



UNIVERSIDAD DE MURCIA

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA AGRÍCOLA,  
GEOLOGÍA Y EDAFOLOGÍA

**GENERACIÓN Y ESTUDIO DE LAS ESPECIES DE CROMO  
PRESENTES EN HUMOS DE SOLDADURA  
DE ACERO INOXIDABLE**

Memoria presentada para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas

**ESTHER GONZÁLEZ DUPERÓN**

2004

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Dr. Fulgencio García García, Técnico de Gestión de Higiene Industrial e Investigación del Instituto de Seguridad y Salud Laboral de la Región de Murcia por su dirección y ayuda en el planteamiento y desarrollo de este trabajo. Por su dedicación constante, rigor, apoyo y empeño para que este proyecto salga adelante.

Al Dr. Manuel Hernández Córdoba, Catedrático de la Universidad de Murcia del Área de Química Analítica en el Departamento de Química Analítica, por la dirección, apoyo y valiosa ayuda ofrecida para la realización de la presente memoria.

A Dña. María José Martínez Sánchez, Profesora Titular de la Universidad de Murcia del Área de Edafología y Química Agrícola en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, por el apoyo y las facilidades ofrecidas.

Al Instituto de Seguridad y Salud Laboral de la Región de Murcia, porque gracias a esta institución he recibido la formación necesaria para poder llevar a cabo este trabajo.

Mi agradecimiento al Director del Instituto de Seguridad y Salud Laboral, D. Francisco Moreno García, por facilitar la realización de esta memoria en sus instalaciones.

A D. Alfonso Zambudio Vera porque sin su inestimable ayuda y trabajo no hubiese sido posible el diseño y construcción del equipo experimental de soldadura que ha servido como base para la realización de este trabajo. Por las horas dedicadas con ilusión y esfuerzo a este proyecto y por el apoyo y amistad que estoy segura durarán siempre.

A Dña. Rosa Villaseca Bernal a la que tengo que agradecer la confianza depositada en mí, su apoyo y ayuda constantes y su amistad sincera y desinteresada. Gracias por escucharme y por tantos y buenos consejos.

A Paco, Celia, Pepito, Patricia, Inma, Loli, Gloria, Maribel y Luji por su constante apoyo e interés demostrado durante el desarrollo de este proyecto.

A mi amigo Ángel por su colaboración en la realización de los procesos de soldadura. Gracias por poder contar siempre contigo.

A mi padre por el interés mostrado para que este proyecto salga adelante. Por su continuo apoyo, por sus horas de dedicación y, sobre todo, por ser un ejemplo para mí de esfuerzo y superación constante.

A mi madre por estar siempre a mi lado sin pedir nada a cambio. Gracias por haberme dado una serie de valores humanos de los que me siento tremendamente orgullosa. Gracias por ser como eres.

A mi hermana que es además mi mejor amiga. Gracias por escucharme, por apoyarme, por comprenderme y por muchos momentos compartidos que nunca olvidaremos porque ya forman parte de nuestras vidas.

A toda mi familia en general porque aunque está lejos y no nos podemos ver todo lo que a mí me gustaría, yo la siento muy cerca.

A mis suegros, cuñadas, cuñados y amigos por su afecto y cariño demostrado día a día.

Especialmente a José Luis, mi mejor amigo, mi compañero, mi marido, mi punto de apoyo. Tengo tantas cosas que agradecerte....gracias por tu comprensión, por tu paciencia, por esas palabras de aliento que son tan necesarias para continuar, por confiar en mí, por quererme.



---

**ÍNDICE**

	<b>Página</b>
<b>INTRODUCCIÓN.</b>	1
<b>OBJETIVOS.</b>	5
<b>CAPÍTULO I. EL CROMO EN LA SOLDADURA DE ACERO INOXIDABLE.</b>	9
I.1. El cromo. Metabolismo y efectos en el organismo humano.	11
I.1.1. Metabolismo.	12
I.1.2. Efectos en el organismo humano.	15
I.2. Fuentes de exposición laboral: La soldadura de acero inoxidable.	22
I.2.1. La soldadura: Aspectos generales.	23
I.2.2. Soldadura con electrodo revestido – SMAW (MMA).	27
I.2.2.1. Características generales del proceso.	27
I.2.2.2. Los compuestos de cromo en la soldadura SMAW (MMA).	28
I.2.3. Soldadura al arco con electrodo consumible y gas protector- GMAW (MIG).	29
I.2.3.1. Características generales del proceso.	29
I.2.3.2. Los compuestos de cromo en la soldadura GMAW (MIG).	30
I.2.4. Soldadura al arco con electrodo de tungsteno y gas protector- GTAW (TIG).	31
I.2.4.1. Características generales del proceso.	31
I.2.4.2. Los compuestos de cromo en la soldadura GTAW (TIG).	32

---

	<b>Página</b>
I.2.5. Otros contaminantes evaluados presentes en la soldadura de acero inoxidable.	33
I.3. Criterios para la evaluación de la exposición.	35
I.3.1. Indicadores ambientales de la exposición.	35
I.3.1.1. Tipos de valores límite ambientales.	37
I.3.1.2. Valores límite adoptados para compuestos de cromo en diferentes países.	38
I.3.1.3. Valores límite adoptados para compuestos de cromo en España.	42
I.3.1.4. Consideraciones generales en relación con los diferentes valores límite adoptados para el cromo.	45
I.3.2. Indicadores biológicos.	46
I.3.2.1. Relación entre los VLB y los VLA.	48
I.3.2.2. Aplicación de los VLB.	48
I.3.2.3. Control biológico para compuestos de cromo.	49
<b>CAPÍTULO II. SISTEMAS EXPERIMENTALES DE SOLDADURA.</b>	<b>53</b>
<b>CAPÍTULO III. PROBLEMÁTICA ASOCIADA A LA DETERMINACIÓN ANALÍTICA DEL CROMO.</b>	<b>65</b>
III.1. Estabilidad de la muestra de humos de soldadura.	67
III.2. Especiación de cromo.	74
III.3. Técnicas y métodos analíticos de utilización más frecuente.	79

---

	<b>Página</b>
<b>CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	<b>87</b>
IV.1. Reactivos y material.	89
IV.2. Procedimiento analítico.	91
IV.2.1. Equipos analíticos.	91
IV.2.1.1. Espectrómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica.	91
IV.2.1.2. Espectrómetro de absorción atómica con llama.	95
IV.2.2. Procedimiento.	96
IV.3. Equipo para la captación de muestras de humos de soldadura.	103
IV.3.1. Bases del diseño del prototipo experimental.	103
IV.3.2. Descripción del equipo.	105
IV.3.2.1. Mesa de soldadura.	106
IV.3.2.2. Cabina para controlar las emisiones.	108
IV.3.2.3. Campana para la toma de muestras.	111
IV.3.3. Modos operativos.	115
<b>CAPÍTULO V. PLANTEAMIENTOS, RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	<b>117</b>
V.1. Caracterización del método analítico.	119
V.1.1. Precisión.	119
V.1.1.1. Precisión del método analítico propuesto.	120
V.1.1.2. Precisión conjunta de la captación y análisis de las muestras.	122

---

	<b>Página</b>
V.1.2. Límite de detección.	130
V.1.3. Límite de cuantificación.	132
V.1.4. Sensibilidad.	134
V.1.5. Exactitud.	136
V.2. Estudio de estabilidad de la muestra.	146
V.2.1. Influencia de la impregnación del filtro.	146
V.2.2. Influencia del ambiente sobre las muestras.	149
V.2.3. Estudio de estabilidad en muestras procedentes de soldadura MIG.	150
V.2.4. Estudio de estabilidad en muestras procedentes de soldadura MMA.	151
V.3. Estudio de homogeneidad.	152
V.3.1. Soldadura MIG.	152
V.3.2. Soldadura MMA.	154
V.3.3. Soldadura TIG.	160
V.4. Influencia del tipo de soldadura sobre la composición de los humos.	162
<b>CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES.</b>	165
<b>CAPÍTULO VII. BIBLIOGRAFÍA.</b>	171
<b>ANEXO.</b>	185





## INTRODUCCIÓN

La soldadura de metales es un proceso comúnmente utilizado en la industria, estimándose que el 1% del trabajo que se realiza en los países industrializados está relacionado con estas operaciones (1).

Este dato justifica la importancia que tiene el estudio y conocimiento de los efectos que puede producir la exposición laboral a humos de soldadura sobre la salud de los trabajadores. Con el nombre de “humos de soldadura” se designa habitualmente a la totalidad de los contaminantes emitidos, tanto en forma de materia particulada como de gases (2). Los contaminantes metálicos presentes en los humos de soldadura de acero inoxidable son de muy diversa naturaleza y toxicidad.

Este estudio se centra fundamentalmente en la determinación de compuestos de cromo según la valencia y la solubilidad. En general, los compuestos de cromo trivalente presentan baja toxicidad y son considerados esenciales para el mantenimiento de la tolerancia normal a la glucosa, al colesterol y para el metabolismo de los ácidos grasos (3), por ello, merecen especial atención los compuestos de cromo hexavalente por presentar mayor toxicidad. Existen discrepancias importantes en cuanto a la relación entre solubilidad y toxicidad de dichos compuestos por lo que es necesario desarrollar un método analítico que permita diferenciar las diferentes especies tanto en función del grado de oxidación como de la solubilidad.

La naturaleza y la concentración de los contaminantes químicos generados en cada proceso de soldadura y por lo tanto, su efecto sobre la salud de los trabajadores expuestos, depende de diversos factores (4):

- a. Tipo de soldadura realizado.
- b. Material del electrodo.
- c. Tipo de material soldado.
- d. Presencia de recubrimientos en el metal.

Los procesos de soldadura de acero inoxidable utilizados en la industria son de muy diversa naturaleza. En este estudio han sido considerados de forma preferente los siguientes procedimientos por ser los más frecuentemente utilizados:

- a. Soldadura con electrodo revestido - SMAW (Shielded Metal Arc Welding), que comprende, en términos generales, a la denominada MMA (Manual Metal Arc).
- b. Soldadura al arco con electrodo consumible y gas protector - GMAW (Gas Metal Arc Welding) también denominada soldadura MIG (Metal Inert Gas).
- c. Soldadura al arco con electrodo no consumible de tungsteno y gas protector- GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) también denominada soldadura TIG (Tungsten Inert Gas).

Estos procesos se han realizado en un sistema de generación de humos que permite trabajar en condiciones controladas y, como consecuencia, reproducibles. Los resultados obtenidos contribuyen a controlar los procesos químicos que tienen lugar desde la captación hasta el análisis de una muestra tan compleja, variable e inestable como es la de humos de soldadura y conseguir resultados válidos en relación con la valoración de la exposición laboral.

Este estudio se centra en la determinación precisa de compuestos de cromo presentes en los humos de soldadura. Se ha estudiado la estabilidad de las especies en función del medio de captación por tratarse de una muestra de naturaleza muy compleja (5). En este estudio se han determinado también otros constituyentes metálicos de los humos de soldadura como pueden ser el hierro, manganeso y níquel.



## OBJETIVOS

De acuerdo con el planteamiento del problema expuesto, el objetivo básico de la investigación se concreta en el desarrollo de un método analítico para la especiación de los distintos compuestos de cromo presentes en humos de soldadura de acero inoxidable según los criterios de estado de oxidación y solubilidad utilizando como técnica instrumental la espectrometría de absorción atómica.

El diseño y metodología experimental se ha llevado a cabo teniendo en cuenta los aspectos siguientes:

**1.Especies contaminantes a evaluar.** Dentro de las especies metálicas presentes en humos de soldadura se han seleccionado como más representativas las de cromo en sus distintas formas. Algunos compuestos de cromo hexavalente como los cromatos de cinc y potasio pertenecen al grupo denominado C1– sustancias carcinogénicas de primera categoría –según la clasificación propuesta por el INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo). Se trata pues, de sustancias que se sabe, son carcinogénicas para el hombre. Se dispone de elementos suficientes para establecer la existencia de una relación causa / efecto entre la exposición del hombre a tales sustancias y la aparición del cáncer.

Otros compuestos de cromo hexavalente como los cromatos de estroncio y potasio pertenecen al grupo denominado C2– sustancias carcinogénicas de segunda categoría-. Se trata de sustancias que pueden considerarse como carcinogénicas para el hombre ya que se dispone de suficientes elementos para suponer que la exposición del hombre a tales sustancias puede producir cáncer (6).

Dicha presunción se fundamenta generalmente en:

- Estudios apropiados a largo plazo en animales.
- Otro tipo de información pertinente.

Los compuestos de hierro, manganeso y níquel se han seleccionado, además de por sus características toxicológicas, por su presencia en los humos generados en diversos procesos de soldadura de acero inoxidable.

**2. Ámbito de aplicación.** Como se ha indicado con anterioridad han sido estudiados los procesos de soldadura MIG, MMA y TIG por ser los más frecuentemente utilizados en la industria. Para ello, se ha diseñado un sistema experimental que permite generar humos de soldadura de características muy similares a las que se dan en procesos industriales reales, bajo condiciones controladas. Para conseguir resultados reproducibles se han controlado las posibles variables que pueden influir en el proceso como el voltaje, intensidad, características del metal base, composición del electrodo, etc.

## I. EL CROMO EN LA SOLDADURA DE ACERO INOXIDABLE

### I.1 El cromo. Metabolismo y efectos en el organismo humano

El cromo (Cr), de número atómico 24, peso atómico 52 y densidad 7,2 g/cm<sup>3</sup>, es un metal blanco grisáceo, duro, brillante y frágil que funde a 1890 °C y tiene un punto de ebullición de 2672 °C. Fundamentalmente puede presentarse en los estados de oxidación +2, +3 y +6 aunque el estado divalente es inestable y se oxida rápidamente a la forma trivalente. Para el elemento y para sus disoluciones acuosas, el estado de oxidación más estable es el de +3, cuya característica más sobresaliente es la capacidad de formar un gran número de complejos muy estables desde el punto de vista termodinámico. En su estado de oxidación más alto forma compuestos con un gran poder oxidante (7). En los ambientes laborales solamente tienen importancia el cromo metal y los compuestos de cromo trivalente y hexavalente (8). Sin embargo, en los materiales biológicos el cromo se encuentra probablemente siempre en forma trivalente, excepto durante un corto periodo después de la exposición que puede encontrarse en forma hexavalente (9).

El cromo es muy resistente a los agentes corrosivos ordinarios, lo que determina algunas de sus múltiples aplicaciones industriales (cromado electrolítico, producción de aleaciones resistentes a la corrosión, etc). El metal se disuelve con relativa facilidad en ácidos minerales no oxidantes como ácido clorhídrico o sulfúrico, pero no es atacado por agua regia ni por ácido nítrico. Si no se requiere que esté puro, se obtiene por reducción en un horno con carbón a partir de cromita de hierro, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que es una espínela (óxido doble de metal divalente y trivalente) que contiene cromo trivalente en los lugares octaédricos y hierro divalente en los tetraédricos. También puede obtenerse mediante un proceso más complejo si se requiere mayor pureza.

### **I.1.1 Metabolismo**

En los sistemas biológicos, los dos estados de oxidación en los que fundamentalmente se presenta el cromo, +3 y +6, se manifiestan de forma muy diferente en cuanto a su comportamiento bioquímico y toxicológico (10). En relación con los procesos metabólicos básicos en los que interviene este elemento, cabe destacar los siguientes aspectos:

#### **Absorción**

La absorción se produce por contacto dérmico, ingestión e inhalación, siendo esta última la principal vía en la exposición laboral a dicho elemento. En general, los compuestos solubles de cromo hexavalente son absorbidos más rápidamente por cualquier vía (3).

#### **Absorción por inhalación**

Hay pocos datos sobre los procesos de absorción del cromo después de la inhalación debido a que los mecanismos responsables son poco conocidos. Si admitimos que, por lo general, los compuestos de cromo hexavalente son más solubles que los de cromo trivalente, se puede suponer que los primeros se absorben más fácilmente. Así, los compuestos de cromo trivalente lo hacen en una proporción que oscila entre el 0,1 y el 1,2%, mientras que los compuestos de cromo hexavalente se absorben aproximadamente en un 2% (3). La alta concentración de cromo encontrada en los tejidos pulmonares de humanos expuestos a este elemento indica que, al menos en parte, el cromo se deposita en el tejido en forma insoluble (9).



En este sentido debe señalarse que las partículas mayores a 5  $\mu\text{m}$  son “filtradas” en el pulmón y no pasan a formar parte del torrente sanguíneo. Tampoco pasa a la sangre el trióxido de cromo ya que se reduce rápidamente debido a su naturaleza ácida y a la capacidad reductora del pulmón (11).

### **Absorción por ingestión**

Diversas experiencias con animales han demostrado que el cromo trivalente se absorbe mal por el tracto gastrointestinal (9). En humanos la absorción es del orden del 0,5 al 3%, dependiendo no sólo del estado de oxidación de los compuestos de cromo sino del estado funcional del estómago e intestino. De esta forma, en el caso de aclorhidria gástrica - disminución de secreción gástrica con  $\text{pH} > 6,5$  - la absorción de cromo hexavalente aumenta al verse dificultado el proceso de reducción a cromo trivalente por el jugo gástrico (3). Debe tenerse en cuenta, no obstante, que los valores de absorción indicados están basados en datos de excreción urinaria después de una administración oral, por lo que pueden estar subestimados ya que el tracto gastrointestinal puede tomar también parte en el proceso de excreción (9).

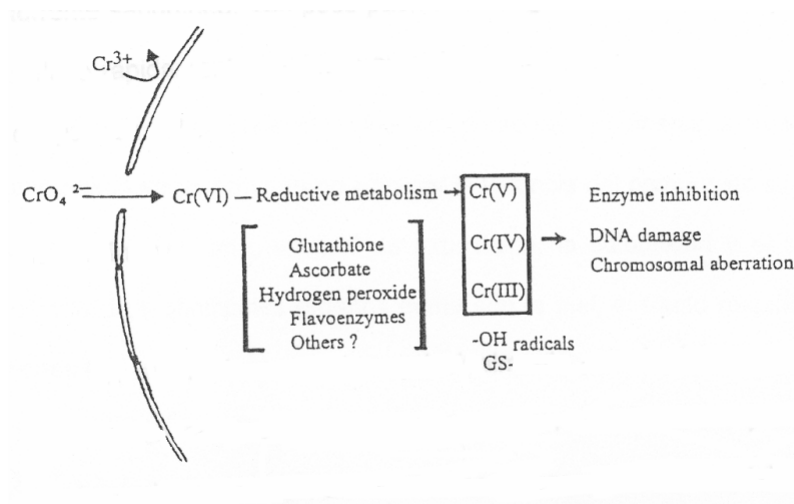
### **Absorción por vía dérmica**

En relación con la absorción por vía dérmica, conviene tener en cuenta ciertos aspectos que son responsables de uno de los efectos más importantes que produce el cromo: la dermatitis de contacto (12). Los compuestos de cromo hexavalente penetran en la piel más rápidamente que los compuestos de cromo trivalente, aumentando para los cromatos esta penetrabilidad con el incremento del pH. La integridad de la epidermis, que forma la barrera más importante para la absorción de estos compuestos, es un importante factor en relación con la penetración de los compuestos tanto de cromo hexavalente como trivalente.

En esta misma línea, debe tenerse en cuenta que el contacto con disolventes orgánicos, que eliminan el manto ácido graso de la piel, aumenta la absorción epidérmica. Los folículos pilosos constituyen otra vía de penetración no menos importante (3).

### Distribución

Una vez en el organismo, el cromo se distribuye por igual en los eritrocitos y en el plasma (3). Después de la absorción, los compuestos de cromo trivalente son transportados y enlazados a la transferrina plasmática en una proporción aproximada del 70 al 90% según estudios realizados en ratas (13). Los compuestos de cromo en estado hexavalente atraviesan rápidamente la membrana del hematíe mediante un mecanismo aniónico, lo que da lugar a un proceso de reducción y de unión a la fracción globina de la hemoglobina. El complejo de cromo trivalente no puede atravesar la célula debido a su gran tamaño por lo que, una vez “atrapado” en el interior del eritrocito, se mantiene allí durante el tiempo de vida de la célula (aproximadamente 115 días) (11). El proceso de reducción celular se indica en la figura I.1.



**Figura I.1** Reducción de cromo hexavalente en el interior de la célula (De A. De Bruin, en *Biochemical Toxicology of Environmental Agents*. 2ª. ed., Elsevier 1980).

Además de en la sangre, el cromo se encuentra, principalmente en estado trivalente, en el hígado, el bazo, el riñón, tejidos blandos y hueso (3). En personas expuestas profesionalmente a cromo puede detectarse en los pulmones una cantidad significativa en forma trivalente e insoluble (9).

El cromo puede encontrarse en el feto y en neonatos (9). El hecho de que una dieta rica en cromo en ratas gestantes implique un aumento del metal en el feto, indica el paso de dicho elemento a través de la placenta especialmente en forma hexavalente (3).

### **Eliminación**

El cromo trivalente presente en la corriente sanguínea, ya sea por absorción o por reducción de cromo hexavalente en plasma, se elimina por la orina (8).

En menor grado puede eliminarse también a través de otras vías más lentas como bilis, descarnación de la piel (células, pelo, sudor) y heces (3). En personas no expuestas, la concentración normal en suero oscila entre 1-3 nmol/l y en orina entre 2-10 nmol/l (14).

### **I.1.2 Efectos en el organismo humano**

Los riesgos para la salud de las personas expuestas a cromo y sus compuestos están determinados básicamente por el grado de oxidación del elemento y por la solubilidad del compuesto. Otros factores a tener en cuenta son la vía de entrada, el tamaño de partícula y, evidentemente, el nivel de exposición. Los principales órganos diana, donde se ejerce la acción tóxica, son la piel, el tracto respiratorio y los riñones (8, 15).

El cromo trivalente es considerado un elemento esencial para el mantenimiento de la tolerancia normal a la glucosa, al colesterol y para el metabolismo de los ácidos grasos (3). Su presencia también se ha relacionado con determinadas funciones psicológicas (8). Aunque se han descrito efectos debidos a deficiencia de cromo, como intolerancia a la glucosa y neuropatías (3,8), no se ha logrado definir cuantitativamente el requerimiento diario de cromo en la alimentación (9).

Por el contrario, se considera que los compuestos de cromo hexavalente presentan diferentes efectos nocivos para los humanos expuestos, algunos de ellos de carácter grave (8, 16, 17).

### **Afecciones cutáneas**

El contacto directo de los compuestos de cromo hexavalente con la piel puede dar lugar a dermatitis de tipo irritativo o alérgico. En el primer caso, se origina una reacción inflamatoria no alérgica, mientras que en el segundo se produce una reacción de hipersensibilidad de tipo retardado. También los compuestos de cromo trivalente pueden resultar irritantes o producir alergias en personas susceptibles (8, 18).

La diferencia en la capacidad de sensibilización entre los dos estados de oxidación se debe a la facilidad del cromo hexavalente para pasar a través de la piel intacta, siendo posteriormente reducido a estado trivalente, que es capaz de formar enlaces covalentes con proteínas u otros componentes de la piel para formar alérgenos. Una vez desarrollada la sensibilización, pequeñas cantidades de cromo trivalente pueden dar lugar a reacciones alérgicas en la piel. Si existen pequeñas heridas en la epidermis pueden aparecer úlceras de diversa gravedad inducidas por la acción corrosiva de los compuestos crómicos.

A veces estas úlceras resultan indoloras y, aunque su desarrollo es lento, pueden permanecer durante meses (9). En la figura I.2 se muestra eczema de contacto por sensibilización a cromo.

Para algunos autores, los compuestos de cromo pueden presentar también un efecto fotosensibilizante (3).



**Figura I.2** Eczema de contacto en palmas de ambas manos por sensibilización a cromo.

### **Irritación de las mucosas**

Un efecto característico de la exposición a cromo hexavalente es la producción de ulceraciones que se desarrollan cuando el agente se encuentra en el ambiente en forma de nieblas o como materia finamente particulada en concentraciones de  $0,1 \text{ mg/m}^3$  aproximadamente.

Cuando las ulceraciones se producen a ambos lados del septo, se produce una necrosis local del cartílago y la consiguiente perforación del mismo (3,9,19). En la figura I.3 se muestra una perforación del tabique nasal por exposición a compuestos de cromo.



**Figura I.3** Perforación del tabique nasal por cromo.

### **Efectos locales en los pulmones**

Aunque mucho menos frecuentes que las alergias cutáneas, se han descrito crisis de asma bronquial en trabajadores expuestos a cromo hexavalente. Diferentes autores han aportado pruebas de que la crisis asmática puede aparecer entre 4 -8 horas después de la exposición (9). La inhalación de polvo y humos procedentes de la fabricación de dicromato a partir de cromita puede provocar irritación faríngea, tos, bronquitis crónica, sensación de dolor retroesternal y broncoespasmo (3).

## **Efectos hepatotóxicos y nefrotóxicos**

Los efectos hepatotóxicos y nefrotóxicos están asociados con la ingestión de cromatos y dependen de la dosis ingerida. Después de la ingestión de 5 gramos de cromato puede aparecer, dentro de las 12 horas posteriores a la ingestión, necrosis renal tubular y necrosis difusa en el hígado que contribuirían a provocar la muerte en los casos fatales. Para la ingestión de cantidades menores, 1 ó 2 gramos en adultos, estos efectos aparecerán de 1 a 4 días después de la misma.

Efectos nefrotóxicos se han descrito también a causa de la exposición de trabajadores a humos de soldadura que contienen compuestos de cromo hexavalente soluble y de la acción del ácido crómico sobre la piel (3,9). La acción del cromo sobre el hígado y los riñones se relaciona con su afinidad con los grupos tiol, interfiriendo la acción enzimática (20).

## **Sistema cardiovascular**

La ingestión de 5 gramos ó más de cromatos puede dar lugar a una hemorragia gastrointestinal y a una pérdida masiva de fluidos, la muerte sobreviene después de un cuadro clínico de shock cardiovascular (9).

## **Efectos sobre la reproducción**

Se han estudiado diferentes efectos de la exposición de trabajadores a compuestos de cromo hexavalente sobre la reproducción. Se puede producir retraso en la concepción (21), aumento del riesgo de reducir la calidad del esperma en soldadores de acero inoxidable debido a una disminución significativa en el recuento y en la movilidad de los espermatozoides, así como una disminución significativa de la actividad de algunos enzimas presentes en el semen en relación con el grupo control (22, 23).

## Efectos cancerígenos

Utilizando datos epidemiológicos que constatan un aumento en la incidencia de cáncer de pulmón entre los trabajadores dedicados a la producción de cromatos, el cromo hexavalente está clasificado como cancerígeno humano por la IARC (International Agency for Research on Cancer) y la EPA (Environmental Protection Agency). Aunque se han publicado numerosos trabajos donde se pone de manifiesto un aumento del riesgo en industrias de producción de pigmentos que contienen cromatos, los datos relativos al riesgo de cáncer pulmonar asociado a otros procesos industriales donde se trabaja con cromo (producción de acero inoxidable, aleaciones de ferrocromo y curtidos) no resultan tan concluyentes (7, 24).

Sobre los mecanismos etiológicos en la formación de tumores por compuestos de cromo hexavalente quedan aún muchos interrogantes. Para el NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), y en base siempre a estudios epidemiológicos, la solubilidad de los compuestos de cromo hexavalente es un factor importante a considerar en su potencial oncogénico, presentando una peligrosidad especial los de “solubilidad intermedia”. Actualmente persiste un cierto grado de incertidumbre concerniente a las propiedades cancerígenas del cromo hexavalente debido a la gran dificultad de aislar la presencia de un único tipo de compuesto en la mayoría de las situaciones laborales. La ausencia de un buen criterio para definir o identificar exposiciones “específicas” en matrices complejas da lugar a una considerable incertidumbre, aumentando esta situación la dificultad para interpretar los datos epidemiológicos (5). Estudios epidemiológicos realizados en un elevado número de trabajadores de una planta de cromatos han concluido que hay suficiente evidencia de que todas las formas de cromo son cancerígenas. Por tanto, de ser ciertas estas conclusiones, el riesgo de sufrir esta enfermedad no estaría limitado a la forma hexavalente, que es identificada con el cromo soluble por algunos autores, y se mantendría la hipótesis de que la presencia de cromo trivalente o insoluble produce un



incremento del riesgo de cáncer (25). Algunos autores, no obstante, señalan diferentes errores en el análisis de los datos anteriores. La hipótesis comentada implica la identificación del cromo trivalente con el cromo insoluble y del cromo hexavalente con el cromo soluble en agua, sin embargo, dichos autores señalan que tanto la especie hexavalente como trivalente pueden formar compuestos que cubren una gama de solubilidad muy amplia que abarca desde compuestos altamente solubles en agua hasta muy insolubles (26).

### **Incidencia del cáncer en los puestos de soldadura**

Se estima que aproximadamente el 1% del trabajo que se realiza en los países industrializados está relacionado con procesos de soldadura de metales (1). En 1999 unos 700.000 trabajadores en Estados Unidos y 400.000 en Japón estaban ocupados en este tipo de operaciones (27), actualmente esta cifra se mantiene y son más de un millón de trabajadores en el mundo los que realizan operaciones de soldadura (28). Estos datos justifican la importancia del estudio y conocimiento del efecto de los humos de soldadura sobre la salud de los trabajadores expuestos. La naturaleza y la concentración de los contaminantes químicos generados en cada proceso de soldadura y por lo tanto, su efecto sobre la salud, depende de las características de los materiales que intervienen y de la forma específica de ejecutar la operación.

Los procesos de soldadura, especialmente los que no están mecanizados, producen una cantidad de humo apreciable que puede contener elevadas concentraciones de contaminantes altamente peligrosos, estimándose que más del 95% de los humos son respirables (29). La soldadura de acero inoxidable puede producir humos que contienen hasta el 25% de compuestos de cromo distribuido en todas las formas posibles de estados de oxidación y solubilidad, resultando prácticamente imposible

predecir su composición (5). Cuando está presente, el cromo retenido después de ser inhalado puede llegar hasta el 38% (30).

Los resultados obtenidos en diferentes estudios epidemiológicos no resultan coincidentes en cuanto al aumento del riesgo de cáncer de pulmón en soldadores de acero inoxidable (2) ya que, cuando se observa, dicho aumento puede ser atribuido a la exposición no sólo a compuestos de cromo presentes sino a otros contaminantes habituales en los humos producidos en esta operación (níquel, cadmio, arsénico, berilio). La exposición conjunta a otros contaminantes no directamente implicados en el proceso como el amianto o el humo de tabaco (31) también puede dar lugar a un incremento del riesgo de cáncer en soldadores.

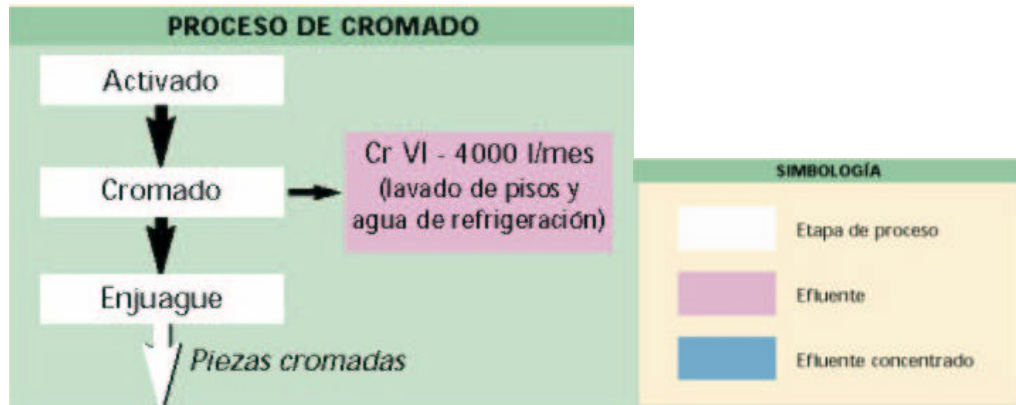
Recientemente, la IARC ha clasificado a los humos y gases de soldadura como posibles carcinógenos para humanos (32).

## **I.2. Fuentes de exposición laboral: La soldadura de acero inoxidable**

Entre las industrias que utilizan compuestos de cromo en diferentes procesos destacan la metalúrgica y la química. Durante muchos años también se vienen utilizando en procesos de curtido.

Entre las fuentes de exposición laboral más frecuentes pueden citarse, entre otras, procesos de cromado electrolítico por encontrarse un elevado porcentaje de ácido crómico en las nieblas que se originan, fabricación de dicromatos, uso de cromatos en la industria química y producción y uso de aleaciones (33).

En la figura I.4 se muestra un esquema en el que se concretan datos relativos a la generación de cromo hexavalente en un proceso de cromado.



**Figura I.4** Diagrama de flujo correspondiente a un proceso de cromado .

Los compuestos de cromo hexavalente forman parte de la composición de numerosos productos en los que se encuentran en cantidades poco significativas, incluso a nivel de trazas. La manipulación de dichos productos, como sucede en el caso de cemento, puede dar lugar a alergias cutáneas.

### I.2.1 La soldadura: Aspectos generales

La soldadura es un procedimiento diseñado para la unión de dos partes metálicas mediante fusión de las mismas, rellenando simultáneamente el espacio residual que queda entre ellas con metal fundido.

Uno de los métodos más frecuentemente utilizados para la generación del calor necesario es la producción de un arco eléctrico en el espacio o entre hierro comprendido entre la pieza a soldar y una varilla que sirve como electrodo. En la soldadura por arco eléctrico se incluyen procesos diferentes que varían con las características específicas del equipo utilizado y con los tipos de electrodos y gases de protección empleados.

La figura I.5 ilustra la forma correcta de realizar una soldadura por arco eléctrico. El trabajador debe estar convenientemente equipado, la pieza de trabajo debe estar conectada a tierra y el lugar de trabajo aislado con mamparas ya que se debe proteger no sólo al soldador sino a los trabajadores que estén realizando su labor en zonas próximas.



**Figura I.5** Prácticas correctas de trabajo en la soldadura por arco eléctrico.

La figura I.6 muestra el diagrama de los principales procesos de soldadura utilizados en operaciones industriales (34).

