

PRODUCTOS EMPLEADOS EN EL SECTOR DEL CALZADO

Manuel Guiral Julián / Francisco Periago Jiménez / Juan Viguera Rubio



INTRODUCCION

La realización del «Mapa de Riesgos» del calzado, ha permitido localizar y definir una amplia variedad de productos que dadas las características de fabricación del sector se utilizan en la mayoría de los procesos y tareas.

Una idea de la gran cantidad de productos incorporados al proceso productivo, la da el hecho de que han sido localizados alrededor de 2.600 aunque hay que tener en cuenta que al tratarse de un estudio realizado a nivel nacional un mismo producto ha podido ser recogido en varias localidades.

La habitual utilización de éstos productos en cuya composición intervienen sustancias orgánicas de acción tóxico-sistémica sobre el organismo, es origen de una gran parte de los riesgos detectados en el sector, es conveniente destacar a éste respecto, la extendida presencia en las formulaciones del *n*-Hexano, sustancia de reconocida acción tóxica.

Los productos químicos utilizados en la fabricación del calzado y que se han agrupado en el punto 3, pueden, a pesar de su variedad, considerarse formados en la mayoría de los casos, por una fracción no volátil —base— dispersa en un medio volátil —disolvente— que puede ser acuoso o más frecuentemente de tipo orgánico.

Desde el punto de vista de Higiene Industrial, los más interesantes son los disolventes de tipo orgánico, que rara vez están constituidos por un único compuesto sino que son mezclas de sustancias pertene-

cientes a las distintas familias de la Química Orgánica (hidrocarburos, ésteres, cetonas, etc.) y que se caracterizan por ser líquidos apolares o poco polares con una apreciable tensión de vapor que les permite pasar con facilidad a la atmósfera.

La composición de estos disolventes es muy variada ya que deben ser compatibles con las diversas bases de los productos de que forman parte así como poseer unas propiedades (rapidez de secado, uniformidad en la distribución, etc.) tales que permitan su adecuado empleo en el proceso productivo. Sin embargo, también, es preciso señalar que no son infrecuentes cambios en la formulación de los disolventes de productos concretos debido a las oscilaciones que sufren en el mercado, el precio de sus componentes.

Por otra parte, la manipulación en ocasiones incorrecta de los productos utilizados en el Sector del Calzado lleva consigo, principalmente, dos clases de riesgos. La primera el «riesgo por contacto» puesto que las sustancias que los componen pueden penetrar a través de la piel e incluso provocar una agresión sobre la misma y la segunda, de mayor significación, es el de «inhalación de vapores orgánicos» debido a la volatilidad de los disolventes empleados.

En ambos casos tiene una gran importancia conocer la composición de estos disolventes ya que ello permite estimar su potencial peligrosidad si se conocen las características toxicológicas de sus componentes así como sus tensiones de vapor, que indican la facilidad con que pueden pasar al ambiente laboral.

Así pues, el objetivo de este trabajo es el análisis de los productos más frecuentemente empleados en este Sector incidiendo especialmente en la fracción volátil en donde se valoran los compuestos que la forman no sólo cualitativamente, sino también, semicuantitativamente.

MATERIAL Y METODOS

Para la realización de este estudio, se han recogido para su posterior análisis 260 muestras de distintas regiones españolas donde el Sector del Calzado tiene una apreciable implantación.

Para la identificación de los distintos componentes de los disolventes de estas muestras se ha recurrido a la Cromatografía de Gases. Para ello, se procede a disolver una pequeña cantidad de dichas muestras en sulfuro de carbono (aproximadamente 25 microlitros por ml. de sulfuro de carbono) y se inyecta directamente en el cromatógrafo, previa centrifugación, si se considera conveniente.

El análisis se repite empleando columnas de distinta polaridad (FFAP, Carbowax 20M, Apiezon L, OV-101, etc.) para minimizar la posibilidad de error. En el caso

CONDICIONES DE TRABAJO Y SALUD

de existir dudas sobre la identificación de algún compuesto se recurre a la Espectrometría de Masas.

Para la determinación de ciertas sustancias orgánicas poco volátiles como los isocianatos se ha empleado la Espectrofotometría Infrarroja.

RESULTADOS

Para facilitar una mejor comprensión de los resultados las muestras se han agrupado en bloques homogéneos, atendiendo a su empleo, que se presentan en la tabla siguiente en donde se refleja su frecuencia de aparición expresada como porcentaje de ocasiones en que se ha localizado cada grupo de productos, frente al conjunto de los utilizados.

