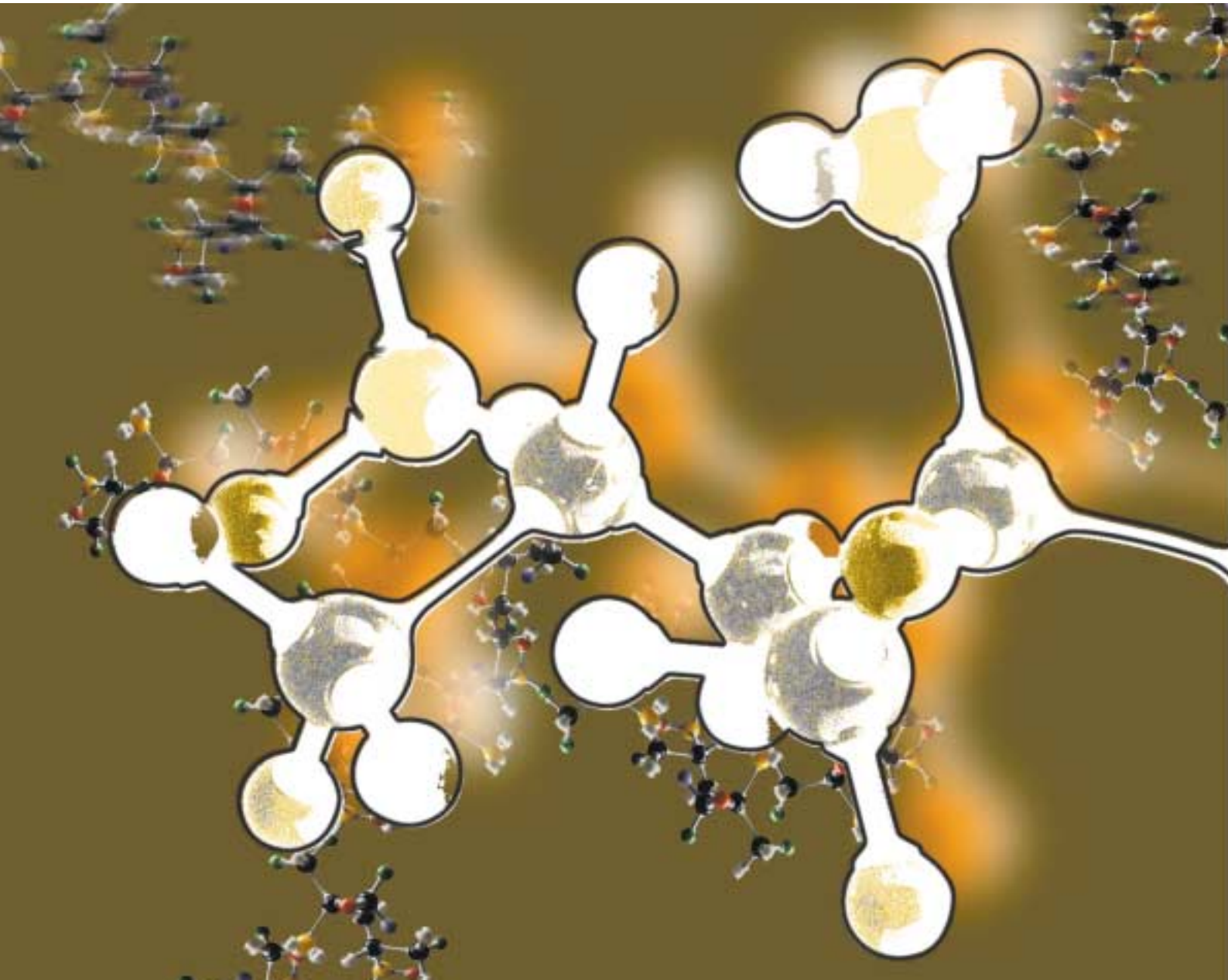
Riesgos por exposición a isocianatos

Jesús Manuel Martínez Matarredona

Técnico de Prevención
de Ibermutuamur en Valencia.

Agradecimientos:

A la empresa **Industrias Omar**,
y en especial a su director de producción,
D. Galo Sáchez Suárez, por su colaboración.



