

NTP 535: Isocianatos: control ambiental de la exposición

Contrôle ambiantale des expositions à isocyanates
Environmental monitoring of isocyanates exposure

Las NTP son guías de buenas prácticas. Sus indicaciones no son obligatorias salvo que estén recogidas en una disposición normativa vigente. A efectos de valorar la pertinencia de las recomendaciones contenidas en una NTP concreta es conveniente tener en cuenta su fecha de edición.

Redactora:

Concepción Santolaya Martínez
Licenciada en Ciencias Biológicas

CENTRO NACIONAL DE CONDICIONES DE TRABAJO

En la presente NTP se resumen y comentan algunos de los métodos existentes para la identificación y cuantificación de vapores y aerosoles, de los monómeros y prepolímeros, de los isocianatos más frecuentes en el ámbito industrial. El control de la exposición laboral a isocianatos es una actividad fundamental en higiene industrial, tanto por su extensa presencia como por sus importantes efectos adversos sobre la salud. Ver la NTP 148.85.

Introducción

Los isocianatos son compuestos altamente reactivos y de uso frecuente en el ámbito industrial. Principalmente se usan en industrias de pinturas y recubrimientos, fabricación de poliuretanos y como adhesivos. Los poliuretanos se forman como resultado de una reacción química entre el grupo isocianato (CNO) y el grupo hidroxilo (OH) de los políesteres y poliéteres.

Los isocianatos más utilizados en la industria son los diisocianatos, principalmente el Toluen diisocianato (TDI), el 4,4'-Difenilmetano diisocianato (MDI) y el Hexametilen diisocianato (HDI).

El TDI es un líquido incoloro o amarillento pálido que responde a la fórmula química $\text{CH}_3 \text{C}_6 \text{H}_3 (\text{NCO})_2$, con un peso molecular de 174,17. Del TDI se conocen dos isómeros, uno en posición 2,4 y otro en posición 2,6. Su densidad es de 1.22 y el punto de fusión es ligeramente diferente para los isómeros: 2°C para el 2,4 y de 4-6°C para el 2,6.

El MDI es un líquido viscoso, de color marrón oscuro o negruzco, de fórmula química $\text{CH}_2 (\text{C}_6 \text{H}_4 \text{NCO})_2$ y peso molecular 250,25. Su densidad es 1,19 y en estado puro es un sólido de punto de fusión 38°C.

El HDI es un líquido incoloro de fórmula química $(\text{CH}_2)_6 (\text{NCO})_2$, peso molecular 168,20 y densidad 1,05.

De los tres diisocianatos, el MDI se considera no volátil, mientras que el TDI y el HDI son algo volátiles, el HDI más que el TDI. La presencia en el ambiente de trabajo de monómeros y prepolímeros que no han reaccionado durante el proceso de polimerización, da lugar a una serie de riesgos higiénicos (ver también la NTP-148.85) en base a los efectos sobre la salud que se comentan a continuación.

Efectos sobre la salud

Los isocianatos son sensibilizantes respiratorios reconocidos, capaces de inducir asma ocupacional en personas no sensibilizadas previamente e incrementar violentamente los síntomas de asma en las ya sensibilizadas, no existiendo en estos casos un nivel de concentración seguro.

Como efecto agudo, los vapores y aerosoles de isocianatos producen irritación de ojos, nariz y garganta. A concentraciones altas se produce sensación de opresión en el pecho y puede aparecer bronquitis y fuerte broncoespasmo, pudiendo llegar a producir edema pulmonar. En la piel producen irritación y pueden dar lugar también a sensibilización cutánea con la correspondiente dermatitis.

Valores límite

Los límites de exposición profesional españoles recogidos en el documento editado por el INSHT (1999) establecen valores para el TDI, el MDI y el HDI.

El TDI tiene fijado un valor límite ambiental exposición diaria (VLA-ED), definido como "la concentración media del agente químico en la zona de respiración del trabajador medida o calculada de forma ponderada con respecto al tiempo, para la jornada laboral real o referida a una jornada estándar de 8 horas diarias", de 0,005 ppm (0,036 mg/m³) y un valor límite ambiental exposición de corta duración (VLA-EC), definido como "la concentración media del agente químico en la zona de respiración del trabajador, medida o calculada para cualquier periodo de 15 minutos a lo largo de la jornada laboral, excepto para aquellos agentes químicos para los que se especifique un periodo de referencia inferior, en la lista de Valores Límite", de 0,02 ppm (0,14 mg/m³). Como zona respiratoria del trabajador se entiende, la zona que comprende un hemisferio de 300 mm de radio que se extiende por delante de su cara y cuyo centro está en el punto medio de la línea bisecante a sus orejas. Por su lado, el MDI tiene fijado VLA-ED de 0,005 ppm (0,052 mg/m³) y el HDI de 0,005 ppm (0,035 mg/m³).