PRODUCTOS QUÍMICOS	FRECUENCIA DE APARICION (%)
Adhesivos caucho natural o sintético (base solvente orgánicos)	48,9
Adhesivos poliuretano	4,7
Otros adhesivos	2,5
Brillantinas	22,3
Disolventes	17,9
Endurecedores y catalizadores	3,7

Se observa que dentro del grupo de los adhesivos los más frecuentemente empleados son aquellos cu

ya base es caucho natural o sintético mientras que está poco extendido la utilización de los de poliuretano o de otras clases (neopreno, etc.) Como, además, no se han apreciado diferencias sustanciales en la composición de la fracción volátil de los pegamentos de uno u otro tipo, sus análisis se muestran conjuntamente bajo el epígrafe genérico de «adhesivos».

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en las determinaciones de los disolventes de distintos productos de este Sector. De cada sustancia identificada se muestra su frecuencia de detección, como relación entre el número de veces en que se ha encontrado y el número de productos de cada grupo analizado; igualmente se refleja una distribución del porcentaje de ocasiones en que cada sustancia constituía el componente mayoritario de la fracción volátil del producto; era un componente intermedio, o bien, lo era minoritario.

El Cuadro 1 corresponde al conjunto de adhesivos analizados, y en él se pone de manifiesto que los componentes volátiles fundamentales de los pegamentos empleados en el Sector son el Tolueno, Hexano y sus Isómeros, que se han detectado en más del 75% de los adhesivos analizados. Se ha establecido un segundo grupo de sustancias, con una frecuencia de detección media-alta, cuya presencia en las formulaciones es preferentemente intermedia o minoritaria. El tercer y cuarto grupo de sustancias lo componen aquellas que han sido detectadas con una frecuencia media o baja y que, en su mayor parte, constituyen componentes volátiles, intermedios o minoritarios, en las formulaciones de los adhesivos.

Rangos de frecuencia de detección	Sustancias	Frecuencia de detección	Distribución presencia en la formulación (fracción volátil)		
			Componente mayoritario %	Intermedio %	Minoritario %
Superior al 75%	Tolueno	98.5	69.5	26.6	3.9
	n-hexano	77.7	31.7	60.4	7.9
	Otros Isómeros hexano	76.9	85	15	—
40-75%	Heptanos	64.6	6	34.5	31
	Acetona	56.2	37	32.9	17.8
	Metil-Etil-Cetona	49.2	25	53.1	7.8
10-40%	Xilenos	29.2	—	2.6	15.8
	Etilbenceno	27.7	—	11.1	11.1
	Acetato Etilo	17.7	8.7	43.5	30.4
Inferior al 10%	Acetato Isobutilo	6.9	11.1	44.4	33.3
	Octano	4.6	—	50	33.3
	Metil-Isobutil-Cetona	4.6	—	83.3	—
	Benceno	0.8	—	100	—
	Oxido mesitilo	0.8	—	—	—
	Diaceton alcohol	0.8	—	100	—
	Cloruro Metileno	0.8	—	100	—
Tricloroetileno	0.8	—	100	—	

En las brillantinas analizadas, se ha detectado la presencia de los componentes volátiles que se relacionan en el Cuadro 2. El primer resultado a destacar es que el 37.1% de las brillantinas, utilizan el agua como disolvente mayoritario. En segundo lugar puede observarse que, entre las que incluyen sustancias

orgánicas, se ha detectado un número considerable de productos distintos, lo que da una idea respecto a que los componentes volátiles de estas brillantinas son, en general, una mezcla compleja y, por tanto, en los ambientes de trabajo en que se emplean, es esperable que se reproduzcan mezclas semejantes.

CUADRO 2
Brillantinas

Rangos de frecuencia de detección	Sustancias	Frecuencia de detección	Distribución presencia en la formulación (fracción volátil)		
			Componente mayoritario %	Intermedio %	Minoritario %
Superior al 30%	Tolueno	48.6	82.4	14.7	—
20-30%	Xilenos	25.7	11.1	44.4	16.7
	Etilbenceno	25.7	16.6	38.9	33.3
	Isopropanol	20	50	21.4	7.1
10-20%	Acetato Etilo	15.7	45.4	18.2	27.3
	Acetato Isobutilo	14.3	30	70	—
	2-etoxietanol	14.3	—	—	10
	Metil-etil-cetona	10	28.6	57.1	—
5-10%	Metil-isobutil-cetona	8.6	33.3	—	33.3
	Isobutanol	8.6	33.3	—	33.3
	Metil-cellosolve	8.6	—	—	—
	Acetato 2-etoxietilo	8.6	33.3	—	50
	Acetona	7.1	60	20	—
	Acetano n-butilo	7.1	—	80	—
	n-hexano	5.7	25	75	—
	Otros Isómeros hexano	5.7	50	50	—
	Otras cetonas	5.7	25	—	—
Butil cellosolve	5.7	25	—	—	
Inferior a 5%	Decano	4.3	—	66.7	—
	Etanol	2.9	100	—	—
	Benceno	2.9	50	—	50
	Metanol	2.9	—	100	—
	Heptanos	2.9	50	50	—
	Otros Hidrocarburos alifáticos	2.9	—	—	50
	Otros Hidrocarburos aromáticos tipo C ₉	1.4	—	—	—
	Octano	1.4	—	100	—
	Diaceton alcohol	1.4	—	—	100
	Hidrocarburos Terpénicos	1.4	100	—	—
	α-pineno	1.4	100	—	—
	β-pineno	1.4	—	100	—
	Butiglicidileter	1.4	100	—	—

