

2ej. 79



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**SEGURIDAD EN EL MANEJO INDUSTRIAL
DE ACROLEINA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

JOSE ANTONIO SANCHEZ AHEDO



MEXICO - 1987



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

INTRODUCCION

1 GENERALIDADES

- 1.1 Bosquejo histórico.
- 1.2 Propiedades físicas.
- 1.3 Propiedades químicas.
- 1.4 Obtención en laboratorio.
- 1.5 Obtención industrial.
- 1.6 Usos.
- 1.7 Industrias Mexicanas que manejan acroleína.

2 EFECTO TOXICO

- 2.1 Concentraciones admisibles.
- 2.2 Estudios con animales.
- 2.3 Efecto en humanos.
- 2.4 Exposición en trabajadores.
- 2.5 Dosis letal LD₅₀.

3 CONTAMINACION Y DETECCION

- 3.1 En aire.
- 3.2 En agua.
- 3.3 Tratamiento de contaminantes.

4 CONTROL DE RIESGOS

- 4.1 A la salud.
- 4.2 Higiene y medidas preventivas.
- 4.3 Fuego y explosión.
- 4.4 Equipo contra incendio.
- 4.5 Edificios y ventilación.
- 4.6 Diseño de Equipo.

5 MANEJO Y SEGURIDAD

- 5.1 Empleados.
- 5.2 Equipo de protección
- 5.3 Manejo.
- 5.4 Limpieza de tanques y equipo.
- 5.5 Reparación de equipo de proceso.
- 5.6 Recipientes usuales de embarque.
- 5.7 Etiqueta e identificación.
- 5.8 Almacenamiento.
- 5.9 Eliminación.

6 PRIMEROS AUXILIOS

- 6.1 Principios generales
- 6.2 Rescate de emergencias.
- 6.3 Inhalación.
- 6.4 Contacto ocular.
- 6.5 Contacto corporal.
- 6.6 Ingestión.
- 6.7 Tratamiento médico.

7 CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

El avance de la ciencia se detiene por distintas razones, en el caso de productos químicos una de ellas es la peligrosidad de la substancia.

La acroleína es una molécula muy reactiva, lo cual aunado a su alta toxicidad y difícil manejo frenó la investigación de la molécula y sus propiedades.

Siendo muy útil en síntesis por las características funcionales de la molécula, su toxicidad la margina de un empleo frecuente en la industria.

Su manejo al igual que el de otras substancias es confiable y seguro si se cuenta con las instalaciones requeridas y la capacitación adecuada del personal.

Los objetivos planteados en el siguiente trabajo son:

Determinar el perfil bibliográfico de la acroleína en el aspecto de seguridad.

Conocer y resaltar la toxicidad de este petroquímico secundario y su impacto ecológico, así como los riesgos de siniestros por situaciones inesperadas en su manejo.

Difundir la utilidad de los primeros auxilios como acción inicial para control de accidentes.

Proponer recomendaciones a manera de normas para minimizar riesgos y actos inseguros en el manejo industrial de la misma.

Visualizar procesos de separación y eliminación de compuestos orgánicos tóxicos aplicables a los desechos de acroleína.

CAPITULO 1
PROPIEDADES Y USOS

1.1 Bosquejo histórico.

La acroleína (2-propenal, acraldehído) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, es el más simple de los aldehídos alifáticos insaturados. Redtenbacher en 1843 describe por primera vez su obtención y algunas de sus reacciones importantes. Reconociendo que la acroleína espontáneamente se convierte en un sólido blanco, llamando a este producto insoluble e infusible "disacryl". Esta designación aún se emplea hoy en día para referirse a los polímeros insolubles de la acroleína.

El interés en la acroleína se vió limitado en un principio, debido a su inestabilidad y su desagradable olor. Posteriormente Maureu y Dufraisse estudiaron a la acroleína y encontraron que determinadas sustancias, por ejemplo la hidroquinona impedía la formación del disacryl, descubriendo inhibidores importantes no solo para acroleína, sino para otros monómeros vinílicos y acrílicos. Debido a que el monómero es difícil de preparar y el disacryl no posee aplicaciones comerciales, se tenía muy poco interés en una mayor investigación. Sin embargo desde 1940 los avances técnicos hicieron posible la manufactura de grandes cantidades de acroleína y se reconoce el potencial del material en reacciones de síntesis orgánica y química macromolecular (1).

La acroleína fue producida comercialmente en 1938 por Degussa. El proceso se basó en la condensación de la fase vapor del acetaldehído y formaldehído. En el año de 1959 la compañía "Shell" comenzó a producir acroleína por oxidación directa del propileno, siendo a la fecha el proceso de partida en las variantes industriales de obtención.

El desarrollo de los catalizadores en la reacción de oxidación de propileno se inició desde 1942. En este año Clark y Shutt del "Batelle Memorial Institute" descubrieron que la acroleína se podía producir por la oxidación en fase vapor del propileno sobre selenita de plata (Ag_2SeO_3) estabilizada por óxido cúprico (CuO), sin embargo la vida del catalizador resultó ser muy corta.

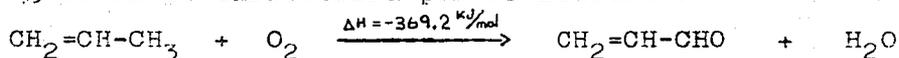
En desarrollos posteriores la compañía "Distillers Co. Ltd." concluyó que la reacción procede catalíticamente con selenitas de cobre (CuSeO_3) y que la selenita de plata se consumía como reactivo explicando la corta vida del catalizador. Al usar selenitas de cobre se informaron altas velocidades de reacción y rendimientos que alcanzan el 80%. La distribución de selenio en la naturaleza hace impráctica esta opción de uso comercial.

En 1948 se publicaron una serie de patentes de Shell apoyando nuevos catalizadores que constituyeron la base para el primer proceso comercial de oxidación de propileno, el catalizador consistió de óxido cuproso (Cu_2O) en un soporte inerte. Reportándose una baja conversión por paso (15%) y una selectividad de hasta 70%. El primer proceso comercial requirió recicló continuo del propileno que no reaccionó.

El siguiente avance en la tecnología de oxidación de propileno se inició con el descubrimiento del catalizador molibdato de bismuto (Bi_2MoO_6) por Sohio en 1957. En la siguiente década se efectuaron innumerables modificaciones de estos catalizadores lo cual permitió una conversión mayor al 90% del propileno con alta selectividad hacia acroleína Tabla 1.1.

Distillers descubrió una nueva familia de catalizadores en 1959 basada en el óxido de antimonio (Sb_2O_4), cuyo funcionamiento es similar al molibdato de bismuto. Las plantas basadas en el catalizador de Distillers son: Ugilor en Francia, en 1965 y Union Carbide en Louisiana en 1969 (2).

En 1967 Degussa adopta un esquema de oxidación de propileno basado en la licencia de una patente de la compañía "Standard Oil of Ohio". La acroleína se produce actualmente en el complejo de Degussa en Wesseling (Alemania), a razón de 12 000 Toneladas métricas por año mediante un proceso mejorado de la ruta básica. El proceso moderno de la oxidación catalítica del propileno en fase gaseosa se caracteriza por la reacción:



Los principales subproductos de esta reacción son acetaldehído y ácido acrílico. Debido a la importancia del catalizador usado en este proceso, existe un gran número de patentes, y aplicaciones proponiendo diferentes sistemas de catalizadores para la oxidación parcial del propileno, los más importantes se enlistan en la tabla, 1.2.