La American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH, USA, 1999) tiene fijado para el TDI un valor promedio máximo permisible en aire para 8 h/ día y 40 h/semana (TLV-TWA) de 0,005 ppm y un valor para exposiciones de corta duración (TLV-STEL) de 0,02 ppm. Asimismo, lo clasifica como A4 (No clasificable como un carcinógeno humano: Agentes que podrían ser carcinógenos para el hombre pero no se pueden establecer debido a la falta de información. Estudios con animales o in vitro no suministran suficientes indicaciones de carcinogenicidad como para clasificarlo dentro de las otras categorías). El MDI tiene un valor TLV-TWA de 0,005 ppm y el HDI de 0,005 ppm.

Control ambiental de la exposición

El control ambiental de la exposición a isocianatos es complejo y controvertido. Por un lado, estos compuestos se presentan en el medio ambiente laboral en diversidad de formas y características fisicoquímicas. Por otro lado, al plantear su evaluación basándose en los criterios de valoración disponibles, la expresión de los valores límite en ppm lleva a la conclusión de que se refieren exclusivamente a la cantidad de isocianato presente en aire en fase vapor, cuando cada vez está más extendida la utilización de dímeros y prepolímeros, teniendo lugar la exposición por inhalación de aerosoles. Asimismo, la toxicología asocia los efectos adversos sobre la salud principalmente al grupo isocianato libre (NCO) contenido en todas las especies, por lo que interesa, desde el punto de vista preventivo, el control de la exposición a todos los grupos isocianato, tanto si proviene de monómeros como de prepolímeros.

Los procedimientos para la valoración de isocianatos en aire han ido evolucionando mucho a lo largo del tiempo basándose en las investigaciones realizadas de cara a obtener la mayor sensibilidad y fiabilidad posible. Varios métodos para la determinación de isocianatos en aire, que incluyen la toma de muestras y análisis de monómeros, oligómeros y prepolímeros, han sido descritos y son utilizados en higiene industrial.

Para la elección de un procedimiento de muestreo deben tenerse en cuenta las características fisicoquímicas del isocianato presente en el aire.

- Si el isocianato está presente sólo en forma de vapor, son adecuados tanto la captación con impinger como con filtro impregnado con una solución absorbente.
- Si el isocianato está presente como partícula, con diámetro inferior a 2 mm (por ejemplo, un aerosol de combustión o condensación) se recomiendan los filtros impregnados.
- Si el isocianato está presente como partícula, con diámetro superior a 2 mm (por ejemplo, pintado aerográfico) se recomienda el filtro o el impinger en función de la relación entre el tiempo de muestreo y la vida media del isocianato en la partícula según el criterio siguiente: si la vida media del isocianato es igual o superior a 3 veces el tiempo de muestreo requerido, se pueden utilizar filtros o impingers; si, por el contrario, la vida media del isocianato es inferior a 3 veces el tiempo de muestreo requerido, se recomienda el impinger para mejorar la eficacia de la derivatización.
- Si hay partículas inferiores y superiores a 2 mm, pero de vida media inferior a 3 veces el tiempo de muestreo requerido, se recomienda el impinger seguido de un filtro impregnado con una solución absorbente.

Se define la vida media como el tiempo que tarda la concentración del monómero del isocianato en reducirse a la mitad.

Procedimientos recomendados

Método 1. NIOSH nº 2563

Es aplicable a **vapores** de 2,4-TDI; 2,6-TDI y HDI, pero **no a aerosoles** debido a la ineficacia de la captación y a la reacción incompleta de los aerosoles de isocianatos con el reactivo.

Captación de la muestra

Toma de muestra: tubo de lana de vidrio impregnado con (N((4nitrofenil)metil)propilamina).

Caudal: de 0,2 a 1 L/min. Volumen de muestreo: 2 L(mín.) y 170 L (máx.).

