EVALUACION DE CROMO EN AMBIENTES DE TRABAJO EN UNA INDUSTRIA DE CURTIEMBRES Y UNA DE GALVANOPLASTIA

Sonia Agudelo V., Martha Duarte A*.

*Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, A.A.14490 Santafé de Bogotá, Colombia.

Keywords: cromo, aire, curtiembres, galvanoplastia, contaminación, valores límite umbral.

RESUMEN

Fueron determinados los contenidos de cromo hexavalente y cromo total soluble en muestras de aire, para una industria de curtiembres y una de galvanoplastia, ubicadas en Santafé de Bogotá, con el fin de evaluar el riesgo por exposición ocupacional a estas especies.

Las muestras fueron recolectadas por medio de bombas de succión, colocadas en la zona de respiración de los trabajadores, utilizando como elemento de captación filtros de membrana de cloruro de polivinilo PVC. Fue utilizado como sistema de muestreo el método de período parcial con muestras consecutivas. La especie Cr(VI) fue determinada por colorimetría y cromo total soluble por espectrofotometría de absorción atómica con llama, previa optimización de los métodos. Para la industria de curtiembres los contenidos de Cr(VI) oscilan entre no detectables y 9.4µg/m³ de aire y cromo total soluble entre no detectable y 74.0µg/m³. Para la industria de galvanoplastia fueron encontrados contenidos de Cr(VI) entre no detectable y 140µg/m³ y cromo total soluble entre no detectable y 500µg/m³. Para las dos industrias estudiadas se superan los niveles permitidos durante varios muestreos.

ABSTRACT

In tannery and galvanoplasty industries situated in Santafé de Bogotá (Colombia) hexavalent chromium and total soluble chromium were determinated in air samples in order to evaluated occupational exposition and risks for the worker of these factories. Samples were collected by suction pumps located near the breathing space of workers using PVC filters as captors.

Samples were collected following the methodology of Partial Consecutive Periods. Determination of Cr(VI) was done colorimetrically. Total soluble chromium was determinated by flame atomic absorption, previous optimization of procedures. Results for tannery Cr(VI) are located in the range non detectable to 9.4µg/m³; total soluble chromium was found between non detectable and 74.0 µg/m³. Cr(VI) in galvanoplasty varies between non detectable and 140µg/m³ and total soluble chromium in the range of non detectable and 500µg/m³. Probability of occupational risk were found in tannery and galvanoplasty industries.

INTRODUCCION

La preservación y mejoramiento de la calidad ambiental de los diferentes espacios, en que el hombre desarrolla sus actividades, en particular el ambiente laboral donde ocupa hasta la tercera parte de su vida, es uno de los propósitos más importantes de la sociedad actual. Diversas enfermedades se han asociado a la presencia de contaminantes químicos en los ambientes de trabajo, entre ellas la silicosis, albutrosis saturnismo, neumoconiosis, cáncer, necrosis de tejidos, bronquitis crónica, daños en el sistema nervioso central y otras (1,2).

Los compuestos de cromo y el cromo son utilizados en procesos industriales tales como metalurgia, galvanoplastia, curtiembres, petroquímica, producción de pigmentos y otros usos menores(3). Las diferentes especies de
cromo pueden llegar al organismo por inhalación, ingestión o por absorción
a través de la piel; su toxicidad depende del estado de oxidación, de la
concentración y del tiempo de exposición. El cromo hexavalente es considerada la especie de mayor toxicidad y un posible agente cancerígeno
(1,3,4,5). Los estudios epidemiológicos y toxicológicos realizados en varios paises, han mostrado que en los trabajadores de industrias que utilizan
cromo, óxido crómico, dicromatos, cromatos, cromitas, solubles e insolubles, se presenta mayor incidencia de enfermedades cutáneas, ulceración y
perforación del tabique nasal, hemorragia, fibrosis y cáncer pulmonar entre
otras(3,6,7).

