

ACEITES Y FLUIDOS INDUSTRIALES. PROBLEMAS PARA ESTABLECER SUS VALORES LÍMITE

M.T. Urbieto*
J.M. Careaga**
J.L. Bustinza*
M. Galán****
C. Ruiz***

* C.N.V.M. Vizcaya - I.N.S.H.T.
** Hospital de Basurto - Vizcaya
*** C.N.M.P. Sevilla - I.N.S.H.T.
**** G.T.P. León - I.N.S.H.T.

ACEITES Y FLUIDOS PARA TRABAJAR CON METALES

En los diferentes procesos de mecanizado se emplean fluidos fundamentalmente para lubricar, refrigerar y evitar la oxidación de la pieza a mecanizar, además de otras funciones complementarias.

Estos fluidos pueden ser solubles en agua bien totalmente o formando una emulsión, siendo la disolución de trabajo variable, oscilando entre el 1% y el 20% según los diferentes usos. Aquellos fluidos que son insolubles en agua se usan directamente.

Tanto en un caso como en otro, algunos componentes individuales –aditivos– pueden repetirse, pero también la composición y el tipo de componentes pueden variar, tanto en número como en proporción, de acuerdo con su utilización e incluso para una misma utilización. Es decir: no existen formulaciones fijadas y con el avance de la técnica se incorporan nuevos componentes y composiciones.

Cuando se usa el fluido es posible que vapores y aerosoles pasen al aire en el lugar de trabajo, siendo difícil, por lo anteriormente expuesto, efectuar estudios de experimentación animal o epidemiológicos para conocer los efectos pulmonares a largo plazo. Se puede admitir, sin embargo, que los efectos tóxicos sobre el organismo después de la inhalación de nieblas y vapores, o bien los efectos producidos por el líquido sobre la piel, en el sentido de una irritación tóxica o sensibilización alérgica, provienen principalmente de los aditivos.

El componente de aceite mineral solo –normalmente mayoritario en los fluidos insolubles y componente de los fluidos emulsionables– no es, por tanto, representativo del efecto tóxico potencial en la mayor parte de estos fluidos.

El valor "límite" de 5 mg/m³ aire, establecido por la AC-GIH para aceite mineral, supone un adecuado margen de seguridad para un tipo de aceites considerados no cancerígenos, mayoritariamente mezclas de hidrocarburos parafínicos y nafténicos y que pueden contener aditi-

vos que, por su naturaleza o por su baja concentración, no tienen significación toxicológica.

En consecuencia este valor no es aplicable hoy día para estos fluidos, ya que, como se ha dicho, son mezclas cuya composición es variable incluso aunque se utilicen para el mismo proceso y generalmente con aditivos toxicológicamente significativos.

Se debe tener en cuenta, además, la posibilidad de que pueden formarse secundariamente sustancias tóxicas incluso cancerígenas durante el uso técnico de estos fluidos. Es el caso de la generación de nitrosaminas a partir de aminas –prácticamente inevitables en estos fluidos– en presencia de agentes nitrosantes como el ión nitrato de los nitritos metálicos en agua, nitroso y/o nitroderivados orgánicos e incluso óxidos de nitrógeno presentes en el ambiente. Por todo lo anterior, no es posible establecer un único "valor límite" para todos los tipos de fluidos.

EVALUACIÓN DEL EFECTO TÓXICO DE UN FLUIDO

La Comisión alemana para la investigación de riesgos para la salud de los compuestos químicos en el ambiente laboral (DFG), debido a que no existe una reglamentación requiriendo la declaración de componentes de los fluidos, ha publicado una lista en 1990 denominada "Fluidos para trabajar con metales, componentes" que ha sido elaborada de acuerdo con la mejor información obtenida. La lista incluye 13 sustancias que producen o son sospechosas de producir efectos tóxicos agudos y/o crónicos o de potencial cancerígeno y que no tienen asignado valor MAK (valor límite definido por la DFG).

La lista, que está sujeta a revisión, está publicada para ayudar en la evaluación de los efectos de los fluidos con objeto de tomar las medidas necesarias para la protección de la salud.

