ ZrF ₆
Hidrogenodifluoruro de potasio	7789-29-9	232-156-2	–	KHF ₂
Fluoruro de rubidio	13446-74-7	236-603-2	–	RbF
Hexafluoroaluminato de disodio (criolita)	15096-52-3	239-148-8	–	Na ₃ AlF ₆
Fluoruro sódico	7681-49-4	231-667-8	009-004-007	NaF
Hexafluorosilicato de disodio	16893-85-9	240-934-8	009-012-00-0	Na ₂ SiF ₆
Hidrogenodifluoruro de sodio	1333-83-1	215-608-3	–	NaHF ₂
Fluoruro de estroncio	7783-48-4	232-00-3	–	SrF ₂
Fluoruro de zinc	7783-49-5	232-001-9	–	ZnF

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

El flúor es un gas de color amarillo pálido y de olor irritante y acre. Es extremadamente reactivo y tanto los compuestos orgánicos como aquellos que contengan hidrógeno pueden arder o explotar si son expuestos a flúor. El flúor es el decimotercer elemento en orden de abundancia. Sin embargo,

debido a su extrema reactividad, rara vez está presente en la naturaleza como F₂, sino como fluoruro, especialmente en minerales como la fluorita y la criolita.

El fluoruro de hidrógeno es un gas incoloro de un olor punzante e irritante. En contacto con metales, puede liberar hidrógeno provocando incendios y explosiones. El ácido fluorhídrico es la

disolución acuosa del fluoruro de hidrógeno, en concentración variable.

Los fluoruros inorgánicos se hallan ampliamente distribuidos en la naturaleza. Su toxicidad se debe fundamentalmente a la presencia del ión fluoruro.

Mientras los fluoruros de metales alcalinos son, por lo general, solubles en agua, los de metales alcalino-térreos son insolubles o muy poco solubles.

	FLÚOR	FLUORUROS DE HIDRÓGENO
Factor de conversión: (20 °C, 101 kPa):	1,58 mg/m ³ = 1 ppm	0,83 mg/m ³ = 1 ppm
Peso molecular:	38,0	20,01
Fórmula molecular:	F ₂	HF
Solubilidad:	–	Muy soluble en agua y en alcoholes
Punto de fusión:	–220 °C	–83,37 °C
Punto de ebullición:	–188 °C	19,51 °C
Presión de vapor:	–	122 kPa a 25 °C
Densidad:	1,7 veces la del aire	0,7 veces la del aire
Límite de explosividad:	–	–
Umbral de olor:	0,1-0,2 ppm (16-32 mg/m ³)	0,04 ppm (0,03 mg/m ³)

Esta documentación toxicológica no es aplicable al hexafluoruro de uranio, dada la toxicidad específica del óxido de uranio que se forma en contacto con el agua.

USOS MÁS FRECUENTES

El flúor se emplea principalmente en las centrales nucleares, en forma de UF₆, y en la fabricación de numerosos fluoruros inorgánicos. Habitualmente se genera y se utiliza confinado.

El ácido fluorhídrico se emplea en numerosas industrias, tales como producción de aluminio, fluoruros inorgánicos, alquilación de aceites, grabación de vidrios y cerámicas y especialmente en la fabricación de sustancias fluorocarbonadas.

Los fluoruros inorgánicos se emplean en una gran variedad de actividades e in-

dustrias, incluyendo la metalurgia, la construcción, la industria textil, la producción química y el tratamiento de aguas potables.

INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

La exposición a flúor provoca irritación de la piel, de las membranas mucosas y de los ojos.

Cinco voluntarios fueron expuestos a concentraciones controladas de flúor en aire (Keplinger y Suissa, 1968). La concentración de 10 ppm (15,8 mg/m³) no

resultó ser especialmente irritante durante un periodo de 15 minutos, pero a 25 ppm (39,5 mg/m³) provocó una leve irritación de ojos. A 50 ppm (79 mg/m³) también se detectó irritación respiratoria. Varias exposiciones repetidas a 10 ppm (15,8 mg/m³) provocaron irritación cutánea.

Se dispone además de un estudio de trabajadores expuestos a flúor durante siete años a una concentración media de 1 ppm o inferior (Lyon, 1962). Sin embargo, los datos no se consideran fiables dadas las dificultades de análisis de un gas tan reactivo como el flúor.

El fluoruro de hidrógeno en estado gaseoso es un potente irritante de las vías respiratorias, y disuelto en agua (ácido fluorhídrico) actúa principalmente como corrosivo. Sin embargo, también puede producir necrosis de los tejidos debida a la toxicidad de los iones libres de flúor (Harris y Rumack, 1981). La exposición de cinco voluntarios a ácido fluorhídrico en concentraciones comprendidas entre 2,6-4,7 ppm (2,1-3,9 mg/m³) durante seis horas al día y 10-50 días, dio lugar a ligeras irritaciones de la piel, ojos y nariz (Largent y Columbus, 1960). Se consideró que las exposiciones a concentraciones promedio de 1,42 ppm (1,2 mg/m³) no tenían ningún efecto, si bien se experimentaba un sabor desagradable en la boca.

