

Trabajo Original

Toxicología analítica

Evaluación crítica de la norma OSHA 125-56 para medición ambiental de 2 - alquil cianoacrilatos.

Cañizares, M. E.

Centro de Biomateriales, Ave. Universidad entre Ronda y G Vedado. Universidad de La Habana, Ciudad de La Habana, Cuba telf. 8700594. mari@fq.uh.cu

Resumen

Al hacer un análisis crítico de la norma de la OSHA 125 - 26 para el muestreo y estimación de la concentración de 2 - alquil cianoacrilatos en los locales de trabajo, se encontraron varios aspectos analíticos importantes, que muestran los motivos para su derogación. Estos aspectos lejos de garantizar la salud del trabajador, enmascaran la concentración real del monómero, obteniéndose valores que están por debajo de la concentración en el ambiente.

Palabras claves: 2 – alquil cianoacrilato, monitoreo ambiental, cuantificación, normas.

Abstract

Critical evaluation of OSHA 125 – 56 for the environmental quantification of alkyl 2 cyanoacrylates

When we was done a critical analysis of the norm OSHA 125 – 56 in order to sampled 2-alkyl-cyanoacrylates in work places, we was found some analytical important aspects that show the motives for its revocation. Those aspects explain that obtain values below environmental concentration and to mask the real monomer's concentration . For these reason, they don't guaranty workers health.

Key words: 2 - alkyl cyanoacrylates, environmental control, quantification, norms

Introducción

En publicaciones previas se realizó una evaluación de esta norma para la estimación de la concentración de 2 - alquil - cianoacrilatos en los locales de trabajo.^{1, 2} El énfasis al reiterar este tema es debido a la importancia que tiene en la salud ocupacional y el medio ambiente.

Se conoce que los monómeros de 2 - alquil - cianoacrilatos tienen una toxicidad elevada, y que la TWA (en inglés: Time Weighted Average, tiempo promedio ponderado) para el metilo y etilo son de 0,2 ppm,³ lo que hace riesgoso su escalado si no se estiman las concentraciones en el ambiente de trabajo producidas por su síntesis y manipulación. En la literatura actualizada,⁴ se recoge todavía la referida norma como una metodología sencilla factible. La investigación aparece recogida en el trabajo publicado por Walker R. y Guiver, R.⁵

Materiales y métodos

Balanza analítica Sartorius Analytic modelo A 120 de 4 cifras.

Espectrómetro S 106 Spectrophotometer WPA

2 - cianoacrilato de n - butilo producido por BIOMAT, de pureza entre 97 y 99 %, inhibido con ácido p - toluensulfónico de concentración entre 0,1 y 0,3 % e hidroquinona entre 0,1 y 0,3 % como inhibidor de la polimerización radicalica.. de pH 2 medido usando papel de pH VEB Feinchemie Sebnitz en el intervalo entre 1 – 5.

NaOH Quinsa p.a.. disolución valorada 4 M

Parte experimental

Se pesó en balanza analítica hasta la cuarta cifra decimal un pequeño bloque de 2 - cianoacrilato de n butilo que polimerizó de forma espontánea. Se colocó en una disolución de NaOH 4 M a 80°C durante aproximadamente 5 horas, hasta total disolución. Se preparó una disolución de trabajo con la que se obtuvieron patrones de concentraciones conocidas para construir una curva de calibración. Una de estas disoluciones, 100 µg/mL, se utilizó para efectuar un espectro continuo UV – visible y

seguir su degradación con el tiempo. Las determinaciones se realizaron a tiempo cero, quince, treinta y cuarenta y cinco días.

Resultados y Discusión

La metodología normada propone la toma de muestra de aire en la zona de trabajo utilizando frascos borboteadores que contienen una disolución de NaOH 0,5 M como disolución absorbadora.

Esta disolución no puede de ningún modo usarse para el muestreo, cualquiera sea su concentración ya que no es un estándar primario y absorbe agua y CO₂ de la atmósfera. Es inevitable que esto ocurra durante el muestreo ambiental, pues el uso de filtros para atrapar el agua es incompatible con el tipo de compuesto que se evalúa.

Esto hace que la concentración de la disolución absorbadora inicial irá disminuyendo a medida que trascorra el tiempo de muestreo por formación de carbonatos.