La Comisión evalúa actualmente la toxicología de los componentes individuales con el ánimo de hacer recomendaciones prácticas posiblemente en forma de valores límite MAK.



Salpicadaduras producidas en el mecanizado de piezas por un fluido soluble. (Foto cedida por INTEMAN, S.A.).

FLUIDOS PARA TRABAJAR CON METALES, COMPONENTES

1,2 -Benzisotiazol-3(2H)-ona (2634-33-5)
1H-Benzotriazol (95-14-7)
Alcohol bencílico de mono(poli)hemiformal (1548-60-8)
2-Bromo-2-nitro-1,3-propanodiol (52-51-7)
p-Cloro-m-cresol (59-50-7)
Disulfuro de dibencilo (150-60-7)
2-Hidroxibifenilo (90-43-7) y
2-Hidroxibifenil sodio (132-27-4)
Hidroxi metil-2-nitro-1,3-propanodiol (126-11-4)
Metil-1 H-benzotriazol (29385-43-1)
Tetrahidrobenzotriazol (6789-99-7)
Fosfato de trifenilo (115-86-6)
N, N', N''-Tris (-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina (4719-04-4)

Listado publicado por la DFG en 1990

A título de comparación, en el mismo año 1990 y también en Alemania, Blome y colaboradores publican, en un artículo sobre los problemas de la evaluación en atmósferas industriales en que se manejan lubricantes refrigerantes, un listado de veintitrés componentes dado por los fabricantes. De los veintitrés únicamente siete están citados en el listado de la DFG, siete tienen asignado valor MAK, dos poseen valor TRK asignado para cancerígenos por la DFG y uno está considerado potencialmente cancerígeno. Ya que prácticamente todos los fluidos para trabajar con metales son lubricantes-refrigerantes, parece lógica la posibilidad de establecer la relación entre el listado publicado por la DFG y el mencionado por Blome y colaboradores.

A la vista de la diferencia entre ambos listados se puede deducir la existencia actual y por supuesto futura de otros componentes frecuentes en estos fluidos. De ahí la dificultad para hacer recomendaciones prácticas en la evaluación del riesgo generado en la manipulación

de estos fluidos. Existe además la dificultad añadida de que algunos componentes se comercializan en forma de paquetes de aditivos con nombre registrado, lo que hace aún más complicado el proceso de evaluación del riesgo.

EMULSIONES, DISOLUCIONES Y MICROEMULSIONES

Disoluciones y biocidas

Como se ha dicho, en los procesos de mecanizado de piezas metálicas, se emplean frecuentemente fluidos acuosos; el mercado ofrece muy diferentes tipos para cada aplicación cumpliendo características particulares.

Generalmente el utilizador no emplea el fluido tal y como lo recibe del suministrador sino que, de acuerdo con las especificaciones de cada producto, al fluido concentrado le añade una gran cantidad de agua. La adición de agua inevitablemente proporcióna al fluido una colonia de microorganismos cuyo crecimiento se controla mediante sustancias y/o biocidas generalmente tóxicas.

El fluido experimenta, con el paso del tiempo, por efecto de la temperatura del proceso, por la presencia de iones metálicos en el medio acuoso, por la actividad de los microorganismos presentes, por reacciones secundarias entre algunos componentes, etc., cambios en su composición con mucha frecuencia que, tanto por razones técnicas como toxicológicas, es importante conocer.

Al añadir agua al fluido concentrado puede formarse una emulsión clásica, una disolución o una microemulsión. Esto tiene gran importancia porque el crecimiento de microorganismos en su seno se produce con mayor o menor rapidez, es decir, la susceptibilidad biológica no es la misma y por tanto el control del crecimiento de los microorganismos se podrá efectuar con mayor o menor cantidad de biocida o incluso con el uso de sustancias bioestáticas.

Emulsiones clásicas

En las emulsiones clásicas, por ejemplo las emulsiones lechosas, en que la cantidad de aceite es considerable, se forma una gran área de interfase entre el aceite y el agua, siendo el tamaño de partícula superior a una micra. En la interfase se encuentra el emulsionante basado normalmente en la química de los sulfonatos que, junto a la presencia de aire en el fluido, da lugar a un medio ideal para el desarrollo biológico siendo el emulsionante atacado preferentemente, produciéndose, como consecuencia, la rotura de la emulsión.