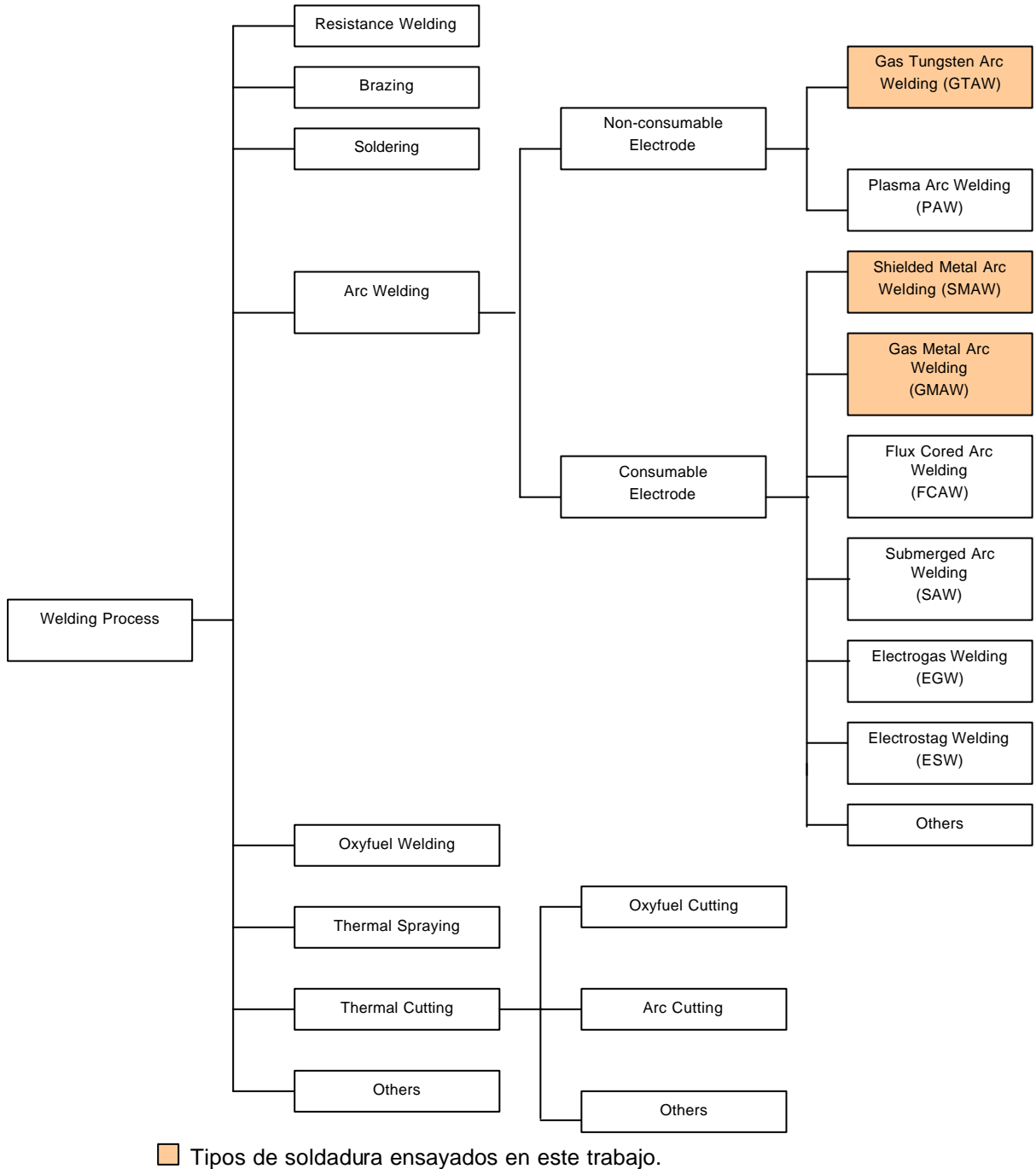


Figura I.6 Diagrama de los principales procesos de soldadura.

Los diferentes tipos de soldadura por arco eléctrico tienen en común el hecho de utilizar elevadas temperaturas para conseguir la fusión de los metales que intervienen en el proceso. Esta fusión implica la dispersión en el aire de partículas muy finas de compuestos metálicos, sales y óxidos, y la emisión de diversos gases formados por las reacciones químicas que tienen lugar alrededor del punto de soldadura. Con el nombre de "humos de soldadura" se designa habitualmente a la totalidad de los contaminantes emitidos, tanto materia particulada como gases (2,4).

La formación de humos sigue diferentes mecanismos: las partículas más pequeñas se forman por condensación de los metales vaporizados, mientras que las más gruesas se producen por aglomeración posterior de las partículas finas. De forma aproximada puede señalarse que el 85% de partículas presenta un tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$  (27).

Las formas químicas en las que los compuestos de cromo hexavalente pueden encontrarse en una matriz tan compleja son prácticamente impredecibles (1,35).

En este estudio se han utilizado tres tipos de soldadura por arco:

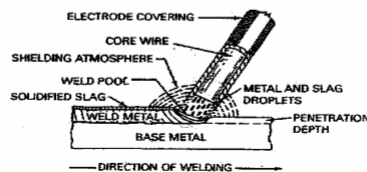
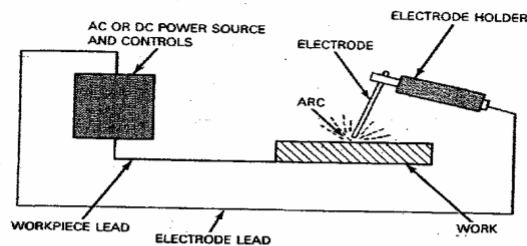
- **Soldadura con electrodo revestido - SMAW (MMA).**
- **Soldadura al arco con electrodo consumible y gas protector - GMAW (MIG).**
- **Soldadura al arco con electrodo de tungsteno y gas protector - GTAW (TIG).**

## I.2.2 Soldadura con electrodo revestido – SMAW (MMA)

### I.2.2.1 Características generales del proceso

Es el proceso más utilizado dentro del grupo de soldadura con electrodo consumible, también se denomina soldadura metálica por arco manual - MMA.

En este caso, el arco eléctrico se mantiene entre el punto de soldadura de las superficies del metal base a unir y el extremo del electrodo recubierto. Durante la operación el núcleo de la varilla conduce la corriente eléctrica para producir el arco y, a la vez, suministra el metal para que se produzca la unión de las dos partes. La figura I.7 muestra el equipo básico necesario para llevar a cabo la operación de soldadura MMA y un detalle de dicho proceso.



**Figura I.7** Esquema de la operación de soldadura MMA (De Roy Neulicht y Charles F. Holt en *Development of Particulate and Hazardous Emission Factors for Electric Arc Welding*. MRI Project nº 4601-02. 1994)

El núcleo del electrodo recubierto es una varilla fabricada a partir de polvo metálico y su naturaleza depende, en cada caso, del metal base a soldar, siendo frecuente el uso del acero. El recubrimiento del electrodo proporciona estabilidad al arco, protege al metal fundido mediante la formación de gases de protección procedentes de la vaporización de dicho recubrimiento y forma escoria de protección térmica. El recubrimiento determina también las propiedades mecánicas del electrodo así como la composición química y la estructura de la soldadura.

Entre las ventajas del proceso SMAW se encuentran su simplicidad, bajo coste, facilidad de transporte y el hecho de no precisar gas protector. Como desventaja, en relación con otros procesos eléctricos continuos, debe destacarse que resulta difícilmente automatizable.

#### **1.2.2.2 Los compuestos de cromo en la soldadura SMAW (MMA)**

Aunque los compuestos de cromo están presentes en los humos emitidos por los tres procedimientos de soldadura estudiados, su distribución, tanto cualitativa – estado de oxidación y solubilidad de los compuestos formados – como cuantitativa, está determinada por tantas variables que resulta prácticamente imposible establecer generalizaciones. A pesar de esto, los datos recogidos en la bibliografía están de acuerdo en señalar que, en relación con los procesos GMAW y GTAW, en la soldadura SMAW se encuentra una mayor presencia tanto de compuestos de cromo hexavalente como de cromo total (2).

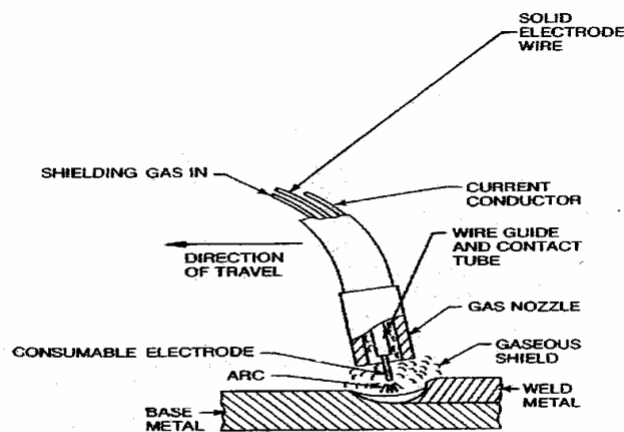
Cuando se utilizan electrodos que contienen cromo, la concentración del cromo hexavalente puede alcanzar el 5% del total de los humos en forma de cromatos o dicromatos de sodio y potasio. Estos elementos metálicos se encuentran como silicatos en el recubrimiento de los electrodos (36).



### I.2.3. Soldadura al arco con electrodo consumible y gas protector-GMAW (MIG)

#### I.2.3.1 Características generales del proceso

Se trata de un proceso de soldadura que produce un arco entre el material a soldar y un hilo consumible utilizado como metal de aporte, este hilo se va incorporando de forma continua a medida que se va consumiendo. En el extremo del electrodo se suministra un gas inerte, generalmente argón, para proteger el arco. Este tipo de soldadura también se denomina MIG por hacer referencia explícita a la naturaleza inerte del gas protector tradicionalmente utilizado. Dicho procedimiento permite trabajar de forma semiautomática o automática y puede utilizarse para soldar metales de importancia comercial como acero al carbono, acero inoxidable, aleaciones de níquel, titanio, aluminio y cobre. La figura I.8 muestra un esquema de la operación de soldadura MIG.



**Figura I.8** Esquema de la operación de soldadura MIG (De Roy Neulicht y Charles F. Holt en *Development of Particulate and Hazardous Emission Factors for Electric Arc Welding* . MRI Project nº 4601-02. 1994)

En comparación con la soldadura SMAW, este proceso resulta más rápido y no precisa hacer tantas paradas. Como desventajas presenta su mayor complejidad, mayor precio y mayor dificultad para el transporte.

### **I.2.3.2 Los compuestos de cromo en la soldadura GMAW (MIG)**

El desarrollo de la electrónica y el perfeccionamiento de los hilos tubulares hace cada vez más asequible y, por tanto más utilizado, este tipo de soldadura. Por esta razón se comenta la influencia de ciertos parámetros característicos de la soldadura MIG en la formación de compuestos de compuestos de cromo hexavalente.

Algunos estudios revelan que variando el caudal del gas de protección (argón con 5% de CO<sub>2</sub>) entre 0 y 30 l/min la cantidad de cromo hexavalente permanece prácticamente constante, mientras que la presencia de otros contaminantes como el ozono se ve afectada de forma muy significativa.

Asimismo, no se observan cambios en la concentración de compuestos de cromo hexavalente cuando varía la distancia entre la varilla con relación al punto de soldadura desde 15 a 30 mm. Cuando se cambia el voltaje de soldadura desde 15 a 35 V se aprecia un máximo en la concentración ambiental de cromo hexavalente alrededor de 20 V, aunque no hay variaciones significativas en toda la gama de voltajes aplicados. Por el contrario, la naturaleza del gas protector utilizado influye de manera muy importante en la concentración ambiental relativa de dichos compuestos. Se han realizado estudios con 9 gases de protección y se ha podido comprobar que este factor afecta de forma notable a la presencia de cromo hexavalente, aunque el efecto no siempre tiene el mismo sentido para todos los contaminantes. La máxima concentración de los compuestos de cromo hexavalente corresponde a la utilización de argón puro mientras que los valores mínimos corresponden a la utilización de argón con 300 ppm de NO y

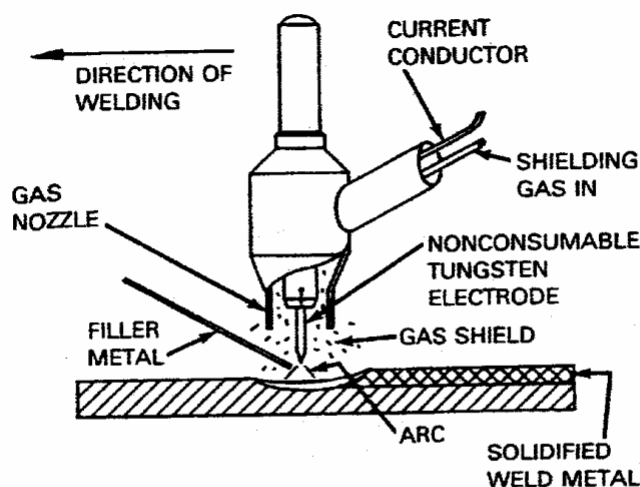
a argón con 300 ppm de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . En este último caso la concentración de la especie hexavalente es del 20% con relación a la obtenida con argón puro (37).

## **I.2.4 Soldadura al arco con electrodo de tungsteno y gas protector-GTAW (TIG)**

### **I.2.4.1 Características generales del proceso**

El desarrollo de la soldadura mediante el proceso GTAW, también denominado TIG, hace que sean soldaduras más limpias y puras comparadas con otros métodos, consecuentemente el proceso TIG ha contribuido significativamente al desarrollo de la industria de la soldadura.

La soldadura mediante el proceso TIG efectúa la unión del metal por medio del calentamiento que produce el arco eléctrico. Una terminal es generalmente un electrodo de tungsteno, de elevado punto de fusión ( $3301^\circ\text{C}$ ), y la otra es la pieza que se va a soldar. El arco eléctrico es protegido de la contaminación de la atmósfera mediante la pantalla de un gas inerte. El electrodo de tungsteno es una varilla de color gris de metal muy duro, denso y difícilmente fusible: puede contener una adición del 1% al 2% de torio que le aporta capacidad y mejora sus cualidades. La figura I.9 muestra un esquema de la operación.



**Figura I.9** Esquema de la operación de soldadura TIG (De Roy Neulicht y Charles F. Holt en *Development of Particulate and Hazardous Emission Factors for Electric Arc Welding* . MRI Project nº 4601-02. 1994).

#### I.2.4.2 Los compuestos de cromo en la soldadura GTAW (TIG)

El procedimiento TIG es poco “emisivo” y por ello, su utilización debería ser recomendada siempre que fuese técnicamente viable, ya que permite una considerable disminución de la exposición de los trabajadores a humos de soldadura (2).

Aunque es muy difícil hacer estimaciones precisas, se considera que las concentraciones medias diarias de humo de soldadura son bajas ( $1-2\text{mg}/\text{m}^3$ ) en la zona de respiración del trabajador durante la operación de soldadura TIG (27).

A veces se ha llegado a indicar que aunque los compuestos de cromo hexavalente pueden estar presentes en los humos procedentes del proceso de soldadura TIG, sus niveles son demasiado bajos para hacer una estimación precisa de la cantidad, especialmente si se tiene en cuenta la presencia relativamente alta de compuestos de cromo trivalente (38).

### **I.2.5 Otros contaminantes evaluados presentes en la soldadura de acero inoxidable.**

El objetivo central de esta memoria es el estudio del cromo como contaminante ambiental, pero en los humos originados en la soldadura de acero inoxidable se encuentran otros metales de interés toxicológico. En la parte experimental se da cuenta de resultados para algunos de estos metales. Los datos fueron obtenidos a partir de las experiencias básicas diseñadas para el cromo, por lo que han de considerarse como preliminares y no completamente optimizados, pues no eran los objetivos a alcanzar. Se incluyen a continuación algunas características de interés toxicológico de hierro, manganeso y níquel, que fueron los metales medidos en los humos mediante espectrometría de absorción atómica con llama.

El hierro, como es bien conocido, desempeña en el organismo un papel esencial por su participación en el transporte y la utilización de oxígeno. La absorción del hierro por vía digestiva está regulada por fenómenos homeostáticos. En condiciones normales la absorción oscila entre el 5 – 15% del ingerido, pero este valor se incrementa considerablemente si existe deficiencia de hierro en el organismo. En cuanto a la absorción por vía respiratoria no se dispone de datos suficientes para realizar estimaciones. La cantidad de hierro eliminada diariamente por distintas vías se estima en 0,5 mg. Durante los procesos de soldadura puede darse la exposición a hierro fundamentalmente en forma de óxidos. La inhalación de estos óxidos provoca alteraciones radiológicas debidas a la deposición de las partículas inhaladas, este aspecto es similar al producido en la silicosis. Para

denominar estos cambios radiológicos se utilizan, entre otros, los términos siderosis, neumoconiosis de hierro y pulmón de soldador al arco. Se estima que estos cambios en el pulmón presentan carácter benigno y que no progresan hasta fibrosis. No obstante, se ha descrito en diferentes estudios que después de una larga exposición a óxidos de hierro procedentes de humos de soldadura pueden presentarse disfunciones pulmonares de importancia. Ha de tenerse en cuenta, sin embargo, que los humos de soldadura son una mezcla de contaminantes, por lo que sus efectos no pueden ser atribuidos de forma directa o exclusiva al hierro.

El manganeso es un oligoelemento necesario en la activación de numerosos enzimas del organismo. Las necesidades diarias pueden estimarse en 4 mg/día. En el medio industrial penetra en el organismo fundamentalmente por vía pulmonar. Se fija fundamentalmente en el hígado, encontrándose también en el riñón y en el núcleo gris de la base del cerebro. Esta última localización es, sin duda, responsable en parte de algunas de las manifestaciones tóxicas más significativas debidas al manganeso, como inestabilidad emocional, trastornos de memoria, sensación de fatiga y calambres musculares entre otros. La susceptibilidad individual presenta una gran importancia en el desarrollo de estas patologías de carácter irreversible. La excreción se realiza principalmente por vía biliar. Un aumento de la excreción urinaria de manganeso es un signo de exposición, pero no está clara su relación con la sintomatología

El níquel es un metal que para algunas especies animales se considera como elemento esencial, aspecto que no está plenamente contrastado en humanos. La absorción pulmonar, que es la más significativa desde el punto de vista de exposición laboral, depende de la solubilidad de los compuestos. El níquel absorbido se acumula en pulmones, hígado y riñones. Su eliminación es rápida y se realiza fundamentalmente por vía urinaria. La intoxicación por níquel puede manifestarse de diversas formas en los distintos procesos industriales donde este elemento o sus compuestos están

presentes. Es característica la aparición de dermatitis en trabajadores dedicados a operaciones de niquelado. Se han descrito también procesos de asma relacionados con la inhalación de sales de níquel. En el humo que se desprende durante la soldadura de acero inoxidable, donde dicho elemento se utiliza con mucha frecuencia para la preparación de aceros especiales, más del 90% de los compuestos de níquel presentes son insolubles en agua y se absorben con dificultad por vía pulmonar.

En los trabajadores expuestos se han descrito casos de bronquitis crónica, rinitis hipertrófica, sinusitis y perforación de tabique nasal. Lo más relevante de este elemento, desde el punto de vista toxicológico es su capacidad de producir cáncer especialmente en distintas zonas de las vías respiratorias (7, 39, 40).

### **I.3 Criterios para la evaluación de la exposición**

Para la evaluación y control de los riesgos inherentes a la exposición a los agentes químicos presentes en los puestos de trabajo, especialmente a los debidos a la inhalación de los mismos, se han establecido los denominados valores límite de exposición ocupacional que hacen referencia a concentraciones ambientales de los contaminantes. Como complemento de la exposición a estos límites ambientales, se contemplan también los valores límite biológicos.

#### **I.3.1 Indicadores ambientales de la exposición**

El Real Decreto 374/2001 (41), publicado en el BOE nº 104 con fecha 1 de mayo de 2001, sobre “la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo”, define los VLA (Valores Límite Ambientales) como valores de referencia para las concentraciones de los agentes químicos en la zona de respiración del trabajador.

Los VLA representan concentraciones por debajo de las cuales se cree que casi todos los trabajadores pueden estar expuestos repetidamente día tras día sin sufrir efectos adversos para la salud. Sin embargo, dada la gran variabilidad en la susceptibilidad individual, es posible que un pequeño porcentaje de trabajadores experimente malestar ante algunas sustancias a concentraciones iguales o inferiores al límite, mientras que un porcentaje menor puede resultar afectado más seriamente por el agravamiento de una condición que ya existía anteriormente o por la aparición de una enfermedad profesional.

Los valores límite se basan en la información disponible obtenida mediante la experiencia en la industria, la experimentación humana y animal y, en ocasiones, por la combinación de las tres. La base sobre la que se establecen los valores límite puede diferir de una sustancia a otra; para unas, la protección contra el deterioro de la salud puede ser un factor que sirva de guía, mientras que para otras la ausencia de irritación, narcosis, molestias u otras formas de malestar puede constituir la base para fijar dicho valor.

Los daños para la salud considerados se refieren a aquellos que disminuyen la esperanza de vida, comprometen la función fisiológica, disminuyen la capacidad para defenderse de otras sustancias tóxicas o procesos de enfermedad, o afectan de forma adversa a la función reproductora o procesos relacionados con el desarrollo.



### **I.3.1.1 Tipos de valores límite ambientales**

El Real Decreto 374/2001, anteriormente citado, después de proponer la definición de los “Valores Límite Ambientales”, distingue dos tipos:

- a) VLA-ED (Valor Límite Ambiental para Exposición Diaria), definido como “el valor límite de la concentración media, medida o calculada de forma ponderada con respecto al tiempo para la jornada laboral real y referida a una jornada estándar de ocho horas diarias que no debe ser sobrepasado”.
  
- b) VLA-EC (Valor Límite Ambiental para Exposición de Corta Duración), definido como “el valor límite de la concentración media, medida o calculada para cualquier período de quince minutos a lo largo de la jornada laboral, excepto para aquellos agentes químicos para los que se especifique un período de referencia inferior que no debe ser sobrepasado”.

Una exposición se considera aceptable si se respetan simultáneamente los valores límite para exposición diaria y para exposición de corta duración. La consideración de estos dos tipos de índices, valores promedio para exposiciones de una jornada y valores permitidos para exposiciones más cortas, se recogen, aunque con matices, en la práctica totalidad de las relaciones de valores límite ambientales adoptadas a nivel internacional.

Desde otro punto de vista, cabe señalar la diferente naturaleza de los valores límite en cuanto a si tienen carácter normativo, de forma directa o indirecta, o si sólo se presentan como recomendaciones. Bajo este aspecto conviene resaltar, por la frecuencia de su utilización, que los valores TLV (Threshold Limit Values) y BEI (Biological Exposure Indices) propuestos por la ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienist) no están pensados para ser usados como estándares legales, debiendo el

usuario tener en cuenta las limitaciones y restricciones sujetas a su utilización y hacerse cargo de la responsabilidad de su uso. Por el contrario, los PEL (Permissible Exposure Limits) propuestos por la OSHA (Occupational Safety and Health Administration) sí presentan carácter normativo dentro de Estados Unidos, aunque tienen la desventaja, con relación a los TLV, de falta de actualización.

La aplicación en España de los límites de exposición profesional adoptados por el INSHT pueden considerarse como normativos de forma indirecta ya que salvo escasas excepciones no figuran expresamente en ningún documento normativo.

### **I.3.1.2 Valores límites adoptados para compuestos de cromo en diferentes países**

Los valores límite para compuestos de cromo varían según el país de que se trate. En la tabla I.1 se muestran los valores límite ambientales propuestos por diferentes países en el año 2001 para dichos compuestos (42).

**Tabla I.1.** Valores límite ambientales de exposición adoptados por diferentes países para compuestos de cromo (2001)

ESTADO	COMPUESTO DE CROMO	LIMITE DE EXPOSICIÓN mg/m <sup>3</sup>
Dinamarca	Sales solubles de Cr(II) y Cr(III).	0,5
	Ácido crómico y cromatos.	0,005
	Cromato de estroncio.	0,0005
Finlandia	Compuestos de Cr, Cr(II) y Cr(III).	0,5
	Compuestos de Cr(VI).	0,05
Francia	Cr metal.	0,5
	Compuestos de Cr (VI) y ácido crómico	0,05
Alemania	Cromato de cinc.	0,05
	Compuestos de Cr(VI) excepto insolubles.	0,05
	Compuestos de Cr(VI) en humos de soldadura MMA con electrodos revestidos.	0,05
	Otros compuestos de Cr(VI).	0,025
Islandia	Ácido crómico y cromatos.	0,02
	Cr metal y compuestos de Cr(III)	0,5
Japón	Compuestos de Cr(VI).	0,05
Kazakhstan	Cr total.	1,0
	Cr(VI).	0,01
Noruega	Cromo metal, compuestos de Cr(II) y Cr(III).	0,5
	Ácido crómico y cromatos.	0,02
Sudáfrica	Cromo metal y compuestos de Cr(III).	0,5
	Compuestos de Cr(VI).	0,05
Suecia	Cromo metal / compuestos inorgánicos excluyendo ácido crómico y cromatos.	0,5
	Cromatos y ácido crómico.	0,02
Reino Unido	Cromo metal y compuestos de Cr(III).	0,5
	Compuestos de Cr(VI).	0,05

En Estados Unidos existen tres instituciones que han publicado listas de valores límite para contaminantes químicos: la OSHA, el NIOSH y la ACGIH. Los valores PEL son los propuestos por la OSHA y, como se ha indicado, son los únicos que tienen validez reglamentaria en Estados Unidos. Los valores REL (Recommended Exposure Limits) están propuestos por el NIOSH y los valores TLV por la ACGIH. La tabla I.2 muestra los valores límite propuestos por la ACGIH para bs distintos compuestos de cromo. En ella, además de mostrar los valores numéricos de las concentraciones ambientales, se indican otros datos como el peso molecular, efectos críticos en que se basa la adopción de dichos valores y otras notaciones de interés (43).

En la tabla I.3 se muestran los valores PEL, propuestos por la OSHA (2001) para compuestos de cromo, dichos valores son comparados con los TLV-TWA (Threshold Limit Values – Time Weighted Average) que son más restrictivos cuando se trata de cromo metal e idénticos para compuestos de cromo trivalente.

**Tabla I.2** Valores límite para los distintos compuestos de cromo propuestos por la ACGIH(2003)

SUSTANCIA	TWA	STEL/C	NOTACION	PESO MOLECULAR	EFFECTOS CRITICOS EN QUE SE BASA EL TLV
Cloruro de cromilo	0,025 ppm	----	-----	154.92	Riñón, hígado, sistema respiratorio
Cromato cálcico, como Cr	0,001 mg/m <sup>3</sup>	----	A2	156,09	Cáncer
Cromato de estroncio, como Cr	0.0005 mg/m <sup>3</sup>	----	A2	203.61	Cáncer (pulmón)
Cromato de plomo Como Pb Como Cr	0,05 mg/m <sup>3</sup> 0,012 mg/m <sup>3</sup>	----	A2,BE1 A2	323,22	Cáncer, sistema cardiovascular, reproducción
Cromato de ter-butilo, como CrO <sub>3</sub>	----	C 0,1 mg/m <sup>3</sup>	v.d.	230,22	Irritación, pulmón
Cromatos de cinc, como Cr	0,01 mg/m <sup>3</sup>	----	A1	variable	Cáncer (pulmón)
Cromita. Tratamiento del mineral (cromato), como Cr	0,05 mg/m <sup>3</sup>	----	A1	----	Cáncer (pulmón)
Cromo y compuestos inorgánicos, como Cr. Metal y comp. Cr(III). Comp. Cr(VI) solubles en agua. Comp.Cr(VI)insolubles.	0,5 mg/m <sup>3</sup> 0,05 mg/m <sup>3</sup> 0,01 mg/m <sup>3</sup>	----	A4 A1, BE1 A1	variable variable variable	Irritación, dermatitis Hígado, riñón, sistema respiratorio Cáncer, irritación

STEL/C: Short Term Exposure Limit / Ceiling.

A1: Carcinógenos confirmados en el humano.

A2: Carcinógenos con sospecha de serlo en el humano.

A4: No clasificados como carcinógenos en humanos.

v.d: Vía dérmica.

**Tabla I.3.** Valores PEL para compuestos de cromo y comparación con los valores TLV

ESTADO	COMPUESTO DE CROMO	LIMITE DE EXPOSICIÓN PEL mg/m <sup>3</sup>	LIMITE DE EXPOSICIÓN TLV-TWA mg/m <sup>3</sup>
Estados Unidos	Cromato de cinc, como Cr.		0,01
	Compuestos de Cr(VI) solubles en agua.		0,05
	Compuestos de Cr(VI) insoluble.		0,01
	Cromita.		0,05
	Cromato de plomo, como Cr.		0,012
	Cromato de estroncio, como Cr.		0,0005
	Cromato de calcio.		0,001
	Cromo metal.	1,0	0,5
	Compuestos de Cr(III).	0,5	0,5
	Ácido crómico y cromatos.	0,1	
	Compuestos de Cr(II).	0,5	

### I.3.1.3 Valores límite adoptados para compuestos de cromo en España

La Directiva 98/24/CE (44) impone a los Estados miembros de la Comunidad Europea establecer unos límites de exposición laboral para su aplicación dentro del ámbito estatal. El Real Decreto 374/2001, que supone la transposición de esta Directiva al ordenamiento jurídico español, considera los límites de exposición publicados por el INSHT como valores de referencia apropiados para todos los agentes químicos que carezcan de valores reglamentarios.

En 1999 aparece la primera publicación de los “Límites de exposición profesional para Agentes Químicos en España” del INSHT, actualizándose anualmente desde entonces (45).

La tabla I.4 muestra los valores límite adoptados por INSHT (2004) en relación con los compuestos de cromo (6).

**Tabla I.4** Valores Límite Ambientales para compuestos de cromo adoptados por el INSHT

CAS	AGENTE QUIMICO	VLA-ED mg/m <sup>3</sup>	VLA-EC mg/m <sup>3</sup>	NOTAS
14977-61-8	Cloruro de cromilo	0,16		C2, M2
13765-19-0	Cromato cálcico, como Cr	0,001		C2
	Cromatos de cinc, incluido el cromato de cinc y de potasio	0,01		C1
24613-89-6	Cromato de cromo (III), como Cr	0,05		C2 ,Sc
7789-06-2	Cromato de estroncio, como Cr	0,0005		C2
7758-97-6	Cromato de plomo			TR1
	Como Cr	0,012		
	Como Pb	0,05		VLB
7789-00-6	Cromato de potasio, como Cr	0,05		C2, M2
7772-11-3	Cromatos de sodio, como Cr	0,05		C2, M2
1189-85-1	Cromato de ter-butilo, como CrO <sub>3</sub>		0,1	Vía dérmica
	Cromita, tratamiento del mineral (cromato)	0,05		C1
	Cromo metal, comp. Inor. Cr(II) y Cr(III)	0,5		
	Cromo(VI): Compuestos inorgánicos, excepto los cromatos de bario y de plomo y los compuestos específicamente citados en esta Tabla			C2,VLB,(c)
	Compuestos solubles, como Cr	0,05		
	Compuestos insolubles, como Cr	0,01		

Notación correspondiente a la tabla I.4:

C1: Sustancia carcinogénica de primera categoría. “Sustancias que se sabe, son carcinogénicas para el hombre. Se dispone de elementos suficientes para establecer la existencia de una relación de causa / efecto entre la exposición del hombre a tales sustancias y la aparición del cáncer”. Le es de aplicación el RD 665/1997, de 12 de mayo, modificado por RD 1124/2000, de 16 de junio (BOE nº 145 de 17 de junio de 2000) (46).

C2: Sustancia carcinogénica de segunda categoría. “Sustancias que pueden considerarse como carcinogénicas para el hombre. Se dispone de suficientes elementos para suponer que la exposición del hombre a tales sustancias puede producir cáncer”. Le es de aplicación el RD 665/1997, de 12 de mayo, modificado por RD 1124/2000, de 16 de junio (BOE nº 145 de 17 de junio de 2000) (46).

TR1: Sustancia perjudicial para la fertilidad de los seres humanos o que produce toxicidad para el desarrollo.

M2: Sustancia que puede considerarse mutagénica para el hombre.

VLB: Agente químico para el cual existe Valor Límite Biológico específico.

Sc: Posibilidad de sensibilización en contacto con la piel. RD 363/1995, de 10 de marzo (BOE nº 133 del 5 de junio de 1995) sobre Notificación de Sustancias Nuevas y Clasificación, Envasado y Etiquetado de Sustancias peligrosas (47)

(c): Los términos “soluble” e “insoluble” se entienden con referencia al agua.



#### **I.3.1.4 Consideraciones generales en relación con los diferentes valores límite adoptados para el cromo**

Del análisis de los datos recogidos en las tablas I.1, I.2, I.3 y I.4, referentes a los valores límite adoptados por diferentes países, incluyendo España, pueden derivarse las siguientes consideraciones:

- a. La diferenciación del mayor número de especies de cromo para la asignación de valores límite de exposición ambiental específicos, corresponde a la ACGIH.
- b. La relación de valores adoptados por el INSHT, de aplicación para la evaluación del riesgo por exposición laboral en España, coinciden prácticamente con los propuestos por la ACGIH.
- c. Exceptuando valores adoptados para la determinación de ciertos compuestos, como el cromato de estroncio o el cromato cálcico, los criterios básicos que regulan los valores incluidos en las dos propuestas anteriormente citadas, son el grado de oxidación que presenta el cromo en los compuestos y la solubilidad de dichos compuestos.
- d. En relación con la valencia, a los compuestos de cromo hexavalente se le asigna un valor límite menor que a los compuestos de cromo trivalente y que al cromo elemental teniendo en cuenta la mayor toxicidad de los primeros.
- e. En cuanto a la solubilidad de los compuestos de cromo hexavalente, los valores límite establecidos para compuestos insolubles son inferiores a los de los compuestos solubles, tal vez por la posible asociación que se hace entre poder cancerígeno y solubilidad.

- f. En relación con los valores adoptados por el resto de los países considerados, cabe destacar que la práctica totalidad de los mismos sólo tienen en cuenta como criterio diferenciador de dichos valores la valencia del cromo en el compuesto.
  