Tabla 1.1 Composición de catalizadores para la oxidación de propileno (2).

Fecha	Composición del catalizador (Oxidos)	Firma
1957	Bi Mo	Sohio
1959	Pi Mo Fe	Knapsack
1964	Bi Mo Fe P Ni Co	Nippon Kayaku
1968	Bi Mo Fe P Ni Co Sm	Degussa
1970	Bi Mo Fe Co W Si K	Nippon Shokubai

Tabla 1.2 Producción de acroleína por oxidación catalítica del propileno (3).

Catalizador	Rend. %	Conversión %	Conversión gr/lt h	Productor.
Ni, Mo, Sm, Fe, Bi, P, Co.	90	85	121	Degussa
Ni, Co, Fe, Bi, P, Mo, K.	96	88	156	Nippon-Kayaku
Co, Fe, Bi, W, Mo, Li, Na, K	97	92	-	Nippon-Shokubai
Mo, Bi, Fe, P.	98	77.5	170	Farbwerke Hoechst

1.2 Propiedades físicas de acroleína.

<u>Propiedad</u>	<u>Valor</u>
Peso molecular	56.062
Estado físico	líquido a temperatura normal
Color	incolora o amarillenta
Corrosividad	no corrosivo para materiales comunes de construcción
Higroscopicidad	no es higroscópico
Olor	agrio, pungente
Reactividad	muy reactivo
Punto de fusión	-87 a -88, -86.95°C
Punto de ebullición a 760 mm de Hg	52.7°C
Presión de vapor _a	
5°C	108.9 mm de Hg
10°C	137.4 mm de Hg
20°C	215.4 mm de Hg
40°C	474.5 mm de Hg
50°C	678.5 mm de Hg
60°C	1.13 atm
80°C	2.07 atm
100°C	4.04 atm
Temperatura crítica	510°K
Presión crítica	51.58 atm
volumen crítico	189 cc/g-mol
Calor específico	0.511 Cal/(°C)(gr), 17-44°C
Densidad	
0°C	0.8620 g/ml
10°C	0.8506 g/ml
15°C	0.8447 g/ml
20°C	0.8389 g/ml
30°C	0.8269 g/ml
40°C	0.8179 g/ml

Indice de refracción a 15°C 20°C	1.4048 1.4013
Dispersión, $n_D - n_C$	$127 \cdot 10^{-4}$
Refracción molar, R_D , cc	16.14
Tensión superficial a 20°C	27.6 N/m
Densidad del vapor (60°C, 0.824 bar)	1.716 g/l
Viscosidad a -60°C -20°C 0°C 20°C 40°C	1.26 cp 0.586 cp 0.431 cp 0.329 cp 0.260 cp
Solubilidad en agua a 0°C 20°C 40°C	20% peso, 7.4% mol 21.4% peso, 8.0% mol 24.0% peso, 9.2% mol
Conductividad eléctrica	$1.55 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}/\text{cm}$ (10°C)
Entalpía de vaporización (al punto de ebullición a presión atmosférica)	542.191 KJ/Kg
Entalpía estándar de formación (vapor)	-74.483 kJ/mol
Calor de combustión	$-29.098 \cdot 10^3$ KJ/kg
Capacidad calorífica (17 a 44°C, líquido) (300°K, vapor) (700°K, Vapor)	2.139 kJ/(Kg)(K) 1.200 kJ/(Kg)(K) 2.080 kJ/(Kg)(K)
Entalpía de polimerización (Mecanismo de radicales)	- 80.4 kJ/mol

Puntos azeotrópicos de sistema acroleína - agua - metanol				
Composición azeotrópica (% en peso)				
Sistema	Acroleína	Agua	Metanol	Punto de ebullición (°C, presión, atm)
Acroleína- agua	97.4	2.6	--	52.36
Acroleína-metanol	84.5	--	15.5	51.4
Acroleína-agua- metanol	85.7	0.9	13.4	51.2

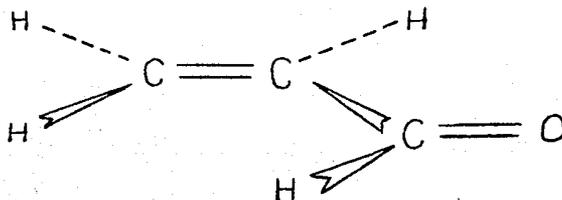
Datos de seguridad

<u>Propiedad</u>	<u>Valor</u>
Punto de inflamación	
copa cerrada	-26°C
copa abierta	-17.6°C
Temperatura de autoignición	234°C
Límites explosivos de vapor de acroleína en aire (% por volumen de aire a 760 mm de Hg)	
límite superior	31
límite inferior	2.8

La acroleína es completamente miscible con la mayoría de los solventes orgánicos: parafinas (n-heptano, noctano, ciclopentano (azeotropo), tolueno, xileno, cloroformo, metanol, etanol, éter dietílico, acetaldehído, acetona, ácido acético, ácido acrílico y acetato de etilo.

1.3 Propiedades químicas.

Debido a los dos grupos funcionales (el grupo carbonilo conjugado con el doble enlace), la acroleína es altamente reactiva y un compuesto fácilmente polimerizable. Sus centros reactivos pueden ser activados selectiva o simultáneamente. Las reacciones con acroleína pueden entenderse en base a las de una olefina activada para un ataque nucleofílico por influencia del grupo carbonilo (electroatrayente) o como sería la reacción de un aldehído que esta insaturado en la posición α, β . En suma, debido a la conjugación de dos enlaces π en la molécula de acroleína, ésta es capaz de dar adiciones 1,4 similares a las reacciones típicas conocidas de los dienos 1, 3.



La tendencia de acroleína a polimerizar es tan grande, que debe ser almacenada en presencia de considerables cantidades de estabilizadores, una pequeña cantidad de catalizadores será capaz de iniciar una polimerización altamente exotérmica vía radicales libres, aniónica o catiónica. Debido a esta cantidad de calor liberada en la reacción de polimerización y a la solubilidad del disacryl formado en el líquido, dichas polimerizaciones son comunmente azarosas debido a que son incontrolables.

La acroleína presenta como productos de:

Oxidación	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	
	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CHO}$	
	$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CHO}$ OH OH	
Reducción	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$	
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	
Adición al grupo carbonilo	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OR})_2$	
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NOH}$	
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$	
Adición al doble enlace	$\text{R}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (a)	
(Adición de Michael)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (b)	
Reacción de Diels- Alder	$\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (c)	
	(a) Adición de compuestos que contienen el enlace activo (carbon-hidrógeno).	
	(b) Adición de ftalimida.	
	(c) Adición de nitrometano.	

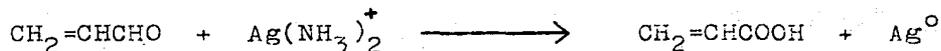
Con algunos reactivos, por ejemplo, alcoholes y aminas, la adición se puede llevar a cabo en ambos lugares, en el grupo carbonilo o bien en el doble enlace.