Se reconoce como grupo dominante el de las pseudomonas del tipo Gram-negativo que durante su crecimiento pueden utilizar todos los componentes orgánicos del fluido oxidando alcanos hasta ácidos grasos desaminando aminas, hidrolizando sulfonatos de petróleo y degradando inhibidores de la corrosión produciendo, en consecuencia, la descomposición del fluido. Esto se traduce en cambios en la coloración del fluido, rotura de la emulsión y cambios en el pH disminuyéndolo normalmente.

Una vez consumido el oxígeno de la emulsión, queda preparado el camino para la acción de las bacterias anaerobias sulfato-reductoras y de los hongos. No se conocen casos en que las bacterias sulfato-reductoras hayan sido las iniciadoras del crecimiento de los microorganismos en fluidos nuevos. Una vez contaminado el fluido con estas bacterias anaerobias, resulta difícil su eliminación, y la aparición de estos microorganismos sugiere que el fluido ha estado fuera del contacto con el aire por un período largo de tiempo, como por ejemplo los fines de semana. Sin duda sus consecuencias son fácilmente reconocibles por el mal olor del ácido sulfhídrico generado y la coloración pardo-negruzca que va tomando la emulsión inicialmente blanca por la formación de sulfato ferroso. Además, estas bacterias anaerobias una vez generadas en un medio anaerobio generalmente sobreviven en el aire, según Rossmore, 1988.

Disoluciones acuosas

En contraposición a las emulsiones clásicas, las disoluciones acuosas formadas por agua y aditivos no contienen aceite mineral, lo cual en principio es una ventaja por la eliminación de la interfase agua-aceite, lo que da mayor duración al fluido, y por la reducción en el uso de biocidas.

En las operaciones de rectificado, el gran poder detergente de las disoluciones arrastra las partículas metálicas arrancadas de la pieza y la ausencia de fase aceitosa evita la obstrucción de los puntos de abrasión de la muela.

Sin embargo, en la mayor parte de las operaciones de mecanizado, la lubricación es importante en el proceso y muchas disoluciones de las descritas anteriormente presentan una carencia de poder lubricante que contribuye a formar residuos cristalinos abrasivos en los puntos en que el fluido se seca sobre la superficie de la máquina. Inevitablemente trazas de productos orgánicos presentes producen el crecimiento de levaduras y hongos más que de bacterias por la falta de aceite, bloqueándose boquillas y tuberías.

Microemulsiones

El tercer tipo de fluidos, las microemulsiones, conjugan de alguna manera las propiedades de las

emulsiones clásicas y de las disoluciones, siendo actualmente en Europa los fluidos de mecanizado de mayor consumo. Contienen una pequeña proporción de aceite, inferior al 10% (IARC, 1984), mucho menor que las emulsiones clásicas como las lechosas y parecen, a simple vista, disoluciones, son casi transparentes ya que al tener mucha menor cantidad de aceite, el área de interfase es también menor siendo el tamaño de partícula inferior, del orden de 0,1 micras o menos.

La baja proporción de aceite, en consecuencia, reduce la cantidad de emulsionante necesaria, la susceptibilidad al ataque biológico se hace menor y el control del crecimiento de los microorganismos se puede efectuar con menor cantidad de biocidas e incluso con sustancias bioestáticas. Esto tiene gran importancia ya que se puede decir que todos los biocidas son tóxicos por lo que una disminución en la proporción de biocidas en el fluido redundará en beneficio de la salud del utilizador. Además, mantienen las propiedades lubricantes de las emulsiones junto a la mayor duración de las disoluciones, pero sin la tendencia a la formación de los depósitos cristalinos.

CONTAMINACIÓN MICROBIANA Y BIOCIDAS

Los fluidos acuosos y emulsiones suelen contener colonias de bacterias, levaduras y hongos. Los fluidos, inicialmente, al ser suministrados están libres de bacterias; pero se contaminan por diferentes fuentes: agua de los sistemas de enfriamiento de las máquinas, agua usada como disolvente para refrigerar en el procesado de metales, bacterias por residuos en los sistemas de circulación en planta, desperdicios como cigarrillos que pasan el refrigerante, expectoraciones de los trabajadores e incluso bacterias presentes en el aire de la planta.