- g. Un valor específico para cromo hexavalente en humos de soldadura MMA con electrodos revestidos ha sido propuesto por Alemania, diferenciando también, como criterio general, los valores límite ambientales asignados a los diferentes compuestos de cromo según la valencia del elemento en los mismos.

De las consideraciones realizadas en relación con los diferentes valores límite ambientales propuestos para evaluar la exposición laboral, se deduce fácilmente la necesidad de disponer de un método analítico que dé respuesta a la gama más amplia de requerimientos, permitiendo la determinación diferencial de las distintas especies de cromo atendiendo tanto a la valencia del elemento en el compuesto como a la solubilidad de éste, teniendo en cuenta que, si bien el primer concepto resulta inequívoco, cuando se hable de solubilidad es preciso especificar el medio al que está referido.

### **I.3.2 Indicadores Biológicos**

Se indicó con anterioridad que para evaluar la exposición y, como complemento de la exposición a los límites ambientales, se contemplan también valores límite biológicos. El Real Decreto 374/2001, anteriormente citado, los define como “el límite de la concentración, en el medio biológico adecuado, del agente químico o de uno de sus metabolitos o de otro indicador biológico directa o indirectamente relacionado con los efectos de la exposición del trabajador al agente en cuestión.”

Se engloban dos tipos de parámetros:

- a. Control biológico de exposición: Medición de las concentraciones de tóxicos o de sus metabolitos en los tejidos, las secreciones y / o las excreciones.
- b. Control biológico de efectos: Medición de las reacciones biológicas precoces en los trabajadores expuestos a tóxicos cuando las alteraciones de la salud no están aún en fase clínica.

Los VLB (Valores Límite Biológicos) son índices de referencia para evaluar los resultados del control biológico y representan los niveles de los determinantes que se observan en las muestras tomadas en los trabajadores sanos que han estado expuestos por inhalación a los compuestos químicos en el mismo grado que el VLA. Las excepciones con respecto a lo anterior son los VLB para los compuestos químicos cuyos VLA están basados en la protección frente a los efectos no sistémicos (p.e. irritación o deterioro respiratorio) en donde es conveniente realizar el control biológico debido a la absorción potencial significativa a través de una vía adicional de entrada (generalmente la vía dérmica). El VLB generalmente representa la concentración por debajo de la cual la mayor parte de los trabajadores no deberían experimentar efectos adversos para la salud. El determinante propuesto como VLB puede ser el mismo compuesto químico, uno o más metabolitos o un cambio bioquímico reversible característico inducido por el propio compuesto.

El control biológico permite detectar y determinar la absorción por vía dérmica o por el sistema gastrointestinal, valorar el contenido corporal, reconstruir la exposición pasada en ausencia de otras medidas de exposición y detectar la exposición no laboral entre los trabajadores (43).

Al igual que los VLA, la aplicación de los VLB está sometida a una serie de restricciones, tiempo de recogida de la muestra, especificidad, etc., siendo el número de estos indicadores mucho menor que el de VLA, de manera que es pequeño el porcentaje de contaminantes químicos que tienen indicadores biológicos, pero crece paulatinamente.

### **I.3.2.1 Relación entre los VLB y los VLA**

Los determinantes de los VLB son índices de uno o más compuestos químicos en el organismo. La mayoría de los VLB están basados en la correlación directa con el VLA aunque pueden existir incongruencias entre la información obtenida del control ambiental y el control biológico. Estas diferencias pueden deberse a la constitución fisiológica y estado de salud del trabajador, factores de exposición laboral (intensidad y duración del trabajo, temperatura, humedad), factores de exposición no laboral (higiene personal, ingesta de alcohol, hábito de fumar), factores metodológicos (contaminación de las muestras, sesgo del método analítico), localizador del muestreador en relación con la zona de respiración del trabajador y eficacia variable de los equipos de protección individual.

### **I.3.2.2 Aplicación de los VLB**

Los VLB están propuestos como guía para la evaluación del riesgo potencial para la salud en la práctica de la Higiene Industrial. Los VLB no indican una distinción definida entre las exposiciones de riesgo o no riesgo. Si las medidas obtenidas en las muestras de un trabajador en diferentes ocasiones exceden persistentemente el VLB, se debe investigar la causa de este exceso y tomar las medidas oportunas para reducir la exposición. También está justificada una investigación si la mayoría de las medidas obtenidas en las muestras de un grupo de trabajadores en el mismo puesto de trabajo y turno exceden el VLB.

Para el establecimiento de un VLB se tiene en cuenta, además de los VLA (ED o EC), el metabolismo, la distribución, acumulación, excreción y efectos del contaminante en cuestión.

### **I.3.2.3 Control biológico para compuestos de cromo**

El control ambiental en el lugar de trabajo constituye un factor indicativo de la exposición a cromo por inhalación, mientras que el control biológico proporciona información sobre la cantidad de cromo absorbida por todas las vías posibles de exposición.

Los resultados del control biológico pueden indicar las dosis recibida o los efectos potenciales reversibles que pueden producir los compuestos de cromo. La principal diferencia entre la toxicidad que presentan las especies de cromo trivalente y hexavalente se debería, básicamente, a los procesos relacionados con la distinta capacidad para atravesar las membranas celulares. Después de atravesar dichas membranas, el cromo hexavalente es reducido a cromo trivalente y pasa a formar parte de estructuras proteínicas intracelulares. El proceso de reducción a cromo trivalente puede dar lugar a que se produzcan importantes daños en el ADN.

La vía fundamental de eliminación de cromo es la renal aunque pueden existir otras como la digestiva donde la excreción de cromo se realiza a través de la bilis (48, 49, 50).

El control biológico para compuestos de cromo comprende los siguientes indicadores:

a. De exposición:

1.- Determinación de cromo en orina.

2.- Determinación de cromo en sangre total o plasma.

3.- Determinación de cromo en eritrocitos.

b. De efecto: Los datos actualmente disponibles no permiten proponerlos como indicadores de efecto válidos, aunque se ha observado una excreción elevada de enzimas tubulares renales en orina como  $\beta$ -Glucoronidasa, NAG (N-AcetilbetaGlucosaminidasa) y GGT (Gamma-GlutamilTranspeptidasa).

La determinación de cromo en orina es el parámetro de elección para el control biológico de los trabajadores expuestos a dicho elemento. Dicha determinación puede ser indicativa de la excreción de cromo total pero no puede realizarse la diferenciación entre cromo trivalente y hexavalente.

Numerosos estudios han demostrado que existe una cierta acumulación de cromo en el organismo por lo que la cantidad de cromo en orina aumenta a lo largo de la semana laboral.

La valoración de dicha acumulación puede realizarse teniendo en cuenta dos condiciones:

1. La determinación de cromo en orina deberá realizarse al inicio y al final de la jornada laboral, con lo que se obtendrán dos parámetros:

- Cromo en orina después de la jornada: Indicador de exposición reciente y acumulada.
- Incremento de cromo: Diferencia entre los valores de cromo después y antes de la jornada. Indicador de exposición actual.

2. La determinación de cromo deberá realizarse en la última jornada de trabajo de la semana o, como mínimo, el cuarto día de exposición continuada.

Las variables fisiológicas, tanto individuales como interindividuales (efecto acumulativo, diuresis) pueden influir en la determinación de cromo en orina, por ello, para corregir esta posible variabilidad se utiliza como indicador de exposición  $\mu\text{gCr/g}$  creatinina (51). Concretamente, los valores límite biológicos para cromo en orina propuestos en España son  $10 \mu\text{g/g}$  creatinina y  $30 \mu\text{g/g}$  creatinina. En el primer caso el valor se refiere a la diferencia de los resultados de las muestras tomadas al final y al principio de la jornada laboral y el segundo valor al tomado preferentemente en las dos últimas horas de la última jornada laboral.

La determinación de cromo en sangre total muestra la cantidad total de cromo trivalente y hexavalente presente en el plasma y en las células sanguíneas. La determinación de cromo hexavalente es más compleja pero presenta interesantes resultados ya que indica la presencia de dicha especie acumulada en las células durante las 8 ó 10 últimas semanas.

Con relación al cromo eritrocitario diferentes estudios han confirmado un aumento significativo del contenido de cromo en los hematíes de los sujetos profesionalmente expuestos a cromo hexavalente, y principalmente a sus compuestos hidrosolubles. La vida media del elemento en los hematíes es de 100-120 días por lo que este parámetro podría ser un buen indicador de exposición y dosis interna de cromo hexavalente. La concentración de cromo en la fracción eritrocitaria de la sangre, está relacionada con el nivel medio de exposición más que con una situación de exposición momentánea (11).







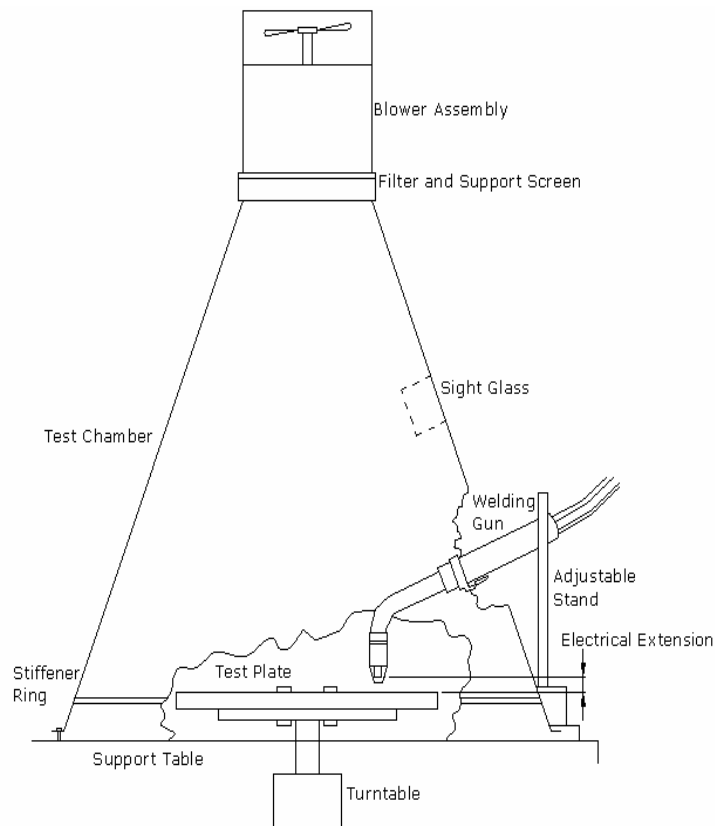
## II. SISTEMAS EXPERIMENTALES DE SOLDADURA

En este capítulo se describen dispositivos experimentales de soldadura propuestos por diversos autores e instituciones de reconocido prestigio. Los dispositivos se han diseñado para la obtención de muestras de soldadura similares a las realizadas en situaciones reales, pero llevadas a cabo en condiciones controladas y reproducibles. A partir de los resultados del análisis de dichas muestras se obtienen conclusiones válidas para evaluar los riesgos asociados a las operaciones de soldadura.

La composición de las emisiones generadas en operaciones de soldadura en el ámbito industrial viene determinada por una gran cantidad de factores, lo que origina su extraordinaria variabilidad, y, como consecuencia, una gran dificultad para evaluar la exposición laboral a los diferentes contaminantes químicos presentes. Un ejemplo significativo de este hecho se encuentra en un estudio experimental realizado a partir de 140 muestras personales captadas durante un año en unos astilleros. Con los resultados obtenidos en el análisis de hierro, manganeso, cobre, cromo, níquel, cadmio y cinc que habitualmente se encuentran, en mayor o menor proporción, en los humos de soldadura, se ha llevado a cabo un estudio estadístico sistemático y se ha intentado aplicar un análisis de varianza con el propósito de discernir los diferentes factores que pueden influir de forma simultánea en los resultados analíticos. Se parte inicialmente de 9 factores, asignando a cada uno de ellos distintos niveles previamente codificados, lo que implica la consideración conjunta de más de 40 variables. Una de las conclusiones de este trabajo es que los métodos estadísticos basados en el análisis multivariante, de uso habitual en química analítica, no pueden aplicarse en este tipo de problemas (52).

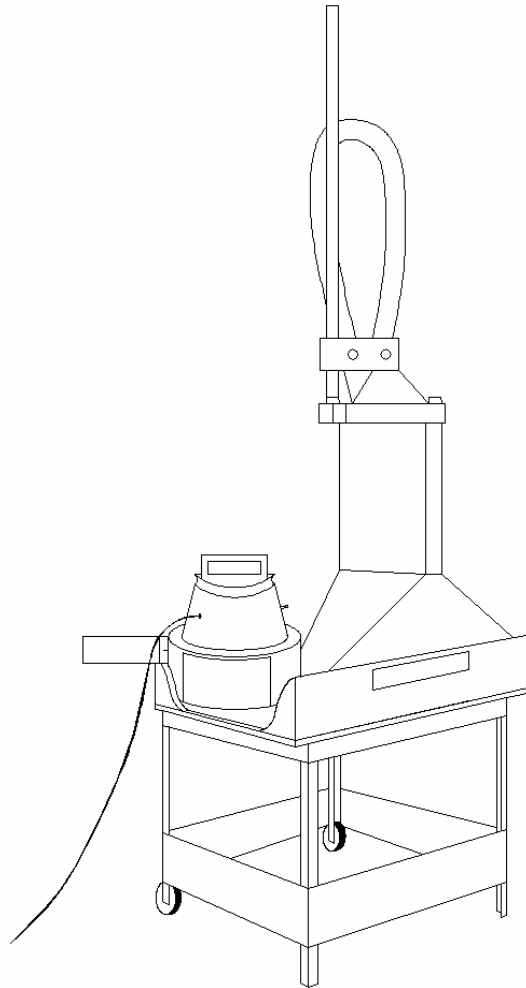
Se inicia esta revisión describiendo un modelo, de amplia aceptación, desarrollado por ANSI / AWS (American National Standards Institute / American Welding Society) para estudiar en general la composición de humos generados en procesos de soldadura. Dicho sistema está formado por un recinto cónico con dos aperturas laterales que permiten el acceso al interior del mismo y una ventana provista de vidrio oscurecido para visualizar la operación (53).

El modelo propuesto puede utilizarse en procedimientos manuales, semiautomáticos y automáticos. Para la captación de las muestras de soldadura se utiliza un filtro de acetato de celulosa situado en la zona superior del equipo. En la figura II.1 se muestra un esquema del dispositivo de soldadura descrito (34).



**Figura II.1** Esquema del sistema de soldadura desarrollado por ANSI/AWS

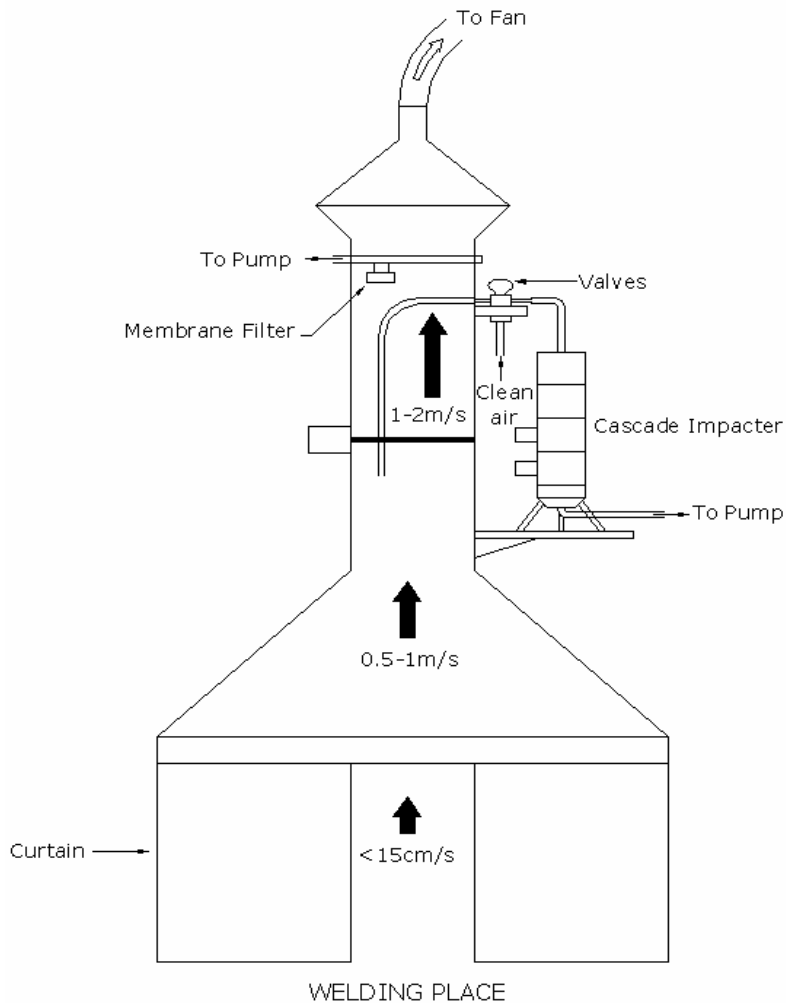
Con el propósito de estudiar la influencia de la composición de distintos electrodos sobre las muestras de soldadura, se ha diseñado el “Swedish Fume Box” (34) mostrado en la figura II.2 y que, con ligeras modificaciones, ha sido utilizado en otros trabajos (54, 55, 56).



**Figura II.2** Esquema del “Swedish fume box”.

También se hace referencia, dentro de los diseños de aplicación publicados, al equipo desarrollado por la Universidad de Lund en Holanda (Figura II.3) (57) por la multiplicidad de aplicaciones que presenta.

Este dispositivo permite captar diversos tipos de muestras por lo que pueden utilizarse los filtros habituales para el muestreo personal (filtros de membrana) y ambiental. También, mediante un impactador de cascada, se puede estudiar la distribución de tamaño de las partículas generadas.



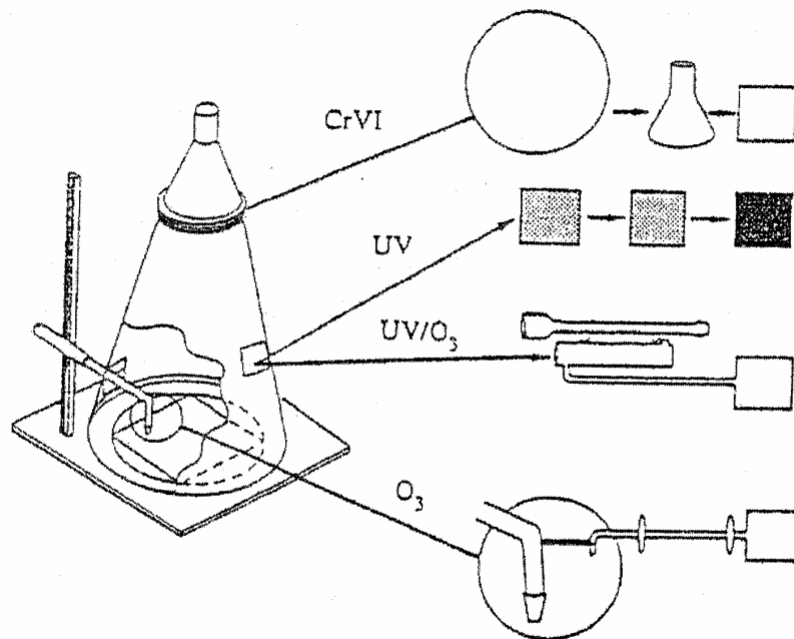
**Figura II.3** Diseño desarrollado por la Universidad de Lund en Holanda

Otros diseños experimentales se han dirigido de forma más directa a la determinación analítica de los compuestos de cromo en humos de soldadura. Así, en el estudio efectuado por Ebbe Thomsem y cols. (5) se propone una metodología para la determinación de compuestos de cromo hexavalente en matrices complejas como es la de los humos de soldadura. Después de cuestionar la aplicación del método tradicional de la DPC (DiPhenilCarbazide) para este elemento por su baja recuperación en este tipo de matrices, se propone una técnica en la que la muestra se trata, de forma sucesiva, con cuatro eluyentes diferentes que permiten separar distintas fracciones de acuerdo con su solubilidad en los mismos, analizando posteriormente, en cada una de ellas, los contaminantes presentes. Las muestras que se estudian no proceden de procesos de soldadura sino que se obtienen depositando en un filtro diferentes óxidos y sales de forma que la composición resultante de la mezcla corresponde, en cuanto a los elementos presentes y la solubilidades de sus compuestos, a una distribución típica de humos de soldadura. En el estudio no se trata de forma explícita el problema de la estabilidad de las muestras ambientales en el tiempo, aspecto que se considera esencial para la aplicabilidad del procedimiento que se utilice para la evaluación de las exposiciones reales.

En otro estudio relacionado con la generación y análisis de compuestos de cromo hexavalente en humos de soldadura MIG, se utiliza un sistema cerrado en cuyo interior se encuentra una plataforma rotatoria donde se coloca la pieza a soldar y un soporte que permite ajustar la altura del electrodo y regular el flujo del gas (Figura II.4) (37). El objetivo principal de este trabajo es estudiar la relación entre la radiación ultravioleta que se produce en la soldadura eléctrica, la cantidad de ozono que se genera como consecuencia de la radiación y la presencia de compuestos de cromo hexavalente. El aparato utilizado permite estudiar el efecto de diferentes gases de protección en diversos tipos de soldadura eléctrica. En relación con este trabajo puede resaltarse la ausencia de referencia explícita a los procesos redox que pueden producirse una vez captada la muestra, por la

presencia de compuestos de hierro divalente, por la naturaleza específica del material de captación o por efecto del pH del medio en el que se trata la muestra para su análisis. Tampoco se hace referencia a la separación de los diferentes compuestos de cromo hexavalente en relación con su solubilidad. Por otro lado, el sistema utilizado para la captación de muestras de soldadura no responde a los métodos habituales utilizados en la evaluación de la exposición laboral (58, 59).

Por todo ello, en esta memoria se han considerado convenientemente estos aspectos relevantes para la estabilidad de los componentes de los humos de soldadura y para el posterior tratamiento de la muestra y análisis de las especies de cromo hexavalente.



**Figura II.4** Diagrama de la cámara diseñada para la generación de humos de soldadura MIG

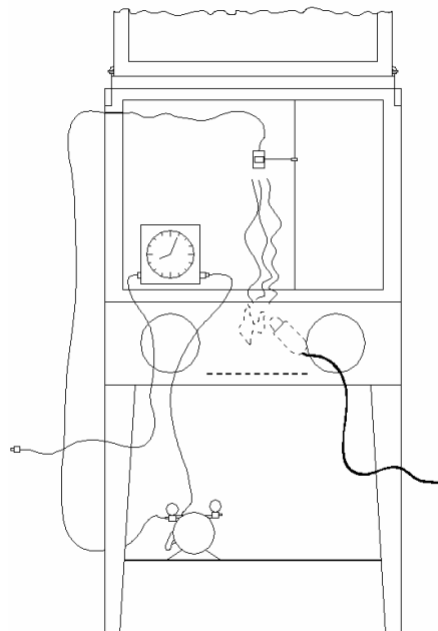
Con el propósito de estudiar la naturaleza de los humos de soldadura eléctrica con electrodo recubierto consumible, especialmente en lo que se refiere a la solubilidad de los compuestos de cromo hexavalente producido y a la relación entre éstos y la cantidad total de cromo, G. M. Lautner y



cols.(38) han diseñado un sistema consistente básicamente en una cabina de extracción de gases de, aproximadamente, 350 litros de capacidad, en cuya base se realiza el proceso de soldadura en una placa de acero de composición definida. Los humos generados se captan en un filtro “Nucleopore” de 0.4  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y 37 mm de diámetro, montado en un portafiltros con un espaciador adicional para aumentar el efecto de “plenum” y optimizar la distribución del material depositado.

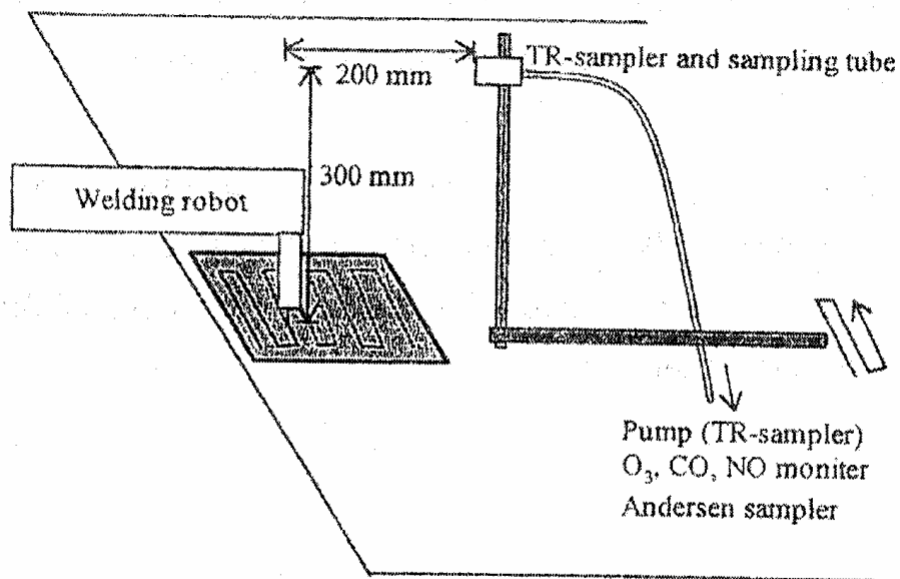
El filtro se encuentra situado en la parte superior del recinto perpendicularmente al recorrido ascendente de la columna de humo y a unos 50 cm del punto de soldadura (Figura II.5). Cada proceso de captación se realiza durante 60 s y con un caudal de aspiración de la bomba de 3 l /min.

Para las determinaciones analíticas se sigue un proceso complejo cuya utilidad como método estándar de análisis parece dudosa por utilizar técnicas poco habituales como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) y NAA (Neutron Activation Analysis).



**Figura II.5** Esquema de la cabina de generación de humos de soldadura MMA

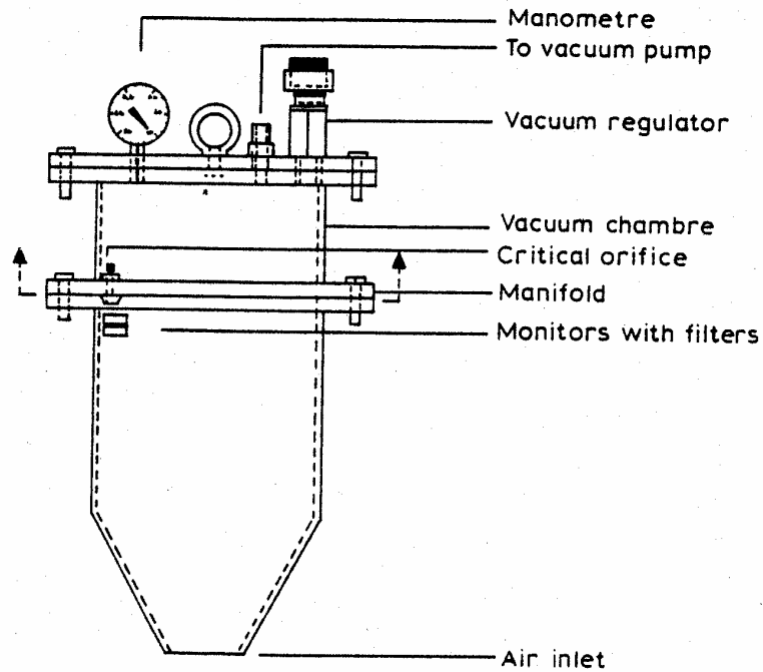
En otro sistema de generación de humos se utiliza un mecanismo robotizado para estudiar el ambiente generado durante un proceso de soldadura al arco con dióxido de carbono (27). El elemento de captación, un filtro de fibra de vidrio situado a la altura de las vías respiratorias del soldador, se mueve sincronizado con el recorrido del electrodo que sigue una trayectoria en zig-zag con velocidad constante. El sistema permite variar el alambre consumible utilizado en la soldadura (Figura II.6).



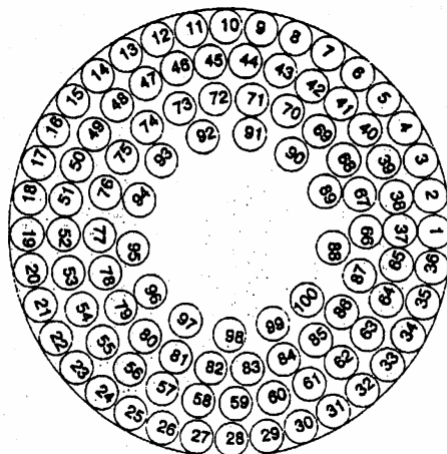
**Figura II.6** Diagrama del sistema de soldadura al arco con CO<sub>2</sub>

Finalmente, se reseña la utilización de un sistema diseñado para preparar material de referencia que se utiliza de forma específica en controles de calidad para análisis de cromo en humos de soldadura –figura II.7- (1). El muestreador consiste en una cámara circular de acero inoxidable con 100 orificios críticos. Cada orificio tiene un diámetro de 0,4 mm y todos ellos están distribuidos en 4 anillos con 36, 29, 22 y 13 orificios en cada uno. Dos bombas de vacío aseguran una aspiración constante de 0,66 bares en la

cámara de presión y permiten un flujo de aire homogéneo de 2 l /min a través de cada orificio y, por tanto, a través de cada filtro. Los humos, procedentes de soldadura MMA, son transportados hacia los orificios a través de un túnel cónico y simétrico montado sobre una cámara de vacío. La captación tiene lugar sobre discos de microfibra de vidrio borosilicatado sin resina ligante.



**Figura II.7** Unidad de muestreo ambiental para captación de muestras control



**Figura II.8** Cámara circular de acero inoxidable con 100 orificios críticos de 0,4 mm de diámetro

En la tabla II.1 se resumen los objetivos básicos del diseño y las principales características de los sistemas experimentales de soldadura anteriormente mencionados.

**Tabla II.1** Características principales de los sistemas experimentales de soldadura

REFERENCIA DEL EQUIPO	OBJETIVO BASICO DEL DISEÑO	NATURALEZA DEL FILTRO	Nº MUESTRAS SIMULTÁNEAS	TIPO DE SOLDADURA	OBSERVACIONES
Figura II.1	Estudio de la composición de humos de cualquier soldadura	Acetato de celulosa	1 ambiental o al menos no personal	Todos	No parece adecuado porque, por el diseño, la muestra no parece "personal" y el filtro no es idóneo para el cromo
Figura II.2	Estudio de la influencia de distintos tipos de electrodos sobre la composición de las muestras	No se indica	1	No se especifica	No responde a las necesidades de nuestro trabajo
Figura II.3	Diseño muy general que permite la determinación de muestras personales y ambientales y clasifica por tamaño de partículas	En general, filtros de membrana	1	No se especifica	
Figura II.4	Estudio de la influencia del ozono sobre la formación de Cr (VI)	No se indica	1 (no es personal)	MIG	El problema tratado no se corresponde con nuestro trabajo
Figura II.5	Estudio de todas las formas de cromo mediante un método analítico muy complejo que incluso utiliza activación neutrónica	Nucleopore 37 mm $\theta$ y 0.4 $\mu$ m de tamaño de poro	1	MMA	El filtro no parece adecuado, sólo comenta un tipo de soldadura. El procedimiento analítico no es viable. La captación no es representativa para "campo" : 60 s a 3 lpm
Figura II.6	Estudio del efecto del CO <sub>2</sub> en la soldadura al arco	Fibra de vidrio	1	Automático, posiblemente MIG	No responde a nuestras necesidades
Figura II.7	Preparación de patrones de referencia	Fibra de vidrio	100	MMA	El diseño pretende otros objetivos y la preparación de las muestras resulta muy laboriosa. No se menciona proceso analítico.





### III. PROBLEMÁTICA ASOCIADA A LA DETERMINACIÓN ANALÍTICA DEL CROMO

#### III.1 Estabilidad de la muestra de humos de soldadura

El primer requisito para la validez de un resultado analítico, con el que se pretende evaluar la exposición laboral a un contaminante, es el mantenimiento de la composición de la muestra ambiental captada en el lugar de trabajo durante el transporte, almacenamiento y tratamiento previo a la determinación analítica.

Para la especiación del cromo en muestras captadas en puestos de soldadura de acero inoxidable, ha de tenerse en cuenta de forma prioritaria, la posibilidad de que se produzcan procesos de oxidación – reducción. Es necesario, no obstante, insistir en que, aún controlando cada una de las fases del proceso resulta muy difícil impedir de forma absoluta el cambio en uno u otro sentido, de los estados de oxidación del cromo (11).

Las reacciones redox dependen de distintos factores como:

- Proporción de Cr(VI)/Cr(III) encontrada en la muestra.
- Presencia o ausencia de otros compuestos en la matriz (peróxidos, compuestos de hierro divalente, compuestos orgánicos) que pueden facilitar la oxidación de especies de cromo trivalente y / o la reducción de compuestos de cromo hexavalente.
- El pH del medio que tiene influencia en la relativa estabilidad termodinámica de las especies de cromo trivalente y hexavalente.
- Soporte utilizado en la captación de la muestra.

La composición química de los humos de soldadura depende de múltiples factores, entre ellos cabe citar la naturaleza del proceso concreto que los ha generado, los parámetros seleccionados en dicho proceso (tipo de corriente, voltaje, intensidad, etc) y las características del material utilizado (tipo de electrodo, material base, gas protector, etc).

Los humos procedentes de la soldadura de acero inoxidable pueden contener hasta un 25% de cromo distribuido en todos sus posibles estados de oxidación y en una amplia gama de "solubilidades". Acompañando a los compuestos de cromo presentes en las muestras se encuentran, siempre de forma mayoritaria, compuestos de hierro, frecuentemente en forma cristalina como magnetita. Su presencia, junto con la de otros elementos, que aparecen formando compuestos y complejos de naturaleza por lo general poco conocida (5), pueden interferir en la estabilidad de la muestra, especialmente en la estabilidad de los compuestos de cromo.