La acroleína, ya sea almacenada o durante las reacciones tiene una alta tendencia hacia la polimerización vía radicales libres e iónica. Para prevenir la polimerización por radicales libres o la auto-oxidación se debe añadir un inhibidor como la hidroquinona o compuestos fenólicos similares, para prevenir policondensaciones se puede usar un ácido débil, los recipientes de aluminio son particularmente recomendados para almacenar acroleína (1).

Reacciones químicas con acroleína (3).

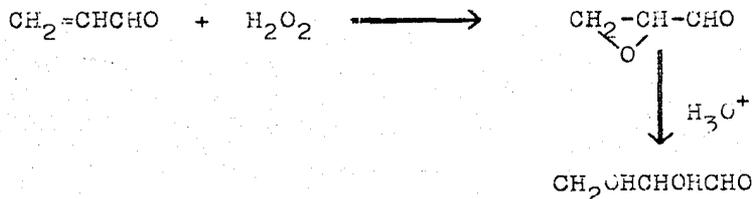
Reacciones redox.

Oxidación.



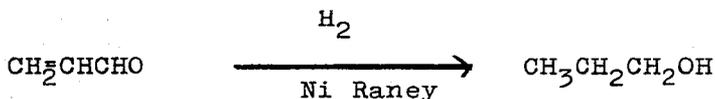
La oxidación se lleva a cabo con aire u oxígeno, en presencia de vapor de agua, la acroleína se emplea en fase líquida.

Epoxidación.

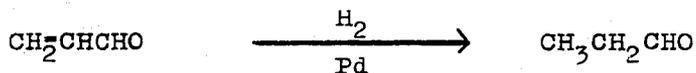


Esta reacción de acroleína y H_2O_2 acuoso en medio alcalino (pH= 8-8.5), produce el glicidaldehído, cuya hidrólisis en presencia de un ácido nos da el gliceraldehído.

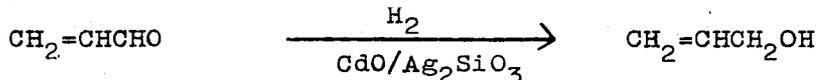
Hidrogenación y reducción.



Por medio de níquel Raney se obtiene una hidrogenación total de la acroleína a unas condiciones de temperatura de 25 a 40°C y una presión de 4.05 atm.



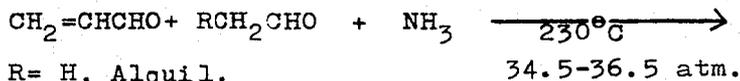
Se logra una reducción selectiva del doble enlace empleando como catalizador al paladio.



Por otro lado, la reducción selectiva al grupo carbonilo se logra por un sistema catalítico óxido de cadmio-silicato de plata, con las siguientes condiciones de reacción, temperatura 230°C y una presión de 9.8 atm.

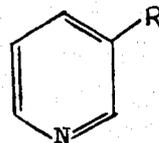
Reacciones con agentes nucleofílicos.

Reacciones con amoníaco, aminas y urea.



R= H, Alquil.

Con la reacción de acroleína, amoníaco y aldehídos alifáticos pequeños se obtienen alquil piridinas.

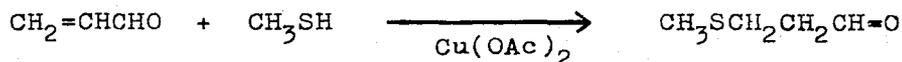


La aminación reductiva de acroleína con exceso de amoníaco y la hidrogenación con un catalizador de níquel, produce trimetilendiamina y una mezcla de aminas superiores.

Reacción con cianuro de hidrógeno.

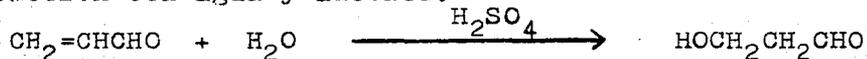
La reacción de acroleína con cianuro de hidrógeno (HCN) produce la cianohidrina correspondiente. La reacción se realiza con pequeñas cantidades de amina como catalizador.

Reacción con metil-mercaptano.



Los mercaptanos reaccionan rápidamente con la acroleína. La reacción de acroleína con metilmercaptano produce β -metilmercapto propionaldehído. Las condiciones de reacción son un rango de temperatura de 30 a 45°C y una presión de una atmósfera.

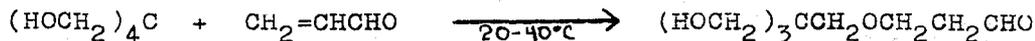
Reacción con agua y alcohol.



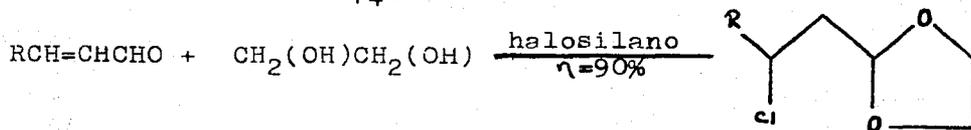
Los catalizadores debilmente ácidos (ejemplo CO₂) permiten el equilibrio con agua para formar β -hidroxipropionaldehído.



Los alcoholes muestran una adición 1-2, por ejemplo:



la reacción del monopentaeritrol con acroleína.



Los acetales de la acroleína se forman rápidamente con alcoholes y compuestos polihidroxilados en condiciones moderadamente ácidas, como en la formación de acetales β -halogenados (R= H, CH₃, etc.).

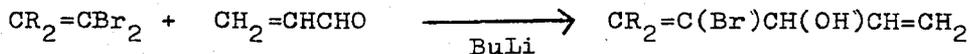
La reacción del grupo aldehído predomina sobre la reacción de la doble ligadura si se utilizan alcoholes monofuncionales. Si se usan los 1,2- o 1,3- glicoles, el acetal cíclico puede ser el único producto.

Adición de Michael, Claisen-Schmidt y condensación de Knoevenagel.

Mediante la adición de Michael de acetamidomalonato a acroleína se obtiene un precursor de la síntesis de aminoácidos; ácido glutámico, ornitina, lisina, etc. El uso de nuevos catalizadores han mejorado el rendimiento de estas reacciones.

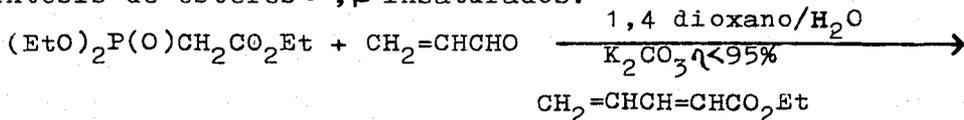
La reacción de carbaniones de compuestos de relativa baja acidez (en general los enolatos de las cetonas), es posible debido al ataque del grupo carbonilo de la acroleína (condensación de Claisen Schmidt). Por lo general este tipo de reacciones no dan buenos rendimientos, aproximadamente 30 a 50%.

Preparación de halenos.

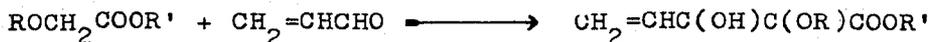


R= Me

Síntesis de ésteres α, β insaturados.



Alquilación de alcoxiacetales.



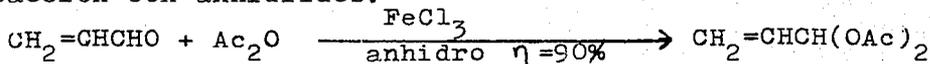
R= Ciclofenil, Ph, CH_2Ph

R'= H, Et.