En las últimas décadas se ha producido un apreciable aumento en la utilización de isocianatos en la industria, siendo creciente su amplitud de usos, tales como procesos de espumación y utilización de las mismas, fabricación y utilización de pinturas, fabricación de diferentes elementos y accesorios utilizados en diferentes sectores industriales tales como automóvil, muebles, adhesivos, etc.

La manipulación de compuestos que contengan grupos isocianato entrañan una serie de riesgos para la salud de los trabajadores que exigen la adopción de una serie de medidas tendentes a minimizar la presencia de sus vapores en el ambiente laboral y/o prevenir la acción tóxica de éstos.

Al respecto se han visto potenciados los daños que afectan a la salud de los trabajadores expuestos hasta tal extremo que se han visto incrementados en ellos las patologías de tipo respiratorio, dérmicas y oculares. Ello unido a su potencial carácter de cancerígeno, ha conllevado a su vez a una paulatina disminución de las concentraciones permitidas de dichos productos en ambientes laborales, llegando prácticamente a valores nulos como son para el T.D.I. y M.D.I. de 0.005 ppm.

1.- Introducción

Los isocianatos son los precursores de los poliuretanos, un tipo de polímeros sintéticos conocidos vulgarmente como plásticos esponjosos, y que son utilizados también como espumas rígidas, lacas, elastómeros e insecticidas.

El gran auge de este tipo de productos en nuestra sociedad comporta que sean numerosos los trabajadores actualmente involucrados en su proceso, siendo previsible su aumento en un futuro próximo.

Las formas no poliméricas de isocianatos se utilizan como insecticidas, explosivos y otros productos biológicamente activos.

Otros usos se han derivado de su adhesividad, su dureza y de las características de su superficie para la obtención de colas, elastómeros y revestimientos de superficies.

Tanques de proceso de Poliisocianato Aromático en solución y Poliuretano Aromático en solución (dos tanques con capacidad de 30.000 litros cada uno).

Tanques de proceso de Poliisocianato Aromático en solución y Poliuretano Aromático en solución (dos tanques con capacidad de 30.000 litros cada uno).

Paralelamente a su consumo se ha originado una enfermedad debida a su manipulación. En 1995 en la ciudad india de Bhopal, el metil isocianato causó 2.500 víctimas mortales.

Algunas de las formas de acción de los isocianatos sobre los organismos son bien conocidas, mientras que otras manifestaciones permanecen siendo investigadas. Los diferentes efectos sensibilizantes a bajas concentraciones ambientales, e irritantes a altas, así como los efectos carcinógenos, están siendo investigados actualmente.

2.- Conceptos básicos

Los isocianatos son compuestos cuya característica común es su elevada reactividad química frente a compuestos que disponen de hidrógenos activos. La reacción química entre los grupos hidroxilo de los polialcoholes y los isocianatos da lugar a los poliuretanos, fundamento de gran parte de las aplicaciones industriales de los isocianatos (industria del mueble, farmacéutica, construcción, calzado, etc.). En la obtención industrial de poliuretanos suelen formularse tres componentes; Isocianatos, Poliol y catalizadores.

Los isocianatos más utilizados en la industria son los diisocianatos, de los cuales los más comunes son:

- Toluen diisocianato (TDI)
- Difenilmetano diisocianato (MDI)
- Hexametilen diisocianato (HDI)
- Naftalen diisocianato (NDI)
- Isoforona diisocianato (IPDI)

3.- Aplicaciones

Las aplicaciones de los isocianatos se realizan en muy diversos campos, desde la agricultura a la medicina, debido a que la reactividad de su grupo funcional permite obtener nuevas moléculas mediante reacciones químicas espontáneas y de fácil control.

Insecticidas

Desde que se iniciaron los estudios de los carbamatos tras conocerse la estructura de la fisostigmina y de la serina, hasta la actualidad, se conocen aproximadamente mil compuestos, de los cuales más de treinta y cinco se utilizan como insecticidas, herbicidas, fungicidas o hematicidas.

Muchos de ellos se producen a partir de un isocianato por reacción con una cadena mono hidroxílica. Todos ellos poseen la característica de contener en su estructura química al grupo uretano, el cual constituye el grupo activo de acción tóxica.