En varios países se han establecido los criterios de valoración para contaminantes atmosféricos en ambientes de trabajo, es decir se han definido los valores máximos de concentración admisibles en aire por exposición a agentes químicos(8,9,10). De estos criterios los más difundidos y utilizados a nivel mundial son los valores límite umbral (TLV), establecidos anualmente por American Conference of Governmental Industrial Higienist (ACGIH); los límites de exposición recomendados (REL) de National Institute Occupational Safety and Health (NIOSH) y los límites de exposición permi-

tida (PEL), publicados por Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Dichas instituciones establecen como límites ocupacionales, para cromatos solubles en aire, concentraciones de 25μg/m³ (NIOSH,ACGIH) (9,11); para cromatos carcinogénicos (insolubles) lμg/m³ (NIOSH,ACGIH) (11) y para sales solubles de cromo 50μg/m³ (OSHA,ACGIH) (9,10,11), valores establecidos para jornadas laborales de 8 horas diarias y 40 horas semanales. En Colombia, sólo hasta 1984 se expidió el decreto que fija funciones a diferentes instituciones para el establecimiento de concentraciones límites de agentes químicos en ambientes de trabajo. El Instituto de Seguros Sociales, ISS, indica que cerca del 20% de los trabajadores tienen el riesgo de sufrir alteraciones de salud por exposición a especies químicas en forma de aerosoles, sólidos y líquidos; sus estudios señalan que es importante la evaluación de SiO₂, metales pesados, gases y vapores orgánicos, de acuerdo con la incidencia de ciertas enfermedades que se presentan a nivel laboral(12).

En este estudio se determinaron los niveles de cromo hexavalente soluble y cromo total soluble en aire, en una industria de curtiembres y una de galvanoplastia. Los contenidos encontrados fueron comparados con los valores TLV, corregidos para la jornada laboral en Colombia de 48 horas semanales, con el fin de evaluar el riesgo por exposición ocupacional a dichas especies.

MATERIALES Y METODOS

Muestreo, Area de estudio,

Las dos industrias se encuentran localizadas en la zona urbana de Santafé de Bogotá. En la de curtiembres, con 43 trabajadores en planta, se realizan todas las operaciones propias de esta industria. Durante los procesos de teñido, curtido y pintura de las pieles se utilizan compuestos de cromo, razón por la cual se evalúa el cromo a nivel laboral, como un posible contaminante. Se seleccionaron para el muestreo trabajadores de las áreas de bodega, teñido, curtido, rebajado, pintura y tallado de pieles, y, un trabajador que realizaba varias operaciones. En la industria de galvanoplastia, especializada en cromado, se utiliza óxido crómico y ácido sulfúrico, como catalizador, en las cubas o celdas de electrólisis, arrojándose a la atmósfera vapores ácidos, óxido crómico y partículas metálicas. En dicha industria, los cuatro trabajadores de planta (denominados "varios" en este estudio) realizan todas las operaciones del proceso de cromado: desengrase, pulido, recubrimiento electrolítico y abrillantamiento de las piezas metálicas. Para el muestreo se seleccionaron los trabajadores de planta ("varios"). Se colo-

caron equipos de muestreo, a la altura de respiración de una persona, en las áreas de las celdas electrolíticas y en pulimento, con el fin de evaluar los niveles de exposición al que estaría sometido un trabajador que cumpliera su jornada total en cada una de estas actividades. Para las dos industrias la jornada laboral es de 48 horas semanales y 9 horas diarias.

Frecuencia del muestreo.

De los diferentes sistemas de muestreo recomendados para el análisis de partículas en aire(10), se escogió el método de período parcial con muestras consecutivas. Generalmente se tomaron dos muestras por día a cada trabajador, con un tiempo de captación de aire entre 2-4 horas, para cada muestra, tratando de cubrir la jornada laboral. Los volúmenes de aire, equivalentes al tiempo de muestreo, oscilaron entre 94 y 500 litros aproximadamente. En curtiembres el período de muestreo fue de seis semanas, realizando uno semanal. En galvanoplastia fue de nueve semanas, con un muestreo semanal.

Toma de muestras.