El ataque nucleofílico al grupo carbonilo de la acroleína, con una subsecuente reacción de eliminación, la convierte a compuestos butadiénicos, el ataque es similar a una condensación tipo Knoevenagel. Este comportamiento ha sido observado en compuestos que tienen metilenos activos, en presencia de algunas sales metálicas.

Reacciones con agentes electrofílicos.

Reacción con anhídridos.



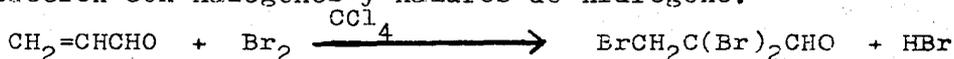
La acroleína reacciona con anhídrido acético, y forma el 1,1 diacetoxi-2-propeno, con una conversión del 90%.

Reacción con cetena.

La cetena se adiciona a la acroleína en presencia de $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$ para formar β -vinil-lactona. $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}_2\text{C}}{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\text{C}} = \text{O}$

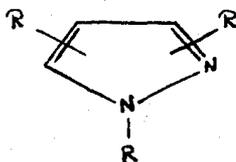
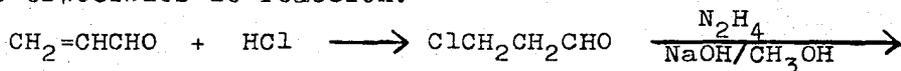
Miscelaneos.

Reacción con halógenos y haluros de hidrógeno.



La reacción con bromo produce 2,2,3 tribromo propionaldehído.

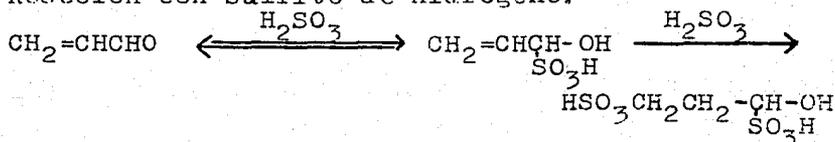
En la halogenación ($x=\text{Cl}, \text{Br}$) de acroleína en disolventes orgánicos inertes, se forma el α, β -dihalopropionaldehído. La halogenación en sistemas acuosos forma 2-cloro acroleína o α -cloro β -hidroxipropionaldehído, dependiendo en cada caso de las condiciones especiales de reacción.



pirazol (R=H)

El HCl se adiciona rápidamente para dar β -cloro propionaldehído inestable, el cual interviene en la síntesis de los pirazoles.

Reacción con sulfito de hidrógeno.

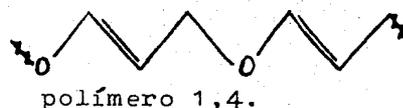
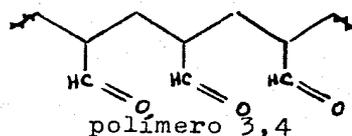
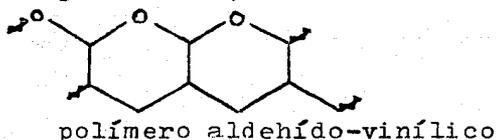
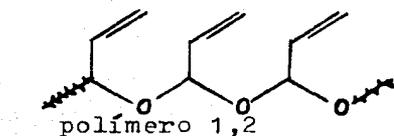


Esta reacción se lleva a cabo en dos pasos. El primer paso (catálisis ácida), es la adición reversible al carbonilo y la segunda adición (paso de terminación), da ácido β -hidroxipropanol, 1,3 -disulfónico.

Polimerización.

Homopolimerización.

El grupo aldehído y el grupo vinilo, pueden polimerizar individual o simultáneamente mediante dos rutas: la aldehído vinílica o la polimerización 1-4:



La polimerización de acroleína se promueve por catálisis ácida, redox, radiación ultravioleta, radiación γ , materiales alcalinos, peróxidos y catalizadores aniónicos.

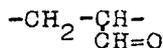
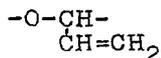
La homopolimerización puede realizarse en medio acuoso o no acuoso, o incluso en emulsiones (heterofase). Esta polimerización puede ser catalizada por radicales aniónicos, tal como la benzofenona, por la transferencia directa de electrones al monómero.

Cuando se cataliza con dimetil-bis(piridil) Fe(II), metales quelatados con cobalto, hierro o manganeso y superóxidos de metales alcalinos, predomina la catálisis vinílica.

Polimerización aniónica.

La polimerización aniónica de acroleína se lleva a cabo a temperaturas entre -60 y 20°C , empleando disolventes tales como tetrahidrofurano, dimetilformamida y tolueno e iniciadores como etil sodio, butil litio, sodio, tributil fosfina y cianuro de sodio, obteniéndose polímeros de excelente solubilidad que incluso se usan como disolventes orgánicos.

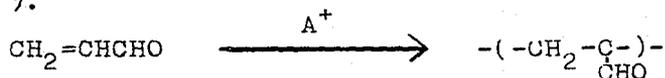
En las estructuras obtenidas se repiten sus estructuras unitarias:



Por polimerización aniónica de acroleína en solución, especialmente cuando se usan aminas como iniciadores, se obtienen productos similares. El hecho de ser inducidos a formar grupos vinilos libres es una notable propiedad de las poliacroleínas aniónicas. Las poliacroleínas aniónicas son termoplásticas.

Polimerización catiónica.

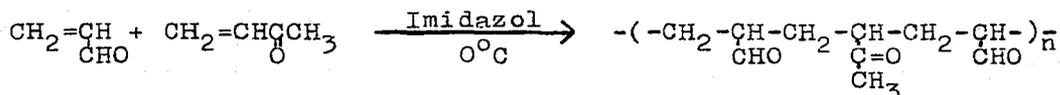
La polimerización catiónica es similar a la aniónica, se inicia por catálisis ácida general. Los iniciadores son ácidos de Lewis (A^+).



Para iniciar este tipo de polimerización se puede utilizar trifluoro de boro/éter usando dioxano; cloroformo o tetrahidrofurano como disolvente, se producen así polímeros y productos de características similares a la polimerización aniónica.

Copolimerización.

La copolimerización de acroleína y compuestos vinílicos se realiza vía formación de comonómeros; los copolímeros tienen grupos aldehído reactivos. Con excepción de algunos polímeros insolubles en disolventes orgánicos.

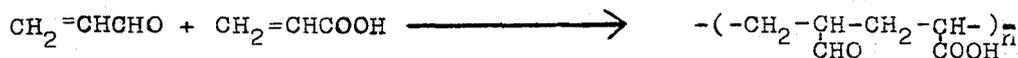


Siendo los compuestos vinílicos más usuales: estireno, butadieno, metilvinilcetona, acrilonitrilo, acetato de vinilo, acrilatos, alcohol alílico, éteres vinil alquílicos, anhídrido maleico y ácido acrílico.

Copolimerización oxidativa.

Cantidades estequiométricas de H_2O_2 , la copolimerización oxidativa de acroleína y ácido acrílico, da lugar a ácidos poli(aldehído carboxílicos). Debido a la alta eficiencia del H_2O_2 en las reacciones de transición causantes de la copolimerización, los poli(aldehídos-carboxílicos) formados son de distribución estrecha en cuanto a pesos moleculares.