Pero, como ya hemos referido anteriormente,^{1,2} la hidrólisis básica de la molécula de 2 - cianoacrilato, que es la que provoca la liberación del formaldehído está directamente condicionada a la concentración de cationes de sodio en el medio.

Esto hace que al transcurrir el tiempo de muestreo se deprima la hidrólisis, y por lo tanto menor será la producción de formaldehído, lo que falsea el resultado analítico.

Veamos ahora que ocurre con la degradación secuencial del polímero. Como se puede observar en el espectrograma UV – visible (figura 1) se observaron dos bandas a tiempo cero, una intensa a 225 nm, que justifica una banda K de un grupo vinilo unido a dos grupos carbonilos en posición α . Esta señal concuerda plenamente con lo que debe esperarse para la hidrólisis del grupo nitrilo de la molécula a una amida, pero no guarda ninguna relación con un polímero de Formosa, como propusieron en su trabajo los mencionados autores. Dicho polímero estaría constituido por una mezcla de D L fructosa, es decir, un polisacárido, que es transparente al UV. La segunda señal que se observó, que es más pequeña, pero que va aumentando con el tiempo a expensas de la

desaparición de la primera, se observó a 280 nm, región típica del enlace peptídico, lo que demuestra que el polímero que se formó tiene analogía con este tipo de enlace, lo que le es factible a una amida, pero no a un carbohidrato. (Ver Figura 1)

Otro aspecto analítico confuso en la metodología descrita, está relacionado con la justificación que se da para escoger la concentración de la mencionada disolución absorbidora. En el artículo que se tomó como referencia, los autores estudiaron la influencia de la concentración de NaOH en la producción de formaldehído para diferentes métodos colorimétricos. Probaron disoluciones 0,1; 0,5; 1; 2; 3 y 4 M y se asumió que la concentración de 0,5 M era la óptima, porque mediante ella se obtuvo la mayor respuesta analítica. Observaron la aparición de una interferencia depresiva a la concentración de 4 M. En el análisis se asumió que dicha interferencia era la consecuencia de una menor producción de formaldehído debido a una condensación Aldólica del formaldehído provocada por el medio básico, sin investigar otras causas. Pero no se tuvo presente por ejemplo, que el colorante que utilizaron para cuantificar el formaldehído se preparó disuelto en HCL 0,5 M. Esto hace que al mezclar la porción de análisis con este colorante, está ocurriendo una neutralización. A medida que aumenta la concentración del NaOH, mayor es la neutralización con igual porción de ensayo, lo que provoca la pérdida de sensibilidad del colorante. Es esta la causa de la interferencia depresiva que observaron los evaluadores.

Obsérvese en la figura 2 la estructura química de la molécula de colorante que propusieron los autores como óptima. El uso del medio ácido provoca que varios de sus grupos amino se unan a protones, y se transformen en cuaternarios, lugar por donde se une la molécula de formaldehído para desarrollar el color. A medida que estos grupos se neutralizan, disminuye la sensibilidad del colorante. (Ver Figura 2)

En realidad, una mayor concentración de hidróxido de sodio debería aumentar la producción del formaldehído, aunque el método colorimétrico que emplearon no lo detecte.

En cuanto a la volatilidad de la molécula, aunque es cierto lo que se planteó en el artículo que los 2 - cianoacrilatos de etilo y de n - butilo son menos volátiles que el

metilo, por lo que se debe esperar menor concentración de los vapores de estos monómero en el aire, esto no significa que la evaporación del 2 - cianoacrilato de n butilo sea despreciable. Hay que tener presente que la evaporación es directamente proporcional a los volúmenes con los que se está trabajando, así como de los diámetros de los recipientes que los contenga, que depende de factores como las dimensiones de los locales donde se trabaja, su ventilación y de condiciones ambientales como temperatura, presión y humedad.

Otro aspecto con el que disentimos con el trabajo consultado es que plantea que la rápida polimerización del monómero de 2 - cianoacrilato trae como consecuencias que se reduzca su concentración en el ambiente. Este planteamiento es delicado, porque si bien la concentración del monómero de 2 - cianoacrilato se reduce en el ambiente, aumenta la de otros productos de la hidrólisis que no identificaron con los métodos espectroscópicos clásicos del análisis de las estructuras químicas, por lo que no se tuvo en cuenta su toxicidad.