Fueron utilizadas bombas de succión para muestreo personal, con diafragma de alto flujo(10), colocadas a la altura de la zona de respiración. Como medio de captación fueron utilizados filtros de membrana de cloruro de polivinilo (PVC)(11). Las bombas fueron calibradas para un flujo de aire de 2.000+0.050L/min, empleando el método de la burbuja, mediante el equipo "Giligrator primary flow calibrator". El flujo fue calibrado antes y después de cada toma de muestra. También fueron tomadas 16 muestras de control en zonas limpias (zonas verdes Universidad Nacional) y en el laboratorio donde se procesaron las muestras, con volúmenes de aire entre 400 y 600 litros.

Análisis de las muestras.

Los filtros de PVC fueron retirados de los portafiltros, de las bombas de succión, mediante pinzas plásticas y colocados en tubos de centrífuga. Para el análisis de las muestras fue seguida la metodología dada por NIOSH(7,11). La especie cromo hexavalente fue analizada por espectrofotometría visible, por medio de la formación de un compuesto coloreado, obtenido por la reacción entre Cr(VI) y difenilcarbazida en medio ácido, cuyo máximo de absorción se encuentra en 540nm. Todas las soluciones de las muestras fueron llevadas a un volumen final de 10.0mL. También fueron determinados los contenidos de hierro, cobre y níquel por espectrofotometría de absorción atómica con llama, ya que estas especies son interferentes en el método colorimétrico, cuando ellas están presentes.

Las mismas soluciones de las muestras tratadas con difenilcarbazida, fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica con llama, a 355.4nm, para evaluar el contenido de cromo total soluble. Se utilizaron curvas de calibración, con una matriz que contenía H_2SO_4 0.5N, difenilcarbazida 25%p/v en acetona y contenidos de hierro similares a los encontrados en las muestras de aire.

RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Métodos de análisis.

El método colorimétrico presentó linealidad para el intervalo de concentraciones entre 0.00 y 0.70mg/L (r=0.9999). La recuperación de Cr(VI) de los filtros de muestreo fue igual o mayor al 90% para concentraciones mayores de 0.10mg/L. La reproducibilidad del método, representada por el coeficiente de variación, para concentraciones de 0.05mg/L fue de 9.8% (n=10), presentándose coeficientes de variación menores para concentraciones mayores.

El límite de detección experimental para Cr(VI), hallado según los criterios de Analyst(13), fue de 0.004mg/L. Los contenidos de Cu y Ni, en las muestras de las dos industrias, fueron menores que 0.002mg/10mL. Los contenidos de hierro en curtiembres fueron menores que 0.040mg/10mL y en galvanoplastia oscilaron entre no detectables y 0.21mg/10mL; una muestra presentó un valor máximo de 0.55mg/10mL. Los niveles encontrados para éstos métales no producen interferencias en la determinación colorimétrica de cromo hexavalente(7).

Las tres curvas de calibración utilizadas para la evaluación de cromo total soluble, preparadas con concentraciones de hierro de 0.0,0.5, y 10.0mg/L, presentaron linealidad para el intervalo de concentraciones entre 0.0 y 8.0mg/L, con coeficientes de correlación de r=0.9986, r=0.9995 y r=0.9971, respectivamente. El coeficiente de variación para 1.0mg/L de cromo fue de 9.9% (n=10). Los límites de detección fueron de 0.12mg/L, en presencia de 0.0 y 0.5mg/L de hierro y de 0.21mg/L en presencia de 10.0mg/L de hierro. Para este último nivel de hierro se observó interferencia en la señal de absorción atómica de cromo, con disminución de la pendiente de la curva de calibración, respecto de la curva en ausencia de hierro. De acuerdo con el contenido de hierro en las muestras, las absorbancias obtenidas fueron interpoladas en las diferentes curvas de calibración. La muestra que presentó contenidos de hierro de 55mg/L, fue comparada contra tres patrones de cromo, preparados con dicha concentración de hierro.

Contenido de cromo (VI) y cromo total soluble en la industria de curtiembres.

Los contenidos de cromo(VI) y cromo total soluble, expresados en µg/m³ de aire, se calcularon así:

Concentración hallada mg/LxVol.final Lx103 µg/mg/m3 de aire.