Espumas flexibles

La espuma flexible ha encontrado una gran aplicación en la fabricación de colchones. Ha sustituido al colchón de lana, siendo usada también para hacer almohadas, sillones, esponjas de baño, en la industria del automóvil, etc.

Reactor de producción y Depósito nodriza de suministro a envasadora.

Generalmente se emplea una mezcla de isómeros 2,4 y 2,6 de TDI, en una proporción de 80 y 20 % respectivamente, ya preparada con el poliol en cantidades previamente calculadas. Los polioles han sustituido actualmente a los poliéteres y poliésteres utilizados en los inicios de fabricación de estas espumas.

Espumas rígidas

Se obtiene primordialmente a partir del MDI y de mezclas de poliisocianatos aromáticos. El proceso consiste en la inyección del poliuretano en un molde, o bien por técnica aerográfica mediante pistola. Se utiliza generalmente para efectuar aislamientos y recubrimientos en autocares, contenedores, embarcaciones y otros productos.

Es posible la adquisición, en establecimientos de bricolage, de espuma rígida de poliuretano envasada en recipientes a presión. Un envase de 1 litro del producto es capaz de generar hasta 40 litros de espuma rígida al mezclar el isocianato con el gas propelente y desbloquear la reacción de reticulación con el poliol. El producto así obtenido es utilizado en el relleno de tabiques para el aislamiento de viviendas, en la fabricación de embarcaciones para garantizar su flotabilidad, en el relleno de embalajes para prevenir los accidentes del transporte, etc.

Adhesivos

La forma de aplicación de los adhesivos depende ante todo de la viscosidad de la mezcla.

La aplicación en rodillos está especialmente indicada en los contracolados de serie. Estos adhesivos precisan un tiempo de reticulación relativamente largo de 50 a 100 minutos, para evitar la polimerización sobre el rodillo. Una vez aplicado, los materiales debe ser unidos mediante una presión uniforme y constante en toda la superficie. Se utilizan con frecuencia prensas de plato frío, de plato caliente o de vacío.

La aplicación mediante pistola requiere siempre la utilización de productos de dos componentes. Estos aparatos dosifican la resina y el endurecedor mediante una bomba, mezclándolos en una cámara y proyectando el adhesivo originado fuera de la pistola en forma de chorro o pulverizado

Moldes

La mezcla de arena con aceite de linaza, un secativo metálico y un 0,3% de MDI sirve para la fabricación de moldes extremadamente resistentes al calor, que se utilizan para el moldeo en fundiciones de aluminio y de hierro colado.

Gomas

Las gomas blandas se obtienen a partir del TDI y se emplean en la fabricación de rodillos de imprenta y en la elaboración de juntas para filtros de aire de automóviles.

La aplicación se realiza normalmente mediante pistolas de bicomponentes, consiguiendo las características de la goma al aprovechar el dióxido de carbono producido en las reacciones secundarias.

Las gomas duras se obtienen a partir del MDI, por racción previa con poliésteres y posterior con polioles.

PROPIEDADES	TDI	MDI	HDI	NDI	IPDI
Fórmula	$C_9H_9N_2O_2$	$C_{15}H_{10}N_2O_2$	$C_8H_{12}N_2O_2$	$C_{12}H_6N_2O_2$	$C_{12}H_{18}N_2O_2$
CAS:	584·84·9	101·68·8	822·06·0	3173·72·6	4098·71·9
Peso molecular	174,16	250,3	168,0	210	222,29
Punto ebullición	251ºC	314ºC	212,8ºC	263ºC	158ºC
Densidad	1,22	1,23	1,04		1,062
Presión Vapor (mm Hg)	0,05 (25ºC)	0,00014 (25ºC)	0,05 (24ºC)	0,003 (24ºC)	0,0003 (20ºC)
Flash-point	135º C	195ºC	140ºC	155ºC	155ºC
Solubilidad	Hidrocarburos aromáticos, nitrobenceno, acetona, éter, ésteres	Hidrocarburos, nitrobenceno, acetona, éter, ésteres	Solventes orgánicos		Miscible con ésteres, cetonas, éteres e hidrocarburos alifáticos y aromáticos.
Nomenclatura química	Toluen diisocianato	4,4 Difenilmetano diisocianato	Hexametilen diisocianato	1,5 naftalen diisocianato	Isoforona diisocianato

Reactor de producción y Depósito nodriza de suministro a envasadora.