Estas bacterias, levaduras y hongos no son normalmente dañinas para los hombres, sólo ocasionalmente



Mecanizado de piezas metálicas empleando taladrina blanca. (Foto cedida por INTEMAN, S.A.).

según Concawe, 1983; es posible que los fluidos se infecten con bacterias patógenas procedentes de pájaros, ratas o perros que pueden tener acceso a la planta, etc. Sin embargo, los tipos de bacterias no patógenas presentes en los fluidos son antagónicas a las patógenas y entonces estas últimas normalmente sobreviven durante cortos períodos de tiempo y es poco probable que alcancen concentraciones significativas. Se debe recordar que estamos rodeados de bacterias: en la piel, aire, en el agua potable, en los alimentos, por ejemplo la leche pasteurizada puede contener más de 30.000 bacterias por ml.

Se ha indicado a menudo que la exposición a bacterias en fluidos da lugar a un incremento de las infecciones de la piel y de las vías respiratorias. Hasta el momento **no hay evidencia** toxicológica. No existe evidencia de ningún incremento de los problemas respiratorios ni de piel. Ha habido casos ocasionales de incremento en problemas de piel aparentemente asociados con una gran colonia bacteriana en los fluidos. Sin embargo, no está claro si la asociación ha sido con las mismas bacterias o con los cambios producidos en el fluido.

Es posible que las bacterias conviertan a los componentes del fluido en otros compuestos más irritantes o que liberen productos químicos irritantes o sensibilizantes si están presentes en suficiente concentración. Estas posibilidades son buenas razones para practicar una buena higiene (limpieza) y controlar el contenido bacteriano a un nivel razonable.

En cuanto a los problemas respiratorios hay una posibilidad de tener respuesta alérgica a proteínas externas si las nieblas del fluido contienen gran número de bacterias vivas o muertas se liberan en la atmósfera. De nuevo **no hay evidencia** de este problema en los talleres, aunque se ha identificado en algunos casos en que se ha humidificado el aire acondicionado con agua contaminada con gran número de microorganismos.

Por razones técnicas es deseable el control del crecimiento bacteriano. Altos niveles de contaminación microbiana en los fluidos provocan la separación de la fracción aceitosa, decrecimiento de la protección contra la corrosión y en general pérdida de actividad del fluido. Se desarrollan malos olores, por ejemplo con algunas bacterias anaerobias se forma ácido sulfhídrico. También se forman lodos microbianos que pueden boquear los filtros.

La infección microbiana de los fluidos se controla normalmente con el uso de **biocidas** que matan a los microorganismos o por **bioestáticos** que restringen el crecimiento microbiano. Por su naturaleza, los biocidas en forma concentrada son bastante tóxicos por ingestión e irritantes para ojos y piel. Por lo tanto su uso debe ser cuidadosamente controlado. En las concentraciones normales de uso y siguiendo las **recomendaciones de los suministradores**, los biocidas no deben presentar riesgos para la salud. Sin embargo, el uso de concentraciones excesivas para "compensar pérdidas" puede causar irritación de la piel, es decir, como en el uso del fluido se producen pérdidas del mismo por evaporación, salpicaduras, etc. no es rara la adición periódica de pequeñas cantidades de fluido, con lo que se produce un aumento en la cantidad presente de biocida en el fluido y, como se ha dicho antes, el biocida al aumentar su concentración aumenta su toxicidad. Se ha sugerido también que la inhalación de nieblas del fluido conteniendo biocida puede causar problemas respiratorios,

sin embargo, no parece probable que si se tiene en cuenta la concentración del biocida en el fluido, del orden del 2%, se produzca una concentración en la atmósfera de trabajo capaz de producir un efecto nocivo para la salud del utilizador.

En conclusión:

- Una población bacteriana de 10^3 /ml es normal en el agua de uso y los problemas técnicos no aparecerán hasta alcanzar 10^7 /ml.
- Desde el punto de vista de las infecciones microbianas, no hay evidencia real de efectos dañinos contra la salud por parte de los microorganismos contenidos en los fluidos.
- El uso de concentraciones excesivas de biocidas causa frecuentemente dermatitis.