Estabilidad de la muestra: a 25°C hasta 14 días después de la captación Intervalo estudiado: 0,039 mg/m³ hasta 0,53 mg/m³.

Análisis de la muestra

Técnica: Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).

Columna: Hypersil ODS 5 µm, 25 cm x 4,6 mm.

Detector ultravioleta visible: longitud de onda 254 nm.

Límite de detección: 0,1mg de 2,4-TDI por muestra.

Método 2. NIOSH nº 5521

Este método determina la concentración de diisocianatos específicos en aire. El método ha sido aplicado a muestras de las industrias del pintado y espumación.

Captación de la muestra

Toma de muestra: impinger con una solución absorbente de 1-(2-metoxifenil)-piperazina en tolueno

Caudal: 1 L/min. Volumen de muestreo: 5 L (mín.) y 500 L (máx.).

Estabilidad de la muestra: la muestra se ha de tratar lo antes posible debido a que puede ser inestable.

Análisis de la muestra

Técnica: Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).

Columna: Supelcosil, LC-8-DB, 3 µm 7,5 cm x 4,6 mm; precolumna 2 cm, 10 mm.

Detector electroquímico y ultravioleta-visible: potencial a + 0,8 eV y longitud de onda 242 nm.

Límite de detección: 0,1 µg de diisocianato por muestra.

Método 3. NIOSH nº 5522

Este método determina la concentración en aire de monómeros y estima la concentración de oligómeros de diisocianatos específicos. **Aplicable a vapores y aerosoles** tales como los producidos en operaciones de pintura aerográfica. **No es aplicable para mezclas de diferentes isocianatos** ni para los aerosoles de condensación debido a la ineficacia de su captación con impinger. Este método no puede ser utilizado para la toma de muestras personales debido al posible peligro de la exposición a las soluciones de DMSO (Dimetil sulfóxido).

Captación de la muestra

Toma de muestra: impinger con solución absorbente de triptamina y DMSO.

Caudal: de 1 a 2 L/min. Volumen de muestreo: 15 L (mín.) y 360 L (máx)

Estabilidad de la muestra: hasta 28 días a 25°C y oscuridad.

Análisis de la muestra

Técnica: Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).

Columna: µ-Bondapak C₁₈ 15 cm x 3,9 mm.

Detector de fluorescencia y electroquímico: longitud de onda de excitación 275 nm; de emisión 320 nm; potencial + 0,8 eV.

Límite de detección: 2,4-TDI, 0,1 µg/muestra; 2,6-TDI, 0,2 µg/muestra; MDI, 0,3 µg/muestra; HDI, 0,2 µg/muestra. Se recomienda el uso del detector electroquímico para la confirmación de los picos de isocianatos.

Método 4. MDHS 25/2

Este método **puede ser utilizado** para medir las concentraciones de los isocianatos orgánicos en aire, **monómeros y prepolímeros**. Aplicable para vapores y aerosoles. Para mejorar la eficiencia de la captación de los aerosoles se utilizan un impinger y un filtro en serie debido a que se ha encontrado que ninguno de los dos sistemas es efectivo por sí solo. Es adecuado para periodos de muestreo entre 10 minutos y 8 horas.

Captación de la muestra

Toma de muestra: impinger y filtro impregnado con solución absorbente de 1-(2-metoxifenil)piperazina).

Caudal: de 0,2 a 2,0 L/min. Volumen de muestreo: 20 L (mín.) y 900 L (máx.). Para la captación de aerosoles el caudal recomendado es de 2 L/min.

Estabilidad de la muestra: la muestra se ha de tratar lo antes posible debido a que puede ser inestable.

Análisis de la muestra

Técnica: Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).

Columna: Hypersil ODS 5 µm 10 cm x 4,6 mm.

Detector ultravioleta visible y electroquímico en serie: longitud de onda 242 nm; potencial + 0,6 eV.

La relación de respuesta entre los dos detectores se emplea para la identificación de los grupos NCO libres en la muestra. Sin embargo para el análisis rutinario de los monómeros sólo es necesario el detector electroquímico.

Método 5. ISO

Este método es **adecuado para monómeros y prepolímeros de fenilisocianato (PI), TDI, HDI, MDI**, aunque puede ser aplicado para otros isocianatos orgánicos.