Lacas

Las lacas se utilizan extensamente en carpintería para el revestimiento de superficies como parquets, muebles, puertas interiores y elementos de ebanistería o para el revestimiento de pieles. Con ello se consiguen unos acabados parecidos al barnizado, brillantes, sin poros y muy resistentes.

Generalmente se usan isocianatos disueltos en hidrocarburos alifáticos o aromáticos, que al evaporarse a temperatura ambiente inducen a la reacción del TDI con el poliol.

La mayoría de las pinturas y barnices de poliuretano liberan un cierto porcentaje de isocianato libre, por lo que estas aplicaciones son las de más riesgo.

Los recubrimientos con poliuretanos dan especial resistencia a la corrosión de los metales y una gran impermeabilidad, utilizándose actualmente con gran profusión para recubrir el interior de las latas destinadas a contener alimentos. Asimismo se utiliza para el encolado de juntas en los filtros de aceite de los automóviles.

En medicina se aplican en el recubrimiento de las muestras anatómico-patológicas destinadas a microscopía electrónica, formando una capa de micras de grosor sobre el corte histológico, lo que permite una adecuada refracción de los haces de electrones.

También son usados como elastómeros sólidos en la fabricación de juntas herméticas para conducciones y canalizaciones, y para juntas de estanqueidad en empalmes eléctricos.

4.- Estado actual del problema

Las primeras manifestaciones clínicas desencadenadas por la exposición a los isocianatos se observaron en pequeñas secciones y talleres al introducirse las primeras espumas blandas de poliuretano, donde se procedía a su manipulado en condiciones higiénicas deficientes.

Las industrias mas afectadas, en primer lugar fueron las plantas de procesado o manipulado y posteriormente, al aumentar la producción de las materias primas, se afectaron también plantas enteras de obtención de isocianatos.

A pesar de la instauración progresiva de una legislación, que cuidaba del mantenimiento de las condiciones higiénicas necesarias, se ha observado en

Depósitos de Gas Nitrógeno inertizante.

la actualidad una progresiva incidencia de problemas médicos asociados a la manipulación de isocianatos. La gran difusión de estos productos en nuestra sociedad, en talleres o en el bricolage donde el desconocimiento del riesgo o la falta de medidas higiénicas son habituales, ha contribuido a este fenómeno.

Por estas circunstancias se ha desarrollado un evidente interés en el conocimiento de la acción tóxica de estos productos con el fin de proceder a orientar las medidas de prevención oportunas.

La exposición a los isocianatos origina una patología muy diversa atendiendo al tipo de producto, a la concentración del mismo, al tiempo de exposición, a la zona de contacto y a una cierta predisposición individual. En ocasiones no hay antecedentes de contactos previos, como es el caso de una exposición masiva accidental, pero lo más frecuente es la originada a lo largo de exposiciones repetidas a pequeñas dosis.

Por todo ello existe un cierto grado de incertidumbre en el diagnóstico de la enfermedad y de incógnita en su evolución, que obliga a un estudio detallado de los distintos síntomas originados en relación a dichos compuestos.

Patología cutánea

Son frecuentes las descripciones de dermatitis por contacto con distintos isocianatos (TDI, MDI, Isoforón di-isocianato, triisocianurato de trifenil metano), pudiéndose observar alergias cruzadas entre ellos mismos y con otros grupos funcionales, como la para fenileno dinamina.

Patología conjuntival y ocular

Los trastornos irritativos que provoca el TDI sobre las mucosas oculares se pueden describir como una ligera alteración del epitelio anterior de la córnea, con irritación de la conjuntiva palpebral y ocular, observándose además queratitis, iridociclitis y glaucoma secundario.

Patología respiratoria

La patología respiratoria debida a los isocianatos es la más grave de las observadas. Es la que en ocasiones puede producir la muerte, y es la que representa el principal reto en el estudio de los mecanismos de acción.

Esta patología es muy variable y depende del tipo de isocianato causante, de la concentración ambiental, de los contactos previos habidos con el mismo, y de ciertos factores de susceptibilidad individual. Caben distinguir los factores agudos causados en inhalaciones masivas de aquellos, debidos a una respuesta individual anómala y de los efectos crónicos por inhalación repetitiva y continuada.