En los cuadros 1 y 2 se ilustran los promedios ponderados con relación al tiempo de muestreo, para cada actividad, calculados así:

Concentración media ponderada =
$$(C_{AM}t_1+C_{PM}t_2)/t_1+t_2$$

donde C_{AM} y C_{PM} contenidos hallados en la mañana y en la tarde, t₁ y t₂ tiempos de muestreo en la mañana y en la tarde, respectivamente. En cada cuadro se señala además el valor límite umbral. TLV corregido, utilizado como criterio de comparación para exposiciones que implican riesgo ocupacional.

Los valores límite umbral, establecidos para jornadas de 40 horas semanales TLV₄₀, fueron corregidos para la jornada laboral de 48 horas, multiplicando por un factor que implica el aumento de horas de trabajo y la dismínución en el tiempo de recuperación o período durante el cual no se está expuesto(14). El factor utilizado fue 0.78. Por lo anterior, se tomaron como valores límite umbral, para efectos de comparación, los síguientes contenidos:

TLV₄₈ Cr(VI)=
$$25\mu g/m^3 x 0.78 = 19.5\mu g/m^3$$

TLV₄₈ Cr_{total soluble}= $50\mu g/m^3 x 0.78 = 39.0\mu g/m^3$.

En curtiembres los resultados oscilan entre ND (no detectable) y $9.4\mu g/m^3$ para eromo(VI); estos valores son menores que el valor límite umbral de $19.5\mu g/m^3$. Los contenidos de cromo total soluble varían entre ND y $74.0\mu g/m^3$. Se observa que los contenidos de cromo total soluble superan en todos los casos los valores de Cr(VI), indicando que en el ambiente se encuentran otras especies de cromo soluble que son inhaladas.

En la evaluación de riesgo ocupacional, para cada actividad en cada muestreo realizado, se aplicaron los criterios de Moreno y Mañas(10). Según estos autores se decide si existe riesgo, riesgo dudoso o no existe riesgo ocupacional, calculando los límites de confianza superior e inferior, para cada

Cuadro 1. Promedio ponderado de cromo (VI) expresado en μg/m³. Industria de Curtiembres.

TLV	=	19.5	LLg/	m3
4.5			1	

MUESTREO									
ACTIVIDAD	1	2	3	4	5	6			
VARIOS	1.2	0.1	0.6	ND	0.6	0.4			
BODEGA	0.7	ND	0.2	0.4	0.5	1.0			
TENIDO	1.0	ND	ND	0.2	0.2	0.3			
PELANTE	0.3	ND	0.2	ND	0.1				
CURTIDO 1	ND	ND		0.1	0.5	0.3			
CURTIDO 2	2.	ND	0.1	0.1	ND	0.1			
SECADO	ND	ND	ND	ND	0.1	0.3			
REBAJADO	*	ND	ND	ND	0.1	-			
TALLADO	ND	ND	ND	ND	ND	0.2			
PINTURA	1.4	ND	0.2	ND	0.8	4.8			

ND = No Detectable

Cuadro 2. Promedio ponderado de cromo total soluble expresado en $\mu g/m^3$. Industria de Curtiembres.

 $TLV_{48} = 39.0 \mu g/m^3$

MUESTREO									
ACTIVIDAD	1	2	3	4	5	6			
VARIOS	ND	7.2	5.6	ND	8.0	10.3			
BODEGA	10.7	40.7	13.2	67.9	7.1	73.9			
TENIDO	4.8	ND	ND	ND	ND	6.2			
PELANTE	38.8	ND	ND	9.5	ND	-			
CURTIDO I	ND	ND	-	ND	5.0	6.3			
CURTIDO 2	2	ND	ND	5.1	ND	4.5			
SECADO	4.7	4.3	ND	ND	ND	ND			
REBAJADO	-	4.2	ND	4.8	ND	ND			
TALLADO	3.	ND	ND	8.4	5.8	ND			
PINTURA	ND	21.5	ND	14.4	ND	12.3			

ND = No Detectable

valor de concentración hallado experimentalmente, comparándolos con el valor límite umbral corregido. Para esta industria se encontró que los contenidos de Cr(VI) no representan riesgo por exposición en ninguna de las actividades estudiadas. En cuanto a los contenidos de cromo total soluble se presentó riesgo dudoso en las áreas de bodega y pelante, durante un muestreo, y se confirmó riesgo ocupacional en bodega durante los muestreos 4 y 6.