Brillantinas acuosas

—	Agua	37.1	100	—	—
---	------	------	-----	---	---

En el 77.6% de los disolventes analizados se detectó tolueno en la fracción volátil, siendo esta sustancia el componente mayoritario en el 86.8% de los casos, tal como se refleja en el Cuadro 3. Otras sustancias, tales como el heptano, metil-etil-cetona, el hexano y sus isómeros, etc. presentan una frecuencia de

detección notablemente menor. Asimismo, de los resultados presentados en este cuadro se desprende que, sustancias como la ciclohexanona y el percloroetileno, se utilizan con escasa frecuencia en la formulación de los disolventes del sector, si bien cuando se emplean, constituyen el componente mayoritario.

**CUADRO 3
Disolventes**

Rangos de frecuencia de detección	Sustancias	Frecuencia de detección	Distribución presencia en la formulación (fracción volátil)		
			Componente mayoritario %	Intermedio %	Minoritario %
Superior al 75%	Tolueno	77.6	86.8	13.2	—
20-75%	Heptanos	30.6	66.7	20	13.3
	Metil-etil-cetona	30.6	86.7	6.7	6.7
	n-hexano	20.4	20	70	10
	Otros Isómeros hexano	20.4	70	30	—
10-20%	Acetato Etilo	18.4	55.5	44.4	—
	Octano	16.3	37.5	62.5	—
	Acetona	14.3	71.4	28.6	—
Inferior al 10%	Tricloroetileno	8.2	50	25	25
	Xilenos	6.1	66.6	—	—
	Etilbenceno	4.1	50	50	—
	Metil-Isobutil-Cetona	4.1	—	50	50
	Acetato Isobutilo	4.1	—	100	—
	Decano	2	—	100	—
	Ciclohexanona	2	100	—	—
	Isopropanol	2	—	100	—
	Diaceton alcohol	2	—	100	—
	1-1-1-Tricoloroetano	2	—	100	—
	Percloroetileno	2	100	—	—
	Etanol	2	—	100	—

El cuarto bloque de productos analizados lo constituyen los endurecedores o catalizadores. Las distintas sustancias detectadas en su fracción volátil se relacionan en el Cuadro 4 en el que se observa que el 57.1% de aquellos tienen como componente mayoritario el cloruro de metileno. El tolueno, interviene en la formulación del 64.3% de los endurecedores o catalizadores analizados, constituyendo el componente mayoritario en el 66.7% de los casos. Otras sustancias detectadas con una frecuencia media-alta son el clorobenceno, los isocianatos y el hexano y sus

isómeros. Estas últimas, así como las restantes sustancias que se presentan con una menor frecuencia de detección, no es esperable que se encuentren en los ambientes de trabajo en unas concentraciones significativas ya que, por otra parte, el consumo de endurecedores y catalizadores es mínimo, siendo por tanto el tolueno y, fundamentalmente, el cloruro de metileno, la sustancia que cabe esperar sea detectada en los ambientes de trabajo en que se utilicen endurecedores o catalizadores para los adhesivos.

**CUADRO 4
Endurecedores y Catalizadores**

Rangos de frecuencia de detección	Sustancias	Frecuencia de detección	Distribución presencia en la formulación (fracción volátil)		
			Componente mayoritario %	Intermedio %	Minoritario %
Superior al 50%	Tolueno	64.3	66.7	33.3	—
	Cloruro Metileno	57.1	100	—	—
25-50%	Clorobenceno	42.9	66.7	—	—
	Isocianatos	35.7	40	60	—
	n-hexano	28.6	25	75	—
	Otros Isómeros hexano	28.6	50	50	—
10-25%	Metil-Etil-Cetona	14.3	100	—	—
Inferior al 10%	Heptanos	7.1	—	100	—
	Acetona	7.1	—	—	100
	Acetato Etilo	7.1	100	—	—
	Acetato n-butilo	7.1	—	—	100
	Isopropanol	7.1	—	100	—



Del estudio realizado se desprende, igualmente, que el consumo de pegamentos más frecuente por día y Empresa, se sitúa en torno a los 20 Kgrs. aunque se presentan importantes desviaciones. A estos pegamentos se les adicionan en ocasiones endurecedores en una proporción del orden del 1% en peso.