Patología neurológica

Tras una exposición accidental aguda a los vapores de TDI, los afectados presentaron como sintomatología inmediata nauseas y vómitos, junto con otras patologías como diarreas y frecuencia respiratoria irregular. En algunos de los trabajadores afectados se observó cierto grado de ebriedad y amnesia temporal.

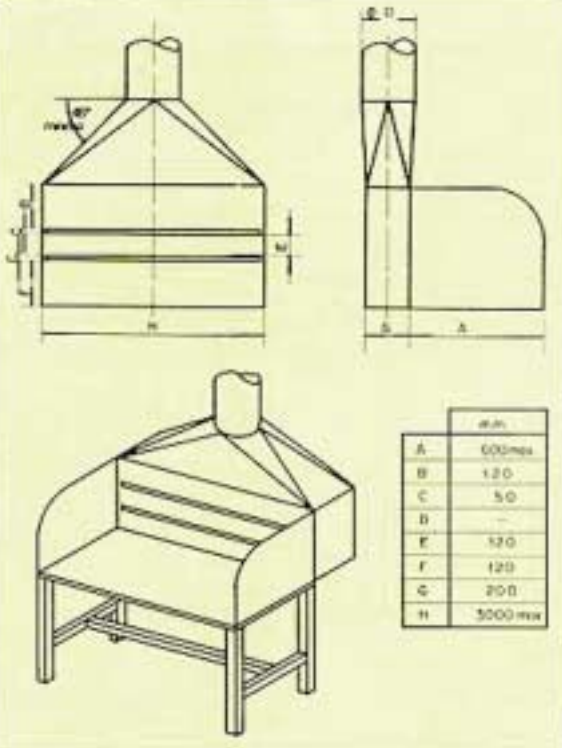


Figura 1. EL caudal de aire a extraer es función de la mesa y se calcula con la fórmula: 0=2000 x H

donde 0 = caudal m3 / h
H = longitud de la mesa, m
La longitud máxima que permite una distribución uniforme del flujo de aire en las rendijas es de 3 m; para valores superiores deben yuxtaponerse módulos de longitud inferior a 3 m.

En algunos casos reapareció la sintomatología gastrointestinal a las 24 horas. Al cabo de algunas semanas gran parte de los afectados presentaron dificultades de concentración y de memoria. Las manifestaciones neurológicas al cabo de unos años fueron de pérdida de memoria, cambios de personalidad, irritabilidad y depresión en el 30% de los afectados.

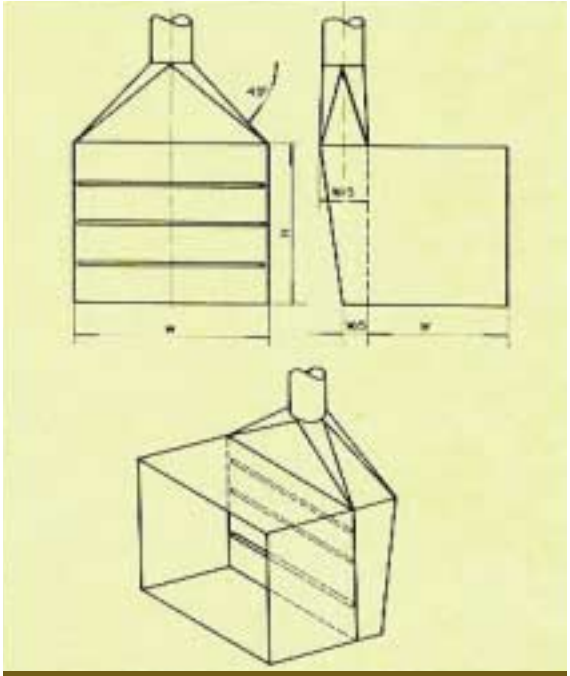


Figura 2. El caudal de aire de extracción se calcula con la fórmula:
Q = 3600 x H x W
Poniendo W y H en metros el caudal Q viene dado en m3 / h.
Las rendijas se dimensionan de forma tal que la velocidad del aire a través de ellas será de 5m/s, y el diámetro del conducto se calcula para obtener una velocidad superior a los 17 m / s.