En cuanto a la selección del soporte adecuado para la captación de las muestras ambientales, la bibliografía ofrece diversas propuestas no siempre convergentes. Aunque se han utilizado filtros "nucleopore" de 0,4  $\mu\text{m}$  y 37 mm de diámetro, asegurando la estabilidad de las muestras al menos durante 72 horas (38), no resultan aconsejables materiales como los filtros de membrana convencionales u otros filtros que puedan incluir material orgánico o polimérico en su composición, a causa de su carácter reductor (11, 60). En experiencias realizadas depositando disoluciones de cromo hexavalente sobre filtros de membrana de ésteres de celulosa de 0,8  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, se ha comprobado que transcurridas 8 horas el contenido del elemento en este estado de oxidación se reduce hasta un 60% (61).



En el proyecto de norma ISO TC146/SC/WG 2 (2001) (62) se proponen, para la captación de muestras en las que ha de determinarse cromo hexavalente en materia particulada ambiental, una serie de filtros entre los que se encuentran los de PVC (PolyVinyl Chloride) de 5 µm de tamaño de poro o inferior, filtros de fibra de vidrio sin resina ligante de 5 µm de tamaño de poro o inferior, y filtros de fibra de cuarzo.

Sin embargo, se ha comprobado que las especies de cromo hexavalente presentes en humos de soldadura pueden no permanecer estables si la captación se realiza con filtros de PVC. Así, partiendo de filtros de dicho material en los que se ha depositado cromo hexavalente en disolución, se ha observado una disminución de la concentración con el tiempo de acuerdo con la ecuación empírica de regresión (61) :

$$Y_s = 98,4 - 5,39 t_s^{1/2} \quad r^2 = 0,88 \quad p < 0,001$$

**Ecuación III.1**

Donde:

$Y_s$  : razón de reducción : Cr(VI) en el tiempo  $t_s$  / Cr(VI) inicial

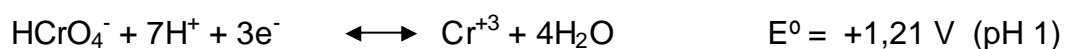
En diferentes estudios experimentales se propone que, cuando el carácter hidrófilo del filtro lo permita, puede ser aconsejable impregnarlo con un medio alcalino, de forma que disminuya la tendencia oxidante del anión y aumente, consecuentemente, su estabilidad frente a los agentes reductores que puedan estar presentes en la muestra (11,62). Los filtros de PVC y PTFE (PolyTetraFluoroEthylene) no se pueden tratar con álcali ya que son hidrofóbicos y no se impregnan fácilmente. Sin embargo, los filtros de PVF (PolyVinylFluoride) con o sin membrana de copolímero acrílico se impregnan con facilidad en disolución de hidróxido sódico 1M (60).

Entre otros factores, además de los ya citados, que pueden afectar a la estabilidad de la muestra durante el periodo de almacenamiento, se citan la composición del ambiente que se encuentra en contacto con la superficie

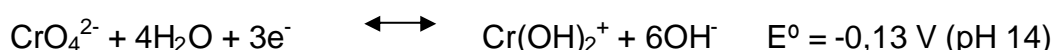
impregnada del filtro y la temperatura. En cuanto a la primera variable, resulta preferible la utilización de una atmósfera inerte, mientras que en relación con la temperatura, no se han detectado diferencias significativas en los resultados analíticos de cromo hexavalente y cromo total almacenados a 25°C y a -20°C (1).

La estabilidad de la muestra puede verse afectada también durante el tratamiento previo a la determinación analítica. El resultado obtenido para el cromo hexavalente puede ser más bajo o más alto que el real de acuerdo con la velocidad relativa de los procesos redox, determinada por el valor del pH del medio.

En medio ácido el potencial de reducción del sistema Cr(VI) / Cr(III) es positivo y este hecho favorece la estabilización de los compuestos de cromo trivalente. La reacción implicada es :



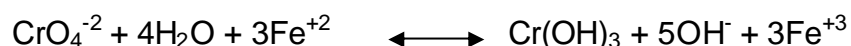
En medio alcalino, el equilibrio redox favorece la estabilización de compuestos de cromo hexavalente. El proceso se desarrolla según la siguiente reacción:



Por debajo de pH 10, el cromo hexavalente se presenta fundamentalmente en forma aniónica ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ) sin embargo el cromo trivalente se presenta en forma catiónica ( $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cr(OH)}^{+2}$ ,  $\text{Cr(OH)}_2^+$ ). La protonación / desprotonación del cromo trivalente es cinéticamente rápida y este hecho pone de manifiesto la importancia de la basicidad o acidez de la disolución.

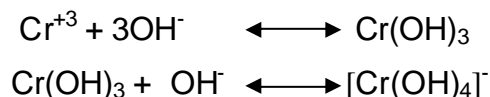
El principal componente reductor de los humos de soldadura (hierro divalente) y especies metálicas como cromo trivalente presentan baja solubilidad en disoluciones alcalinas por lo que, en esta situación, el potencial de pérdida de cromo hexavalente se reduce considerablemente.

El efecto del pH sobre el estado de oxidación del cromo en presencia de iones ferroso y / o férrico se indica en el siguiente equilibrio:



Una disminución de pH da lugar a una reducción de cromo hexavalente pero la situación de los sistemas considerados se complica al aumentar el pH. En efecto, si bien la disminución de la acidez hace disminuir el potencial redox del par Cr(VI)/Cr(III), también disminuye el potencial del par Fe(III)/Fe(II), pues el Fe(III) se estabiliza como hidróxido muy insoluble, de forma que el Fe(II) se oxida con facilidad incluso por el oxígeno disuelto o presente en la atmósfera.

El uso de una disolución reguladora alcalina para la disolución de cromo hexavalente puede dar lugar, en teoría y según las condiciones experimentales exactas, a la oxidación de especies de cromo trivalente. En la siguiente reacción se muestra el comportamiento químico de las especies de cromo trivalente en la solución alcalina:



El complejo  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  es termosensible y cerca del punto de ebullición del agua se descompone irreversiblemente según:



En medio alcalino disminuye la tendencia de descomposición del complejo.

La oxidación del complejo por acción del aire se indica en la siguiente reacción:



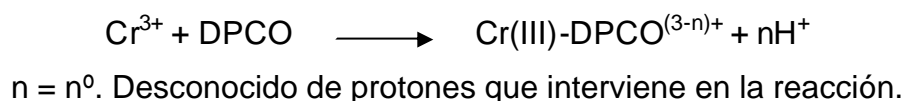
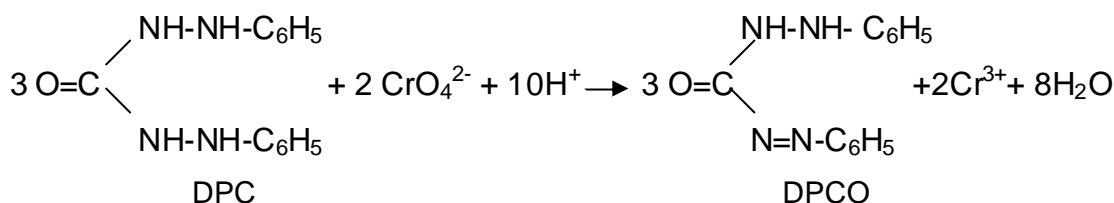
Cuando la alcalinidad aumenta, disminuye la descomposición de  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  y puede formarse más cromo hexavalente por oxidación. El proceso de oxidación puede controlarse por adición de hidróxido de magnesio ya que forma un precipitado que adsorbe  $\text{CrO}(\text{OH})$ . Se favorece por tanto la descomposición y se minimiza la oxidación.

Además de la adición de hidróxido de magnesio, la oxidación puede evitarse desgasificando la disolución de extracción con nitrógeno puro y purgando el espacio de cabeza con nitrógeno.

Es importante señalar que el efecto de la oxidación por oxígeno del aire sólo es relevante si :

- Existe alta concentración de cromo trivalente en la muestra.
- La concentración de cromo hexavalente es baja.
- Las condiciones de extracción son favorables para la oxidación (alta temperatura y alcalinidad).

Para la determinación de cromo hexavalente presente en el lugar de trabajo se ha utilizado frecuentemente la extracción de la muestra con ácido nítrico o sulfúrico. Tras la extracción se realiza el análisis espectrofotométrico del complejo coloreado Cr-DPCO (DiPhenilCarbazOne) formado por la reacción de cromo hexavalente con 1,5 -DPC en solución fuertemente ácida (63).



El mecanismo de esta reacción aún no está suficientemente estudiado. Dicha reacción es específica para cromo hexavalente aunque también pueden reaccionar con DPC otras especies como: Cu(II), Fe(III), Hg(II), Mo(VI) y V(V).

Para muchas aplicaciones como la determinación de cromo hexavalente en humos de soldadura este procedimiento no es aplicable, existe una alta probabilidad de que procesos redox den lugar a pérdidas de cromo hexavalente durante el análisis. Por otra parte, el bajo valor de pH requerido para la reacción Cr(VI)-DPC provoca la rápida reducción de la especie hexavalente (60). Si la extracción de dichos compuestos se realiza con ácido diluido y existe magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en la muestra dichos compuestos se reducen completamente antes de la determinación con DPC. Otros procedimientos para tratamiento de muestras, en las que se van a determinar compuestos de cromo hexavalente, recomiendan una extracción previa con disolución acuosa de hidróxido sódico / carbonato sódico, dando por supuesto que en estas condiciones los procesos de oxidación – reducción no son significativos (11).

### III.2 Especiación de cromo

En la adopción de valores límite para la estimación del riesgo ocasionado por la exposición ocupacional al cromo y a sus distintos compuestos, se han seguido diferentes criterios atendiendo fundamentalmente a dos características de las que, con más o menos evidencia, se hace depender su toxicidad para humanos:

- El estado de oxidación del elemento.
- La solubilidad de los diferentes compuestos.

El estado de oxidación del elemento se presenta como el criterio aceptado de forma mayoritaria para diferenciar los compuestos según su toxicidad. Los que contienen cromo hexavalente se relacionan con efectos adversos sobre el hígado, riñón y sistema respiratorio, presentando también propiedades irritativas y carácter cancerígeno. Por otra parte, como ya se ha indicado, los que contienen cromo trivalente, aunque por contacto pueden producir irritaciones y dermatitis, resultan esenciales para el funcionamiento correcto del organismo, interviniendo en el metabolismo de la glucosa, lípidos y proteínas de los mamíferos (14, 64).

De lo anterior se deduce que la determinación de cromo “total” presente en un ambiente laboral no resulta un indicador válido para evaluar la exposición de los trabajadores (65).

El alcance de la separación, previa al análisis instrumental, se limita a la especiación de los compuestos de cromo basándose únicamente en el estado de oxidación del elemento tal y como aparece reflejado en numerosas publicaciones relacionadas de forma indirecta con la soldadura de acero inoxidable (36, 58, 66, 67).

Por otra parte, el concepto de solubilidad establecido para compuestos de cromo debería quedar definido de forma explícita y operativa para que puedan ser comparables los resultados obtenidos en distintas situaciones experimentales.

Tras realizar un estudio detallado de las características físicas y químicas de los humos de soldadura, se debe insistir en la importancia de diferenciar el concepto termodinámico de “solubilidad” y el término analítico de “soluble”. El primer concepto designa la cantidad máxima de una sustancia – soluto – que puede disolverse en una cantidad fija de un determinado disolvente a una temperatura dada, mientras que el término “soluble”, aplicado a la discriminación toxicológica de las especies de cromo, se refiere al punto de vista cinético.

En efecto, la velocidad con la que se realiza el proceso tiene más entidad, desde el punto de vista biológico, que la solubilidad “termodinámica”. Siguiendo con esta línea de razonamiento, no puede ser equivalente el concepto de “soluble” cuando está referido a un fluido biológico como disolvente que cuando se hace referencia al agua o a una disolución diluida de ácido (68).

Como se comentó al tratar la toxicología de los compuestos de cromo, a veces el criterio de solubilidad aparece asociado con el grado de oxidación. Un importante y extenso trabajo epidemiológico realizado por T. F. Mancuso (26,69) en una factoría de cromatos revela que la tasa de muertes producidas por cáncer de pulmón aumenta con la exposición a cromo insoluble, que identifica con el cromo trivalente, y a cromo soluble, al que asigna la valencia VI de forma mayoritaria. De este modo, el riesgo potencial de cáncer se hace extensivo a todas las formas de cromo y al cromo total.

Estos resultados, que atribuyen potencial cancerígeno al cromo trivalente por su identificación analítica con el cromo insoluble, son considerados como “no justificados” por diversos autores que proponen una reconsideración de las conclusiones indicadas por Mancuso por detectar insuficiencias y lagunas en los resultados analíticos de los que parte en su trabajo (26).

Para otros investigadores existe, desde hace años, un vacío importante en cuanto a la definición de “compuesto soluble de un elemento ” en relación con los valores límite ocupacionales. Este problema se pone de manifiesto al considerar la diferenciación que la ACGIH propone para los valores TLV de los compuestos de un elemento atendiendo a su solubilidad. Para los compuestos solubles los límites impuestos son, en general, menores. Esta diferenciación no va acompañada de un criterio unívoco de solubilidad, ya que no se hace mención al medio al que está referida, agua o fluido biológico. La falta de acuerdo en los tratamientos de solubilización entre distintos investigadores lleva aparejada de forma ineludible una notable dispersión en los resultados analíticos.

Para abordar este importante problema, el grupo de trabajo ISO/TC 146/SC2/WG2 ha decidido utilizar criterios estrictamente químicos en contraposición a criterios biológicos o bioquímicos. Este grupo propone una definición operativa del concepto “soluble” en una serie de elementos para los que la ACGIH ha diferenciado sus valores límite en función de su solubilidad.

Este tratamiento, recogido en ISO 15202-2, implica que la captación de las muestras se ha realizado de acuerdo con ISO 15202-1. No obstante, se advierte que el procedimiento descrito no es aplicable ni a compuestos de hierro ni de cromo (70).



Es importante, no obstante, disponer también de un criterio operativo de solubilidad para los compuestos de cromo, dado que, como ya se ha indicado, algunos valores límite ocupacionales propuestos para ellos incluyen este aspecto.

En este trabajo se ha adoptado, como criterio operativo de “solubilidad”, el procedimiento indicado en un proyecto de norma ISO del año 2001 (62). En este documento, aún en estudio, se regula la determinación de cromo hexavalente en materia particulada ambiental. El problema se plantea de forma muy amplia e intenta cubrir todos los supuestos posibles en el tratamiento de la muestra en función de los diferentes valores límite con los que posteriormente se ha de comparar.

Las posibilidades consideradas son las siguientes:

- Medidas para comparar con un valor límite los compuestos solubles de cromo hexavalente, suponiendo que en el ambiente sólo están presentes dichos compuestos.
- Medidas para comparar con un valor límite los compuestos insolubles de cromo hexavalente suponiendo que en el ambiente sólo están presentes los compuestos citados.
- Medidas para comparar con valores límite de compuestos solubles e insolubles de cromo hexavalente, suponiendo la posibilidad de que ambos tipos de compuestos se encuentren presentes en el ambiente.
- Medidas para comparar con valores límite de compuestos solubles de cromo hexavalente y compuestos de cromo total, suponiéndolos presentes.
- Medidas para comparar con un valor límite que tenga en cuenta solamente la existencia de cromo hexavalente.

De acuerdo con este planteamiento, resulta evidente la conveniencia de disponer de un método de análisis capaz de determinar de forma independiente las distintas especies en relación con las características a las que, según se ha comentado, se asocia el riesgo.

En el tratamiento de los humos de soldadura, dada la complejidad de la muestra y la diversidad de valores límite ambientales para los compuestos de cromo, debe tomarse en consideración el supuesto más general es decir, aquel que permite la separación del mayor número de especies.

Del conjunto de propuestas incluidas en el proyecto de norma ISO indicado, cabe destacar los dos aspectos siguientes:

- El concepto de “solubilidad” se identifica con solubilidad en agua a temperatura ambiente. Esto supone aceptar un criterio químico frente al criterio biológico que implica la extracción en medio ácido .
- Las especies consideradas como “insolubles”, se extraen a partir de lo que queda retenido en el filtro después de separar la “fracción soluble”, mediante uno de los dos tratamientos alternativos propuestos.

Este criterio de solubilidad es utilizado por F. Diebold y cols. (2) para separar distintas fracciones de humos de soldadura, incorporando una etapa final en la que trata el filtro de fibra de cuarzo, utilizado en su propuesta, con ácido fluorhídrico y nítrico. Después de sufrir este tratamiento se determinan en la suspensión resultante las especies de cromo que no han pasado a la disolución con los tratamientos anteriores. Dichas especies son: “cromo no hexavalente insoluble”, hierro, manganeso y níquel no soluble.

### III.3 Técnicas y métodos analíticos de utilización más frecuente

El proceso analítico más adecuado para resolver un problema determinado, es función de la interacción entre las técnicas instrumentales disponibles y las exigencias que los conocimientos toxicológicos imponen a la Higiene Ocupacional.

Es necesario, no obstante, cuando se efectúa una revisión bibliográfica relacionada con este tema, tener en cuenta la tendencia lógica de cada laboratorio a obtener el mayor rendimiento a la instrumentación analítica disponible, siempre que pueda ofrecer resultados adecuados a los requerimientos previamente establecidos .

Antes de comentar los diferentes métodos utilizados para el análisis de las distintas especies de cromo, es necesario tener en cuenta la naturaleza y la forma de la muestra que va a ser procesada, ya que este aspecto va a determinar la conveniencia o, incluso, la posibilidad de utilizar una determinada técnica o un proceso de tratamiento concreto (71, 72, 73). La captación de humos de soldadura para determinar compuestos de cromo se realiza con un filtro, de naturaleza y tamaño variable, sobre el que queda retenida una cantidad de materia particulada después de pasar un volumen de aire conocido.

Centrando el problema en la determinación de cromo para la evaluación del riesgo por exposición laboral al elemento o a sus compuestos, resulta oportuno constatar que, omitiendo unas referencias limitadas a especies químicas muy concretas, como el cromato cálcico o el cromato de estroncio, existe una diferenciación “global” entre los Valores Límite Ambientales adoptados para el cromo hexavalente, y el resto de Valores Límite adoptados para el cromo y otros compuestos.

Para la determinación de especies de cromo hexavalente, el NIOSH, en la 4ª edición del Manual de Métodos Analíticos de 15/8/94, propone dos métodos (7600,7604) (74,75). En el primero, mediante la técnica de espectrofotometría de absorción visible, se mide la absorción del complejo  $\text{CrO}_4^{2-}$ -DPC, formado por el cromo hexavalente y DPC en medio ácido. La muestra se capta en filtro de PVC y, para el tratamiento de la misma, se proponen dos alternativas según sea el objetivo del análisis. Si se analizan cromatos solubles o ácido crómico se debe tratar el filtro con ácido sulfúrico 0,5 N, por otra parte, si se analizan cromatos insolubles, considerados como cancerígenos, o cromo hexavalente en presencia de hierro u otros agentes reductores, el tratamiento del filtro se realiza con disolución de NaOH al 2% y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 3%. Si se sospecha la presencia de especies de cromo trivalente, se recomienda “purgar” con nitrógeno el espacio de cabeza del recipiente donde se está realizando la extracción.

En el segundo método mencionado propuesto por el NIOSH para la determinación de cromo hexavalente (7604) se utiliza la técnica de cromatografía iónica con detector de conductividad. El medio utilizado para la captación de la muestra es igual al del método 7600 es decir, se utiliza un filtro de PVC aunque el procedimiento seguido para su tratamiento es diferente.

En el Manual de Métodos Analíticos del NIOSH, anteriormente mencionado, se proponen dos métodos para la determinación de cromo y otros compuestos del mismo sin especificación: el método 7024 mediante FAAS (Flame Atomic Absorption Spectrometry) (76) y el método 7300 mediante ICP (Inductively Coupled Plasma), propuesto para la determinación de un numeroso grupo de metales (77).

En estos métodos se omite la descripción de un proceso sistemático de separación de especies de cromo que considere los factores de estado de oxidación del elemento y solubilidad de las especies, así como la presencia mayoritaria de agentes reductores en la muestra. En los dos primeros se da por supuesto que se conoce la naturaleza del material contaminante, y en el tercero y cuarto sólo se tiene en cuenta la exposición al cromo total.

A estas consideraciones cabría añadir que se ha indicado (38) que el método colorimétrico que utiliza DPC no es adecuado para discriminar compuestos de cromo cancerígenos cuando la naturaleza de la muestra es desconocida y/o presenta un origen químico dinámico, características típicas de los humos generados en procesos de soldadura.

De lo expuesto hasta ahora destaca una cuestión que se debe tener en cuenta de forma prioritaria: la complejidad de la muestra de los humos de soldadura en la que coexisten diversas especies de cromo, de muy diversas características, en cantidades impredecibles e inmersas en un entorno que las hace inestables. En los trabajos publicados se describen distintos métodos analíticos para determinar diferentes formas de cromo de acuerdo con los objetivos básicos particulares de cada estudio.

A continuación se comentan las características de los que se han considerado más relevantes por su concordancia con el objetivo del estudio realizado en el presente trabajo.

Teniendo en cuenta, sin duda, su mayor toxicidad para humanos, los procedimientos se han centrado fundamentalmente en la determinación de cromo hexavalente. J. H. Dennis y cols. (37) han estudiado la influencia de diversos parámetros, característicos de la soldadura MIG, que determinan la emisión de radiación ultravioleta y la producción de ozono.

El procedimiento propuesto es el siguiente: el humo emitido durante la operación de soldadura se recoge en un papel de filtro situado en la parte superior de una cabina. El humo se separa del papel de filtro raspando suavemente y sumergiéndolo en una solución con 2% de NaOH y 3% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Las especies de cromo hexavalente se analizan por espectrometría de absorción atómica.

También se ha estudiado (5) la recuperación de cromo hexavalente en “humos de soldadura sintéticos” formados por cantidades variables de cromo hexavalente altamente soluble [K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>], insoluble [PbCrO<sub>4</sub>] y magnetita. Una conclusión a la que llegan es que la recuperación completa de las especies insolubles implica necesariamente un tratamiento ácido, tratamiento igualmente necesario para la determinación de compuestos de cromo hexavalente por el método de la DPC. La presencia de compuestos de hierro divalente en este medio hace que la recuperación de cromo hexavalente disminuya de forma muy significativa. Se tiene en cuenta, además, que los humos que contienen cromo están producidos por soldadura de acero inoxidable, por lo que es habitual la presencia de elementos como níquel, vanadio y otros según la naturaleza de la aleación. Dichos elementos pueden interferir directamente en la determinación de especies de cromo hexavalente con el método colorimétrico anteriormente indicado, por lo que Ebbe Thomsem, M. y cols (5) concluyen desestimando la aplicabilidad del mismo para tratar las muestras de humos de soldadura. Después de indicar la inadecuación para análisis de rutina de otras técnicas fisicoquímicas como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), proponen finalmente un tratamiento alcalino con disolución de carbonato sódico al 7% hasta ebullición, determinando los compuestos de cromo hexavalente en el filtrado. Aunque el medio alcalino puede dar lugar a un cambio en el estado de oxidación del cromo (+3 → +6) los autores consideran que no afecta de forma significativa al resultado.

En otros trabajos (1), para estudiar la estabilidad del cromo hexavalente en humos de soldadura generados en un dispositivo especialmente diseñado para la obtención simultánea de 100 muestras equivalentes, se utiliza un procedimiento analítico compuesto de las siguientes etapas básicas : El filtro se trata con una disolución reguladora (2% NaOH – 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) con agitación controlada en un baño de ultrasonido a 70°C durante 30 minutos. De este modo se consigue disolver, en opinión de los autores, todos los cromatos presentes en la muestra.

El sobrenadante se diluye con disolución reguladora de pH 6,4 hasta conseguir que la concentración de la muestra quede dentro del rango lineal para análisis por ETAAS (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry). Mientras el cromo total se determina directamente en el sobrenadante, los compuestos de cromo hexavalente se determinan en el extracto obtenido con Amberlita LA -2 diluida en MIBC (MetilisoButilCetona) y tratada con ácido clorhídrico en proporción Amberlita LA -2: HCl: MIBC : 2:1:2 .

También se comentan las posibles interferencias que pueden presentar los contaminantes que acompañan a los compuestos de cromo en los humos, la naturaleza del filtro utilizado y las etapas de algunos tratamientos habituales de las muestras. Concretamente se rechaza también la utilización del método colorimétrico por la previsible reducción del cromo hexavalente en medio ácido y en presencia de agentes reductores como compuestos de hierro divalente.

Con el objetivo prioritario de estudiar la exposición laboral a los humos de soldadura, H. Saito y cols. (27) han diseñado un sistema de captación de muestras individuales en el que se intentan reproducir situaciones que tienen lugar durante los procesos de soldadura al arco con CO<sub>2</sub>. El contenido de cromo total y de manganeso se determina captando la muestra en un filtro de membrana de nitrocelulosa (tamaño de poro de 0.8 µm) a un caudal de 10 l/min. Los filtros se tratan en caliente con una solución de agua regia

(HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1) y los elementos se determinan por espectrofotometría de emisión atómica con plasma (ICP – AES: Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry). Para la determinación de especies de cromo hexavalente se realiza otra captación utilizando, en este caso, un filtro de fibra de vidrio, y siguiendo el método descrito por Sawatari y cols (78).

F. Diebold y cols. (2) presentan un protocolo para determinar todos los componentes de interés higiénico en humos de soldadura siendo uno de los objetivos la evaluación de la exposición laboral al cromo en los diferentes procesos. Para la captación de la muestra utilizan un filtro de fibra de cuarzo de 37 mm de diámetro. En primer lugar se determina la cantidad total de humo mediante gravimetría. El filtro se introduce en 10 ml de agua a temperatura ambiente con agitación durante 30 minutos. El filtrado se acidifica con ácido sulfúrico, se determina cromo total soluble por espectroscopia de emisión con plasma y cromo hexavalente soluble por el método colorimétrico. Posteriormente el filtro de captación es tratado con una disolución de NaOH al 2% y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 3% determinándose en el filtrado los compuestos de cromo hexavalente insoluble mediante uno de los dos procedimientos anteriormente citados. Finalmente, el residuo y el filtro se tratan con ácido fluorhídrico y nítrico determinándose en la suspensión resultante todas las especies de cromo restantes.

Con todo lo hasta ahora expuesto es evidente que resulta prioritario, antes de utilizar cualquier técnica de detección, una separación de las distintas especies de acuerdo con los valores límite que sea preceptivo utilizar. Esta separación puede llevarse a efecto mediante operaciones previas, como sucede cuando la técnica que se va a utilizar para la detección final es la espectrometría de absorción atómica con llama (79, 80) o con atomizador electrotérmico (81), o en la misma línea del proceso instrumental cuando la técnica incluye mecanismos o dispositivos para separar las especies como sucede con la cromatografía iónica.



K. Vercoutare y cols. (82) presentan, en la información sobre la preparación de materiales de referencia para certificación, un completo resumen de los diferentes métodos utilizados en el análisis de humos de soldadura, comprobando que, a pesar de la diversidad de técnicas instrumentales utilizadas, no se encuentran diferencias significativas en los resultados. En este resumen, el proceso analítico seguido casi de forma general por todos los participantes consta de tres etapas básicas:

A) Lixiviación y pretratamiento.

En esta primera etapa el filtro de captación se trata, en la práctica totalidad de los casos, con una disolución reguladora ligeramente alcalina durante un tiempo variable, aunque siempre menor de 60 minutos, y a una temperatura que oscila entre la ambiental y los 80°C. En ciertos casos se utiliza agitación ultrasónica. El pretratamiento, posterior a la lixiviación, se reduce a una dilución con una disolución igual o similar a la utilizada en la extracción primitiva y a una filtración del material extraído.

B) Separación.

El proceso de separación adopta diversas estrategias dependiendo del sistema de detección que va a ser utilizado. La separación puede realizarse en una operación previa mediante cromatografía en columna o con resina líquida, o mediante un proceso “en línea” en el mismo instrumento analítico.

### C) Detección.

Dentro de esta fase se considera de forma independiente la determinación de las dos especies separadas en las anteriores etapas: cromo hexavalente y cromo total soluble. Para la determinación de la primera especie se utilizan la espectroscopia ultravioleta-visible para la determinación del complejo  $\text{CrO}_4^{2-}$  - DPC, la espectrometría de absorción atómica con atomizador electrotérmico y con llama, la cromatografía líquida de alta resolución con detector UV, la espectrometría de masas con dilución isotópica y la espectrometría de emisión atómica mediante plasma acoplado inductivamente.

Para la determinación de cromo total se utiliza fundamentalmente la espectrometría de absorción atómica y la espectrometría de emisión atómica mediante plasma acoplado inductivamente.

Los sistemas de detección son muy variados predominando los métodos que utilizan la espectrometría de absorción atómica. Esta técnica presenta limitaciones en cuanto a la posibilidad de diferenciar la valencia de los elementos por lo que se requiere una etapa previa de separación de las distintas especies a analizar.

Pero, junto a estas limitaciones, ha de tenerse en cuenta la extraordinaria sensibilidad de la espectrometría de absorción atómica con atomizador electrotérmico que permite cuantificar cantidades de contaminante de un orden de magnitud difícilmente alcanzable con otras técnicas. Este aspecto, junto con su fácil disponibilidad en prácticamente cualquier laboratorio químico, propicia que sea considerada como técnica analítica de elección en la mayoría de los casos dentro del problema que nos ocupa, aunque se precisen operaciones previas de separación (82).





## IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### IV.1 Reactivos y material

Todos los reactivos utilizados en el análisis son de pureza analítica.

- Ácido nítrico concentrado (65% m/m) de Merck.
- Ácido clorhídrico (32% m/m) de Merck.
- Metilisobutílcetona de Merck.
- Hidróxido sódico (contenido mínimo 99%) de Merck.
- Carbonato sódico (contenido mínimo 99,5%) de Merck.
- Sulfato amónico de Aldrich.
- Hidróxido amónico de Dupont.
- Amberlita LA-2 de BDH.
- Disoluciones estándar de cromo, hierro, manganeso y níquel (1000 µg/ ml) de Titrisol.
- Filtros de microfibra de vidrio borosilicatado sin resina ligante, de 25 mm de diámetro y una eficacia de retención no inferior al 99,5 % para partículas de diámetro aerodinámico medio de 0,3 µm de Millipore.
- Prefiltros de microfibra de vidrio borosilicatado sin ligante de Millipore.
- Medidor de flujo de burbuja Gilian. Rango 20 ml/min- 6 l/min.
- Bombas de aspiración de alto caudal para muestreo personal MSA. Rango 0,5-4,5 ml/min.
- Tubo de silicona para conexiones.
- Manómetros en "U" de columna de agua.
- Cronómetro.
- Velómetro ALNOR CGA-65P.

- Electrodo para soldadura MMA :

a) BOHLERFOX EAS 2-A (DIN 8558, EN 1600) electrodo austenítico con bajo contenido en carbono, alma central aleada y revestimiento de rutilo básico. Composición: C: 0,03%, Si: 0,8%, Cr: 19,8%, Ni: 10,2%. Diámetro: 2,5 mm. Longitud: 350 mm.

b) FOX EAS 2-A 308L –17E199LR. (DIN 8558, EN 1600). Composición: C: 0,03%, Si: 0,8%, Cr: 19,8%, Ni: 10,2%. Diámetro: 3,2 mm. Longitud: 350 mm.

- Hilo continuo para soldadura MIG (calidad 304) Diámetro 1,5 mm.

- Material base: Acero inoxidable de composición: C: 0,08% máx., Si: 1,0% máx., Mn: 2,0% máx., Cr: 18 –20% máx., Ni: 8-12 % máx., S: 0,03 % máx., P: 0,04 % máx.

- Gas inerte: Argón (caudal 1,203 ml/min).

Antes de su uso todo el material de plástico y cristal se lava con agua acidificada y se enjuaga posteriormente con agua desionizada (resistividad específica 18 M $\Omega$ .cm, Millipore).

## IV.2 Procedimiento analítico

### IV.2.1 Equipos analíticos

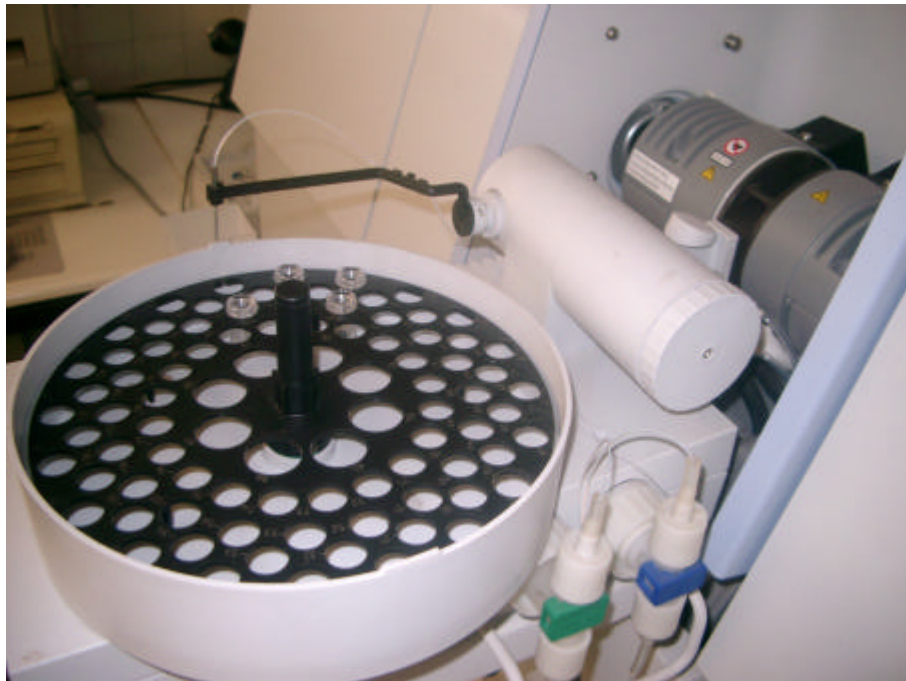
#### IV.2.1.1 Espectrómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica

Con el fin de incrementar la sensibilidad hasta los valores requeridos para evaluar la exposición laboral a compuestos de cromo hexavalente se utiliza un espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer- AAnalyst 600 dotado de atomizador electrotérmico con calentamiento transversal y muestreador automático AS 800 tal y como se muestra en la figuras IV.1 y IV.2.