Una vez inhalados, cabe suponer que la absorción del gas flúor o del ácido fluorhídrico sea prácticamente total. El flúor se convierte en fluoruro, y su distribución y acumulación seguirá las vías normales de los fluoruros inorgánicos (OMS, 1984).

Los efectos críticos de la exposición crónica a bajas concentraciones de flúor y de fluoruro de hidrógeno se deberán a los efectos sistémicos del ión fluoruro, de forma que es necesario considerar

los efectos del ión fluoruro, de manera global.

Así, se calcula que aproximadamente el 50% del ión fluoruro absorbido queda retenido en el hueso, y el 99% del fluoruro a nivel corporal se acumula en los huesos (Dinman et al., 1976a). La excreción renal es la principal vía de eliminación, y supone del 40% al 60% del fluoruro absorbido.

Cuando los trabajadores se ven expuestos a ión fluoruro particulado y a ácido fluorhídrico, existe una correlación entre el fluoruro excretado a las 8 horas y el nivel de fluoruro en plasma (Ehrnebo y Ekstrand, 1986). En la industria del aluminio se considera que los niveles de ión fluoruro en la orina antes y después del turno de trabajo constituyen un buen índice de la exposición a fluoruros (Dinman et al., 1976b).

El efecto crítico de la exposición crónica al ión fluoruro es la fluorosis, que afecta especialmente al esqueleto. Los síntomas clásicos son osteoesclerosis, exostosis y calcificación de los ligamentos.

Se llevó a cabo una monitorización de la orina de trabajadores de la industria del aluminio y no se detectó fluorosis a concentraciones promedio de 2,78 mg F⁻/l en las muestras tomadas antes de iniciar el turno y 7,7 mg F⁻/l en las muestras tomadas al finalizar el turno, para el grupo de mayor exposición (Dinman et al., 1976b).

Si un trabajador se encuentra expuesto a 1 ppm de flúor (1,58 mg/m³) y se considera la frecuencia respiratoria normal de 1m³/hora, ello implicará una inhalación de aproximadamente 1,5 mg de flúor, que puede asumirse como totalmente absorbido. Posteriormente, cerca de la mitad de esta cantidad se excretará por la orina. Al final de la jornada laboral, se aproximará a condiciones de estado esta-

cionario, con cerca de 0,75 mg/hora excretados. Suponiendo un caudal urinario de alrededor de 1,5 ml/minuto, la concentración de fluoruro en la orina al final del turno de trabajo será de aproximadamente 8 mg/l, es decir, equivalente al nivel descrito como incapaz de provocar fluorosis por Dinman et al. (1976b).

El estudio de los humos de una fundición de magnesio, con concentraciones de fluoruro por encima de los 10 mg/m³, mostró casos de irritación y de sangrado de nariz. Sin embargo, no se detectaron efectos a concentraciones por debajo de 2,5 mg/m³ (Williams, C.R. 1942).

Otro estudio (Elkins, H.B. 1959) recoge quejas de irritación del tracto respiratorio y de los ojos e incluso náuseas para concentraciones de 5 mg/m³. Asimismo, se describen casos de sangrado de la nariz en soldadores de áreas en las que los análisis ambientales mostraron concentraciones de fluoruros por debajo de 1 mg/m³, aunque los niveles de fluoruros en orina hacen pensar en una exposición ambiental a concentraciones superiores.

No se detectaron cambios de tipo óseo en trabajadores expuestos a concentraciones promedio de fluoruros de 2,65 mg/m³, mientras que a 3,38 mg/m³ de exposición promedio sí se detectaron efectos sobre 17 trabajadores (Derryberry et al, 1963).

Los estudios de genotoxicidad han dado resultados muy diversos, pero un reciente ensayo biológico ha detectado la aparición de un pequeño número de osteosarcomas en ratas expuestas a altos niveles de fluoruro de sodio (NTP, 1991). Este hallazgo se consideró una prueba algo equívoca de carcinogénesis. No hay datos disponibles sobre teratogénesis.

RECOMENDACIÓN

El SCOEL consideró necesario el establecimiento de un valor límite biológico para la protección frente a los efectos sistémicos del ión fluoruro, debidos a la exposición a fluoruros inorgánicos, ácido fluorhídrico o flúor.

Se estimó que el estudio de Dinman et al. (1976b), donde se establece un NOAEL de 8 mg F⁻/l en orina, era la mejor base disponible para establecer los límites de exposición. Así el SCOEL recomienda como Valor Límite Biológico para fluoruros inorgánicos, fluoruro de hidrógeno y flúor el valor de 8 mg F⁻/l, a medir al final del turno de trabajo.