Efectos carcinogenéticos

En 1982 se descubrió un caso de cáncer pulmonar en un trabajador de 47 años, sin antecedentes tabáquicos y con 15 años de exposición al TDI. El paciente manifestó, a los 10 años de exposición, un cuadro de crisis asmáticas por las que fue calificado de Bronconeumopatía Profesional, sufriendo desde entonces reagudizaciones estacionales.

A raíz de la aparición de un derrame pleural hemático se practicó un estudio gammagráfico y fibroncoscópico, diagnosticándose un adenocarcinoma pulmonar con pleuritis metastásica homolateral.

Posteriormente de han identificado otros casos de neoplasia pulmonar en el curso de asma profesional por isocianatos.

5.- Orientaciones preventivas

Control de las exposiciones

La manipulación de compuestos que contengan grupos isocianato exige la adopción de una serie de medidas tendentes a minimizar la presencia de sus vapores en el ambiente laboral y/o prevenir la acción tóxica de éstos. Desde un punto de vista preventivo el orden de preferencia en la realización de esas medidas es la siguiente:

- Sustitución si es técnicamente posible de los productos manipulados, por otros cuya presión de vapor sea menor.
- Confinamiento físico de los procesos u operaciones cuando sea posible.
- Ventilación exhaustiva de los locales de trabajo optando siempre por la extracción localizada en los focos de emisión de contaminantes frente a la ventilación general de las naves.
- Utilización de protecciones adecuadas.
- Adopción de hábitos de trabajo por parte de los operarios que reduzcan el riesgo.

Ventilación

En la figura 1 se muestra el esquema de una mesa de trabajo con extracción incorporada, que puede resultar apta para la realización de operaciones como:

- Pequeñas reparaciones de material acabado defectuoso.
- Aplicación manual de adhesivos.

En la figura 2 se muestra el esquema de un sistema de extracción localizada aplicable durante las operaciones de dosificación de resinas en moldes, y desmoldeo, situando la campana tras los moldes.

En la figura 3 se muestra el esquema de una extracción localizada adaptable a recipientes cilíndricos durante su manipulación.

Los almacenes deberán estar dotados de ventilación general adecuada.

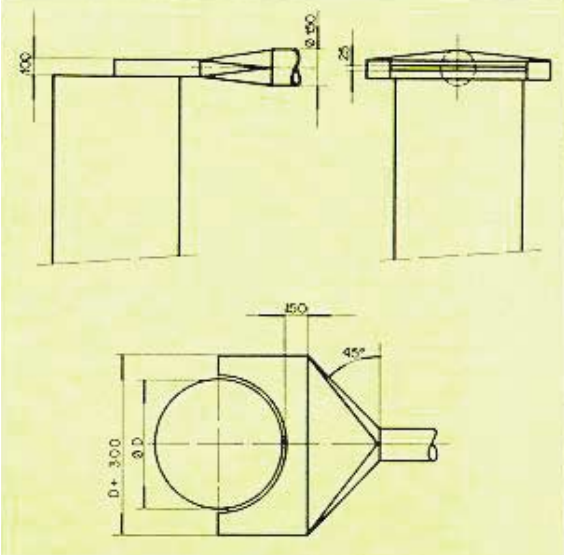


Figura 3. El caudal de aspiración mínimo a emplear será el que se deduzca de la expresión: $Q = 1400\ D^2$

donde: Q = caudal, m3 / h
D = diámetro del depósito, m

Protecciones personales

En todas aquellas operaciones en las que se manipulen isocianatos deberán utilizarse las siguientes prendas de protección personal:

- Ropa de trabajo cerrada, preferiblemente de algodón grueso.
- Guantes de goma butílica o PVC.
- Gafas de protección frente a salpicaduras químicas (PVC).

En caso de emergencias por derrames, escapes, etc. se utilizará equipo de protección con los siguientes elementos:

- Traje impermeable.
- Botas, guantes y delantal de goma butílica o PVC.
- Equipo de protección respiratoria con máscara y aporte de aire fresco.

Cuando debe recurrirse a la protección respiratoria durante la realización del trabajo, se optará por usar equipo de protección respiratorio con máscara y aporte de aire fresco, teniendo bien en cuenta que si se utilizase para este fin la línea de aire comprimido, se dotará a la misma de válvulas antirretorno para evitar que reviertan sobre el operario vapores de isocianato proveniente de los tanques, que son presurizados con dicha línea.