La corrección del nivel de fondo se lleva a cabo mediante efecto Zeeman con el que se consigue aumentar, de forma muy considerable, la capacidad de eliminar la absorción inespecífica en relación con otros sistemas de corrección.



Figura IV.1 Espectrómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica



**Figura IV.2.** Detalle del muestreador automático AS 800 y de la cámara de grafito

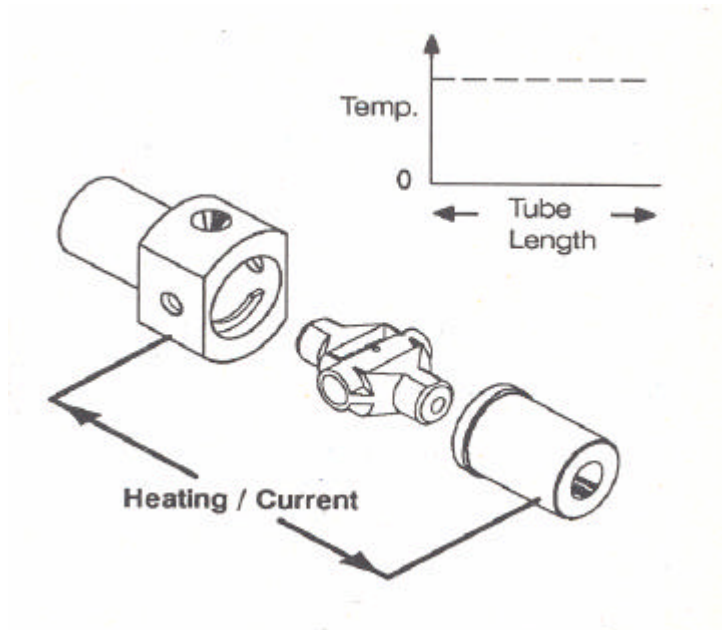
Por otra parte, el calentamiento transversal, si bien no es imprescindible para la obtención de resultados fiables, muestra importantes ventajas en la práctica pues proporciona un perfil uniforme de temperatura a lo largo del tubo de grafito con lo que se consigue una mayor reducción o eliminación de interferencias debidas a la condensación de átomos en los extremos del tubo que se encuentran a menor temperatura. La reducción de interferencias por condensación proporciona una mayor fiabilidad en la medida y mejora la precisión analítica.

La atomización tiene lugar en un tubo cilíndrico de grafito abierto por ambos extremos dotado de un orificio central para la introducción de la muestra. El tubo va provisto de una plataforma de grafito (plataforma L'vov) que se encuentra debajo del orificio de entrada, de esta forma la alícuota de muestra introducida se deposita en la superficie de la plataforma y es allí donde la muestra se evapora y calcina de la manera usual. Esta forma de

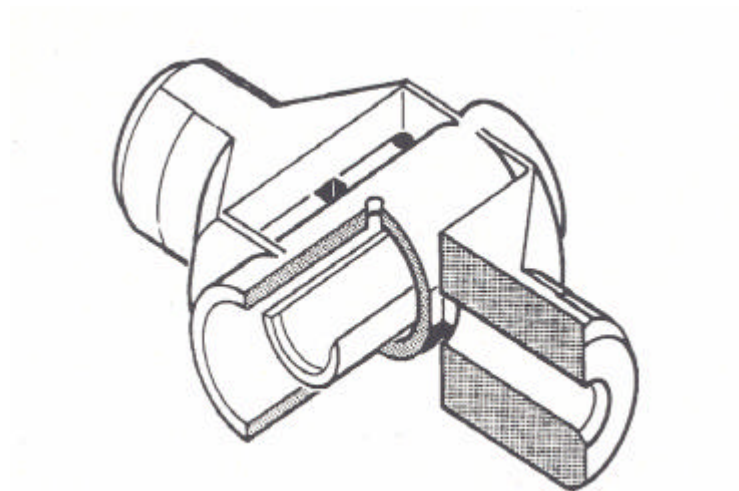


proceder permite que la atomización se produzca en un medio mas isotermo que si se efectúa desde la pared del tubo de grafito.

En las figuras IV.3 y IV.4 se muestra el sistema de calentamiento transversal del tubo de grafito y la sección del mismo con plataforma L'vov integrada.



**Figura IV.3** Distribución de temperatura en una cámara con calentamiento transversal.



**Figura IV.4** Vista del tubo con plataforma L'vov integrada.

El sistema de atomización cuenta con dos conductos con gas inerte, un conducto externo que previene la entrada de aire exterior y la consiguiente incineración del tubo y un conducto interno por el que fluye gas desde los dos extremos del tubo hacia el orificio central del compartimiento de la muestra. Esta corriente interna no sólo elimina el aire sino que sirve para desalojar los vapores que se generan de la matriz de la muestra durante las dos primeras etapas de tratamiento (83).

Las características y parámetros instrumentales utilizados para el análisis de las especies de cromo hexavalente mediante espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica y el programa utilizado, previamente optimizado, se indican en las tablas IV.1 y IV.2.

**Tabla IV.1** Parámetros instrumentales y características del análisis de las especies de cromo hexavalente.

Intensidad de la lámpara: 20 mA.
Longitud de onda: 357,9 nm.
Anchura de rendija: 0,7 nm.
Temperatura de inyección: 20 °C.
Volumen de inyección: 10 µl.
Atomización: plataforma L'vov.
Sistema de corrección: Zeeman.
Señal analítica: área de pico.

**Tabla IV.2** Programa de la cámara de grafito para la determinación de cromo.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Isoterma (s)	Flujo (ml/s)	Especificación
1	130	10	10	250	Secado
2	1000	10	15	250	Calcinación
3	2300	0	5	0	Atomización
4	2450	1	3	250	Limpieza

### IV.2.1.2 Espectrómetro de absorción atómica con llama

El análisis de otras especies de cromo, hierro, manganeso y níquel se lleva a cabo con un espectrómetro de absorción atómica con llama PerkinElmer-1100B, una imagen del cual se muestra en la figura IV.5.



**Figura IV.5** Espectrómetro de absorción atómica con llama PE-1100B.

En la atomización con llama, una disolución de la muestra se pulveriza en una llama mediante un nebulizador, el cual transforma la disolución de la muestra en un aerosol constituido por diminutas gotitas de líquido. A continuación se dan una serie de procesos encadenados que dan como resultado una mezcla de átomos del analito, iones del analito, moléculas de la muestra, moléculas del óxido del analito y con seguridad una variedad de especies moleculares y atómicas que se forman por reacciones entre el combustible (en este caso, acetileno), el oxidante (aire) y la muestra.

Debido a la variedad de procesos complejos que tienen lugar, la atomización es la etapa más crítica en la espectrometría de llama, y la que limita la precisión de estos métodos. Es precisamente por la naturaleza crítica de la etapa de atomización, que resulta importante comprender y conocer las características de las llamas y las variables que las afectan.

Los parámetros instrumentales utilizados para la determinación de los contaminantes metálicos evaluados mediante FAAS se indican en la tabla IV.3.

**Tabla IV.3** Parámetros instrumentales para el análisis de los contaminantes metálicos evaluados.

	Cromo	Hierro	Manganeso	Níquel
Longitud de onda:	357,9 nm	248,3 nm	279,5 nm	232,0 nm
Anchura de rendija:	0,7 nm	0,2 nm	0,2 nm	0,2 nm
Intensidad de lámpara:	25 mA	8 mA	20 mA	25 mA
Caudal de oxidante (aire):	8,0 l/min	8,0 l/min	8,0 l/min	8,0l/min
Caudal de combustible (acetileno):	4,0 l/min	2,5 l/min	2,5 l/min	2,5l/min

Es importante observar que, dadas las características de la espectrometría de absorción atómica, la señal analítica obtenida es proporcional al contenido total de cromo, independientemente del grado de oxidación en el que éste se encuentre.

#### IV.2.2 Procedimiento

En los procesos de soldadura de acero inoxidable se generan humos que, junto a la presencia mayoritaria de compuestos de hierro y minoritaria de otros metales, contienen compuestos de cromo con diferentes características relativas a dos aspectos fundamentales: el estado de oxidación y la solubilidad.

El procedimiento analítico empleado para analizar las muestras de humos de soldadura se ha diseñado en base a los siguientes criterios:

- **Límite de detección y sensibilidad suficiente y adecuada en relación con los tiempos de captación de las muestras personales utilizadas para evaluar la exposición laboral y los valores límite ambientales adoptados por diferentes organismos de reconocido prestigio.**
- **Estabilidad de la muestra para permitir un tiempo razonable de demora entre la captación en los puestos de trabajo y el análisis posterior sin que la muestra presente variaciones significativas en sus componentes.**
- **Capacidad para determinar de forma independiente las distintas formas de cromo presentes en humos de soldadura en cuanto a solubilidad y estados de oxidación.**

Este último aspecto resulta de especial interés debido a las diferencias existentes en cuanto a toxicidad y valores límite ambientales entre las especies de cromo trivalente, hexavalente y entre compuestos solubles e insolubles de esta última especie.

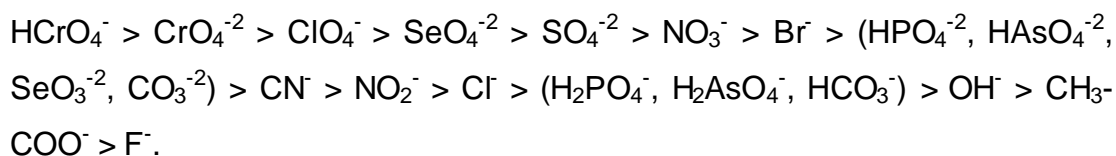
La separación de las especies de cromo hexavalente por su solubilidad se realiza siguiendo el criterio propuesto por el proyecto de norma ISO 16740: *“Determination of Hexavalent Chromium in Airborne Particulate Matter”* (62).

Una vez separadas, las especies de cromo hexavalente se extraen utilizando una resina líquida de intercambio iónico (Amberlita LA-2) y se analizan mediante espectrometría de absorción atómica con atomización electrotrémica.

Las resinas de intercambio iónico se caracterizan por su capacidad de intercambio, directamente relacionada con la naturaleza y el número de grupos ionizables en su estructura. La capacidad se expresa en miliequivalentes de un ión por gramo de resina (o por mililitros si es líquida).

Las resinas de intercambio iónico se clasifican en débiles o fuertes según la naturaleza química de los grupos ionizables. Las catiónicas débiles presentan grupos carboxílicos sólo ionizables a valores altos de pH, las catiónicas fuertes, grupos sulfónicos ionizados incluso a bajos valores de pH. Las aniónicas débiles contienen grupos amino primarios, secundarios o terciarios y las aniónicas fuertes grupos amino cuaternario ionizados a cualquier valor de pH.

La resina básica de intercambio iónico adsorbe los iones con la siguiente preferencia:



La resina líquida de intercambio aniónico Amberlita LA-2 es una amina secundaria, de viscosidad 18 cps a 25°C y capacidad 2,2-2,3 meq / ml.

Partiendo de la muestra ambiental captada sobre un filtro, el método analítico optimizado consta, en esencia, de las siguientes etapas fundamentales:

1. Separación y determinación de cromo hexavalente soluble.
2. Separación y determinación de cromo hexavalente insoluble.
3. Determinación de otros compuestos de cromo, hierro, manganeso y níquel.

### **1. Separación y determinación de cromo hexavalente soluble**

El filtro donde se realizó la captación de la muestra se deposita en un vaso de precipitados y se trata durante 60 minutos con 5 ml de agua desionizada a temperatura ambiente, agitando ocasionalmente. Es importante que el filtro permanezca completamente inmerso en el agua.

Posteriormente, la disolución procedente del tratamiento de la muestra se pasa a través de un filtro de membrana de PVC utilizando un aparato de filtración por succión. Cada filtro se lava con 3 alícuotas de 1 ml de agua desionizada, se recoge la solución filtrada en un tubo de vidrio y se lleva a un volumen final de 10,0 ml. Se ajusta el pH a  $8 \pm 0,5$  con una mínima cantidad (200  $\mu$ l) de una disolución reguladora que contiene 2 mol/l de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 1 mol/l de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se reservan los filtros para un tratamiento posterior con objeto de determinar las especies de cromo hexavalente que no se han disuelto.

Se transfiere la disolución a un tubo de centrifuga graduado y se añaden 5 ml de disolución reguladora alcalina (2%  $\text{NaOH}$  – 3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). El contenido del tubo se trata con 5 ml de una disolución de Amberlita LA-2, ácido clorhídrico y MIBC en la proporción LA-2:  $\text{HCl}$ : MIBC 2:1:2.

La muestra se agita mecánicamente y se centrifuga durante 10 minutos a 2500 rpm. Se determina cromo hexavalente soluble en la fase orgánica mediante espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica.

La calibración se lleva a cabo a partir de disoluciones de concentración conocida de cromo que, junto a un ensayo en blanco, se han tratado de la misma forma que las muestras.

## **2. Separación y determinación de cromo hexavalente insoluble**

Para analizar las especies de cromo hexavalente insoluble se toman los filtros donde se captó la muestra de los que previamente se han extraído las especies de cromo hexavalente soluble. Se tratan en un tubo de centrifuga con 5 ml de disolución 0,05 mol/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 0,05 mol/l  $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH 8) y se cierran herméticamente. Posteriormente, se calientan a 135°C durante 60 minutos en un bloque calefactor, una vez transcurrido el tiempo se dejan enfriar a temperatura ambiente y se ajusta el pH a  $8 \pm 0,5$  con disolución reguladora 2 mol/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 1 mol/l  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Posteriormente, se enrasa a 10 ml con una disolución que contiene 0,05 mol/l de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 0,05 mol/l de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Se añade tampón alcalino y la disolución de Amberlita LA-2, ácido clorhídrico y MIBC en las proporciones indicadas anteriormente. La muestra se agita mecánicamente y se centrifuga durante 10 minutos a 2500 rpm. Finalmente, se determina cromo hexavalente en la fase orgánica mediante espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica.



La calibración se lleva a cabo a partir de disoluciones de concentración conocida de cromo que, junto a un ensayo en blanco, se han tratado de la misma forma que las muestras.

### 3. Determinación de otras especies de cromo, hierro, manganeso y níquel

El análisis de otras especies de cromo, hierro, manganeso y níquel se realiza tratando los filtros en matraces erlenmeyer con 5 ml de ácido nítrico concentrado. Para llevar a cabo la digestión ácida, se calientan en placa calefactora durante 4 horas evitando que las muestras lleguen a sequedad. Se lavan los matraces con agua desionizada y se enrasan a 10 ml. Se determina cromo, hierro, manganeso y níquel mediante espectrometría de absorción atómica con llama. La calibración se lleva a cabo utilizando patrones acuosos de concentración conocida.

En las figuras IV.6, IV.7 y IV.8 se esquematizan los procedimientos descritos anteriormente.

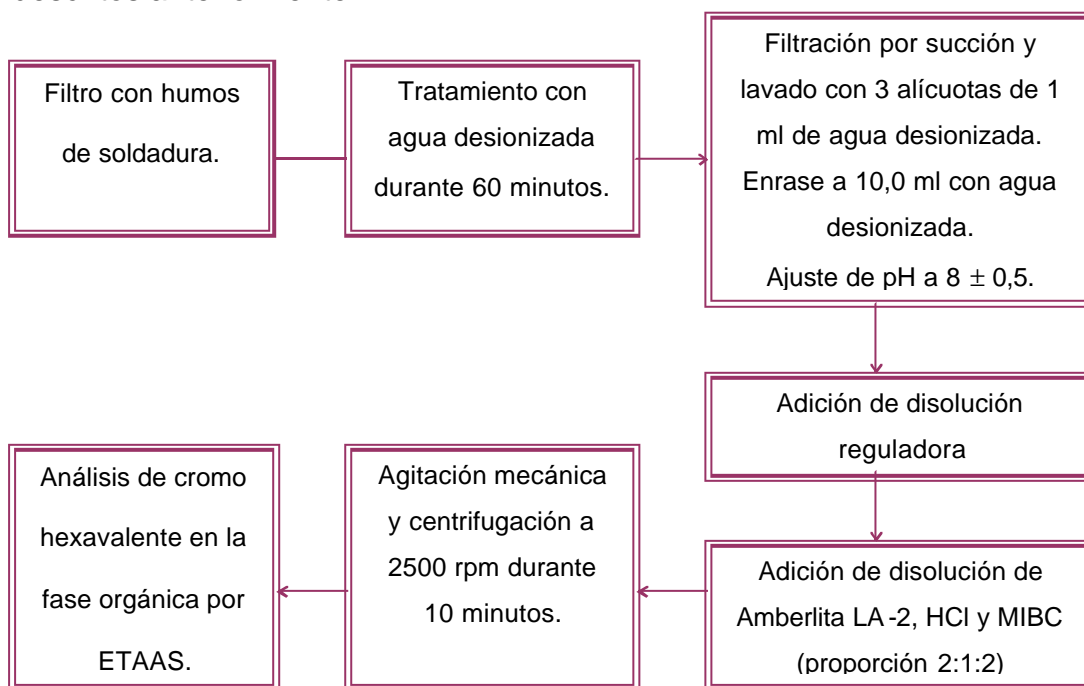
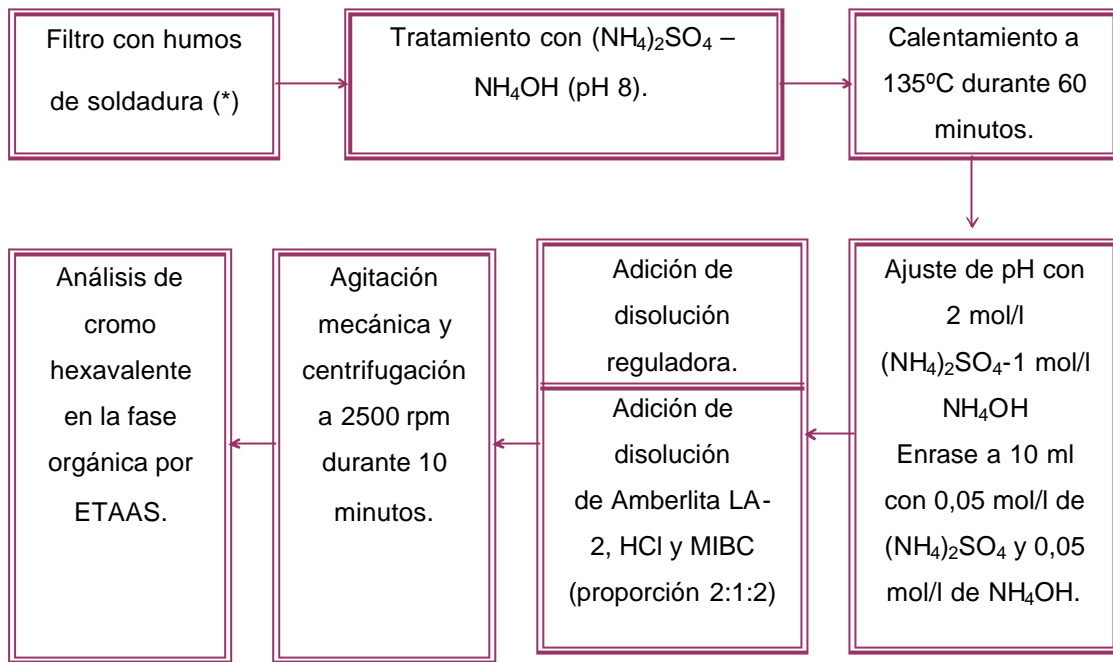
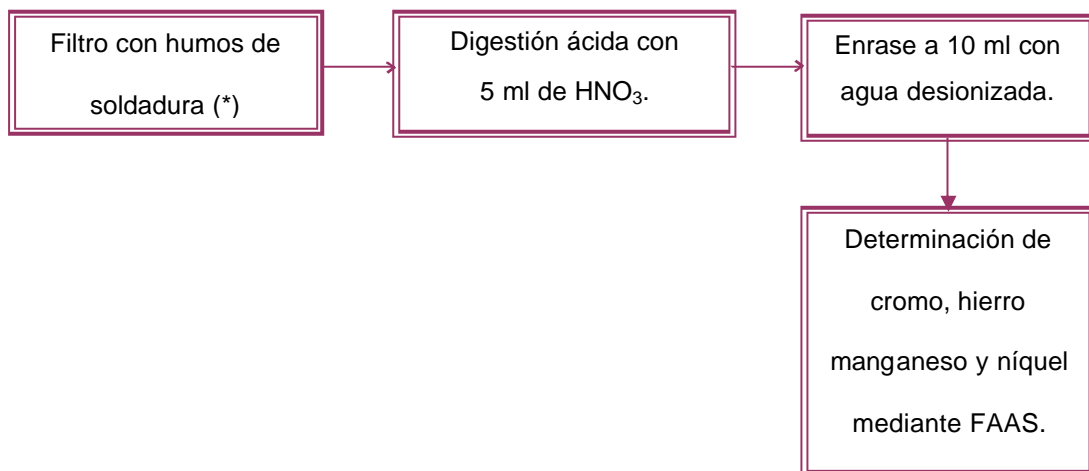


Figura IV.6 Determinación de cromo hexavalente soluble.



(\*) Procedente de la extracción de cromo hexavalente soluble.

**Figura IV.7** Determinación de cromo hexavalente insoluble.



(\*) Procedente de la extracción de cromo hexavalente soluble e insoluble.

**Figura IV.8** Determinación de otras especies de cromo, hierro, manganeso y níquel.

### **IV.3 Equipo para la captación de muestras de humos de soldadura**

En el capítulo II se han descrito diferentes equipos experimentales desarrollados para la captación de humos de soldadura dentro del ámbito de la Higiene Industrial. Las diferencias estructurales de dichos equipos ponen de manifiesto, por un lado, los distintos objetivos perseguidos en cada caso y, por otro, denotan la multiplicidad de variables que intervienen tanto en los procesos operativos como en la propia captación de muestras.

En este trabajo se ha diseñado y construido un equipo experimental para alcanzar los objetivos inicialmente planteados, fundamentalmente referidos a la generación de emisiones de humos en los procesos de soldadura de acero inoxidable que contengan cromo y a la captación de muestras de dicha especie en aire, sin renunciar a la aplicación del equipo para el estudio de otros procedimientos de soldadura que puedan abordarse en el futuro.

#### **IV.3.1 Bases del diseño del prototipo experimental.**

En primer lugar se pretende que en el interior del equipo puedan efectuarse operaciones de soldadura convencionales, esto es, sin modificar los procedimientos llevados a cabo en la práctica industrial. Las alternativas consistentes en la obtención de “muestras preparadas” mediante la deposición de diferentes componentes sobre matrices más o menos complejas, tienen la ventaja de la reproducibilidad y del conocimiento cualitativo y cuantitativo de la muestra, pero no recogen posibles alteraciones fenomenológicas (recombinaciones, tamaños de partícula, procesos redox, etc.) que pueden producirse en las operaciones reales, que podrían afectar decisivamente a los resultados o a la valoración higiénica de la muestra.

También se considera de interés que el equipo pueda reproducir operaciones de soldadura automáticas o manuales, como lo son en la escala industrial.

La similitud ambiental de las operaciones reales y las producidas en el equipo es un aspecto importante, dado que, como se indicó anteriormente, las condiciones del entorno pueden afectar a la composición. Así, la distancia desde el punto de aplicación de la soldadura hasta la zona de ubicación de los muestreadores en el equipo debe ser similar a la habitual en la realidad operacional. Así mismo, la necesaria aspiración de aire que penetra en la cámara para arrastrar las emisiones de los humos hacia la zona de captación de muestras debe estar controlada, esto es: si es muy elevada se produce el rápido enfriamiento de los humos, lo que podría afectar a la cinética de reacciones de transformación de algunos componentes en el aire; por el contrario, si es pequeña disminuiría la eficacia de la captación, provocando pérdidas de partículas – quizás las de mayor tamaño – lo que a su vez, conlleva a la contaminación del recinto externo donde se encuentra el personal operativo.

Por otro lado, conviene operar con un número de muestras adecuado para la valoración estadística de los resultados. La mayoría de los equipos experimentales descritos en la bibliografía sólo permiten la captación de una muestra, lo que, evidentemente, no responde a los requerimientos metodológicos de análisis, sobre todo teniendo en cuenta la variabilidad cuantitativa asociada a este tipo de muestras. También interesa que los filtros y los caudales de muestreo sean los recomendados en la práctica de la Higiene Industrial.

### IV.3.2 Descripción del equipo.

La figura IV.9 muestra una visión general del equipo y del sistema de control de toma de muestras.

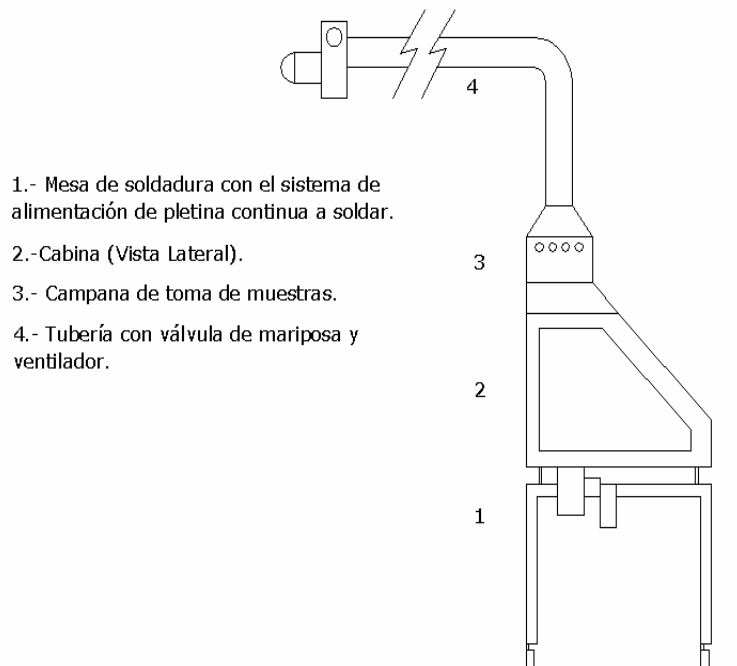


**Figura IV.9** Vista general del equipo de soldadura.

El equipo consta de las siguientes partes (figura IV.10):

1. Mesa donde las piezas a soldar se desplazan con velocidad constante (operación automática) o se mantienen estáticas (operación manual).
2. Cabina situada sobre la mesa pero separada de ella por una ranura de 6 cm por donde penetra el aire aspirado que arrastra los humos de soldadura hacia la zona de muestreo.

3. Campana sobre la cabina y unida a ella, la zona donde se sitúan los filtros de toma de muestras.
4. Resto del sistema de aspiración constituido por una tubería que conecta la campana con el ventilador cuya impulsión conduce los humos al exterior.



**Figura IV.10** Constituyentes del equipo para la generación de humos de soldadura y situación de los orificios para los filtros de toma de muestras.

#### IV.3.2.1 Mesa de soldadura

La mesa, construida en acero inoxidable (al igual que las restantes partes del equipo, salvo indicación contraria), tiene 92, 70 y 70 cm de altura, anchura y profundidad respectivamente y en ella están situados los elementos necesarios para llevar a cabo las operaciones automáticas y manuales de soldadura.

Para las operaciones automáticas el equipo dispone de los elementos siguientes:

1. Un alimentador continuo de pletinas (de 3,5 cm de anchura, 0,7 mm de espesor y 3 m de longitud) consistente en un motor de 88,2 W regulado con un potenciómetro que permite controlar las revoluciones del mismo y, por ende, la velocidad lineal de entrada de la pletina a la zona de operación (1,5 m/min). La alimentación se realiza por medio de un sistema de engranajes conectados al eje de giro del motor y de guías estáticas unidas a la mesa del equipo que permiten conducir la pletina al interior del recinto.
2. Varias piezas de sujeción modificables en altura y posición permiten mantener el electrodo de soldadura en la situación idónea para “soldar” la pletina antes citada.

En la figura IV.11 se muestra la disposición en planta de la mesa de soldadura.

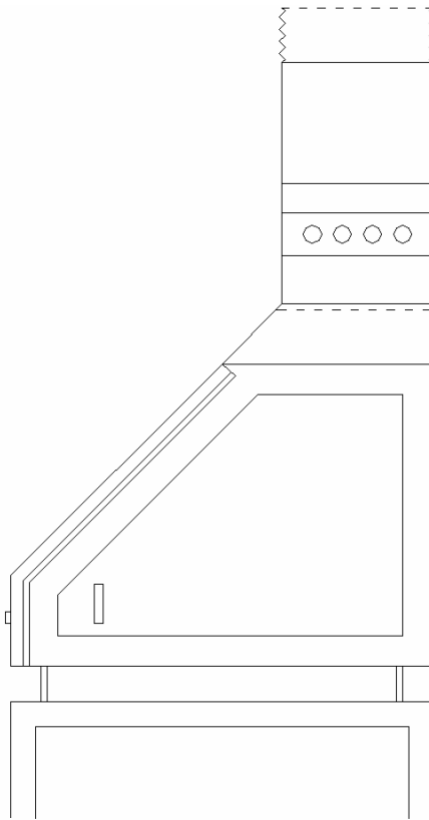


**Figura IV.11** Disposición en planta de la mesa de soldadura preparada para una operación automática.

La operación manual es más sencilla; en este caso, la pieza a soldar se sitúa sobre la mesa, pero es necesario abrir los accesos de la cabina para permitir al soldador la realización de la operación.

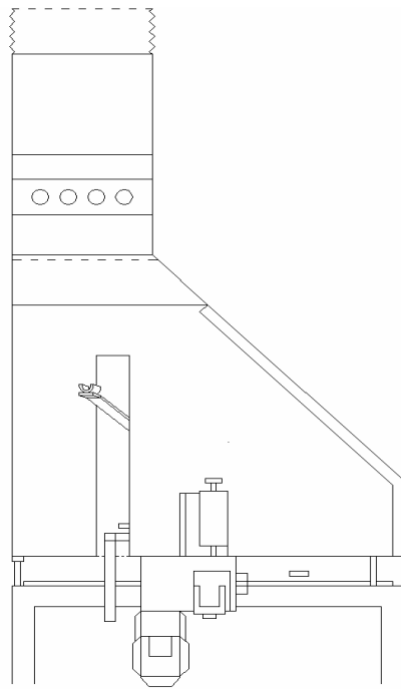
#### IV.3.2.2 Cabina para controlar las emisiones

En las figuras IV.12, IV.13 y IV.14 se representan los alzados laterales y frontal de este elemento.

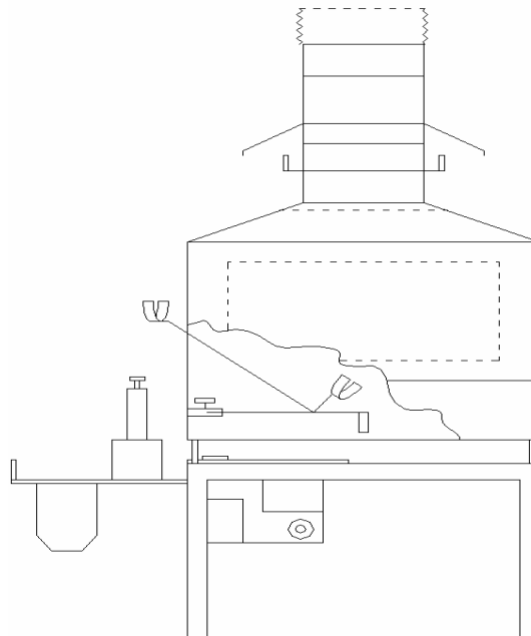


**Figura IV.12** Detalle de zona lateral del sistema de soldadura mostrando la cabina de generación de humos, la zona de captación de muestras y la puerta de acceso para operaciones manuales.





**Figura IV.13** Otro alzado lateral del sistema de soldadura mostrando la cabina de generación de humos y la zona de captación de muestras.



**Figura IV.14** Alzado frontal lateral del sistema de soldadura mostrando el soporte para electrodo.

El frontal dispone de un cristal con un elevado coeficiente de absorción UV de características similares al utilizado en las pantallas de protección ocular y facial para soldadura. El cristal fijado a un marco metálico puede abrirse (quedando abatido sobre la zona superior de la cabina), facilitando así las operaciones iniciales en el procedimiento automático o permaneciendo abierto en el manual.

Uno de los laterales está provisto de una puerta para facilitar el acceso y manipulación de las piezas que se van a soldar.

El objetivo de este elemento es mantener controladas las emisiones de humos de soldadura en su interior, que se consigue con eficacia prácticamente total si la operación es automática, dado que la puerta lateral y el cristal frontal permanecen cerrados. Por el contrario, la necesidad de mantener abierta la puerta o el cristal frontal en operaciones de soldadura manual puede provocar la salida de la cabina de una parte de las emisiones, tanto más cuanto mayores sean las corrientes aleatorias en la nave, por lo que se recomienda minimizarlas. Si no es posible evitar dichas corrientes se debe proteger el equipo con pantallas antiviento.

El caudal de aspiración se regula con la válvula de mariposa (situada en la tubería sobre la campana de toma de muestras) para alcanzar una velocidad de 0,3 – 0,5 m/s en la ranura situada entre la mesa y la cabina. De esta manera se constata que no se producen escapes de humos hacia el exterior de la cabina en las operaciones automáticas, siendo aceptables las emisiones difusas de humo en las operaciones manuales, siempre que se controlen las corrientes aleatorias exteriores, como se indicó anteriormente.

### IV.3.2.3 Campana para la toma de muestras

La figura IV.15 muestra la situación y disposición de los orificios – cuatro en cada lateral – para situar los filtros.



**Figura IV.15** Sistema para el colocar los filtros.

Para la colocación de los filtros se han perforado planchas rectangulares de caucho, fijadas con tornillos a la campana, con cuatro orificios circulares de 36 y 24 mm de diámetro que permiten alojar filtros de 37 y 25 mm respectivamente. En este trabajo se ha operado exclusivamente con filtros de microfibra de vidrio sin resina ligante de 25 mm de diámetro – ver figura IV.16-.



**Figura IV.16** Sistema de captación – filtros.

En el interior de la campana y en la zona de unión con la cabina se han dispuesto una serie de tabiques deflectores seguidos de una malla de acero inoxidable para tratar de homogeneizar la mezcla aire-humo y conseguir que la composición que llega a los filtros sea lo más uniforme posible – ver figura IV.17- .