Unido a todo esto está el hecho real que los límites de percepción de los olores del monómero de 2 - cianoacrilato están entre 2 y 3 ppm , pero que la TWA establecida es de 0,2 ppm y que la irritación a los ojos, nariz y garganta aparece a 10 ppm , por lo que cuando un trabajador comienza a sentir los efectos nocivos primarios, lleva un tiempo en ambiente de riesgo químico.

Existe además otro problema ambiental serio, y es que estos datos toxicológicos que aparecen no consideran la vía inhalatoria para su determinación, sino la vía dérmica. Esto implica que se prepararon disoluciones de concentraciones conocidas para efectuar el estudio y que 0,2 ppm es la TWA real para este compuesto, lo que significa que se mantenga al trabajador en un ambiente aparentemente limpio, encontrándose en la realidad en uno de riesgo químico.

Figura 1. Espectrograma UV secuencial Dónde: C = 100 $\mu\text{g/mL}$, concentración, T₀ = tiempo cero, T₁ = 15 días, T₂ = 30 días y T₄ = 45 días de envejecimiento

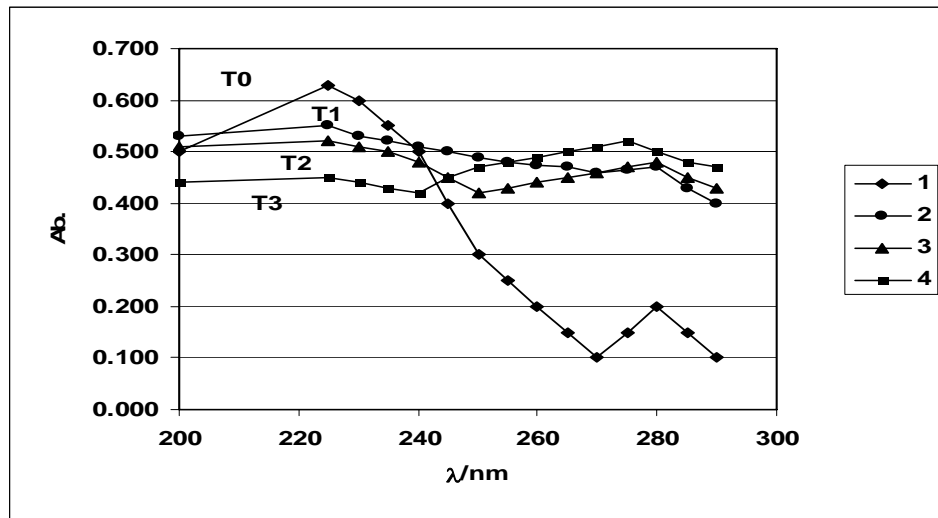
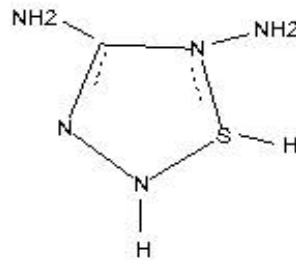


Figura 2. Estructura química del colorante



Bibliografía

1. Cañizares M. E., Ortiz P., Mocelo R. y Torres M. A. La hidrólisis de alquil – cianoacrilatos compromete el ambiente laboral. **Revista Cubana de Química**, Vol XVII No. 3, p 123, 2005.
2. Cañizares M. E., Ibarra E, González R., y Bada N. Evaluación de métodos analíticos para la cuantificación de alquil - cianoacrilatos en el ambiente laboral. **Revista Cubana de Química**, Vol. XVII NO. 1 p 53, 2005.
3. Threshhold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents **ACGIH**, 2005
4. Cary, R. Concise International Chemical Assessment Document, (CICAD) WHO, número 36, United Nations Enviroment Programme, International Labour Organization, and World Heald Organization, Geneve, 2001.
5. Walker R y Guiver, R. "Determination of alkyl – 2 – cyanoacrylate concentration in air. **Am. Ind. Hyg. Assoc. J.** (42), 559 - 565, 1981.

Agradecimientos

A la técnico N. Bada por la realización de los espectrogramas UV – visible.

Recibido: 04/06/09

Aceptado: 10/06/09