Estos efectos pueden ser controlados por el uso de reguladores de la polimerización como el n-dodecilmercaptano, que da polímeros de peso molecular casi único.



Este polímero se utiliza en tratamiento de aguas para inhibir la cristalización de sulfatos y oxalatos de calcio, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y

otras sales. Utilizando bisulfitos como iniciadores, el copolímero adquiere propiedades anticoagulantes.

El hecho más importante de éstos ácidos poli(aldehído-carboxílicos) es que tienen funciones aldehído con hidrógenos en posición~~x~~ que puede abstraerse con álcalis en reacciones típicas de Cannizzaro, para dar poli(hidroxi-carboxilatos) de importancia en muchas secuencias químicas. Su estructura general puede escribirse como:

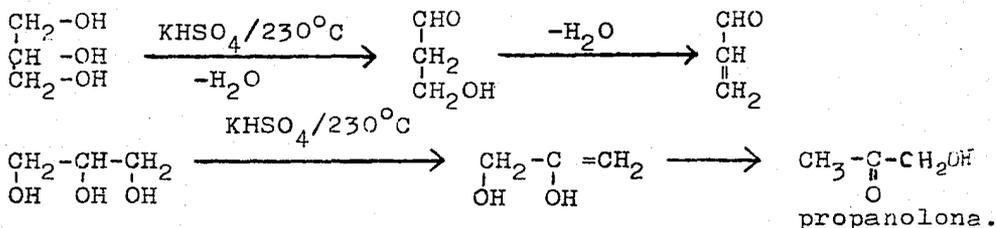


1.4 Obtención en el laboratorio.

Descomposición térmica de glicerol.*

La obtención de acroleína se lleva a cabo al calentar a una temperatura de 230°C glicerol con bisulfato de potasio o magnesio (agente desecante).

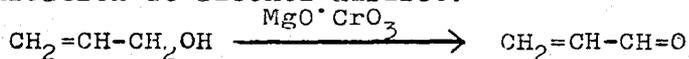
El glicerol al perder el hidroxilo secundario produce la acroleína, si pierde el hidroxilo primario se forma la propanolona.



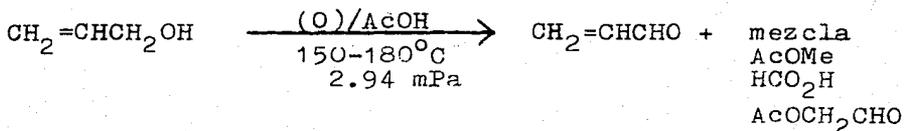
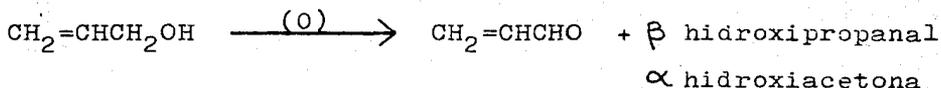
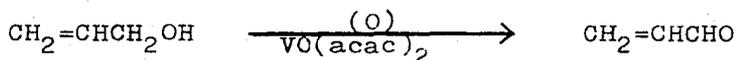
* Plucher, H. "Enciclopedia de química industrial". Trad.

española. Ed. Tecnos S.A. Madrid, España 1958.

Oxidación de alcohol alílico. *



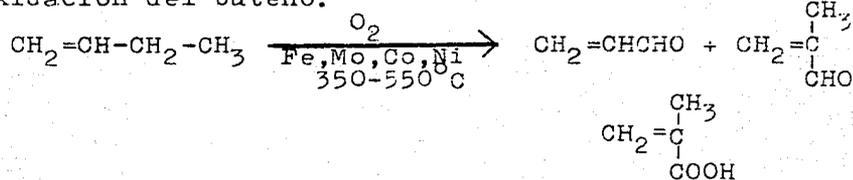
El alcohol alílico se oxida a acroleína empleando óxidos de magnesio, cromo, níquel, plata y diversos catalizadores. Por ejemplo.



$\text{VO}(\text{acac})_2$, -acac = acetilacetato-, PdCl_2 .

Los complejos alílicos en presencia de metales, luz ó peróxidos y bajo reacción oxidativa (en presencia de óxidos de metales de transición, sales y complejos), dan lugar a una variedad de productos, entre los cuales el más común es la acroleína, la facilidad de formación del complejo con el enlace π depende del metal de transición empleado.

Oxidación del buteno.

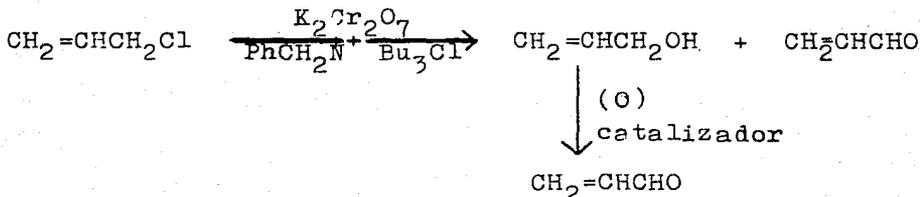


Se oxida la mezcla de n-buteno e isobuteno (33.4 y 47.3%)

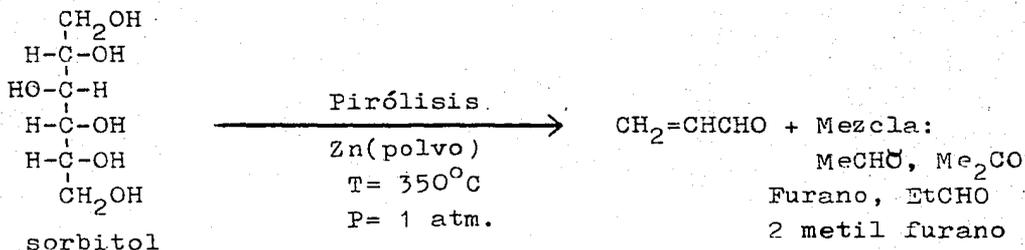
* Organometallics. 2(1), 197(1983). C.A. 98, 34063m (1983).

para obtener acroleína, metacroleína y butadieno. El catalizador contiene Fe, Co, Ni y Cr, los metales promotores, como Fe (pero no Cr) incrementan la selectividad para acroleína. El catalizador más activo produce de 62 a 70% de acroleína, metacroleína y ácido metacrílico.

Oxidación de cloruro de alilo con dicromato en presencia de sales cuaternarias de amonio.*



La pirólisis de sorbitol da lugar a una variedad de productos entre los cuales, el más importante es la acroleína.**

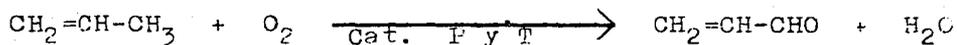


* Z.Chem. 24(5), 182(1984). C.A. 94, 102 769r (1981).

** Niyakonojo Kogyo Koto Semmon Gakko Kenkyu Hokoku. 17, 25 (1982)
C.A. 99, 5936 (1983).

1.5 Obtención industrial.

La acroleína se produce actualmente por el proceso de oxidación de propileno.



Existiendo diversas versiones del proceso, las cuales emplean distintos catalizadores, uno de los procesos que actualmente están en operación es el proceso Sohio (fig. 1.1).