**Figura IV.17** Tabiques deflectores y malla de acero inoxidable de 6 orificios de 2 mm de diámetro por cm<sup>2</sup> situadas antes de los filtros para uniformizar la mezcla aire-humo.

La tubería de evacuación, de 18,5 cm de diámetro, es de acero galvanizado y está conectada a un ventilador centrífugo de baja presión tipo CKB-800 (referencia Z-361217) de 175 W. Como se comentó anteriormente, la impulsión del ventilador se lleva al exterior.

Anexo al equipo de captación de humos descrito se encuentra **el sistema de muestreo** constituido básicamente por los siguientes componentes:

1. Filtros y prefiltros de microfibra de vidrio de 25 mm de diámetro.
2. Medidor de caudal de burbuja de jabón Gilian que puede conectarse a cada una de las ocho líneas disponibles.

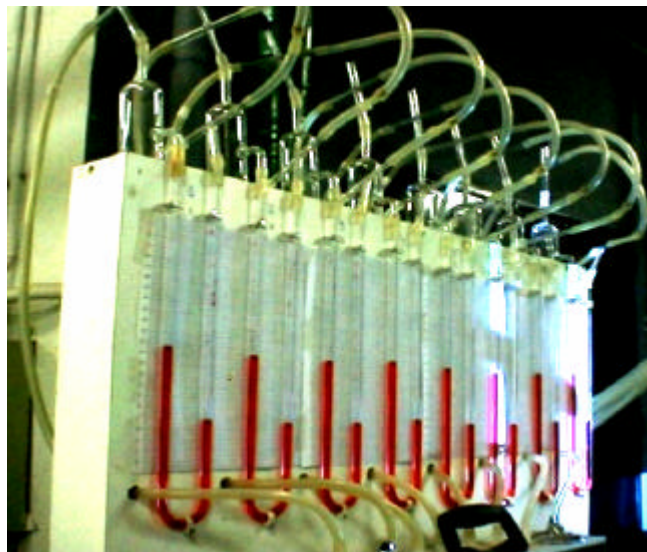
3. Manómetros de vidrio en “U” con agua coloreada que sirve de indicador continuo de caudal – ver figura IV.18 -. Para ello, están conectados a las líneas de aspiración en los extremos de una obstrucción consistente en una aguja hipodérmica que crea una pérdida de carga ( $\Delta h$ ) que depende del caudal de muestreo ( $Q_m$ ) mediante :

$$\Delta h = K Q_m^2$$

**Ecuación IV.1**

Donde K es una constante de proporcionalidad.

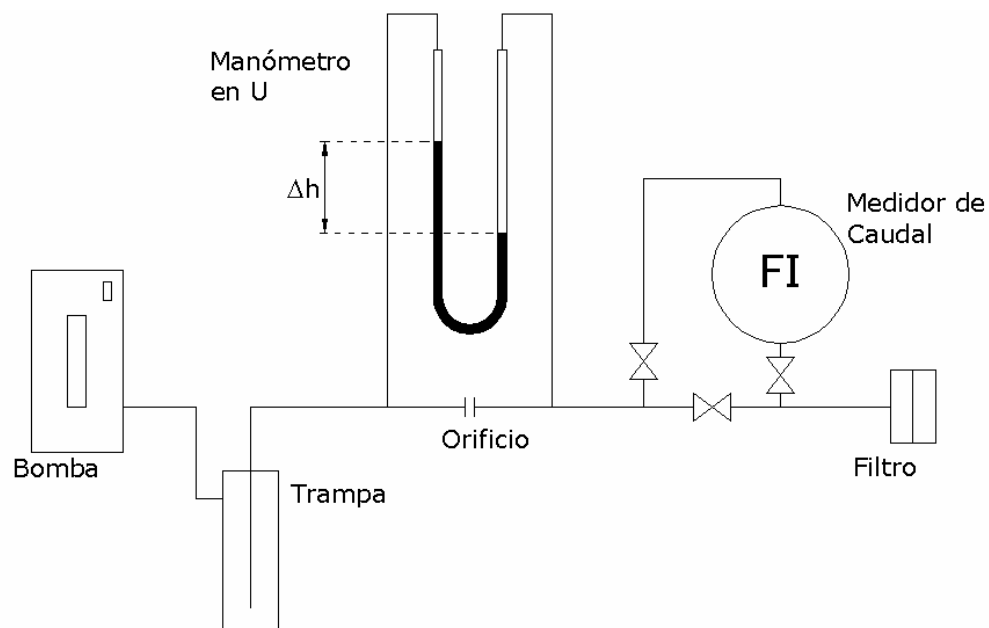
La indicación del manómetro ( $\Delta h$ ) se contrasta con el medidor de caudal FI (Flow Indicator) antes citado, y sirve para verificar la bondad de la toma de muestras, de manera que  $\Delta h$  debe permanecer constante durante todo el período muestreado.



**Figura IV.18** Control de caudal con manómetros en “U” de columna de agua.

4. Cada línea dispone de una bomba de aspiración (del tipo utilizado en el muestreo personal) conectada a la corriente eléctrica a través de un transformador y rectificador adecuados. Antes de la bomba se ha situado un pequeño frasco que sirve para protegerla de posibles derrames de agua procedentes del manómetro en "U".

En la figura IV.19 se muestra un esquema del sistema de muestreo en el que aparecen los constituyentes principales.



**Figura IV.19** Componentes básicos del sistema de toma de muestras.

### **IV.3.3 Modos operativos.**

La descripción efectuada en los apartados anteriores explican implícitamente los modos operativos, no obstante, se incluye aquí la secuencia para mayor concreción.

En las operaciones automáticas:

1. Se comprueba el equipo de soldadura y se fija el electrodo en la pinza de sujeción situada sobre la mesa. Se prepara el sistema de alimentación de la pletina de manera que la velocidad de avance sea próxima a 1,5 m/min.
2. Se prepara el sistema de toma de muestras, situando los filtros en la campana, comprobando el correcto funcionamiento de todas las líneas operativas (se han tomado 8 muestras en cada experiencia).
3. Se conecta el ventilador de aspiración y el sistema de avance de alimentación de la pletina, comenzando la soldadura.

En las operaciones manuales:

1. Se sitúa la pieza a soldar sobre la mesa y prepara el equipo de soldadura.
2. Se procede como se indica en el punto 2 anterior, con excepción de lo indicado para el sistema de avance de la pletina.
3. Comenzada la soldadura, se conecta el sistema de toma de muestras. Transcurrido el tiempo de muestreo prefijado se desconectan todos los sistemas.





## **V. PLANTEAMIENTOS, RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **V.1 Caracterización del método analítico**

Un método analítico ha de ser adecuado para determinar una especie química concreta bajo unas circunstancias determinadas. El método debe, por tanto, describir el procedimiento a seguir para obtener las muestras, las medidas a adoptar en el acondicionamiento, almacenamiento y transporte de las mismas hasta el laboratorio y el tratamiento analítico a aplicar.

La validación del método es el proceso de evaluación de las características del mismo y la comprobación de que dichas características cumplen una serie de requisitos preestablecidos. Este proceso proporciona un alto grado de confianza y seguridad en el procedimiento analítico.

Los parámetros a determinar para validar el método según norma UNE EN 482.95 (84) se indican a continuación:

1. Precisión.
2. Límite de detección.
3. Límite de cuantificación.
4. Sensibilidad.
5. Exactitud.

#### **V.1.1 Precisión**

Se define como el grado de concordancia entre los resultados obtenidos de mediciones independientes bajo condiciones establecidas. La medida de la precisión relativa se expresa como el coeficiente de variación de los resultados de las mediciones. La repetibilidad indica la concordancia entre resultados que se obtienen con el mismo método, operador, utilizando el mismo instrumento de medida y durante un corto intervalo de tiempo.

### V.1.1.1 Precisión del método analítico propuesto

Con el método analítico propuesto se determinan diferentes especies de cromo y otros elementos metálicos presentes en los humos de soldadura. Por ello se calcula la precisión teniendo en cuenta las diferentes etapas del mismo.

#### a. Determinación de cromo hexavalente soluble

##### a.1 Experiencia realizada con disoluciones

Inicialmente se determinó la precisión del método partiendo de una disolución acuosa de cromo hexavalente. Para ello se prepararon 8 ensayos equivalentes depositando, con micropipeta automática, 480  $\mu\text{l}$  de una disolución de 1  $\mu\text{g} / \text{ml}$  de cromo hexavalente en vasos de precipitados. En cada ensayo se siguió el tratamiento descrito en el método analítico propuesto. Al finalizar el proceso, la concentración de dicho elemento en los 4 ml de fase orgánica era de 0,12  $\mu\text{g} / \text{ml}$ .

Los resultados obtenidos, expresados en  $\mu\text{g}$  de Cr(VI) soluble, se indican en la tabla V.1.

**Tabla V.1.** Masa de cromo hexavalente soluble en la fase orgánica

ENSAYO	Cr (VI) SOLUBLE $\mu\text{g}$	RECUPERACIÓN %
1	0,495	103,1
2	0,481	100,2
3	0,500	104,2
4	0,495	103,1
5	0,500	104,2
6	0,476	99,2
7	0,488	101,7
8	0,483	100,6
Valores medios	0,490	102,0

La precisión calculada, correspondiente a una concentración media de 0,12  $\mu\text{g} / \text{ml}$  (0,48  $\mu\text{g}$  de cromo hexavalente en 4ml de fase orgánica), es de 1,85%.

### a.2 Experiencia realizada con filtros impregnados

Se añadieron 10  $\mu\text{g}$  de cromo hexavalente soluble - 100  $\mu\text{l}$  de una disolución de 100  $\mu\text{g} / \text{ml}$  - a una serie de 8 filtros de fibra de vidrio sin resina ligante previamente impregnados con disolución de NaOH 1M. Posteriormente, los filtros se trataron y analizaron siguiendo el procedimiento descrito para la determinación de cromo hexavalente soluble.

Los resultados obtenidos en el análisis de cada uno de los filtros, expresados en  $\mu\text{g Cr(VI)} / \text{filtro}$ , se indican en la tabla V.2.

**Tabla V.2.** Masa de cromo hexavalente soluble tras el tratamiento de filtros de fibra de vidrio mediante el método analítico propuesto.

MUESTRA	Cr(VI) SOLUBLE $\mu\text{g} / \text{filtro}$	RECUPERACIÓN %
1	8,77	87,7
2	8,71	87,1
3	10,42	104,2
4	10,45	104,5
5	8,83	88,3
6	10,04	100,4
7	10,67	106,7
8	10,60	106,0
Valores medios	9,82	98,2

La precisión calculada, correspondiente a una concentración media de 2,5  $\mu\text{g} / \text{ml}$  (10  $\mu\text{g}$  de cromo hexavalente en 4ml de fase orgánica), es de 6,04%.

## **b. Determinación de otras especies de cromo y otros elementos metálicos**

Considerando únicamente el procedimiento analítico, la precisión de la determinación de los elementos metálicos considerados (hierro, manganeso y níquel), por espectrometría de absorción atómica con llama, y expresada como coeficiente de variación, oscila alrededor del 3%. Considerando el proceso completo, muestreo y análisis, los coeficientes de variación se encuentran comprendidos entre el 3 y 9% (85).

### **V.1.1.2 Precisión conjunta de la captación y análisis de las muestras**

Se calculó la precisión considerando el procedimiento completo, captación y análisis, de muestras de humos de soldadura obtenidas utilizando el sistema experimental diseñado para tal efecto y que ha sido descrito anteriormente.

El cálculo de la precisión se realizó para cada una de las siguientes etapas del procedimiento analítico:

- a. Separación y determinación de cromo hexavalente soluble.
- b. Separación y determinación de cromo hexavalente insoluble.
- c. Determinación de otras especies de cromo.

#### **a. Separación y determinación de cromo hexavalente soluble mediante espectrometría de absorción atómica electrotrémica**

En las tablas V.3, V.4, V.5 y V.6 se indican los resultados obtenidos, expresados en  $\mu\text{g Cr(VI)} / \text{filtro}$ , correspondientes a las operaciones de soldadura MIG, MMA con electrodo de 3,2 mm de diámetro, MMA con electrodo de 2,5 mm de diámetro y TIG respectivamente.

**Tabla V.3** Determinación de cromo hexavalente soluble en muestras de soldadura MIG

MUESTRA	Cr(VI) SOLUBLE μg / filtro
1	13,28
2	11,98
3	13,12
4	13,84
5	14,40
6	11,98
7	12,14
8	12,20
Valor medio	12,87

La precisión calculada, correspondiente a una concentración media de 3,22 μg / ml (12,87 μg de cromo hexavalente en 4ml de fase orgánica), es de 7,24%.

**Tabla V.4** Determinación de cromo hexavalente soluble en muestras de soldadura MMA utilizando electrodos de 3,2 mm de diámetro

MUESTRA	Cr (VI) SOLUBLE μg / filtro
1	27,38
2	31,16
3	30,74
4	31,25
5	30,64
6	30,34
7	30,85
8	32,97
Valor medio	30,66

La precisión calculada, correspondiente a una concentración media de 7,67 μg / ml (30,66 μg de cromo hexavalente en 4ml de fase orgánica), es de 5,06%.

**Tabla V.5** Determinación de cromo hexavalente soluble en muestras de soldadura MMA utilizando electrodos de 2,5 mm de diámetro

MUESTRA	Cr(VI) SOLUBLE μg / filtro
1	16,07
2	16,07
3	20,52
4	12,07
5	16,18
6	16,18
7	18,47
8	14,87
Valor medio	16,30

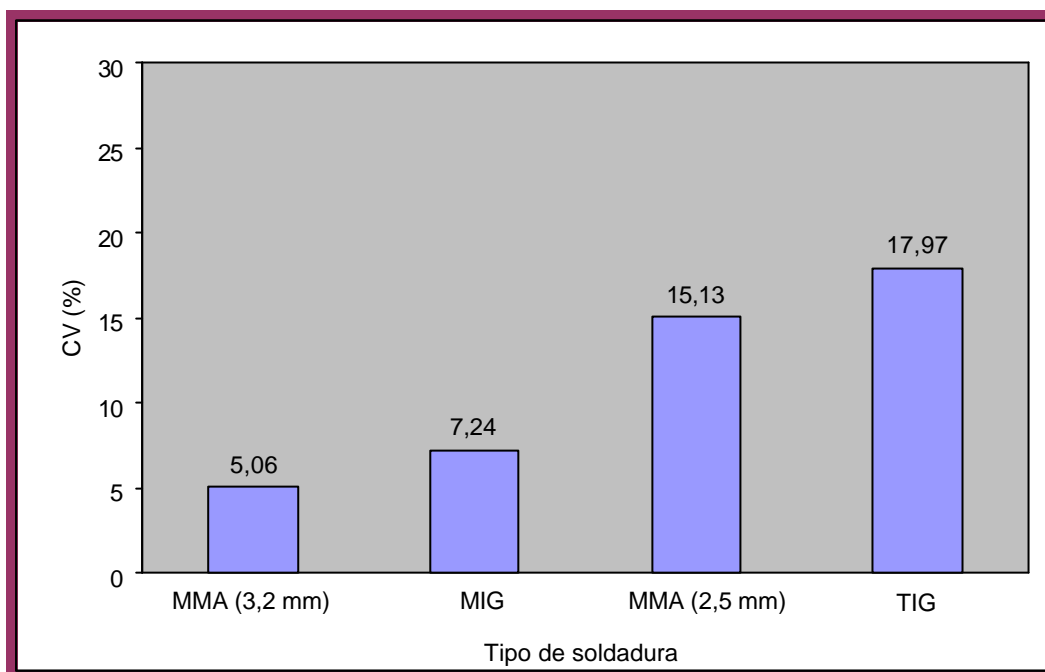
La precisión calculada, correspondiente a una concentración media de 4,08 μg / ml (16,30 μg de cromo hexavalente en 4ml de fase orgánica), es de 15,13%.

**Tabla V.6** Determinación de cromo hexavalente soluble en muestras de soldadura TIG

MUESTRA	Cr(VI) SOLUBLE μg / filtro
1	0,65
2	0,73
3	0,67
4	0,71
5	0,99
6	0,97
7	0,65
8	0,83
Valor medio	0,78

La precisión calculada, correspondiente a una concentración media de 0,19 μg / ml (0,78 μg de cromo hexavalente en 4ml de fase orgánica), es de 17,97%.

En la figura V.1 se exponen los valores de la precisión conjunta para los procesos de captación, separación y determinación de cromo hexavalente soluble en los distintos tipos de soldadura.



**Figura V.1** Coeficientes de variación para cada tipo de soldadura.

Los resultados muestran que la precisión mejora considerablemente conforme aumenta la concentración de cromo, obteniendo el valor óptimo cuando se analizan muestras procedentes de soldadura manual con arco utilizando electrodos de 3,2 mm de diámetro. No obstante, los valores de precisión están siempre dentro de límites aceptables para el objetivo básico del método propuesto.

**b. Separación y determinación de cromo hexavalente insoluble mediante espectrometría de absorción atómica electrotrémica**

Los valores de precisión obtenidos tras la determinación de cromo hexavalente insoluble en muestras procedentes de distintos tipos de soldadura, siguiendo el proceso analítico propuesto, se muestran en las tablas V.7, V.8 y V.9.

**Tabla V.7** Determinación de cromo hexavalente insoluble en muestras de soldadura automática MIG

MUESTRA	Cr(VI) INSOLUBLE $\mu\text{g} / \text{filtro}$
1	0,15
2	0,15
3	0,17
4	0,12
5	0,17
6	0,11
7	0,11
8	0,15
Valor medio	0,14

La precisión calculada, correspondiente a una concentración media de  $0,035 \mu\text{g} / \text{ml}$  ( $0,14 \mu\text{g}$  de cromo hexavalente en  $4 \text{ ml}$  de fase orgánica), es de  $17,52\%$ .



**Tabla V.8** Determinación de cromo hexavalente insoluble en muestras de soldadura automática MMA utilizando electrodos de 3,2 mm de diámetro.

MUESTRA	Cr(VI) INSOLUBLE µg / filtro
1	0,49
2	0,53
3	0,49
4	0,42
5	0,44
6	0,54
7	0,49
8	0,48
Valor medio	0,48

La precisión calculada, correspondiente a una concentración media de 0,12 µg / ml (0,48 µg de cromo hexavalente en 4 ml de fase orgánica), es de 8,32%.

**Tabla V.9** Determinación de cromo hexavalente insoluble en muestras de soldadura TIG.

MUESTRA	Cr(VI) INSOLUBLE µg / filtro
1	0,07
2	0,13
3	0,13
4	0,07
5	0,08
6	0,12
7	0,11
8	0,09
Valor medio	0,10

La precisión calculada, correspondiente a una concentración media de 0,025 µg / ml (0,1 µg de cromo hexavalente en 4 ml de fase orgánica), es de 25,63%.

La precisión en las determinaciones de cromo hexavalente insoluble es del orden de 8,32% para soldadura MMA, 17,52% para MIG y 25,63% para TIG. Como se comentó anteriormente, la precisión mejora considerablemente conforme aumenta la concentración de cromo hexavalente insoluble. El valor óptimo se obtiene cuando se analizan muestras procedentes de soldadura MMA con electrodo de 3,2 mm de diámetro.

### c. Determinación de otras especies de cromo mediante espectrometría de absorción atómica con llama

Los valores de precisión obtenidos tras la determinación de otras especies de cromo en muestras procedentes de distintos tipos de soldadura mediante espectrometría de absorción atómica con llama se muestran en las tablas V.10, V.11 y V.12.

**Tabla V.10** Determinación de otras especies de cromo en muestras de soldadura MIG.

MUESTRA	OTRAS ESPECIES DE CROMO μg / filtro
1	28,7
2	28,1
3	27,4
4	23,0
5	25,8
6	22,9
7	25,9
8	28,7
Valor medio	26,3

La precisión calculada, correspondiente a una concentración media de 2,63 μg/ml (26,3 μg de otras especies de cromo en 10 ml de agua desionizada), es de 8,95%.

**Tabla V.11** Determinación de otras especies de cromo en muestras de soldadura MMA utilizando electrodos de 3,2 mm de diámetro.

MUESTRA	OTRAS ESPECIES DE CROMO μg / filtro
1	2,82
2	3,20
3	3,20
4	3,20
5	2,63
6	2,82
7	2,65
8	2,27
Valor medio	2,85

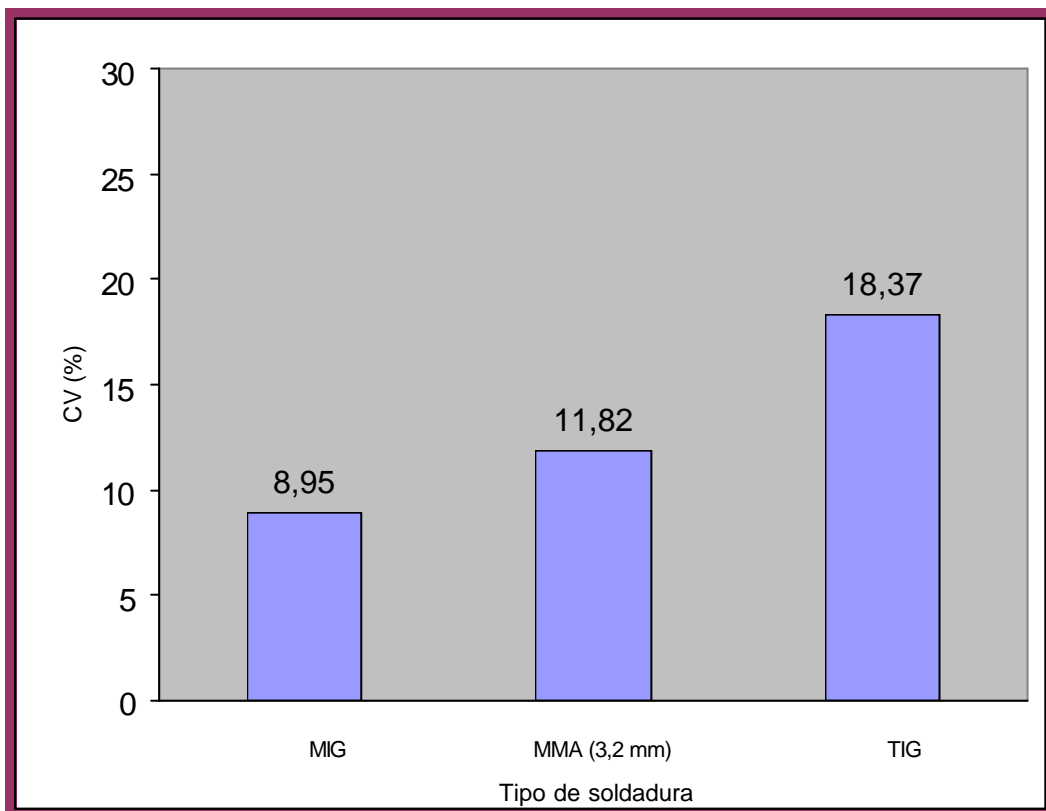
La precisión calculada, correspondiente a una concentración media de 0,28 μg / ml (2,85 μg de otras especies de cromo en 10 ml de agua), es de 11,82%.

**Tabla V.12** Determinación de otras especies de cromo en muestras de soldadura TIG.

MUESTRA	OTRAS ESPECIES DE CROMO μg / filtro
1	1,11
2	1,38
3	1,38
4	1,11
5	1,50
6	1,93
7	1,38
8	1,38
Valor medio	1,40

La precisión calculada, correspondiente a una concentración media de  $0,14 \mu\text{g} / \text{ml}$  ( $1,40 \mu\text{g}$  de otras especies de cromo en  $10 \text{ ml}$  de agua), es de  $18,37\%$ .

En la figura V.2 se exponen los valores de la precisión conjunta para los procesos de captación, separación y determinación de otras especies de cromo en los distintos tipos de soldadura.



**Figura V.2** Coeficientes de variación para cada tipo de soldadura.

### V.1.2 Límite de detección

Se define como la menor cantidad que puede ser detectada de un analito en una muestra y que, necesariamente, debe poder ser cuantificada como un valor exacto.

Se determina mediante el análisis repetitivo de un blanco muestra y corresponde a la concentración de analito cuya respuesta es equivalente a la respuesta media del blanco más tres veces la desviación típica.

**a. Determinación de cromo hexavalente mediante espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica**

El valor medio y la desviación típica correspondiente a las 10 medidas del blanco se indican a continuación:

Valor medio: 0,1553

Desviación típica: 0,0070

El límite de detección, calculado a partir de dichos valores, para la determinación de cromo hexavalente mediante el procedimiento analítico propuesto es de 0,01 µg/ ml.

**b. Determinación de otras especies de cromo mediante espectrometría de absorción atómica con llama**

A continuación se indican el valor medio y la desviación típica correspondiente a 10 medidas del blanco:

Valor medio: 0,001

Desviación típica: 0,0007

Según estos valores, el límite de detección calculado para la determinación de otras especies de cromo mediante espectrometría de absorción atómica con llama corresponde a una concentración de 0,07 µg/ml.

### **V.1.3 Límite de cuantificación**

Se define como la concentración mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión.

Se determina mediante el análisis repetitivo de un blanco muestra y corresponde a la concentración de analito cuya respuesta es equivalente a la respuesta media del blanco más diez veces la desviación típica.

#### **a. Determinación de cromo hexavalente mediante espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica**

A continuación se indican el valor medio y la desviación típica correspondiente a 10 medidas del blanco:

Valor medio: 0,1553

Desviación típica: 0,0070

El límite de cuantificación calculado para la determinación de cromo hexavalente mediante espectrometría de absorción atómica es de 0,015 µg/ml.

#### **b. Determinación de otras especies de cromo mediante espectrometría de absorción atómica con llama**

Valor medio: 0,001

Desviación típica: 0,0007

El límite de cuantificación calculado para la determinación de otras especies de cromo mediante espectrometría de absorción atómica con llama es de 0,18 µg/ml.

Los límites de cuantificación y detección se estiman adecuados para evaluar la exposición de los trabajadores a las distintas especies de cromo presentes en humos de soldadura de acero inoxidable. En efecto, el valor límite ambiental más restrictivo para compuestos de cromo hexavalente, sin considerar casos particulares como el cromato cálcico o cromato de estroncio, es  $0,01 \text{ mg/m}^3$ . Este valor representa la concentración media del agente químico en la zona de respiración del trabajador referida a una jornada de 8 horas diarias (6). El tiempo de muestreo adecuado y representativo para operaciones de soldadura reales es de 15 minutos y el caudal de la bomba de aspiración de 2 l/min. En tales circunstancias el volumen de aire que pasa a través del filtro es de 30 litros ( $0,03 \text{ m}^3$ ) y la masa de cromo hexavalente que, en caso de una concentración ambiental equivalente al valor límite anteriormente citado, quedaría retenido en el filtro de es  $0,3 \text{ }\mu\text{g}$ . Tratando el filtro según el proceso analítico propuesto, los compuestos de cromo hexavalente se extraerían en 4 ml de fase orgánica, por lo que la concentración mínima que se debe poder determinar con el método analítico utilizado es  $0,075 \text{ }\mu\text{g/ml}$ . Comparando este valor con los valores calculados del límite de detección y de cuantificación,  $0,01 \text{ }\mu\text{g/ml}$  y  $0,015 \text{ }\mu\text{g/ml}$  respectivamente, se deduce la idoneidad del proceso analítico para el objetivo propuesto.

El valor límite ambiental adoptado para cromo metálico y compuestos inorgánicos de cromo divalente y trivalente es de  $0,5 \text{ mg/m}^3$ . Considerando, como se ha hecho anteriormente, 15 minutos como tiempo de muestreo y 2 l/min como caudal de la bomba de aspiración, la masa de cromo que debe poderse determinar en el soporte de captación es  $15 \text{ }\mu\text{g}$ . El volumen de dilución tras la digestión ácida de dicho soporte es de 10 ml, por lo que la concentración mínima que se debe poder determinar es  $1,5 \text{ }\mu\text{g/ml}$ .

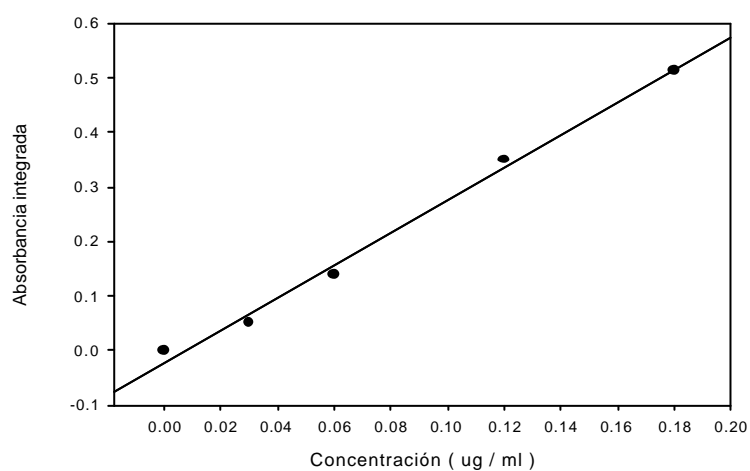
Los valores calculados para el límite de detección y cuantificación son, respectivamente, 0,07  $\mu\text{g/ml}$  y 0,180  $\mu\text{g/ml}$ , por lo que el método resulta adecuado para determinar las concentraciones esperadas de cromo metálico y de las especies divalentes y trivalentes en humos de soldadura.

#### V.1.4 Sensibilidad

La sensibilidad de un método analítico se determina a partir de la pendiente de la curva de calibrado en donde se representan en abcisas diferentes concentraciones y en ordenadas las señales instrumentales correspondientes.

##### a. Análisis de cromo hexavalente mediante espectrometría de absorción atómica electrotérmica

Una curva de calibrado típica para compuestos de cromo hexavalente obtenida en las condiciones experimentales descritas se muestra en la figura V.3.



**Figura V.3** Curva de calibrado para compuestos de cromo hexavalente determinados en la fase orgánica.



Los valores de ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de regresión son los siguientes:

Ordenada en el origen: -0,0210.

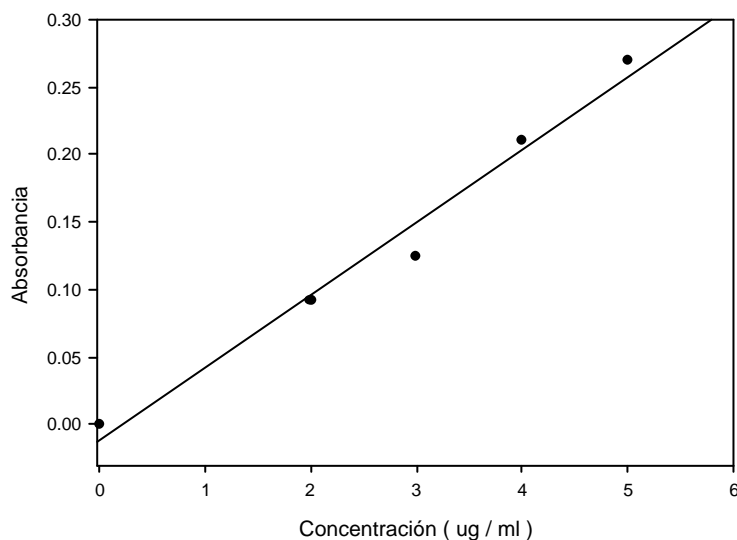
Pendiente: 2,9749.

Coeficiente de regresión: 0,9967.

La sensibilidad, calculada como la pendiente de la curva de calibrado, tiene el valor de 2,97 unidades de absorbancia integrada / ( $\mu\text{g} / \text{ml}$ ).

#### **b. Análisis de otras especies de cromo mediante espectrometría de absorción atómica por llama**

Una curva de calibrado para otras especies de cromo obtenida en las condiciones descritas mediante FAAS se muestra en la figura V.4.



**Figura V.4** Curva de calibrado para otras especies de cromo determinadas mediante espectrometría de absorción atómica con llama.

Los valores de ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de regresión son los siguientes:

Ordenada en el origen: -0,0114.

Pendiente: 0,0537.

Coeficiente de regresión: 0,9886.

La sensibilidad, calculada como la pendiente de la curva de calibrado, tiene el valor de 0,053 unidades de absorbancia / ( $\mu\text{g}$  / ml).

### **V.1.5 Exactitud**

La exactitud o proximidad al valor verdadero, se estudió a partir del análisis de material de referencia certificado CRM (Certified Reference Material) 545. Este material está constituido por filtros de fibra de vidrio sin resina ligante que contienen humos procedentes de soldadura manual con arco (MMA).

Dada la complejidad del proceso bajo estudio y a fin de proporcionar todos los datos que permitan apreciar la fiabilidad de los resultados obtenidos siguiendo la metodología propuesta en esta Memoria, se describe a continuación someramente el procedimiento seguido por el Organismo Certificador EC-JRC-IRMM (European Comisión - Joint Research Centre – Institute for Reference Materials and Measurements) para llegar al valor certificado.

Los filtros se prepararon utilizando un sistema computerizado de soldadura en el que se consigue mantener un flujo de aire homogéneo (1,9 l/min) a través de cada filtro. La captación tuvo lugar a presión constante (0,66 bares). Se realizaron 12 series y en cada una de ellas se obtuvieron

100 filtros impregnados con humos de soldadura. Tras el muestreo se hizo pasar una corriente de argón durante 5 minutos con las bombas aún en funcionamiento y posteriormente, los porta-filtros o cassettes se trataron con nitrógeno para asegurar el almacenamiento de los filtros en atmósfera inerte.

Para la certificación han sido seleccionados, de todos los laboratorios participantes, aquellos en los que se han aplicado métodos analíticos con la precisión requerida (82).

Para cada grupo de muestras se calculó el valor medio, la desviación estándar (SD), el 95% del intervalo de confianza (CI) y el coeficiente de variación (CV). Una discusión detallada de estos parámetros, su significado estadístico y su modo de cálculo, así como los errores que pueden cometerse en su aplicación se encuentran en la recomendable obra de Miller y Miller (86).

El **intervalo de confianza (CI)** es aquel en el que se puede suponer que se encuentra el valor verdadero con una probabilidad dada (95%). Los valores extremos de dicho intervalo se denominan **límites de confianza**. El tamaño del intervalo de confianza dependerá de la certeza que queramos tener en cuanto a que incluya al valor verdadero: cuanto mayor sea la certeza requerida, más amplio será el intervalo.