Teniendo en cuenta las diferencias cinéticas y de absorción de los compuestos de fluoruro (Pierre et al., 1995), este valor límite biológico no se supera si se respetan los siguientes VLA-ED, que son los que se recomiendan:

- VLA-ED de 2,5 mg/m³ F⁻ para mezclas de ácido fluorhídrico y fluoruros inorgánicos (en gas y partículas), tal y como comúnmente ocurre en el lugar de trabajo (Kaltreider et al., 1972);
- VLA-ED de 1,5 mg/m³ F⁻ para fluoruro de hidrógeno puro (Hogstedt, 1984);
- VLA-ED de 1 ppm (1,58 mg/m³) para el flúor (Grandjean, 1992).

Por otro lado, en cuanto a las exposiciones cortas, teniendo en cuenta el estudio de Largent y Columbus (1960) llevado a cabo sobre voluntarios expuestos durante 6 horas/día y entre 10 y 15 días, se acordó establecer un VLA-EC de 3 ppm (2,5 mg/m³) para el fluoruro de hidrógeno de cara a proteger frente a los picos de exposición que pueden provocar irritaciones.

Asimismo, se recomienda un VLA-EC de 2 ppm (3,16 mg/m³) para el flúor para

proteger frente a un aumento significativo de la carga total del organismo que puede provocar fluorosis.

No se consideró necesario incluir la notación "vía dérmica" dado que la absorción dérmica sólo podría contribuir significativamente al aporte total

al organismo en circunstancias de exposición a concentraciones corrosivas de flúor o ácido fluorhídrico.

A los niveles aconsejados, no se prevén dificultades de medición, pero es importante seleccionar cuidadosamente las técnicas adecuadas.

BIBLIOGRAFÍA

Derryberry, O.M., Bartholomew, M.D., Fleming, R.B.L. (1963). Fluoride exposure and worker health. *Arch. Environ. Health*, 6, 503-514.

Dinman, B.D., Bovard, W.J., Bonney, T.B., Cohen, J.M. y Colwell, M.O. (1976a). Absorption and excretion of fluoride immediately after exposure – Pt1. *J. Occup. Med.* 18, 7-13.

Dinman, B.D., Elbow, M.J., Bonney, T.B. y Colwell, M.O. (1976b). A 15-year retrospective study of fluoride excretion and bone radiopacity among aluminium smelter workers – Pt4. *J. Occup. Med.* 18, 21-25.

Ehrnebo, M. y Ekstrand, J. (1986). Occupational fluoride exposure and plasma fluoride levels in man. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 58, 179-190.

Elkins, H.B. (1959). *Chemistry of Industrial Toxicology*. John Wiley & Sons. Nueva York. pp. 72-73.

Grandjean, P. (1992). Occupational Exposure Limits. Criteria document for Fluorine.

Harris, J.C. y Rumack, B.H. (1981). Comparative effects of injectable calcium and magnesium salts in therapy of hydrofluoric acid burns. *Clin. Toxicol.*, 18, 1027-1032.

Hogstedt, C. (1984). Fluorides in biological monitoring and surveillance of wor-

kers exposed to chemicals. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 177-186.

Incohinsa (1993). Occupational Exposure Limits: Criteria document for hydrogen fluoride.

Incohinsa (1993). Occupational Exposure Limits: Criteria document for inorganic fluorides.

Kaltreider, N. L., Elder, M.J., Cralley, L.V. y Colwell, M. (1972). Health survey of aluminium workers with special reference to fluoride exposure. *J. Occup. Med.*, 14, 531-541.

Keplinger, M.L., Suissa, L.W. (1968). Toxicity of Fluorine short-term inhalation. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 29, 10-18.

Largent, E.J. y Columbus, A. (1960). The metabolism of fluorides in man. *Arch. Ind. Health*, 21, 318-323.

Lyon, J.S. (1962). Observations on personnel working with fluorine in a gaseous diffusion plant. *J. Occup. Med.*, 4, 199-201.

NTP. (1991). National Toxicology Program. Toxicology and carcinogenesis studies of sodium fluoride in F344/N rats and B6C3F1 mice. Technical Report No. 393, NIH Publication No. 90-2848. Research Triangle Park, NCI.

Pierre, F., Baruthio, F., Diebold, F. y Biette, P. (1995). Effect of different exposure compounds on urinary kinetics of aluminium and fluoride in indus-

trially exposed workers. *Occup. Environ. Med.*, 52, 396-403.

Williams, C.R. (1942). Atmospheric contamination from the casting of magnesium. *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, 24, 277-280.

World Health Organisation (WHO) (1984). Fluorine and fluorides. *Environmental Health Criteria 36*. International Programme on Chemical Safety, Ginebra.