En este proceso se alimentan al reactor: propileno, aire y vapor, se opera a una presión entre dos y tres atmósferas, y una temperatura de 315 a 371°C. El catalizador se basa en óxidos de Bi, Mo, Ba y Si. La mezcla de reacción se pasa a una columna de extracción, separando el ácido acrílico formado. La corriente de proceso se somete a una destilación seguida de una extracción para separar el acetaldehído de la acroleína cruda. La acroleína tiene una pureza de 95% y una conversión del propileno del 94%.

Se han concedido licencias, a fin de lograr una capacidad global de 30 000 TON/Año.

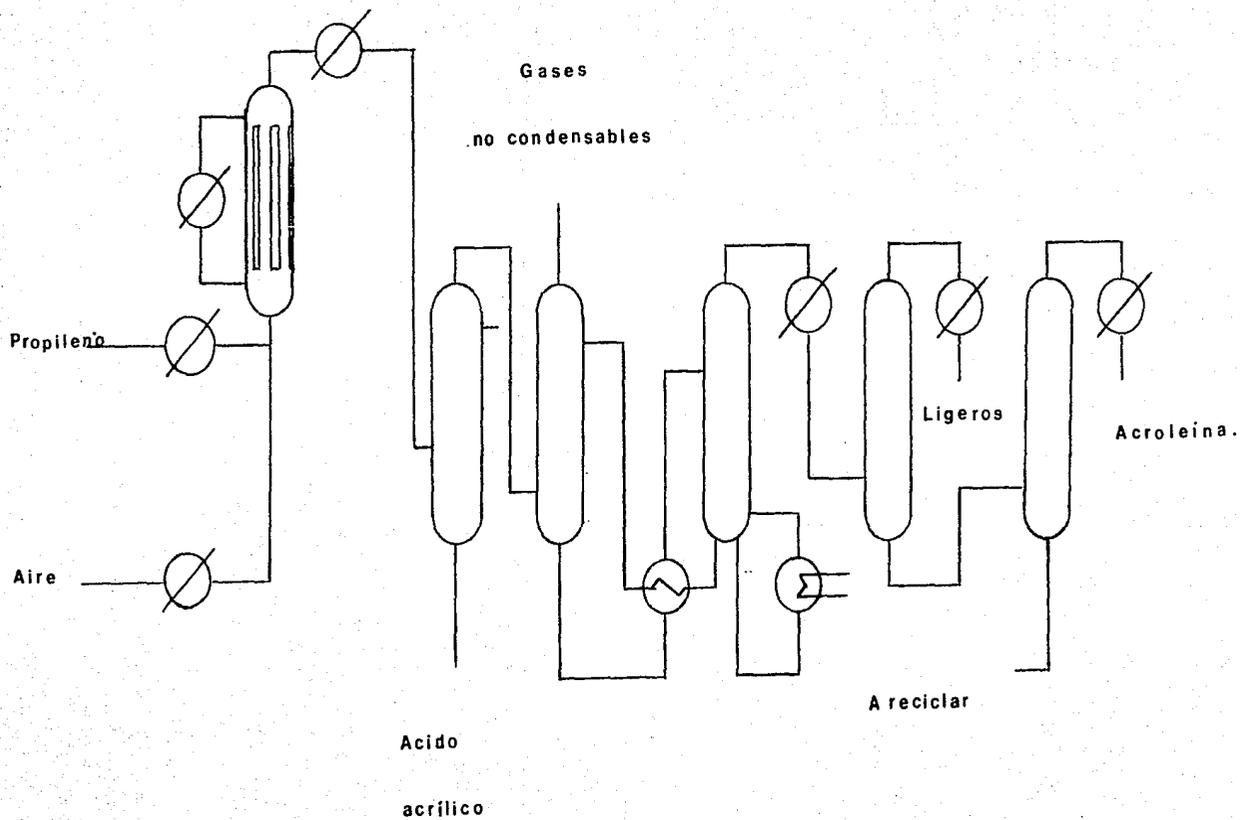
1.6 Usos.

La acroleína es la materia prima básica para la producción del aminoácido metionina. Debido a su escasez en muchos nutrientes comparada con la demanda biológica, es necesario añadirla a los alimentos sometidos a cocción, para mejorarlos.

La reducción química de la acroleína es un proceso técnico para la manufactura del glicerol sintético, vía alcohol alílico.

Mediante la reacción de acroleína con amoníaco, se obtiene piridina y β picolina, proceso usado actualmente en Japón.

Fig.1.1 Obtención industrial de acroleína. Proceso Sohio.



La copolimerización oxidativa de acroleína con ácido acrílico para formar un polialdehído-carboxilato de bajo peso molecular y su subsecuente conversión mediante una reacción tipo Cannizzaro permite obtener productos aplicables como inhibidores de sustancias termoresistentes, así como secuestradores en la industria de la electrodeposición, ya que poseen una buena biodegradabilidad son fácilmente separables, tienen buenas propiedades dispersantes y están libres de los elementos eutroficantes nitrógeno y fósforo. Estos productos se usan también en la limpieza de metales, como agentes dispersantes en la industria de la cerámica y del papel, y como aditivo en la industria de los detergentes (3).

La poliacroleína preparada vía radicales libres debido a su alto contenido de aldehído, tiene cierta similitud con las resinas intercambiadoras de iones y puede usarse como un absorbente e intercambiador selectivo. Kauffman la usó ventajosamente para la determinación de aminoácidos C-terminales en proteínas. Las uniones peptídicas reaccionaron con hidrazina, según el método de Akabori para formar hidrazidas y éstas se unen cuantitativamente con la poliacroleína. Debido a que los aminoácidos C-terminales no forman hidrazidas y éstas se unen cuantitativamente con la poliacroleína, se pueden separar de mezclas conteniéndolos.

La poliacroleína se usa para formar complejos con sales de metales pesados. Katon y colaboradores demostraron que los iones de uranio pueden ser reversiblemente acomplejados a partir de soluciones acuosas diluidas con pH= 3-4. La capacidad de formación del

complejo aumenta directamente con el contenido de aldehído en el polímero.

La poliacroleína reacciona rápidamente con amoníaco gaseoso, incluso a altas diluciones. Una porción del amoníaco reacciona con el polímero mientras otra es absorbida. Los derivados de la poliacroleína se usan cuando se desea solubilidad en disolventes orgánicos o acuosos.

El polímero obtenido por la auto-oxidación-reducción de la poliacroleína
$$\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{OH)-CH}_2\text{-CH(COOH)-)}_n\text{-}$$
 contiene los grupos

hidroxilo y carboxilo, puede ser usado en forma de sal como agente espesante y protector de los coloides, en el curtido de pieles y la manufactura del papel y textiles. Los acetales obtenidos por reacción con alcoholes mono o polihídricos pueden agregarse a varios plásticos y lacas, debido a que exhiben una buena solubilidad en disolventes orgánicos.

Bajo condiciones suaves el bisulfito de sodio y el ácido sulfuroso favorecen la formación de poliacroleína y copolímeros de acroleína conteniendo más del 20% mol de ésta, siendo los productos muy solubles y reactivos, por lo que pueden usarse como agentes emulsificantes en polimerización, particularmente de la propia acroleína. Por adición de alcohol polivinílico se pueden obtener películas o láminas de unión cruzada insolubles en agua.

La polifuncionalidad de los aductos también causan reacciones de enlaces cruzados con proteínas, por ejemplo: con cuero, gelatina colágenos, etc. estas reacciones son similares a las de

curtido. La celulosa reacciona con el aducto de poliacroleína; esta reacción se usa para dar resistencia al papel (1).