SELECCION DE BIOCIDAS

La contaminación microbiana descontrolada de los fluidos para trabajar con metales puede causar una dramática reducción en la vida efectiva del fluido y ocasionar problemas de corrosión y bloqueo de filtros entre otros (Shenan, 1983). Un método para controlar la contaminación es el uso de biocidas.

Para seleccionar un biocida de forma adecuada se deben tener en cuenta tres factores:

- su perfil toxicológico
- el impacto ambiental
- su eficacia en el uso

Su perfil toxicológico incluye: toxicidad aguda y crónica, irritación de la piel y de los ojos, efectos por inhalación y efectos alérgicos potenciales.

En cuanto a las consideraciones ambientales se basan en los datos de biodegradabilidad de los ingredientes activos biológicamente. Por ejemplo algunos derivados halogenados de los fenoles, biocidas muy utilizados hasta ahora, se resisten a la biodegradación cuando son eliminados con las aguas residuales. Algunos biocidas modernos tienen la ventaja de que la molécula activa se separa de un compuesto condensado inestable y no es persistente, por ejemplo los liberadores de formaldehído.

En cuanto a la eficacia de su uso, debemos tener en cuenta que el término "biocida" se aplica a menudo a todos los productos químicos que inhiben la actividad microbiana. En la práctica, la distinción entre acción biocida y acción biostática es a menudo meramente una función de concentración, siendo el mismo compuesto biocida a altas concentraciones, y biostático a niveles bajos (Ogden, 1983). También existen biostáticos específicos basados en la química de los boratos (amidas, ésteres, etc.) (Pryce, 1989). Además, deben ser compatibles con los otros ingredientes del fluido y no provocar reacciones de oxidación.

Derivados fenólicos

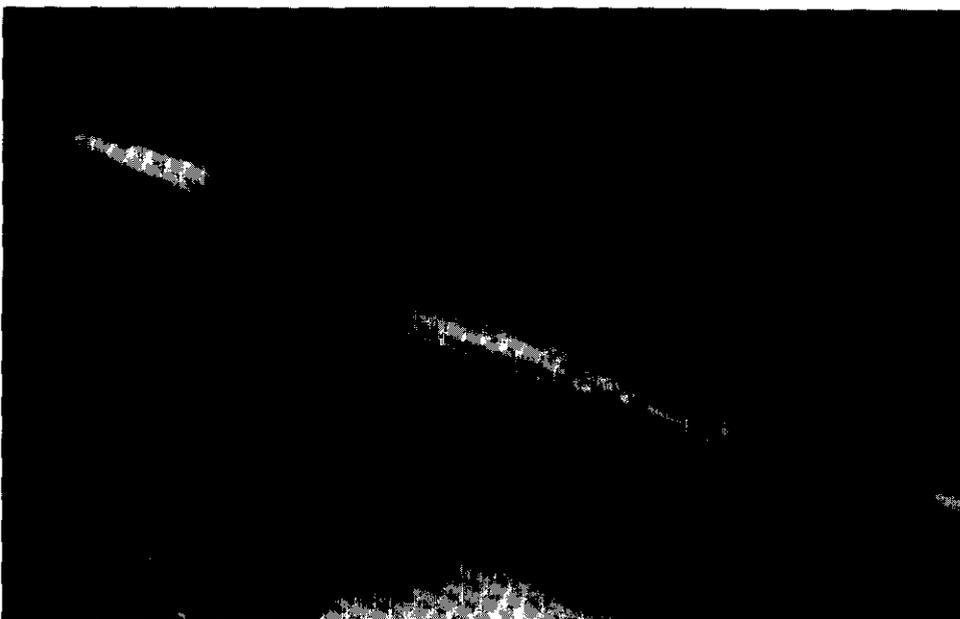
Se utilizan desde hace mucho tiempo y su forma de actuar consiste en destruir o inactivar los mecanismos enzimáticos normales y/o los mecanismos de transporte de la célula.