Con el fin de observar si se presentan situaciones de riesgo aun durante los días no muestreados, se siguieron los criterios de Moreno y Mañas para valorar las concentraciones ambientales en el tiempo, durante el período de estudio. Se calculó la media geométrica y la desviación media geométrica, para determinar el parámetro Z(10), que indica la probabilidad de superación de los valores límite umbral. En esta industria, las probabilidades halladas indican que pudo haberse superado la norma hasta en 20% del tiempo, en las actividades de secado, rebajado y tallado para Cr(VI). En el caso de Cromo total soluble existe la posibilidad de superación de la norma, en bodega y pelante, aproximadamente 30% del tiempo.

Contenido de cromo (VI) y cromo total soluble en la industria de galvanoplastia.

En los cuadros 3 y 4 se presentan los promedios ponderados, con relación al tiempo de muestreo, hallados para dichas especies en esta industria, expresados en μg/m³. Los contenidos de Cr(VI) oscilan entre no detectables y 140μg/m³. Los mayores contenidos se encontraron en la zona donde se realizan las operaciones de recubrimiento electrolítico, a pesar de que se utilizaba un espumante en las celdas, como receptor de vapores. Las concentraciones de cromo total soluble varían entre no detectable y 500μg/m³ y son en todos los casos mayores que las encontradas para Cr(VI); en varios muestreos se supera el valor TLV corregido. En esta industria se encontró, además, la presencia de hierro en las muestras de aire, superándose la norma para hierro TLV₄₈ de 780μg/m³, durante un muestreo. Aplicando los criterios de Moreno y Mañas, para Cr(VI) se confirmó situación de riesgo en el área de la celda pequeña, en el sexto muestreo, y en el área de las celdas grandes durante los muestreos 5, 6 y 8.

En cuanto a cromo total soluble se confirmó riesgo en el área de las celdas grandes, durante los muestreos 5, 6, 7 y 8, y para "varios" en los muestreos 6, 7, 8 y 9. Existe riesgo dudoso en el área de las celdas, en los muestreos 4, 7 y 9, y para "varios" durante todos los muestreos, con excepción de 2 y 3.

La evaluación de la probabilidad de superación de la norma en el tiempo, durante el período de estudio, indica que todos los trabajadores que laboran

Cuadro 3. Promedio ponderado de cromo (VI) expresado en $\mu g/m^3.$ Industria de Galvanoplastia

$TLV_{48} = 1$	9.5	$\mu g/m^3$
----------------	-----	-------------

MUESTREO									
ACTIVIDAD	1	2	3	4	5	6	7	8	9
VARIOS 1	0.4	0.3	1.9	0.2	21.0	22.0	0.8	4.5	0.6
VARIOS 2	0.5	0.3	3.1	ND	13.1	2,5	26.3	0.5	4.8
VARIOS 3	7.5	*	0.5	0.5	21.9	31.2	0.8	3.1	9.2
VARIOS 4	~	-	1.0	0.5	1.3	18.1	0.4	0.6	0.6
PULIDO	0.4	ND	0.7	ND	4.7	0.2	0.3	1.6	0.1
CELDA I	5.4	0.2	3.2	21.0	10.9	139	8.2	128	15.0
CELDA 2	8.9	0.1	0.7	ND	137	33.2	2.6	4.6	10.4
CELDA P	· ·	ND	+	0.1	7.5	26.0	1.2	4.6	7.0

ND = No Detectable, P = Pequeña

Cuadro 4. Promedio ponderado de cromo total soluble expresado en $\mu g/m^3$. Industria de Galvanoplastia