En fotografía, el incorporar la poliacroleína endurece la gelatina fotográfica sin perder brillantez y aumenta tanto la resistencia al agua hirviendo, como la adherencia de la emulsión del haluro de plata.

Por adición de bisulfito y acrilato de etilo a poliacroleína o acroleína, se obtienen copolímeros reforzados que no se rayan ni se adhieren, ni son quebradizos, características que a una da a la flexibilidad de las películas las hace ideales para fotografía.

El tratamiento de los textiles con acroleína ó sus polímeros continúa bajo estudio. Los enlaces cruzados entre algodón y acroleína inducidos por radiación, provocan resistencia a las arrugas y mejoran las propiedades fungicidas, pero se disminuye el esfuerzo de tensión a la ruptura.

En telas, el tratamiento de poliéster (4), poliacronitrilo o celulosa parcialmente acetilada, con el copolímero de acroleína-acetato de vinilo; mejora las propiedades antimanchantes. Se trata de mejorar las propiedades de las fibras sintéticas(5).

Las fibras de Nylon-6 a prueba de fuego se manufacturan añadiendo poli-(acroleína -2- piperidina -caprolactama) seguido de un tratamiento con fosfito de dimetilo.

La incorporación de poliacroleína en el tratamiento de lana le proporciona buena propiedad antipolilla. Se ha empleado en la

manufactura de repelentes de insectos (6). Se emplean compuestos con acroleína para alimentar aves de corral con fines insecticidas (7).

La adición del copolímero acroleína-acril-amida a la pulpa del papel mejora la resistencia cuando seca. La tersura y la resistencia a la abrasión del papel, se aumentan con una capa de solución de almidón que contiene polímero de acroleína y una poliamina.

La resistencia al agua y al desgaste en húmedo pueden mejorarse al incorporar una cubierta de acroleína en estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo o estireno-ácido acrílico.

El bisulfito de acroleína ha sido aprobado por la FDA para modificar al almidón y sus gomas usadas en la manufactura de papel y sus recubrimientos para envases alimenticios así como la madera usada en el proceso.

Los copolímeros de acroleína-ácido acrílico se han usado como constituyentes de detergentes, reemplazando los fosfatos.

En caso de recubrimientos a bajas temperaturas de curado bañados en poliésteres, éstos pueden ser modificados por adición de acroleína para dar al aluminio y a tableros de acero una resistencia a disolventes, dureza, lustre y capa flexible.

Los polímeros y copolímeros de la acroleína se han usado en planchas de imprentas litográficas, tintas para impresiones flexibles (8), encapsulado de enzimas, teñido de pieles, lustrador de sustituto de cueros, purificador de aguas negras, control de limo, agente floculante, unión de partes de grafito (3) y propiedades adhesivas (9).

1.7 Industrias Mexicanas que manejan acroleína.

Siendo la acroleína una substancia usada en procesos de síntesis, en México existen varias compañías que la manejan:

- Compañía Mexicana Francolor S.A. de C.V.
- Reactivos y Resinas, S.A.
- Fran-Química, S.A. de C. V.
- Pechiney Mexicana, S.A. de C.V.
- Degussa México, S.A.

Fuente: Anuario Nacional de la Industria Química (ANIQ).
México 1986..

CAPITULO 2

EFEECTO TOXICO

2.1. Concentraciones admisibles.

La acroleína es una sustancia tóxica para el ser humano, por lo cual se ha tratado de determinar las concentraciones máximas permisibles (CMP), (10).

En el caso del agua, se dan límites a fin de no alterar la salud humana o la vida acuática (11), por ejemplo en agua ambiental, agua dulce y agua de mar (12), para agua potable, basado en un proceso de aut clarificación se determinó una CMP de 1×10^{-2} mg/l (13).

Como contaminante en el aire, la acroleína interfiere en los procesos fisiológicos, por ejemplo: irritación ocular: 0.6 - 1.75 mg/m³; problemas respiratorios: 1.5 mg/m³; captación por olfato: 0.8 mg/m³. La CMP recomendada en aire es ≤ 0.3 mg/m³ (14,15).

2.2 Estudios con animales.

Los estudios toxicológicos en animales son extensos y numerosos, se informan experimentos desde invertebrados acuáticos hasta peces, así como aves y mamíferos.

El efecto tóxico se ha evaluado practicamente por todas las vías de administración: respiratoria pulmonar (rp) o branquial (b) envenenamiento por ingestión oral (o), por contacto (c) o inyección subcutanea (i), intravenosa (iv), etc. introduciendo

el uso de terminología especializada para caracterizar y hacer resaltar el efecto nocivo, factores de bioconcentración no solo de la acroleína sino de todas las sustancias químicas potencialmente tóxicas o letales. Por ejemplo:

LD₅₀ = dosis letal media.

ACR = relación de toxicidad crónica aguda.

PEC₅₀ = Potencial letal medio.

CMP = Concentración máxima permisible.

TLV = Exposición umbral límite.

CSG = Norma para espacios cerrados.

En la tabla 2.1 se resumen a manera de propuesta, los efectos tóxicos de la acroleína, haciendo resaltar la vía de exposición o administración y el espécimen de prueba, así como los parámetros distintivos de las pruebas efectuadas y la referencia bibliográfica original de la investigación realizada (REF):

2.3 Efecto en humanos.

Su estudio se basa en la reacción observada en animales, la cual da una pauta para proponer niveles de seguridad (41).

Los efectos de la acroleína en las defensas fagocíticas del sistema respiratorio, se estudiaron in vitro a una concentración de 8 - 15 ppm (42). Su presencia en la sangre es un riesgo de cancer (43). Se ha encontrado acroleína en la sangre analizada de personas muertas en incendios (44).

La acroleína es un contaminante ambiental. V. V. Dobrovol'

ESPECIMEN	VIA	Table 2.1 Toxicidad de acroleína en animales.	REF.
		EFFECTOS TOXICOS	
Carpa dorada	b	PEC ₅₀ de derivados del petróleo.	16
Invertebrados acuáticos	b	ACR, LD ₅₀ , factores de bioconcentración, mecanismo de acción, etc. varias sustancias en distintas especies.	17
Peces	b	PEC ₅₀ de 58 compuestos. Incluye algunos vegetales.	18
Aves	o	De 998 sustancias en 68 especies diferentes.	19
Cerdo de Guinea	rp	TLV = 0.1 ppm; CSG = 0.02 ppm. Se probaron además monos, perros y ratas a diferentes concentraciones y tiempos. A concentraciones de 3.7 ppm, los perros y monos fueron visiblemente afectados.	20
		ACR = 0.4 - 1.0 ppm: irritación en membranas mucosas, alteraciones fisiológicas y broncoconstricción, reversibles con aire limpio o broncodilatadores.	21
Conejo	rp	Tolerancia a 0.4 ppm. Irritación a 1.4 ppm. Se comparó con hámsters y ratas, en éstas a 4.9 ppm se causó mortalidad, irritación	22