La mayor desventaja de los derivados fenólicos está ligada a su toxicidad y a la irritación potencial de la piel. Además los derivados halogenados sobre todo los clorofenoles son difícilmente biodegradables.

Biocidas liberadores de formaldehído

- Formaldehído (formalina) reacciona con el grupo amino de las proteínas de las células. Es volátil y tóxico, potencialmente cancerígeno.

- Los productos liberadores de formaldehído p.e. tris-(hidroximetil)-nitrometano lentamente liberan formaldehído por hidrólisis. Aunque su espectro de actividad no es tan amplio como el del formaldehído mismo, esto queda compensado por una gran reducción en la irritación y toxicidad asociada con la formalina. En general son compuestos lineales y cíclicos, reversibles de formaldehído con una variedad de moléculas orgánicas.



Generación de nieblas en mecanizados a alta velocidad. (Foto cedida por INTEMAN, S.A.).

Muchos son condensados de formaldehído y aminoras que establecen en agua un equilibrio entre formaldehído y amina con la formación de iminas altamente reactivas como intermedios. Las iminas son susceptibles a un ataque nucleofílico y reaccionan con los componentes de la célula (ácidos nucleicos o aminoácidos).

Los generadores de formaldehído tienen algunas desventajas. Su reactividad química es alta y se pueden formar compuestos resinosos con un gran número de productos contenidos en las formulaciones de los fluidos.

Compuesto de amonio cuaternario

Estos compuestos son biocidas válidos para muchas aplicaciones pero son químicamente incompatibles con una gran cantidad de productos contenidos en las formulaciones de los fluidos, por ejemplo los tensioactivos aniónicos y no iónicos, fosfolípidos y grasas.

Mezclas de biocidas

Se considera una buena práctica usar dos biocidas químicamente diferentes. Por ejemplo un bactericida liberador de formaldehído combinado con un fungicida compatible. Esto da un ancho espectro microbiano o bien produce efectos sinérgicos permitiendo incorporar ingredientes activos en dosis bajas al fluido. Además así se puede disminuir la toxicidad ambiental o la posible irritación de piel y ojos. Ejemplos característicos son: mezclas de benzilhemiformal (alcohol benzílico condensado con formaldehído) y fenoles, triazinas con omadinas (piridinotinas), etc.

El agente quelante EDTA tiene un efecto potenciador para un gran número de biocidas. Parece ser que un biocida usado con EDTA puede ser más efectivo que las mezclas de biocidas. Los cationes inorgánicos juegan un importante papel en el mantenimiento de la integridad de las membranas de plasma y el efecto adicional antimicrobiano de EDTA y otros quelatos puede ser debido a su facilidad para combinarse con los cationes divalentes de la estructura de la membrana.

Biocidas nitrados

Los biocidas nitrados pueden considerarse como precursores potenciales de nitrosaminas en los fluidos acuosos de mecanizado (Ducos, 1985).

Desde 1977 se conoce bien la presencia de N-nitrosodietanolamina (NDELA) en los fluidos acuosos que contienen nitrito sódico como agente anticorrosivo y también que NDELA se debe considerar como cancerígeno para el hombre así como otras nitrosaminas.

Como una consecuencia lógica de estos conocimientos, aparecieron en el "mercado" los denominados fluidos de corte "sin nitritos" sugiriendo con este nombre la imposibilidad de formación de nitrosaminas en el seno del fluido.

Sin embargo, se ha comprobado que la utilización de biocidas nitrados en fluidos de corte "sin nitritos" pueden conducir a la formación del ión nitrito y por consiguiente a la generación de nitrosaminas por reacción con las aminoras prácticamente inevitables en las formulaciones de los fluidos.

Un ejemplo es el biocida Bronopol (2-bromo-nitropropano-1,3-diol) que se comporta como agente nitrosante de la dietanolamina, observándose que su poder nitrosante aumenta al aumentar el pH de la disolución. Entre los biocidas nitrados tienen especial peligrosidad los que se comportan como el Bioban P 1487 (mezcla de derivados nitrados de la morfolina), por el riesgo añadi-

do de formar nitrosaminas volátiles susceptibles de ser inhaladas.