Asimismo, se deberá filtrar y humidificar el aire comprimido que se haya de respirar.

Neutralizado de derrames

En caso de derrame se rociará sobre el producto derramado el siguiente preparado:

90% agua
8% amoníaco concentrado
2% detergente líquido

Esta disolución deberá estar disponible en cualquier momento, en lugares de fácil acceso.

Eliminación de residuos

Haciendo reaccionar los diisocianatos con poliol se produce una espuma que puede eliminarse en crematorios adecuados.

Haciéndolos reaccionar con el preparado del párrafo 7 durante 48 horas se forman compuestos inertes. Pueden también quemarse, pero sólo en crematorios industriales adecuados.

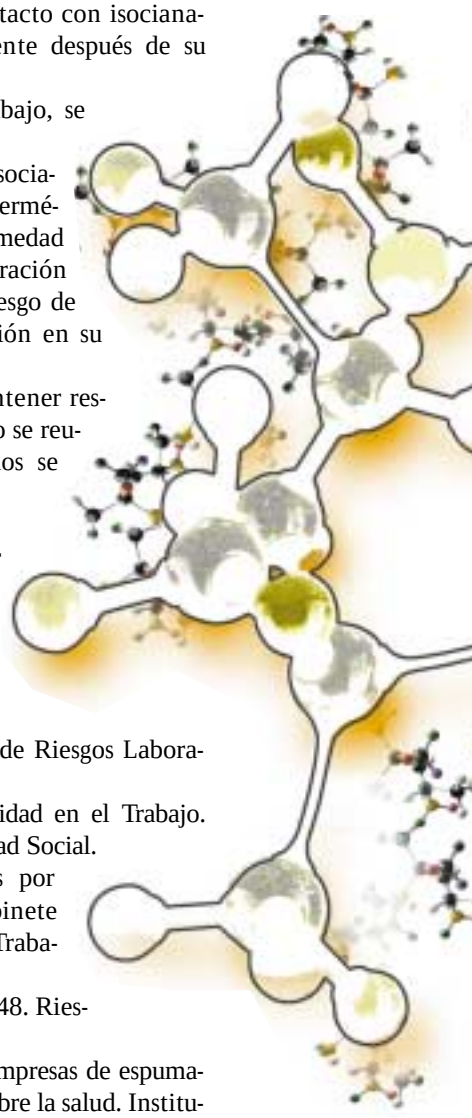
Primeros auxilios

- En caso de salpicadura en los ojos, se lavarán éstos con agua abundante.
- Si se impregna la piel, se lavará la zona afectada con agua y jabón.
- Si se produce la ingestión de estos productos y el individuo está consciente, se le administrarán grandes cantidades de agua. A continuación se provocará el vómito introduciendo su dedo hasta el fondo de la garganta. No debe provocarse el vómito en las víctimas insconscientes.
- Si una persona respira grandes cantidades de este tipo de compuestos, se le trasladará al aire libre. Si la respiración se detiene, practicar la respiración artificial. Se mantendrá a la persona afectada, en reposo y en lugar cálido.
- En todos los casos se procurará asistencia médica inmediata.

Otras recomendaciones

- Los objetos que entren en contacto con isocianatos se limpiarán inmediatamente después de su uso.
- Si se impregna la ropa de trabajo, se sustituirá rápidamente.
- Los depósitos que contengan isocianatos deberán estar cerrados herméticamente; la presencia de humedad en ellos puede provocar la generación de dióxido de carbono, con riesgo de explosión al aumentar la presión en su interior.
- Los bidones vacíos pueden contener restos de isocianatos por lo que no se reutilizarán; antes de almacenarlos se neutralizará el contenido.

Invertir en seguridad es invertir en productividad



6.- Bibliografía

- Manual básico de prevención de Riesgos Laborales. Ibermutuamur.
- Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Ministerio de Trabajo y Seguridad Social.
- Jornada técnica sobre riesgos por exposición a isocianatos. Gabinete de Seguridad e Higiene en el Trabajo de Valencia.
- Nota Técnica de Prevención 148. Riesgos higiénicos por isocianatos.
- Utilización de Isocianatos en empresas de espumación flexible y su repercusión sobre la salud. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.