Captación de la muestra Toma de muestra: se puede realizar con impinger, conteniendo una solución absorbente de 1-(9-antracencil metil)piperazina (MAP), con filtros impregnados con MAP, o con un tren de muestreo consistente en un impinger seguido de un filtro. La elección del tipo de muestreador depende de las características fisicoquímicas del isocianato en el aire.

Caudal: de 1 a 2 L/min. Volumen de muestreo: 1 L (mín.) y 960 L (máx.)

Análisis de la muestra

Técnica: Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).

Columna: PEEK Inertsil C₈ 5 µm, 15 cm x 4,6 mm.

Detector ultravioleta visible y de fluorescencia en serie: Longitud de onda de absorción 253 nm; longitud de onda de excitación 250 nm, longitud de onda de emisión 409 nm.

La relación de respuesta entre los dos detectores se emplea para la identificación de los grupos NCO libres en la muestra. Para la cuantificación de los monómeros se recomienda el detector de fluorescencia.

Comentario final

Existen diferentes procedimientos para la determinación ambiental de isocianatos a bajas concentraciones. El empleo de un método analítico u otro está relacionado con los tipos de isocianatos que han de ser cuantificados así como con el proceso en el cual son utilizados.

Es necesario destacar que la eficacia de la captación de los isocianatos depende de la eficacia de dos procesos diferentes. La eficacia de la aspiración, definida como la eficacia con la que los isocianatos entran en el muestreador; y la eficacia de la derivatización, es el rendimiento de la reacción de los isocianatos con el agente derivatizante.

De manera general, se puede afirmar que el desarrollo de un muestreador eficaz para la captación de todos los aerosoles de isocianatos es muy difícil debido a que son muy reactivos y por lo tanto inestables. Se requeriría un muestreador que proporcione un ambiente en el cual los aerosoles de isocianatos puedan mezclarse y reaccionar con el agente derivatizante.

Los impinger, borboteadores y filtros conteniendo soluciones del agente derivatizante vienen siendo usados para captar isocianatos, pero ninguno de estos muestreadores es aceptable para todo tipo de ambientes. Los impingers y borboteadores no captan eficientemente las partículas pequeñas, pero sí las partículas grandes que, por otro lado, son las que mayores problemas de derivatización tienen en los filtros. Las partículas pequeñas que pasan a través del impinger pueden ser recogidas más eficientemente en el filtro; esto justifica los métodos que proponen la colocación en serie de un impinger y, a continuación un filtro, cuando la práctica habitual en la captación de aerosoles por retención y/o absorción es al revés.

Bibliografía

(1) A.C.G.I.H.

Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1999

A.C.G.I.H., Cincinnati, Oh, U.S.A.(1999).

(2) INSHT

Límites de exposición profesional para agentes químicos
INSHT, Madrid, 1999.

(3) GUASCH J. LUNA P.

Riesgos higiénicos por isocianatos NTP-148 1985
Notas Técnicas de Prevención INSHT, 1985

(4) S.P. LEVINE, et.al.

Critical review of methods of sampling, analysis, and monitoring for TDI and MDI
Am. Ind. Hyg. Assoc. J. (1995) **56**, 581-589

(5) R.P. STREICHER et.al.

Strategies for the simultaneous collection of vapours and aerosols with emphasis on isocyanate sampling.
Analyst (1994) **119**, 89-97.

(6) R.P. STREICHER et.al.

Investigation of the ability of MDHS method 25 to determine urethanebound isocyanate groups
Am. Ind. Hyg. Assoc. J. (1995) **56**, 437-442.

Métodos analíticos

(7) H.S.E.

Organic isocyanates in air MDHS 25/2.

Health and Safety Executive. Occupational Medicine and Hygiene Laboratory.(1994).

(8) N.I.O.S.H.

Toluene-2,4-diisocyanate nº 2535

N.I.O.S.H. Manual of Analytical Methods. 4th Edition.

(9) N.I.O.S.H.

Isocyanates, monomeric nº 5521.

N.I.O.S.H. Manual of Analytical Methods. 4th Edition.

(10) N.I.O.S.H.

Isocyanates, nº 5522.

N.I.O.S.H. Manual of Analytical Methods. 4th Edition.

(11) ISO/TC146/S

Workplace Air Quality Determination of total isocyanate groups in air using the 2-(1-metoxiphyenyl piperazine) reagent and liquid chromatography. (Pendiente de publicación).