Calidad del agua

En cuanto a la calidad del agua desde el punto de vista microbiológico y químico se debe decir que tiene gran importancia en la vida del fluido. Idealmente se debe emplear agua desionizada y/o destilada, si el agua potable es de buena calidad puede ser usada directamente para preparar las disoluciones de trabajo.

La dureza del agua afecta mucho al estatus químico y biológico del fluido. La efectividad de muchos productos antimicrobianos se reduce por la dureza del agua aunque las razones de este comportamiento no están muy claras.

NITROSAMINAS-CÁNCER

Desde 1956 en que MAGEE y BARNES describieron un proceso cancerígeno en ratas por la acción de de N-nitrosodimetilamina, más de cien compuestos de esta familia se han considerado cancerígenos o potencialmente cancerígenos.

Actualmente se publican más de 1400 trabajos cada año sobre este tipo de compuestos por muchas razones entre las que se encuentran:

- el importante riesgo cancerígeno
- la presencia de este tipo de compuestos en numerosos productos de la cosmética, alimentación, industria, etc.
- la formación de los mismos a partir de sus precursores "in situ"
- la presencia de algunas nitrosaminas en el ambiente humano.
- la posibilidad de formación "in vivo" de algunos potentes cancerígenos a partir de aminas y agentes nitrosantes.

Nitrosación de aminas

Las aminas requieren particular atención porque en presencia de agentes nitrosantes se pueden transformar en nitrosaminas potencialmente cancerígenas.

La formación de nitrosaminas a partir de aminas no sólo se ha observado en modelos experimentales sino también en el puesto de trabajo. Aunque las aminas secundarias son las que se nitrosan más fácilmente, también las primarias y terciarias pueden sufrir reacciones de nitrosación siendo los óxidos de nitrógeno los agentes nitrosantes más probables. Además la nitrosación de aminas se puede realizar por cloruro de nitrosilo, nitrosilo-ésteres, nitritos metálicos, compuestos nitroso y derivados nitrados. Hay varios factores que determinan la extensión de la nitrosación en el proceso industrial: el pH, la temperatura, catalizadores e inhibidores. Por ahora no es posible hacer predicciones cuantitativas sobre la formación de nitrosaminas en las complejas condiciones del puesto de trabajo y por las mezclas de sustancias presentes.

Se deben tomar dos medidas de precaución al utilizar aminas en el puesto de trabajo (DFG, 1990):

1) Se debe reducir al mínimo la exposición simultánea con agentes nitrosantes. Esto se lleva a la práctica eliminando los agentes nitrosantes o, si es absolutamente necesaria su presencia, reemplazándolos por sustancias que no den lugar a la formación de nitrosaminas cancerígenas. En particular, el nivel de óxidos de nitrógeno en el puesto de trabajo se debe evaluar y reducir cuanto sea necesario.

2) El nivel de nitrosaminas en el ambiente del puesto de trabajo y en productos que contienen aminas debe ser evaluado. Esto se aplica particularmente cuando las aminas que se usan pueden dar compuestos nitrosos altamente cancerígenos.

Nitrosaminas en fluidos para trabajar con metales

En los lubricantes-refrigerantes empleados en la industria sobre todo para trabajar con metales que se presentan en forma de disoluciones acuosas, microemulsiones y emulsiones lechosas, no es difícil encontrar en sus formulaciones agentes nitrosantes como nitritos metálicos, nitroso-compuestos y otros. Aminas primarias, secundarias y terciarias son componentes habituales de estos fluidos. Los agentes nitrosantes pueden reaccionar con las aminas en la propia disolución para dar nitrosaminas, siendo esta reacción favorecida por las condiciones de uso: la temperatura de trabajo, el pH de la disolución y a veces la presencia de iones metálicos y otros aditivos que catalizan la reacción. No se debe olvidar la acción como agentes nitrosantes de los óxidos de nitrógeno presentes en el ambiente de trabajo.

En numerosos fluidos se ha detectado N-nitrosodietanolamina generada a partir de nitrito sódico y dietanolamina añadida al fluido como tal o bien como impureza que acompaña prácticamente siempre a la tictanolamina que se adiciona al fluido.