Las brillantinas o brillos, incorporadas en las últimas fases del proceso productivo a fin de proporcionar al calzado su apariencia final, mantienen como más frecuente un consumo de un litro/día y Empresa.

TOXICOLOGIA

Las diferentes sustancias utilizadas en la fabricación de calzado pueden suponer un riesgo importante para los trabajadores dado los efectos tóxicos, en algunos casos graves, de las mismas sobre el organismo.

A este respecto se resumen a continuación los mecanismos toxicológicos y efectos sobre la salud que algunas de las sustancias detectadas pueden provocar en personas expuestas a ellas de forma continuada y a concentraciones elevadas.

n-Hexano

Entre el 50-60% de la fracción absorbida por vía respiratoria, es eliminada por esta misma vía, y aunque la tercera parte de la cantidad absorbida se metabolice rápidamente por la orina es presumible que produzca una acumulación durante la semana de trabajo.

El metabolismo del n-hexano es complejo; primero se transforma en 2-hexano, éste a su vez es convertido a metil n-butil cetona y finalmente a 2,5-hexanodiona que se elimina por la orina y que es el verdadero responsable de las polineuritis o neuropatías periféricas distales achacadas al n-hexano.

Tolueno

La absorción por vía pulmonar del tolueno es aproximadamente el 50% de la dosis recibida durante un período de 5 horas. Entre el 15-20% es eliminado en el aire exhalado y alrededor del 80% se transforma en el hígado en ácido benzoico del que a su vez el 80% se elimina como ácido hipúrico y el 20% como benzoilglucoronido, ambos por vía urinaria.

Benceno

La absorción por vía pulmonar del benceno es aproximadamente el 46% de la dosis recibida durante la exposición. Una fracción notable es eliminada como tal en el aire exhalado. Una serie de reacciones metabólicas conduce a la formación de fenol que es excretado en la orina, conjugado con ácido glucurónico o con el anión sulfato.

Cloruro de metileno

La característica más destacable de este compuesto es su biotransformación a CO, que lleva consigo un aumento del contenido de carboxihemoglobina en sangre. Alrededor del 25% del compuesto absorbido se excreta en forma de CO y la eliminación del cloruro de metileno por vía respiratoria es menor del 5% de la cantidad absorbida.

Metil etil cetona

En su transformación metabólica este compuesto sufre una reducción hasta alcoholes, que son eliminados por vía urinaria, junto con una porción del compuesto sin metabolizar. Asimismo, otra fracción se elimina por vía respiratoria.

Acetona

La acetona, cuando se inhala, se metaboliza en una proporción elevada, eliminándose en el aire exhalado aproximadamente un 53% de la dosis recibida en forma de CO₂; mientras que sólo se elimina un 7% sin transformar.

Efectos tóxicos

Todos estos compuestos, así como la mayoría de los disolventes orgánicos, son irritantes del sistema respiratorio, depresores del sistema nervioso central —de ahí su carácter anestésico y narcótico—, capaces de producir dermatitis y de desencadenar, en mayor o menor grado, alteraciones de la función hepática.

Además, algunos de ellos pueden producir acciones concretas. Así, la metil-n-butil cetona y el n-hexano, a través de su metabolito 2,5 —hexanodiona, da lugar a alteraciones en el sistema nervioso periférico que producen polineuritis o neuropatías periféricas distales, que se inician en las extremidades inferiores y posteriormente en manos. Antes de aparecer la sintomatología clínica, se puede detectar una disminución significativa de la velocidad de conducción nerviosa y que este enlentecimiento se hace más pronunciado con el desarrollo temporal y la intensidad de la neuropatía.

Es de destacar que la metil etil cetona, aunque no la produce ella sola, sí es capaz de potenciar la acción neurotóxica del n-hexano y de la metil-n-butil cetona, cuando se absorben conjuntamente.

El benceno, ejerce acción sobre la médula ósea, produciendo anemia aplásica, leucemia y eritroleucemia, considerándose, por ello, el componente más tóxico de la serie de hidrocarburos aromáticos. Es considerado por la A.C.G.I.H. como sospechoso de ser cancerígeno para el hombre.

Respecto al Cloruro de Metileno, también en 1988 la A.C.G.I.H. adoptó su inclusión en la relación de compuestos sospechosos de ser cancerígenos para el hombre.