La ecuación utilizada para calcular los límites de confianza en el caso de que el tamaño de la muestra sea pequeño es la siguiente:

$$\mu = x \pm t \left( \sigma / n^{0.5} \right)$$

Donde:

$\mu$ : Límites de confianza.

$x$ : Media de los resultados de las distintas muestras.

$\sigma$ : Desviación estándar de la muestra.

$n$ : Número de muestras.

$t$ : Valor  $t$  de Student.

El valor adecuado de  $t$  depende del número de muestras  $n$ , concretamente de  $(n-1)$  que se conoce como números de grados de libertad y del grado de confianza requerido.

Los valores de  $t$  para intervalos de confianza vienen recogidos en la tabla V.13 (87).

**Tabla V.13** Valores de  $t$  para el intervalo de confianza del 95% y para distintos grados de libertad.

GRADOS DE LIBERTAD (gl)	PROBABILIDAD 95% ( $\alpha = 0,05$ )
1	12,71
2	4,303
3	3,182
4	2,776
5	2,571
6	2,447
7	2,365
8	2,306
9	2,262
10	2,228

En la tabla V.14. se indica el tratamiento estadístico de filtros control para la determinación de cromo hexavalente y cromo total soluble mediante distintos procedimientos en todos los laboratorios seleccionados por el Organismo Certificador EC-JRC-IRMM.

**Tabla V.14** Determinación de cromo hexavalente y cromo total soluble en filtros control CRM 545 ( $\text{g kg}^{-1}$  polvo) obtenidos por los diversos laboratorios participantes en el proceso de certificación.

	n	x	$\sigma$	95%CI	CV(%)
Cr(VI)	53	40,16	1.6521	39,70 - 40,62	4,11
Cr total soluble	35	39,47	1.3914	38,99 - 39,95	3,52

Donde:

n: Número de muestras analizadas en distintos laboratorios seleccionados.

x: Media de resultados correspondiente a la determinación de cromo total soluble expresada en  $\text{g Kg}^{-1}$  de polvo.

$\sigma$ : Desviación estándar.

CI: Intervalo de confianza.

CV: Coeficiente de variación.

Los resultados obtenidos del análisis de cromo hexavalente utilizando como única técnica instrumental la espectrometría de absorción atómica electrotrémica (ETAAS) en cuatro laboratorios seleccionados por EC-JRC-IRMM para la certificación del material de referencia se indican en la tabla V.15.

**Tabla V.15** Determinación de cromo hexavalente en filtros control CRM 545 ( $\text{g kg}^{-1}$  polvo) mediante ETAAS en laboratorios seleccionados por EC-JRC-IRMM.

	n	x	$\sigma$	95%CI	CV(%)
Lab.1	5	39,02	1,5928	37,04 - 40,98	4,08
Lab.2	5	38,96	1,5994	36,98 - 40,94	4,10
Lab.3	5	40,38	1,2558	38,82 - 41,94	3,11
Lab.4	5	41,06	1,7126	38,93 - 43,19	4,17

Para establecer comparaciones adecuadas, se expresan de la misma forma los resultados obtenidos de cromo hexavalente y cromo total soluble mediante el método analítico propuesto en este trabajo.

En la tabla V.16 quedan recogidos los resultados obtenidos del análisis de cinco filtros control CRM 545 con el método analítico propuesto en esta Memoria.

**Tabla V.16** Determinación de cromo hexavalente y cromo total soluble según el método analítico propuesto en esta Memoria.

	n	x	$\sigma$	95%CI	CV(%)
Cr(VI) (g/kg polvo)	5	38,00	2,2335	35,23 – 40,77	5,88
Cr total soluble (g/kg polvo)	5	40,17	1,4099	38.42 - 41.92	3,51

Los coeficientes de variación obtenidos tras el análisis de las muestras mediante el método analítico propuesto son adecuados y pueden considerarse dentro del rango de valores admitidos.

En la tabla V.17 y en la figura V.5 se muestran los resultados correspondientes a la determinación de cromo hexavalente obtenidos en diferentes laboratorios participantes en el ensayo de certificación, con especificación de la técnica analítica empleada en cada caso. Nótese la amplia variedad de técnicas empleadas que incluyen además de ETAAS y FAAS, SPEC (UV-SPECTrophotometry), ICP-AES y IDMS (Isotope Dilution Mass Spectrometry).

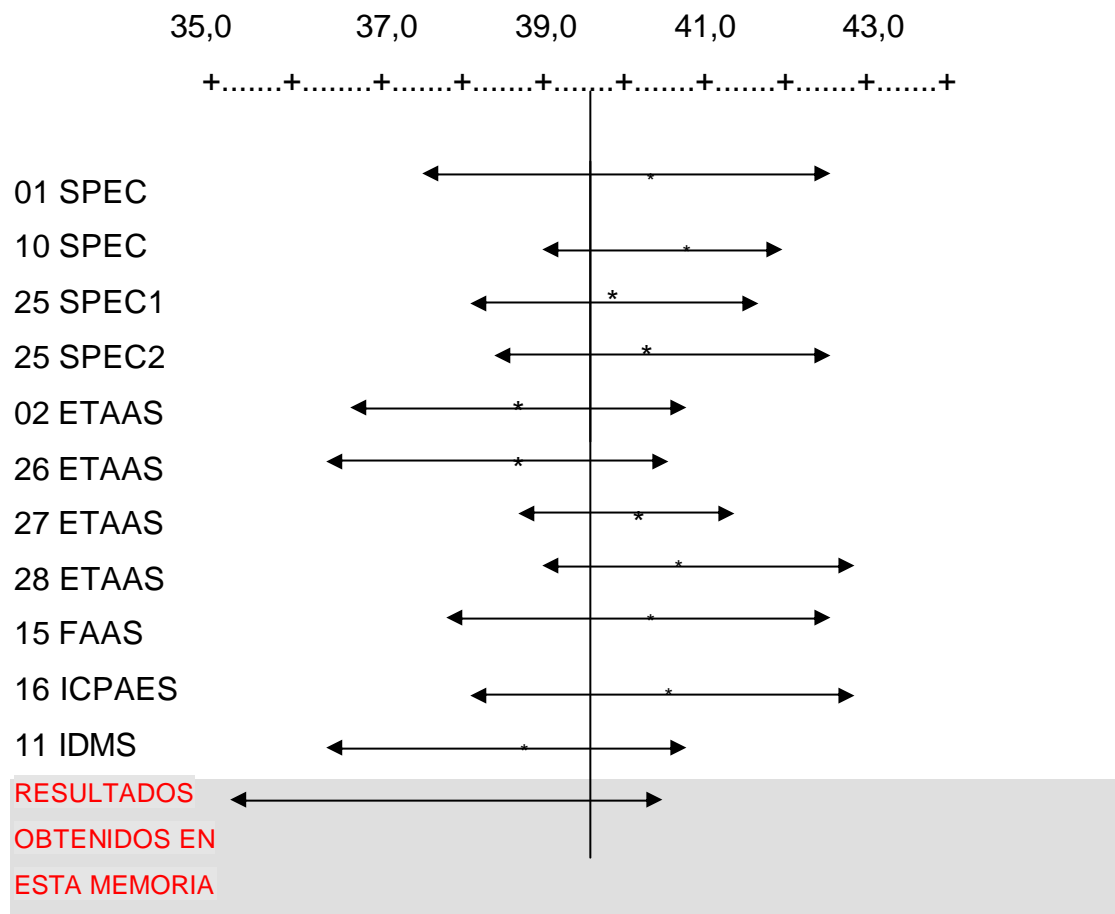
En último lugar se muestran los resultados obtenidos en la determinación de cromo hexavalente mediante el procedimiento analítico propuesto. En la figura V.5 la longitud de las barras representa el intervalo de confianza (95%).

**Tabla V.17** Análisis de cromo hexavalente en CRM 545 y comparación con los resultados obtenidos del análisis de dicha especie según el método analítico propuesto.

LABORATORIO	n	RESULTADOS g kg <sup>-1</sup> polvo					x	σ
-------------	---	--	--	--	--	--	---	---

01SPEC	5	37,5000	39,7000	42,9000	41,6000	41,0000	40,5400	2,0526
10SPEC	5	41,1000	40,0000	39,7000	42,5000	42,3000	41,120	1,2814
25SPEC1	4	41,0000	39,5000	41,8000	38,9000		40,3000	1,3342
25SPEC2	4	40,6000	40,7000	39,2000	42,5000		40,7500	1,3528
02ETAAS	5	39,7000	41,0000	37,1000	39,6000	37,7000	39,0200	1,5928
26ETAAS	5	36,4000	39,7000	40,5000	39,7000	38,5000	38,9600	1,5994
27ETAAS	5	38,9000	41,1000	42,0000	40,5000	39,4000	40,3800	1,2558
28ETAAS	5	38,6000	41,6000	43,3000	40,5000	41,3000	41,0600	1,7126
15FAAS	5	39,7600	42,7900	41,7600	39,5400	37,7200	40,3140	1,9910
16ICPAES	5	39,3700	39,4000	40,5700	38,9200	43,9300	40,4380	2,0454
11IDMS	5	39,5000	35,7800	40,6000	40,2000	38,2000	38,8760	1,9552

<b>RESULTADOS OBTENIDOS EN ESTA MEMORIA</b>	<b>5</b>	<b>36,5500</b>	<b>35,8100</b>	<b>40,5600</b>	<b>36,8000</b>	<b>40,2500</b>	<b>38,0000</b>	<b>2,2335</b>
---	----------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	---------------



**Figura V.5** Resultados del análisis de cromo hexavalente en filtros control para diferentes laboratorios con distintos métodos y comparación con los resultados obtenidos a partir del método analítico propuesto.

Los resultados obtenidos de la determinación de cromo hexavalente corresponden a la suma de las cantidades de la especie soluble y de la insoluble. Como se ha indicado con anterioridad, el criterio de solubilidad adoptado es el propuesto en el proyecto de norma ISO / WD 16740 (62).

En la tabla V.18 y en la figura V.6 se muestran los resultados correspondientes a la determinación de cromo total soluble obtenidos en diferentes laboratorios participantes en la certificación. En último lugar se muestran los resultados obtenidos del análisis de dicha especie mediante el procedimiento analítico propuesto. En la figura V.6 la longitud de las barras representa el intervalo de confianza (95%).

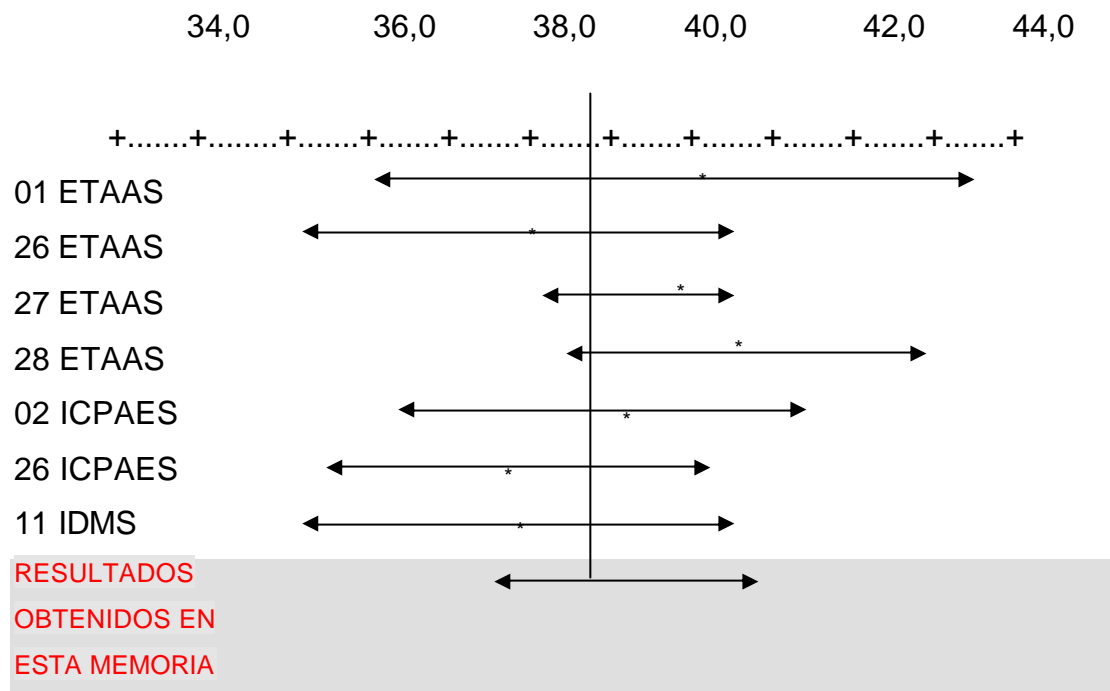


**Tabla V.18** Análisis de cromo total soluble en CRM 545 según ensayos de certificación y comparación con los resultados obtenidos según el método analítico propuesto.

LABORATORIO	n	RESULTADOS g kg <sup>-1</sup> polvo					x	σ
-------------	---	--	--	--	--	--	---	---

01ETAAS	5	36,4000	38,5000	44,7000	42,5000	40,5000	40,5200	3,2576
26ETAAS	5	34,2000	39,4000	38,4000	39,1000	39,6000	38,1400	2,2490
27ETAAS	5	38,9000	41,1000	42,0000	40,5000	39,4000	40,3800	1,2558
28ETAAS	5	38,5000	42,5000	42,5000	43,6000	40,9000	41,6000	1,9824
02ICPAES	5	39,9000	42,0000	37,4000	39,9000	37,1000	39,2600	2,0281
26ICPAES	5	35,2000	39,0000	37,1000	40,7000	38,6000	38,1200	2,0753
11IDMS	5	40,8000	34,7000	40,0000	38,7000	37,0000	38,2400	2,4460

RESULTADOS OBTENIDOS EN ESTA MEMORIA	5	40,4700	40,1600	41,7000	37,8700	40,6500	40,1700	1,4099
--	---	---------	---------	---------	---------	---------	---------	--------



**Figura V.6** Resultados del análisis de cromo total soluble en filtros control en diferentes laboratorios con distintos métodos y comparación con los resultados obtenidos utilizando el método analítico propuesto.

Los resultados obtenidos de la determinación de cromo total soluble corresponden a la suma de las cantidades obtenidas de la especie hexavalente soluble y de otras especies de cromo.

Se estudió si existían diferencias significativas entre los datos obtenidos del análisis de cromo hexavalente y de cromo total soluble por los laboratorios seleccionados y según el método analítico propuesto. Para ello, se utilizó un paquete de programas informáticos denominado *MINITAB Statistical Software*.

Los datos correspondientes a la determinación de cromo hexavalente y cromo total soluble se procesaron según el *test t por parejas* y para una probabilidad del 95%. En ambos casos se encontró que no existían diferencias significativas entre los resultados obtenidos con el método analítico propuesto y los resultados de los laboratorios seleccionados en el control CRM 545.

En las tablas V.19 y V.20 se muestran los datos encontrados tras el tratamiento estadístico.

**Tabla V.19** Análisis estadístico de los resultados obtenidos del análisis de cromo hexavalente.

	n	x	$\sigma$
Laboratorios seleccionados en CRM 545	53	40,22	1,69
Laboratorio	5	38,00	2,23

Aplicando el *test t por parejas* (dos colas) :

Como Valor-P :  $0,096 > 0,05$  (probabilidad 95%) no existen diferencias significativas entre los datos obtenidos en los distintos laboratorios y los obtenidos aplicando el método analítico propuesto para la determinación de cromo hexavalente en humos de soldadura.

**Tabla V.20** Análisis estadístico de los resultados obtenidos del análisis de cromo total soluble.

	n	x	$\sigma$
Laboratorios seleccionados en CRM 545	35	39,47	2,25
Laboratorio	5	40,17	1,41

Aplicando el *test t por parejas* (dos colas) :

Como Valor-P :  $0,373 > 0,05$  (probabilidad 95%) no existen diferencias significativas entre los datos obtenidos en los distintos laboratorios y los obtenidos aplicando el método analítico propuesto para la determinación de cromo total soluble en muestras procedentes de humos de soldadura.

## **V. 2 Estudio de estabilidad de la muestra**

La estabilidad de la muestra constituye un aspecto fundamental para la significación del resultado analítico debido a que suele transcurrir un cierto tiempo desde la captación hasta el tratamiento y análisis de la misma en el laboratorio. Como se viene indicando repetidamente, la composición química de los humos de soldadura de acero inoxidable es compleja, tanto cuantitativa como cualitativamente, pudiendo estar presentes una gran variedad de compuestos químicos en distintas proporciones. Se deben considerar, por tanto, las condiciones idóneas para minimizar los efectos de las reacciones químicas que puedan tener lugar entre las distintas especies presentes y, en consecuencia, adoptar el medio de captación más adecuado.

### **V.2.1 Influencia de la impregnación del filtro**

El objetivo fundamental de estas experiencias es el estudio de la estabilidad de los compuestos de cromo hexavalente en las muestras de soldadura en función del medio de captación.

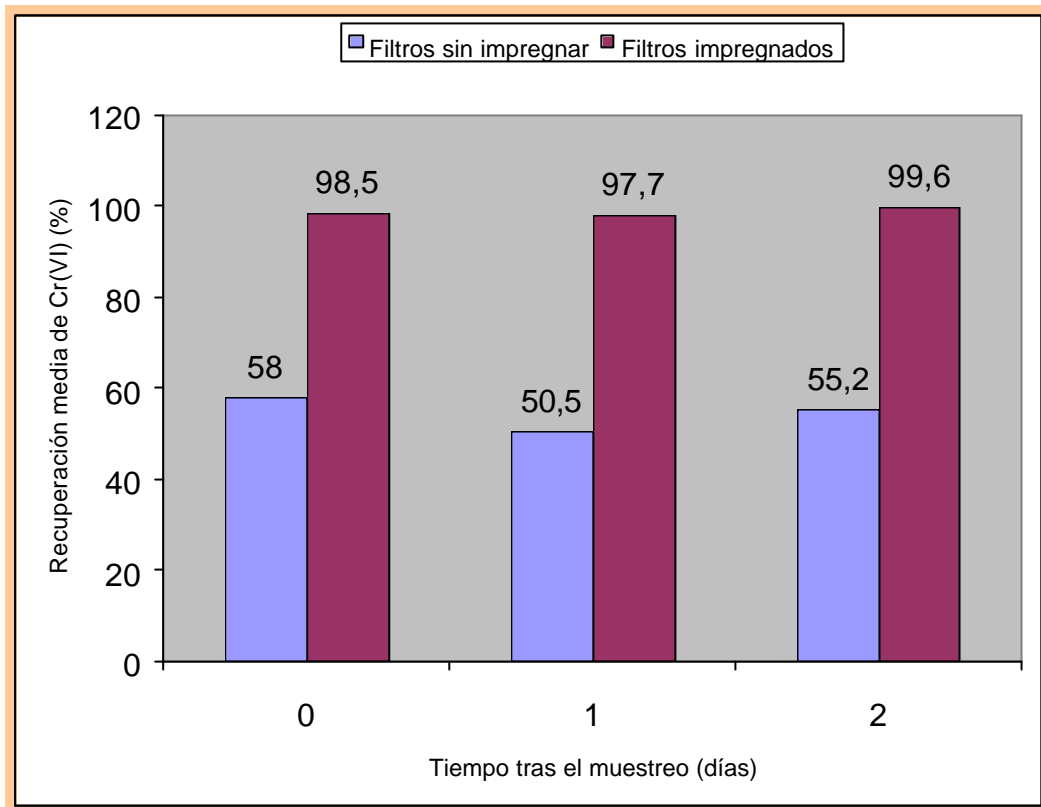
El cromo hexavalente es un potente agente oxidante. Puede reaccionar con materiales orgánicos y poliméricos presentes en ciertos tipos de filtro utilizados habitualmente en la captación de materia particulada para evaluar la exposición laboral, pudiendo ser reducido a cromo en estado trivalente. La correcta selección del filtro utilizado en la captación de la muestra es de gran importancia por lo que, según el proyecto de norma ISO 16740 (62), se ha considerado conveniente utilizar filtros de microfibra de vidrio borosilicatado sin resina ligante.

Otro aspecto importante es el efecto del pH del medio de captación sobre la muestra. Para estudiar dicho efecto se prepararon filtros impregnados con una disolución de NaOH 1M (pH 12). Los filtros permanecieron inmersos en dicha disolución durante 1 hora y, posteriormente, se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas. Se comprobó que este tiempo es suficiente y adecuado para conseguir un medio idóneo de captación y análisis.

Una vez preparados los filtros se les adicionaron disoluciones de cromo hexavalente, cromo trivalente y hierro divalente, potente agente reductor, siendo la relación de masa ensayada de 1:1:10 respectivamente. Esta relación se considera representativa de la esperada en humos de soldadura, que podrá variar en función de las características concretas de cada proceso de soldadura.

Se prepararon tres series de 8 filtros impregnados con hidróxido sódico y otras tres series de 8 filtros sin impregnar. Se adicionaron a los filtros los metales antes citados en la proporción indicada. Dos series, una de filtros impregnados y otra de filtros sin impregnar se analizaron el mismo día de la preparación de las mismas, otras dos series, una impregnada y otra sin impregnar, al día siguiente y las últimas dos series transcurridos dos días desde la adición de los metales.

Como índice de estabilidad se utiliza el valor medio de recuperación de cromo hexavalente en filtros de fibra de vidrio impregnados y sin impregnar. En la figura V.7 se indica la evolución con el tiempo de las diferentes recuperaciones.



**Figura V.7** Recuperación media de cromo hexavalente obtenida utilizando filtros impregnados y sin impregnar.

Como puede apreciarse, en filtros sin impregnar la recuperación media de cromo hexavalente es muy inferior a la encontrada para filtros impregnados con disolución 1M de NaOH. En medio básico el cromo hexavalente permanece estable en el tiempo de prueba en presencia de hierro divalente, mientras que si el pH del medio es neutro el cromo hexavalente es reducido a cromo trivalente muy rápidamente.

Por tanto, la tendencia de los compuestos de cromo hexavalente a reaccionar con agentes reductores tales como, especies de hierro divalente, materiales orgánicos del filtro y polvo presente en el aire puede minimizarse en estas condiciones.

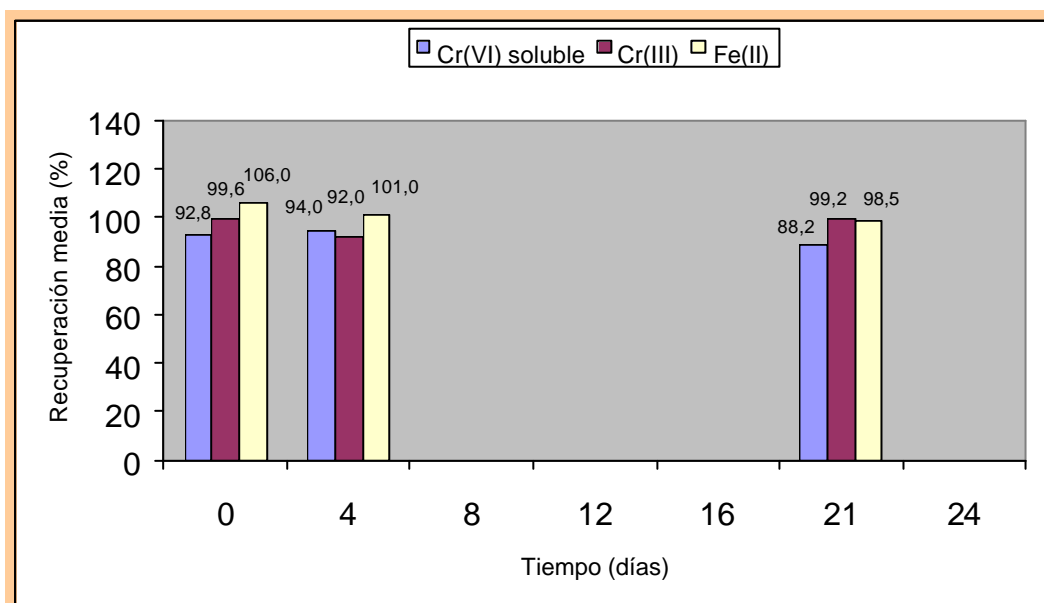
## V.2.2 Influencia del ambiente sobre las muestras

Se estudió el efecto de los constituyentes del aire sobre el filtro impregnado con disolución 1M de NaOH ya que pueden tener lugar fenómenos de carbonatación, por la presencia de dióxido de carbono, que influyan sobre la estabilidad de las muestras tras la captación.

Para ello, se prepararon tres series de filtros de fibra de vidrio impregnados a los que se adicionó cromo hexavalente, cromo trivalente y hierro divalente en una proporción de 1:1:10 respectivamente.

La adición de los iones metálicos a los filtros se realizó de forma inmediata a la preparación de los filtros para la primera serie, para la segunda serie transcurridos 4 días y, finalmente, para la tercera serie transcurridos 21 días desde la impregnación del filtro.

En la figura V.8. se indican los valores de recuperación obtenidos de cromo hexavalente, cromo trivalente y hierro divalente en función del tiempo.



**Figura V.8** Estabilidad de la muestra captada en filtros impregnados con NaOH 1 M.

Los resultados indican que las cantidades de cromo hexavalente, cromo trivalente y hierro divalente permanecen estables a lo largo del tiempo estudiado. Las posibles variaciones del filtro impregnado por la acción de los constituyentes del aire no influyen en la estabilidad de las muestras.

### V.2.3 Estudio de estabilidad en muestras procedentes de soldadura MIG

Ya se ha visto que en las experiencias llevadas a cabo en el laboratorio bajo las condiciones establecidas, la cantidad de cromo hexavalente permanece estable aún en presencia de agentes reductores. A continuación, se estudia la estabilidad de los componentes de muestras de soldadura MIG obtenidas por medio del equipo experimental diseñado.

Se obtuvieron 3 series de 8 muestras de soldadura automática MIG captadas en filtros de fibra de vidrio impregnados con disolución de NaOH 1M. Las series fueron analizadas 4, 20 y 33 días después del muestreo. Los resultados medios correspondientes a 8 muestras, expresados en  $\mu\text{g}/\text{filtro}$ , para cromo hexavalente soluble e insoluble, otras especies de cromo, hierro, manganeso y níquel se indican en la tabla V.21. La cantidad de cromo total corresponde a la suma de las distintas especies de cromo analizadas.

**Tabla V.21** Evolución de las cantidades de los contaminantes evaluados, expresadas en  $\mu\text{g}/\text{filtro}$ , en humos de soldadura MIG en función del tiempo.

	Cr(VI) soluble	Cr(VI) insoluble	Otras especies de cromo	Cr total	Fe	Mn	Ni
Transcurridos 4 días	13,10	0,17	27,52	40,79	100,14	22,18	16,48
Transcurridos 20 días	10,98	0,13	26,97	38,10	111,20	17,22	15,10
Transcurridos 33 días	9,35	0,27	33,36	42,98	114,09	25,52	16,92



Los resultados se han procesado estadísticamente mediante el *test de t de Student* ( $\alpha:0,05$ ) y se comprobó que entre ellos no existen diferencias significativas. Los procesos de oxidación-reducción se producen más lentamente en medio básico por ello, la muestra permanece estable en el filtro impregnado durante al menos 33 días si se cumplen las condiciones mínimas de almacenamiento (temperatura ambiente y ausencia de luz).

#### V.2.4 Estudio de estabilidad en muestras procedentes de soldadura MMA

Se obtuvieron dos series de 8 muestras procedentes de humos de soldadura MMA captadas sobre filtros de fibra de vidrio impregnados con disolución 1M de NaOH.

Los resultados medios obtenidos, expresados en  $\mu\text{g}/\text{filtro}$ , para una serie analizada 4 días después del muestreo y una segunda serie analizada transcurridos 32 días desde el muestreo se indican en la tabla V.22.

**Tabla V.22** Evolución de las cantidades de los contaminantes evaluados en humos de soldadura MMA en función del tiempo.

	Cr(VI) soluble	Cr(VI) insoluble	Otras especies de cromo	Cr total	Fe	Mn	Ni
Transcurridos 4 días	26,45	0,65	3,05	30,15	46,4	17,03	4,06
Transcurridos 32 días	28,51	0,62	3,34	32,47	34,28	16,12	2,24

La cantidad de cromo presente en el filtro permanece estable durante, al menos, un mes. Los resultados se han procesado estadísticamente mediante el *test de t de Student* ( $\alpha: 0,05$ ) y se ha comprobado que entre ellos no existen diferencias significativas.

### **V.3 Estudio de homogeneidad**

Como se ha comentado en diferentes ocasiones, en los procesos de soldadura se generan humos cuya composición tanto cuantitativa como cualitativa es función de un gran número de factores: tipo de técnica utilizada, naturaleza del material base y del electrodo, características eléctricas del proceso etc. Mediante la utilización del sistema experimental de soldadura diseñado se capturaron de forma simultánea series de 8 muestras de humo con un contenido equivalente en contaminantes. De esta forma se pudieron estudiar las diferencias en la composición del ambiente producido por los diferentes tipos de soldadura ensayados: MIG, MMA y TIG. El metal base utilizado fue acero inoxidable resistente a la corrosión y con bajo contenido en carbono para evitar la precipitación de carburos durante la soldadura (AISI 304).

Con estas experiencias se verificó el equipo y se establecieron las diferencias cuantitativas entre las muestras procedentes de los distintos tipos de soldadura. El tiempo de muestreo fue, en todos los casos, de 10 minutos y el caudal de aspiración de la bomba de 2 l/min.

#### **V.3.1 Soldadura MIG**

En este tipo de soldadura el arco se establece entre un hilo consumible y el metal base que está protegido por un flujo de gas inerte (en este caso argón). El sistema experimental está diseñado para realizar este tipo de soldadura de forma automática mediante alimentación mecánica de una varilla de acero inoxidable. La intensidad es de 200 A, el voltaje utilizado de 380V y la frecuencia de 50 Hz.

Los resultados de las experiencias realizadas con series de 8 muestras se indican en las tablas V.23 y V.24.

**Tabla V.23** Resultados obtenidos del análisis de muestras de soldadura MIG (1ª experiencia)

	MEDIA	$\sigma$	95%CI
Caudal de aspiración (l/min)	2,04	0,0135	2,03-2,05
Cr(VI) soluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	11,14	1,3577	10,00-12,27
Cr(VI) insoluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,19	0,0549	0,15-0,24
Otras especies de cromo ( $\mu\text{g}$ / filtro)	26,00	3,3615	23,19-28,81
Fe ( $\mu\text{g}$ / filtro)	108,24	10,8992	99,13-117,35
Mn ( $\mu\text{g}$ / filtro)	21,20	1,0099	20,36-22,04
Ni( $\mu\text{g}$ / filtro)	14,30	2,9077	11,87-16,73

**Tabla V.24** Resultados obtenidos del análisis de muestras de soldadura MIG (2ª experiencia).

	MEDIA	$\sigma$	95%CI
Caudal de aspiración (l/min)	2,04	0,01577	2,03-2,06
Cr(VI) soluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	11,82	2,0373	10,12-13,52
Cr(VI) insoluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,16	0,0512	0,11-0,20
Otras especies de cromo ( $\mu\text{g}$ / filtro)	23,53	3,2325	20,83-26,23
Fe ( $\mu\text{g}$ / filtro)	100,60	11,4832	91,00-110,20
Mn ( $\mu\text{g}$ / filtro)	21,10	1,4775	19,87-22,33
Ni( $\mu\text{g}$ / filtro)	14,67	2,0394	12,97-16,37

Donde:

$\sigma$ : Desviación típica.

CI: Intervalo de confianza.

Las relaciones entre Cr(VI) / Fe, Cr(VI) / Mn y Cr(VI) / Ni correspondientes a las dos experiencias constituyen un factor indicativo del correcto funcionamiento del sistema de captación de muestras y del adecuado control de todas las variables implicadas en el proceso. El valor de cromo hexavalente considerado para establecer las relaciones corresponde al conjunto de las especies solubles e insolubles. Los valores encontrados se muestran en la tabla V.25.

**Tabla V.25** Relaciones establecidas entre los componentes metálicos presentes en los humos de soldadura MIG

	Cr(VI) / Fe	Cr(VI) / Mn	Cr(VI) / Ni
1ª EXPERIENCIA	0,10	0,53	0,79
2ª EXPERIENCIA	0,12	0,57	0,82

Para ambas experiencias las relaciones encontradas son muy similares, los datos se procesaron estadísticamente mediante el *test t de Student* ( $\alpha:0,05$ ) y no se observaron diferencias cuantitativas significativas entre los dos grupos de muestras.

### V.3.2 Soldadura MMA

En este tipo de soldadura el arco establecido entre el electrodo consumible y las piezas a unir provoca la fusión del núcleo y del recubrimiento. La tensión del arco varía entre 20-80 V y los valores adecuados de intensidad se sitúan entre 60-100 A. Es un proceso muy extendido, versátil, portátil, manual y económico en cuanto a equipo. Los electrodos utilizados en las experiencias fueron de 3,2 mm de diámetro y de 350 mm de longitud.

Se realizaron experiencias con la ventana lateral abierta (1<sup>a</sup>-4<sup>a</sup>) y otras con la ventana frontal abierta (5<sup>a</sup>-6<sup>a</sup>) para que el soldador pudiese introducir el electrodo consumible en el recinto donde se encuentra la pieza a soldar. El proceso es manual y no puede efectuarse de forma automática. Se controlaron todas las variables implicadas con el fin de evitar las corrientes de aire no deseadas en el interior del recinto al trabajar con la ventana abierta.

Los resultados obtenidos con series de 8 muestras y realizando la operación de soldadura con la ventana lateral abierta, se indican en las tablas V.26, V.27, V.28 y V.29.