También se ha detectado N-nitrosomorfina en fluidos denominados "sin nitritos". La morfina y sus derivados empleados a menudo como bactericidas e inhibidores de la corrosión producen N-nitrosomorfina volátil con una gente nitrosante. Esta volatilidad le confiere una mayor importancia desde el punto de vista de la higiene industrial por la facilidad de pasar al ambiente y ser inhalada con el aire.

En consecuencia y a instancias de distintos organismos internacionales se tiende a eliminar de algunas formulaciones de los fluidos los aditivos precursores de las nitrosaminas.

Hasta el presente, en la CE no hay límites de exposición para nitrosaminas en los fluidos para trabajar con metales, pero algunos países han tomado medidas al respecto. Por ejemplo existe en Francia desde 1983 una reglamentación en que se fijan valores máximos permitidos para la concentración de nitrosaminas (N-Nitrosodipropilamina) en productos antiparasitarios.

La DFG en Alemania introduce entre los compuestos sospechosos de tener potencial cancerígeno a "los fluidos para trabajar con metales que contienen nitrito o compuestos capaces de proporcionar el ión nitrito y sustancias capaces de reaccionar con nitrito para dar nitrosaminas". Figura en el Informe nº XXI editado en 1985. Además en el Informe nº XXVI editado en 1990 aparecen en el listado de valores MAK nueve compuestos con la

indicación de que por reacción con agentes nitrosantes pueden dar lugar a la formación de N-nitrosoderivados cancerígenos.

En USA, se prohibió ya en 1984 añadir agentes nitrosantes a fluidos acuosos que tuvieran en su composición una sal de trietanolamina de un ácido tricarbólico.

En la edición del 1.7.90 del Code of Federal Regulation se amplió la prohibición de 1984 y se definen los términos con más amplitud. Así se denomina "agente nitrosante" a cualquier sustancia que pueda transferir un grupo nitrosilo (-NO) a aminas primarias, secundarias o terciarias para formar la correspondiente nitrosaminas. Se prohíbe añadir agentes nitrosantes a fluidos que contengan:

- una mezcla de mono y diamidas de un ácido orgánico.
- una sal de trietanolamina de un ácido orgánico sustituido.

Agradecimientos

Se agradece la colaboración de B. Gómez Llona y C. Fernández en la preparación del artículo.

BIBLIOGRAFÍA

ACGIH. AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS. Generalitat Valenciana, 1991. TLVs. Valores límite e índices biológicos de exposición para 1991-92.

Arreté du 4 nov. (1983). Teneurs maximales admissibles en nitrosamine dans les produits antiparasitaires. J.O.: - N.C. du 18 nov. 1983.

BLOME, H., (1990), Problematik der Beurteilung von Arbeitsbereichen bei Vorliegen von Kohlschuerstoffen, Staub-Reinhaltung der Luft 50, p. 3-6.

CONCAWE (1983), Health Apects of Lubricants, Report n° 1/83.

Ibid (1987), Report n° 5/87.

DFG. Deutsche Forschungsgemeinschaft.

MAK. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen.

Maximun Concentrations at the Workplace and Biological Tolerance Values for Working Materials (1990), Report n° XXVI, Commision for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area (DFG), VCH, Weinheim, Alemania.

DUCOS, P. MAIRE, C., (1985), Les biocides nités, INRS, Cahiers des notes documentaires n° 121, p. 465-468.

IARC. Internacional Agency for Researchs on Cancer.

IARC. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, (1984), Vol. 33, Mineral Oils, p. 106, Lyon, France.

Metal-Working Fluids (1984), Code of Federal Regulation, 40 CFR Part 747, USA. Ibid, (1990)

Metal-Working Fluids, Microbiology and Biocides (1988), Rossmore, H.W., Air Quality and Coolant Management Conference, Ford.

OGDEN, P.H., (1983), Chemical in the Oil Industry.

PRYCE, D.W., (1989), Soluble Oil Dermatitis: A Review, J. Soc. Occup. Med. 39, p. 93-98.

SHENAN, J.L. (1983), Biocides for aqueous metal-working fluids, Tribology International, Vol. 16, n°6 p. 317-330.

Trends in Cutting Fluid Technology (1987), Lubrizol.