 $TLV_{48} = 39.0 \ \mu g/m^3$

MUESTREO									
ACTIVIDAD	1	2	3	4	5	6	7	8	9
VARIOS I	18.2	8.5	5.4	23.9	46.4	38.2	45.5	83.5	95.6
VARIOS 2	4.2	9.7	11.7	13.6	33.7	24.6	55.8	57.6	29.5
VARIOS 3	45.8	-	ND	18.2	41.7	58.3	132	29.9	44.4
VARIOS 4	. =	-	16.6	35.7	44.2	29.9	36.2	23.5	8.5
PULIDO	5.5	6,5	4.0	8.5	13.3	12.5	4.4	22.2	3.8
CELDA I	16.6	7.0	6.4	43.1	20.5	208	108	496	33.9
CELDA 2	18.5	5.4	5.6	10.5	162	26.8	37.0	63.3	35.4
CELDA P	. =	ND	-	ND	19.7	29.4	24.7	22.0	19.9

ND = No Detectable. P = Pequeña

en planta pueden estar expuestos a niveles de Cr(VI) y cromo total soluble mayores que los valores límites, en especial quienes se encuentran en las zonas de las celdas electrolíticas, área en que se pueden superar los niveles de exposición hasta en el 30% del tiempo para Cr(VI) y 50% para cromo total soluble.

No se encontró presencia de cromo(VI), como tampoco de cromo total soluble en las muestras recolectadas en zonas limpias.

Los resultados presentados en este trabajo constituyen la primera evaluación de Cr(VI) y cromo total soluble en ambientes laborales, en el país, y sirven como base para posteriores estudios en las áreas de salud ocupacional e higiene industrial. Se recomienda continuar el monitoreo de estas especies en las actividades que implican riesgo ocupacional e implementar, entre otras medidas de seguridad, la utilización de máscaras con filtros absorbentes adecuados, el establecimiento de sistemas de ventilación y principalmente, buscar la adaptación de procesos tecnológicos que disminuyan la presencia de contaminantes.

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestros agradecimientos, por la colaboración prestada para la realización de este trabajo, a los Doctores Juan V. Conde y Alvaro Araque, jefes de la División de Salud Ocupacional e Higiene y Seguridad Industrial del Instituto de Seguros Sociales y al departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia.

BIBLIOGRAFIA

- Albert, L. A. Toxicología ambiental. Centro Panamericano de Ecologia Humana y Salud, Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de la Salud. Mexico, 1985. pg 231-242.
- The industrial environment-its evaluation and control. Public Health Service Center for Disease Control National Institute for Occupational Safety and Health. USA, 1973. pg 139-152, 511-528.
- Galvao, L., Corey, G. Cromo. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. OPS. OMS. Serie Vigilancia 5. Mexico. 1987.

- Environmental Health Criteria 61 Chromium. World Health Organization. Génova, 1988. pg 11-46, 141-144.
- Beard, R. Patty's industrial hygiene and toxicology. Third edition. John Wyley & Sons INC. New York. Volumen IIA. 1981.
- 6. Cahnmann, H. J.; Bisen, R. Anal. Chem. 1952, 24(8), 1341-1345.
- Annual Book of ASTM Standards. American Society for testing and materials. Vol 11.03. USA. 1986. p 273-278, 602-611, E 848.
- Bartual, J.; Guardino, X. Criterios de Valoración en Higiene Industrial. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. España. Notas Tecnicas de Prevención. NTP. 244. 1989.
- Valores límites para sustancias quimicas en ambientes de trabajo. American Conference Governmental Industrial Hygienists. USA. 1991-1992. p 1-7.
- Moreno, G. R.; Mañas, A. J. Métodos y estrategias para el muestreo de contaminantes químicos. Producción editorialConsejo Colombiano de Seguridad. Bogotá. 1989-1992.
- Manual of Analytical Methods. NIOSH. Department of Health and Welfare. 2nd Edition. Vol 5. 1984. p 7600.1-7600.4, 7024.1-7024.3.
- Programa de evaluación y control de contaminantes químicos en la industria. Instituto de Seguros Sociales. División de Salud Ocupacional. Sección de Higiene y Seguridad Industrial. Bogotá. 1989-1992.
- 13. Analytical Methods Commite. Analyst. 1987. 112, 199-202.
- Ramirez, P. Niveles de plomo ambiental en fábricas de baterías de Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Medicina. Tesis Msc. Bogotá. 1980.