**Tabla V.26** Resultados obtenidos del análisis de muestras de soldadura MMA con electrodo consumible de 3,2 mm de diámetro (1<sup>a</sup> experiencia)

	MEDIA	$\sigma$	95%CI
Caudal de aspiración (l/min)	2,039	0,0034	2,037-2,042
Cr(VI) soluble (µg/ filtro)	25,37	2,5816	23,21-27,53
Cr (VI) insoluble (µg/ filtro)	0,456	0,1911	0,30-0,62
Otras especies de cromo (µg/ filtro)	2,653	0,4206	2,30-3,01
Fe (µg/ filtro)	29,132	3,4281	26,27-32,00
Mn (µg/ filtro)	8,55	1,7447	7,09-10,01
Ni(µg/ filtro)	2,64	0,3420	2,35-2,93

**Tabla V.27** Resultados obtenidos del análisis de muestras de soldadura MMA con electrodo consumible de 3.2 mm de diámetro (2ª experiencia)

	MEDIA	$\sigma$	95%CI
Caudal de aspiración (l/min)	2,06	0,0143	2,05-2,07
Cr(VI) soluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	24,91	0,3485	24,62-25,20
Cr (VI) insoluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,40	0,0709	0,34-0,46
Otras especies de cromo ( $\mu\text{g}$ / filtro)	3,27	0,3330	2,99-3,55
Fe ( $\mu\text{g}$ / filtro)	33,65	1,6628	32,26-35,04
Mn ( $\mu\text{g}$ / filtro)	7,40	0,7378	6,78-8,02
Ni( $\mu\text{g}$ / filtro)	1,92	----	----

**Tabla V.28** Resultados obtenidos del análisis de muestras de soldadura MMA con electrodo consumible de 3,2 mm de diámetro (3ª experiencia)

	MEDIA	$\sigma$	95%CI
Caudal de aspiración (l/min)	2,05	0,0215	2,03-2,07
Cr(VI) soluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	20,92	0,6865	20,35-21,49
Cr (VI) insoluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,50	0,0356	0,47-0,53
Otras especies de cromo ( $\mu\text{g}$ / filtro)	2,42	0,2461	2,21-2,63
Fe ( $\mu\text{g}$ / filtro)	27,27	3,4610	24,38-30,16
Mn ( $\mu\text{g}$ / filtro)	10,38	1,8652	8,82-11,94
Ni( $\mu\text{g}$ / filtro)	2,00	0,2681	1,78-2,22

**Tabla V.29** Resultados obtenidos del análisis de muestras de soldadura MMA con electrodo consumible de 3.2 mm de diámetro (4ª experiencia)

	MEDIA	$\sigma$	95%CI
Caudal de aspiración (l/min)	2,05	0,0157	2,037-2,063
Cr(VI) soluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	29,75	1,8778	28,18-31,32
Cr (VI) insoluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,58	0,0735	0,52-0,64
Otras especies de cromo ( $\mu\text{g}$ / filtro)	2,85	0,4397	2,48-3,22
Fe ( $\mu\text{g}$ / filtro)	38,99	6,2445	33,77-44,21
Mn ( $\mu\text{g}$ / filtro)	15,31	2,4863	13,23-17,39
Ni( $\mu\text{g}$ / filtro)	3,04	0,9973	2,21-3,87

Las relaciones entre Cr(VI) / Fe, Cr(VI) / Mn y Cr(VI) / Ni correspondientes a las experiencias realizadas con la ventana lateral abierta del sistema y con electrodos de 3,2 mm de diámetro se muestran en la tabla V.30.

**Tabla V.30** Relaciones establecidas entre los componentes metálicos presentes en los humos de soldadura MMA

	Cr(VI) / Fe	Cr(VI) / Mn	Cr(VI) / Ni
1ª EXPERIENCIA	0,89	3,02	9,78
2ª EXPERIENCIA	0,75	3,42	13,18
3ª EXPERIENCIA	0,78	2,06	10,71
4ª EXPERIENCIA	0,78	1,98	9,99

Al igual que ocurría para la soldadura MIG, las relaciones encontradas entre los distintos componentes de los humos son muy similares. Se comprobó mediante el *test t de Student* ( $\alpha: 0,05$ ) que para muestreos realizados en días distintos, por el mismo operador y en las mismas condiciones no se observan diferencias cuantitativas significativas entre los grupos de muestras. La única variable considerada es el tiempo por lo que al permanecer constantes las restantes variables las posibles diferencias que pudiesen existir entre las experiencias serían atribuibles fundamentalmente al funcionamiento del sistema de soldadura diseñado.

Los resultados obtenidos con series de 8 muestras y realizando la operación de soldadura con la ventana lateral frontal abierta, se indican en las tablas V.31 y V.32.

**Tabla V.31** Resultados obtenidos del análisis de muestras de soldadura MMA con electrodo consumible de 3,2 mm de diámetro (5ª experiencia)

	MEDIA	$\sigma$	95%CI
Caudal de aspiración (l/min)	2,04	0,0121	2,03-2,05
Cr(VI) soluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	22,91	1,6171	21,56-24,26
Cr (VI) insoluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,19	0,0108	0,18-0,20
Otras especies de cromo ( $\mu\text{g}$ / filtro)	1,46	0,2807	1,22-1,69
Fe ( $\mu\text{g}$ / filtro)	31,91	2,9246	29,47-34,35
Mn ( $\mu\text{g}$ / filtro)	9,35	1,4682	8,12-10,58
Ni( $\mu\text{g}$ / filtro)	1,65	---	----



**Tabla V.32** Resultados obtenidos del análisis de muestras de soldadura MMA con electrodo consumible de 3,2 mm de diámetro (6ª experiencia)

	MEDIA	$\sigma$	95%CI
Caudal de aspiración (l/min)	2,04	0,0034	2,073-2,043
Cr(VI) soluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	31,64	2,8653	29,25-34,03
Cr (VI) insoluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,48	0,0429	0,44-0,52
Otras especies de cromo ( $\mu\text{g}$ / filtro)	1,29	0,4005	0,96-1,63
Fe ( $\mu\text{g}$ / filtro)	28,45	4,8157	24,42-32,48
Mn ( $\mu\text{g}$ / filtro)	8,62	1,9088	7,02-10,22
Ni( $\mu\text{g}$ / filtro)	2,18	---	----

Las relaciones entre Cr(VI) / Fe, Cr(VI) / Mn y Cr(VI) / Ni correspondientes a las experiencias realizadas con la ventana frontal abierta del sistema y con electrodos de 3,2 mm de diámetro se muestran en la tabla V.33.

**Tabla V.33** Relaciones establecidas entre los componentes metálicos presentes en los humos de soldadura MMA.

	Cr(VI) / Fe	Cr(VI) / Mn	Cr(VI) / Ni
5ª EXPERIENCIA	0,72	2,47	14,00
6ª EXPERIENCIA	1,13	3,73	14,73

Cuando se trabaja con la ventana frontal abierta se observaron mayores diferencias en cuanto a las relaciones establecidas entre los componentes metálicos, este hecho puede deberse a la influencia de corrientes de aire no deseadas que pueden dar lugar a muestreos irregulares. Existen diferencias significativas entre las relaciones encontradas para Cr(VI)/Fe y Cr(VI)/Mn según *test t de Student* ( $\alpha:0,05$ ).

### V.3.3 Soldadura TIG

En este proceso el arco se establece entre un electrodo no consumible de tungsteno y el metal base. La zona en fusión está protegida por un gas inerte (argón), el voltaje es limitado y el amperaje hasta 200A. El proceso es preferentemente manual produciendo una de las mejores calidades de soldadura.

Las experiencias se han realizado en las mismas condiciones que para las soldaduras MIG y MMA, es decir, tiempo de muestreo 10 minutos, caudal de aspiración 2 l/min y ventana lateral abierta. El material base es acero inoxidable con bajo contenido en carbono.

Los resultados de las experiencias realizadas con series de 8 muestras se indican en las tablas V.34 y V.35.

**Tabla V.34** Resultados obtenidos del análisis de muestras de soldadura TIG (1ª experiencia)

	MEDIA	$\sigma$	95%CI
Caudal de aspiración (l/min)	2,059	0,0080	2,052-2,066
Cr(VI) soluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,81	0,1585	0,68-0,94
Cr(VI) insoluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,058	0,0112	0,049-0,067
Otras especies de cromo ( $\mu\text{g}$ / filtro)	1,49	0,4626	1,11-1,88
Fe ( $\mu\text{g}$ / filtro)	10,06	0,9796	9,24-10,88
Mn ( $\mu\text{g}$ / filtro)	1,15	0,3102	0,89-1,41
Ni( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,91	0,2081	0,74-1,08

**Tabla V.35** Resultados obtenidos del análisis de muestras de soldadura TIG (2ª experiencia)

	MEDIA	$\sigma$	95%CI
Caudal de aspiración (l/min)	2,053	0,0274	2,03-2,08
Cr(VI) soluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,36	0,0648	0,31-0,41
Cr(VI) insoluble ( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,032	0,0085	0,025-0,039
Otras especies de cromo ( $\mu\text{g}$ / filtro)	1,11	----	----
Fe ( $\mu\text{g}$ / filtro)	9,102	1,1513	8,14-10,06
Mn ( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,324	0,0483	0,28-0,36
Ni( $\mu\text{g}$ / filtro)	0,68	0,0980	0,60-0,76

Las relaciones entre Cr(VI) / Fe, Cr(VI) / Mn y Cr(VI) / Ni correspondientes a las experiencias realizadas con la ventana lateral abierta del sistema y con electrodos no consumibles de tungsteno se muestran en la tabla V.36.

**Tabla V.36** Relaciones establecidas entre los componentes metálicos presentes en los humos de soldadura TIG

	Cr(VI) / Fe	Cr(VI) / Mn	Cr(VI) / Ni
1ª EXPERIENCIA	0,08	0,75	0,95
2ª EXPERIENCIA	0,04	1,21	0,58

Las relaciones establecidas difieren en gran medida de una experiencia a otra debido a las pequeñas cantidades de compuestos metálicos encontradas en este tipo de soldadura, pequeñas variaciones en las cantidades obtenidas dan lugar a grandes diferencias en las relaciones estudiadas (*test t de student*).

#### V.4 Influencia del tipo de soldadura sobre la composición de los humos

La naturaleza de las sustancias peligrosas generadas durante la operación de soldadura y la proporción relativa de las mismas depende del material que interviene en el proceso y, de forma fundamental, del procedimiento específico utilizado.

Las experiencias se han realizado en las mismas condiciones para los tres procesos de soldadura ensayados (MIG, MMA y TIG) en cuanto al tiempo de muestreo (10 minutos) y el caudal de aspiración (2 l / min). El material base fue en todo los casos acero inoxidable con bajo contenido en carbono.

Las cantidades encontradas de los componentes metálicos analizados para cada tipo de soldadura, expresadas en  $\mu\text{g}$  / filtro, se indican en la tabla V.37. Se consideraron resultados del proceso MMA con electrodo de 3,2 mm de diámetro.

**Tabla V.37** Cantidades obtenidas de los componentes metálicos analizados para cada tipo de soldadura

Tipo de soldadura	Cr(VI) soluble	Cr(VI) insoluble	Otras especies de Cr	Fe	Mn	Ni
MIG	11,48	0,175	24,76	104,42	21,15	14,48
MMA (Electrodo de 3.2 mm de diámetro)	25,24	0,480	2,80	32,26	10,41	2,40
TIG	0,58	0,045	1,30	9,8	0,74	0,79

En los humos de soldadura MMA la cantidad de cromo hexavalente soluble encontrada es muy superior a la hallada en los humos procedentes de soldaduras MIG y TIG. En general, la menor cantidad de compuestos metálicos se encuentra en la soldadura TIG que es donde se ha podido observar una menor generación de humos durante el desarrollo del proceso.

Las cantidades de cromo hexavalente insoluble son muy inferiores a las encontradas de la especie soluble para todos los tipos de soldadura ensayados. La mayor cantidad vuelve a encontrarse en muestras procedentes de soldadura MMA.

En el caso de otras especies de cromo, la mayor cantidad se encontró en los humos de soldadura MIG. Se puede concluir que en la soldadura MMA la mayor parte del cromo encontrado está en forma hexavalente y soluble, sin embargo en los humos de soldadura MIG el cromo está fundamentalmente en trivalente y / o divalente.

La mayor cantidad de los restantes elementos metálicos analizados (hierro, manganeso y níquel) se encontraron en humos de soldadura MIG seguido de soldadura MMA y TIG.

Como se ha comentado anteriormente, se utilizaron en la soldadura MMA dos electrodos austeníticos con bajo contenido en carbono con alma central aleada y revestimiento de rutilo básico. Se estudió la influencia del diámetro del electrodo en la composición cuantitativa de los humos de soldadura, para ello, se utilizaron electrodos de las mismas características pero de distinto diámetro (2,5 mm y 3,2 mm).

Los resultados medios, expresados en  $\mu\text{g}$  / filtro, obtenidos tras el análisis de las muestras de soldadura MMA, se indican en la tabla V.38.

**Tabla V.38** Cantidades obtenidas de los componentes metálicos en muestras de soldadura MMA realizada utilizando electrodos de distintos diámetros

	Cr(VI) soluble	Cr(VI) insoluble	Otras especies de Cr	Cr total	Fe	Mn	Ni
Electrodo I ( $\theta$ : 2.5 mm)	16,18	0,23	1,32	17,73	23,82	6,16	2,73
Electrodo II ( $\theta$ : 3.2 mm)	27,03	0,47	2,52	30,02	34,36	11,10	2,55
Relación de masa	0,59	0,49	0,52	0,59	0,69	0,55	1,07

Cuando se realiza el proceso de soldadura con electrodo de 3,2 mm de diámetro las cantidades obtenidas de todos los metales analizados, excepto para compuestos de níquel, son muy superiores a las obtenidas con electrodo de 2,5 mm de diámetro. La relación de masa permanece prácticamente constante para todos los elementos exceptuando el níquel para el que se obtiene la misma cantidad en ambos procesos independientemente de que se utilice un electrodo u otro.



## VI. CONCLUSIONES

Se ha diseñado un sistema experimental de soldadura que permite la obtención simultánea de ocho muestras equivalentes en condiciones controladas. Los procesos pueden llevarse a cabo de forma automática para soldadura MIG o de forma manual para soldadura MMA y TIG.

Una vez obtenidas las muestras de soldadura, captadas en filtros de microfibra de vidrio impregnados con disolución de hidróxido sódico 1M, se analizan siguiendo un procedimiento analítico diseñado específicamente para este fin. El método analítico permite diferenciar las especies de cromo según la valencia de dicho elemento en los compuestos y distinguir dichos compuestos en función de la solubilidad.

La investigación llevada a cabo permite deducir las conclusiones siguientes:

1. El filtro utilizado para la captación de humos de soldadura es de microfibra de vidrio sin resina ligante y ha sido impregnado con una disolución de hidróxido sódico 1 M. Con este medio de captación se consigue minimizar la tendencia de los compuestos de cromo hexavalente a reaccionar con agentes reductores tales como, especies de hierro divalente, materiales orgánicos del filtro y polvo presente en el aire.
2. Se ha estudiado la influencia del ambiente sobre filtros de fibra de vidrio impregnados con hidróxido de sodio 1M. Se ha comprobado que las cantidades de cromo hexavalente, trivalente y hierro divalente permanecen estables a lo largo del tiempo, las posibles variaciones (carbonatación) del filtro impregnado por acción de los constituyentes del aire no influyen en la estabilidad de las muestras.



3. En el medio básico utilizado los compuestos de cromo hexavalente permanecen estables el tiempo suficiente hasta el análisis de la muestra, mientras que si el medio es neutro (filtros sin impregnar) el cromo hexavalente es reducido muy rápidamente a cromo trivalente.

4. El sistema de soldadura diseñado funciona adecuadamente para los diferentes procesos de ensayados. Las ocho muestras captadas simultáneamente no presentan diferencias significativas en cuanto a la cantidad encontrada de los contaminantes metálicos analizados. Tampoco se observan variaciones significativas entre muestras captadas con el mismo procedimiento de soldadura en días diferentes.

Comparando los resultados obtenidos del análisis de las muestras procedentes de los tres tipos de soldadura ensayados se obtienen las siguientes conclusiones:

5. En los humos de soldadura MMA la cantidad de cromo hexavalente soluble encontrada es muy superior a la hallada en humos de soldadura MIG y TIG.

6. En general la menor cantidad de compuestos metálicos se obtiene al analizar muestras procedentes de del proceso TIG que es, por otra parte, en el que se genera menor cantidad de humo.

7. La cantidad de cromo hexavalente insoluble determinada mediante el procedimiento analítico propuesto es, en todos los casos estudiados, muy inferior a la cantidad de cromo hexavalente soluble.

8. El proceso de soldadura MIG es el que da lugar a humos con mayor cantidad de compuestos de cromo en los que dicho elemento no se encuentra en forma hexavalente.

9. La mayor cantidad de los restantes elementos metálicos analizados (hierro, manganeso y níquel) aparece en humos de soldadura MIG seguido de MMA y TIG.

10. Se ha comprobado que el método (captación y análisis) permite el tratamiento de muestras de soldadura con una precisión, sensibilidad, límite de detección y cuantificación adecuados para la situación concreta.

11. Se ha verificado la exactitud y fiabilidad del método analítico propuesto a partir de material de referencia certificado (CRM 545). Los resultados obtenidos del análisis de las muestras a partir del esquema analítico diseñado están dentro del rango de valores obtenidos por los laboratorios seleccionados para el establecimiento de dicho control.

---

## VII. BIBLIOGRAFÍA

1. Steen D. Preparation of filters loaded with welding dust. A homogeneity and stability study of hexavalent chromium. *Analytica Chimica Acta* 286 :273-282.1994.
2. Diebold F., Hubert G. Evaluation de L'exposition des soudeurs au chrome et au nickel pour différents procédés de soudage à l'arc. *Cahiers de notes documentaires-Hygiène et sécurité du travail* 167: 225-233. 1997.
3. Gil Tocados G., Manrique Plaza A., Fernández Vozmediano J. M. Dermatitis de contacto por cemento: toxicocinética del cromo y derivados. Fuentes de exposición. *Actualidad dermatológica. Cátedra de Dermatología. Universidad de Cádiz.* 359- 369.
4. Shane Ashby H. Welding fume in the workplace. *Professional safety.* 55-60. 2002.
5. Ebbe Thomsem M.Sc. A simple analytical technique for the determination of hexavalent chromium in welding fumes and other complex matrices. *Scand J. Work Environ & Health* 5: 386-403.1979.
6. Límites de exposición profesional para agentes químicos en España. INSHT. 2004.
7. Langard S., Norseth T. *Handbook on the Toxicology of Metals. Vol. II. Cap. 8: Chromium :185-210.* ISBN 0444 904425. Ed. Elsevier 1990.
8. Harzdorf C., Lewalter J. Analytical methodology for biological monitoring of chromium. *Regulatory toxicology and pharmacology* 26: S86-S93.1997.

- 
9. Friberg L. Handbook on the Toxicology of Metals. Vol II: Specific Metals. ISBN 0 444 90442 5. 2<sup>nd</sup> printing. Ed. Elsevier. 1990.
  10. G. Wuilloud . Preconcentration and speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water samples using Amberlite XAD-16 resin and determination by flow injection – flame AAS. Atomic Spectroscopy. 23(2): 44-51. 2002.
  11. De Bruin A. Biochemical toxicology of environmental agents. ISBN 0 444 41455X. 2<sup>nd</sup> printing. Ed. Elsevier. 1980.
  12. González Fernández E. Toxicocinética y evaluación de los riesgos para la salud producidos por la exposición a los compuestos de cromo. Medicina y Seguridad en el trabajo. 38: 3-27.1991.
  13. Sayato Y. Metabolic fate of chromium compounds. Comparative behaviour of chromium in rat administered with  $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$  and  $^{51}\text{CrCl}_3$ . J Pharm Dyn. 3:17-23.1980.
  14. Brune D. Normal concentrations of chromium in serum and urine a TRACY proyect. Scand J. Work Environ. & Health. 1: 39-44.1993.
  15. Friberg L. Handbook on the toxicology of metals. Vol. I: General Aspect. ISBN 0 444 90413 1.Ed. Elsevier. 2<sup>nd</sup> printing.1990.
  16. Hsien-Wen K., Mei-Liang W. Effects of chromic acid exposure on immunological parameters among electroplating workers. Int. Arch. Occup. Environ. Health. 75: 186-190. 2002.
  17. Huang Y-L., Chen C-Y., Sheu J-Y., Chuan Chuang I., Pan J-H., Lin T- H. Lipid peroxidation in workers exposed to hexavalent chromium. Journal of toxicology and environmental health. 56:235-247. 1999.

- 
18. Bulikowski W., Tyras H. Valoración dermatológica de la exposición profesional de los curtidores a los compuestos de cromo . *Berufs-Dermatosen*. 24 (5) : 132. 1976.
  19. Lee C. R., Yoo C. I., Lee J. H., Kang S. H. Nasal septum perforation of welders. *Industrial Health*. 40 :286-289. 2002.
  20. Minoia C. Electrothermal atomisation atomic-absorption spectrophotometric determination of chromium (VI) in urine by solvent extraction separation with liquid anion exchangers. *Analyst*. 108 : 481-484. 1983.
  21. Rachootin P., Olsen J. The risk of infertility and delayed conception associated with exposures in the Danish workplace. *J. Occup. Med*. 25 :394. 1983.
  22. Li H. Effect of Cr (VI) exposure on sperm quality: Human and animal studies. *Ann Occup. Hyg*. 45(7) : 505 – 511. 2001.
  23. Zheng Y., Bonde J. P., Ernst E., Mortensen J. T., Egense J. Is semen quality related to the year of birth among Danish infertility clients?. *International Journal of Epidemiology*. 26 :1289-1297. 1997.
  24. Fryzet J. P., Cancer mortality in relation to environmental chromium exposure. *JOEM*. 43 (7) :635-640.2001.
  25. Mancuso T. F. Chromium as an industrial carcinogen: Part I. *American Journal of industrial medicine* 31:129-139. 1997.
  26. Proctor D. M. Need for improved science in standard setting for hexavalente chromium regulatory toxicology and pharmacology. 29:99-101.1999.

- 
27. Saito H. Laboratory measurement of hazardous fumes and gases at a point corresponding to breathing zone of welder during a CO<sub>2</sub> arc welding . *Industrial Health*. 38: 69-78.2000.
  28. Antonini J. M., Lewis A. B., Roberts J. R., Whaley D. A. Pulmonary effects of welding fumes: Review of worker and experimental animal studies. *American Journal of Industrial Medicine*. 43:350-360. 2003.
  29. Stern. R. M. A chemical, physical and biological assay of welding fume: Part I. Fume characteristics. The Danish Welding Institute. 77. 1977.
  30. Akselsson R. K., Desaedeleer G. G., Johansson T. B., Winchester J. W. Particle size distribution and human deposition of trace metals in indoor work environments. *Ann occup. Hyg*. 19: 76-82. 1997.
  31. Langard S., Norseth T. Handbook on the toxicology of metals. Vol I. Cap. 14: Mutagenic and carcinogenic effects of metals. ISBN 0444 90413 1. ELSEVIER.1990.
  32. IARC. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: Chromium, nickel and welding. Vol. 49. 1990.
  33. Aitio A. Health effects of occupational exposures in chrome plating. The Chromium File n°7. 2001.
  34. Neulicht R., Holt C F. Development of particulate and hazardous emission factors for electric arc welding . MRI Project n° 4601-02. 1994.
  35. Cunat P.J. Chromium in stainless steel welding fumes .The Chromium File n°9. 2002.

- 
36. Dennis J. H. Control of occupational exposure to hexavalent chromium and ozone in tubular wire arc-welding processes by replacement of potassium by lithium or by addition of zinc. *Ann. Occup. Hyg.* 46 (1): 33-42. 2002.
37. Dennis J. H. The effects of welding parameters on ultraviolet light emissions, ozone and Cr VI formation in MIG welding. *Ann. Occup. Hyg.* 41(1): 95-104.1997.
38. Lautner G. M. Measurement for chromium VI and chromium III in stainless steel welding fumes with electron spectroscopy for chemical analysis and neutron activation analysis. *American Industrial Hygiene Association Journal* 39 (8):651-660.1978.
39. Lauwerys R. *Toxicología industrial e intoxicaciones profesionales*. Ed. Masson. Barcelona. 1994.
40. Smith. *Chromium, manganese, nickel and other elements*. Environmental and occupational medicine. 1ª ed BostonLitte. Brown and Company. 1983.
41. Real Decreto 374/2001 sobre “la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo” (BOE nº 104 con fecha 1 de mayo de 2001).
42. Health Safety and Environment Guidelines for Chromium. International Chromium Development Association. Revision 3. 2001.
43. A.C.G.I.H. *Threshold Limit Values (TLVs) for chemical substances and physical agents and biological exposure indices (BEIs)*. ACGIH Cincinnati, Ohio USA. 2001.

44. Directiva 98/24/CE del Consejo, de 7 de abril de 1998, relativa a la protección de la salud y la seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo (Diario Oficial L 131 de 5.5.1998).
45. NTP 526: Valores límite de exposición profesional en la Unión Europea y en España. Alicia Huici Montagud, Rosa Ferrer Panzano. Centro Nacional de Condiciones de Trabajo. Barcelona.
46. REAL DECRETO 1124/2000, de 16 de Junio, por el que se modifica el REAL DECRETO 665/1997, de 12 de Mayo, sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes cancerígenos durante el trabajo (BOE núm. 145 de 17 de junio de 2000).
47. REAL DECRETO 363/1995, de 10 de Marzo de 1995, por el que se regula la Notificación de Sustancias Nuevas y Clasificación, Envasado y Etiquetado de Sustancias Peligrosas (BOE de 5 de junio de 1995).
48. Campillo N., Viñas P., López-García I., Hernández-Córdoba M. Determination of molybdenum, chromium and aluminium in human urine by electrothermal atomic absorption spectrometry using fast-programme methodology. *Talanta*. 48:905-912.1999.
49. Kortenkamp A. REVIEW. Problems in the biological monitoring of chromium (VI) exposed individuals. *Biomarkers. Chromium biomonitoring*. 2:73-80.1997.
50. Miksche L.W., Lewalter J. Health surveillance and biological effect monitoring for chromium – exposed workers. *Regulatory toxicology and pharmacology*.26:S94- S99.1997.



- 
51. NTP 280: Cromo en orina: Utilización como índice biológico en la exposición laboral. Neus Moreno Sáez, Joaquín Pérez Nicolás. Centro Nacional de Condiciones de Trabajo. Barcelona.
52. Bellido-Milla D., Jiménez-Jiménez A., Hernández-Artiga M.P, Hidalgo-Hidalgo de Cisneros J. L. Viability of analysis of variance applied to the data obtained from the atomic absorption spectrometric determination of the metal content in welding fumes. JAAS. 12: 323-328.1997.
53. American National Standards Institute. Laboratory method for measuring fume generation rates and total fume emission of welding and Allied processes. American Welding Society. Miami, Florida.1985.
54. Oakley P.J. Ways to measure rates of fume emission, welding design and fabrication. 52(11):74-76.1979.
55. Henderson I.D. Fume generation and chemical analysis of fume for a selected range of flux-cored structural steel wires. AWRA Document P9-44-85. Australian Welding Research.15:4-11.1986.
56. Jenkins N. Welding fume, sources, characteristics, control. The Welding Institute. Vol.1-3.1981.
57. Malmqvist K.G. Process-dependent characteristics of welding fume particles. Presented at the international conference on health hazards and biological effects of welding fumes and gases. Commission of The European Communities World Health Organization and Danish Welding Institute. Copenhagen, Denmark.1985.
58. Dennis J. H. Control of exposure to hexavalent chromium and ozone in gas metal arc welding of stainless steels by use a secondary shield gas. Ann. Occup. Hyg. 46 (1): 43 – 48.2002.

- 
59. Dennis J. H., French M. J., Hewitt P. J. Control of occupational exposure to hexavalent chromium and ozone in tubular wire arc-welding processes by replacement of potassium by lithium or by addition of zinc. *Ann.occup.Hyg.* 46 (1):33-42. 2002.
60. Ashley K., Howe A. M., Demange M., Nygren O. Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air. *J. Environ. Monit.* 5: 707-716.2003.
61. Reduction of hexavalent chromium collected on PVC filters. *A.I.H.A.* 61: 563-567.2000.
62. ISO / WD 16740. Workplace Air – Method by ion chromatography and spectrophotometric measurement of the chromium –diphenyl carbazide complex – Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter.2001.
63. Burriel Martí F., Lucena Conde F., Arribas Jimeno S., Hernández Méndez J. *Química Analítica Cualitativa*. 14<sup>a</sup> edición. ISBN 84-283-12853-2. Editorial Paraninfo. Madrid. 1992.
64. Oktavec D. Determination of Cr III and Cr VI in underground water and wastewater by flame and graphite furnace AAS. *Atomic Spectroscopy*.1995.
65. Xue A., Aian Shahua. Separation and preconcentration of chromium speciation on chitosan and determination by graphite atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*15:1513-1515.2000.
66. Bermejo-Barrera P., Herbello-Hermelo P., Barciela-Alonso M.C., Bermejo-Barrera A. Chromium speciation by ETAAS using 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione to form a volatile chelate with Cr (III). *Atomic Spectroscopy*. 24(1): 22-26.2003.

- 
67. Milacic R., Šcancar J., Tušek J. Determination of Cr(VI) in welding fumes by anion-exchange fast protein liquid chromatography with electrothermal atomic absorption spectrometric detection. *Anal. Bioanal. Chem.* 372:549-553.2002.
68. Hewitt P.J. Some difficulties in the assessment of electric arc welding fume. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 44 (10): 727-732.1983.
69. Mancuso T. F. Chromium as an industrial carcinogen: Part II. *American Journal of Industrial Medicine.*31:140-147.1997.
70. Ashley K. International standard procedure for the extraction of metal compounds having soluble threshold limit values. *Applied Occupational and Environmental Hygiene.*16 (9): 850 – 853. 2001.
71. Vitale R.J. Environmental monitoring of chromium in air, soil and water. *Regulatory Toxicology and Pharmacology.* 26:S 80-S 85.1997.
72. Pavel J., Kliment J., Stoerk S., Suter O. Preservation of traces of chromium (VI) in water and wastewater. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1984.
73. Cargosa K. Preconcentration and speciation of chromium in natural waters ion-pair extraction and graphite furnace AAS. *Atomic Spectroscopy.* 23 (3): 98 - 102.2002.
74. NIOSH. *Manual of Analytical Methods, Method 7600: Chromium Hexavalent.* Department of Health Education and Welfare, 1994.
75. NIOSH. *Manual of Analytical Methods, Method 7604: Chromium Hexavalent.* Department of Health Education and Welfare, 1994.

- 
76. NIOSH. Manual of Analytical Methods, Method 7624: Chromium and compounds, as Cr. Department of Health Education and Welfare, 1994.
77. NIOSH. Manual of Analytical Methods, Method 7300: Elements by ICP. Department of Health Education and Welfare, 1994.
78. Sawatari K., Serita F. Determination of chromium speciation in fumes prepared by a plasma metal sprayer as a model of actual welding fumes. *Industrial Health*. 24:51-61.1986.
79. Paleólogos E.K. Michelle-mediated methodology for speciation of chromium by flame atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*15:287-291. 2000.
80. López-García I., Merino Meroño B., Campillo N., Hernández-Córdoba M. On-line filtration system for determining total chromium and chromium in the soluble fraction of industrial effluents by flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Anal Bioanal Chem*. 373:98-102.2002.
81. Ščancar J., Milacic R. A novel approach for speciation of airborne chromium by convective-interaction media fast-monolithic chromatography with electrothermal atomic-absorption spectrometric detection. *The Analyst*. 127:629-633.2001.
82. Vercoutere K. The certification of the contents of Cr(VI) and total leachable Cr in welding dust loaded on a filter (CRM 545). European Commission. bcr information. Reference Materials. EUR 18026 EN. 1997.
83. Skoog D.A., Leary J.J. *Análisis instrumental*. cuarta edición. ISBN 84-481-0191-X. Madrid, 1996.

84. Norma UNE EN 482.95. Requisitos relativos al funcionamiento de los procedimientos para la medición de agentes químicos.

85. MTA/MA- 025/A92. Determinación de metales y sus compuestos iónicos en aire – Método de filtro de membrana / espectrofotometría de absorción atómica. INSHT.

86. Miller J. M., Miller J.C. Estadística y quimiometría para química analítica. 4ª Edición. Pearson Educación, s.a. Madrid. 2002.

87. Bauer E.L. Manual de estadística para químicos. 1ª edición. Editorial Alhambra. ISBN 0-12-082756-5. Nueva York, 1974.





---

## ABREVIATURAS

ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienist (USA).

ANSI: American National Standards Institute.

AWS: American Welding Society.

BEI: Biological Exposure Indices.

C: Ceiling.

CRM: Certified Reference Materials.

DPC: DiPhenilCarbazide.

DPCO: DiPhenilCarbazOne.

EC: European Commission.

EPA: Environmental Protection Agency (USA).

ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.

ETAAS: Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry.

FAAS: Flame Atomic Absorption Spectrometry.

FI: Flow Indicator.

GGT: Gamma-GlutamilTranspeptidasa.

GMAW: Gas Metal Arc Welding.

GTAW: Gas Tungsten Arc Welding.

HPLC-UV: High Performance Liquid Chromatography with UV-detection.

IARC: International Agency for Research on Cancer.

ICP-AES: Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry.

IDMS: Isotope Dilution Mass Spectrometry.

INSHT: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.

IRMM: Institute for Reference Materials and Measurements.

JRC: Joint Research Centre.

MIBC: MetilIsoButilCetona.

MIG: Metal Inert Gas.

MMA: Manual Metal Arc.

NAA: Neutron Activation Analysis.

NAG: N-AcetilbetaGlucosaminidasa.



NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health (USA).

OSHA: Occupational Safety and Health Administration (USA).

PEL: Permissive Exposure Limits.

PTFE: PolyTetraFluoroEthylene.

PVC: PolyVinylChloride.

PVF: PolyVinylFluoride.

REL: Recommended Exposure Limits.

SMAW: Shielded Metal Arc Welding.

SPEC: UV- SPECTroscopy.

STEL: Short Term Exposure Limit.

TIG: Tungsten Inert Gas.

TLV: Threshold Limit Value.

TWA: Time Weighted Average.

VLA: Valores Límite Ambientales.

VLA-EC: Valor Límite Ambiental para Exposición de Corta duración.

VLA-ED: Valor Límite Ambiental para Exposición Diaria.

VLB: Valores Límite Biológicos.