ESPECIMEN	VIA	Table 2.1 Toxicidad de acroleína en animales.	
		EFFECTOS TOXICOS	REF.
Carpa dorada	b	PEC ₅₀ de derivados del petróleo.	16
Invertebrados acuáticos	b	ACR, LD ₅₀ , factores de bioconcentración, mecanismo de acción, etc. varias sustancias en distintas especies.	17
Peces	b	PEC ₅₀ de 58 compuestos. Incluye algunos vegetales.	18
Aves	o	De 998 sustancias en 68 especies diferentes.	19
Cerdo de Guinea	rp	TLV = 0.1 ppm; CS ₀ = 0.02 ppm. Se probaron además monos, perros y ratas a diferentes concentraciones y tiempos. A concentraciones de 3.7 ppm, los perros y monos fueron visiblemente afectados.	20
		ACR = 0.4 - 1.0 ppm: irritación en membranas mucosas, alteraciones fisiológicas y broncoconstricción, reversibles con aire limpio o broncodilatadores.	21
Conejo	rp	Tolerancia a 0.4 ppm. Irritación a 1.4 ppm. Se comparó con hámsters y ratas, en éstas a 4.9 ppm se causó mortalidad, irritación	22

ESPECIMEN	VIA	EFECTOS TOXICOS	REF.
		ocular y nasal, disminución del crecimiento y cambios histopatológicos en la traquea (6 h/día, 5 días/semana, 13 semanas).	
	c	El contacto ocular (gotas) produce taquicardia bajo anestesia general y bradicardia bajo anestesia local. Bajo anestesia tanto local como general y bloqueo del sistema parasimpático, no se observó bradicardia.	23
Hamster	rp	A 0.51 - 1.52 mg/m ³ : pérdida de peso, cambio en reflejos condicionados, disminución de la actividad de colinesterasa y volumen de porfirina, incremento de leucocitos. CMP = 0.1 mg/m ³ .	24
Ferro	rp	Retención total de acroleína en la parte traqueal superior. Efecto depresor de aldehídos en la presión sanguínea.	25 26
Rata	rp	A 0.55 ppm (11 a 21 días): pérdida de: peso, actividad hepática, niveles séricos de fosfatasa ácida y macrófagos alveolares; irritación traqueal y alta susceptibilidad de infección (<u>Salmonella enterides</u>). Adaptación = 3 a 4 semanas después de la exposición.	27 28

ESPECIMEN	VIA	EFECTOS TOXICOS	REF.
Rata	rp	A 0.5 ml/m ³ : inhibe el crecimiento, reduce el nivel de coenzimas redox en el hígado. El CO (0.005 %) no mostró efectos tóxicos.	29
		Mezcla de acroleína/formaldehído/acetaldehído (90/140/1000 cm ³ /m ³) durante 3 horas. Disminuyó los niveles de NAD en hígado, pulmón y encéfalo, aumentó los niveles de NADH en hígado y encéfalo.	30
	i	A 0.05 mg/Kg: aumentó la presión (controlable con reserpina o α -fentolamina adrenérgica), afección del sistema simpático y la médula (adrenal).	31 32
		Después de hepatectomía: el enlace a DNA y RNA permanece constante (24 horas). La concentración disminuye de 94.1 a 0.47% en 5 a 94 h.	33
		En regiones periportal y pericentral hepáticas.	34
		Junto con insecticidas organofosforados estimuló la secreción de glucocorticoides e incrementó la deposición de glicógeno.	35
		En presencia de guanetidina (15 mg/Kg) aumentó la presión y se observaron efectos simpatomiméticos.	36

ESPECIMEN	VIA	EFECTOS TOXICOS	REF.
Ratones	rp	Gases de combustión de "diesel" (NO ₂ y acroleína). Aumento de la mortalidad por infección con bacterias patógenas (<u>Streptococcus</u>). Mezclas con HCHO causaron irritación.	37
	i	LD ₅₀ = 7 mg/Kg. 4 mg/Kg durante 5 días provocan: tolerancia adquirida e incremento en la actividad de LDH, el patrón de las isoenzimas no fue alterado, afecciones en bazo, glándula suprarrenal y timo. Organos afectados: ojos, hígado y presión sanguínea.	38
Webster	rp	Diferentes grados de irritación como correlación efecto-estructura con varios aldehídos (los saturados con > 2 átomos de carbono son 10 ³ veces menos tóxicos que el HCHO y acroleína). En general decrece al aumentar el peso molecular.	39 40

Vías de administración:

Respiración pulmonar (rp) o branquial (b), envenenamiento por ingestión oral (o), por contacto (c) o inyección subcutanea (i) e intravenosa (iv).

skaya (45), determinó los efectos de la contaminación ambiental en la sangre de los niños: los leucocitos contienen menos glicógeno y una menor actividad de peroxidasa y fosfatasa alcalina.

El efecto de la acroleína también se ha estudiado in vivo en función del tiempo, exposición y concentración, en cuanto a irritación, pérdida de vista, frecuencia respiratoria, etc. (46). Esta disminuyó al aumentar la concentración (0.03 - 0.09 ppm). Los efectos irritantes se tornan más agudos a una concentración de 0.3 ppm después de 10 y 20 minutos. Los efectos de la acroleína pura fueron menores comparados con los producidos por el humo de cigarro conteniendo la misma concentración de acroleína, por lo que la acroleína es responsable solo en parte de las irritaciones causadas por éste, del cual es un componente tóxico.

Respecto a la toxicidad del cigarro y la influencia de la acroleína, se han realizado diversos estudios. Senderikhina (47) enlista los niveles de: nicotina, CO, óxidos de N, HCN y acroleína, en cigarros. Cuando se han fumado 9 cigarros, en el aire cercano (30 m^3), la acroleína alcanza la máxima concentración permisible de 0.1 ppm. Cuando se fumaron 5 cigarros en un aire limpio estándar, se determinaron: acroleína 0.05 ppm, formaldehído 0.23 ppm y CO 12 ppm. Después de 10 cigarros, 9% de los sujetos presentaron irritación ocular y 78% de los sujetos propusieron salir del cuarto de prueba (48).

En los cigarros se procura que los filtros impidan el paso de algunos componentes tóxicos del humo. Estos filtros deben sus características al tratamiento que reciben con una solución acuo-

sa de poliaminas, por ejemplo: polietilenimina ó polivinilamina conteniendo grupos funcionales catiónicos, así como sales cuaternarias de amonio, fosfonio ó sulfonio (49).

Basados en estudios realizados en ratones, se han propuesto niveles de concentración de diversas sustancias nocivas (50), informándose efectos de envenenamiento con acroleína (51), OMP 0.03 mg/m³ (52).

Las manifestaciones comunes debidas a la acroleína se dan en la irritación de los ojos y malestar en vías respiratorias, por lo que se han realizado estudios específicos en ojos y pulmones.

De los contaminantes: HCHO, acroleína, nitrato de peroxiacetilo y nitrato de peroxipropilo, el más irritante al sistema ocular fué el HCHO (53).

Hopkins y Hattrup (54), determinaron que la acroleína y el nitroetano son irritantes muy fuertes mientras que el ozono y el escape de autos tiene poca o ninguna correlación con la irritación ocular.

En un muestreo en la atmósfera de la ciudad de Los Angeles, se determinaron, H₂CO, acroleína y nitrato de peroxiacetilo. La única sustancia que dió una correlación lineal con respecto a la irritación ocular fué la del total de aldehídos. Las concentraciones fueron menores a las necesarias para producir una irritación (55).

Estudios en conejos expuestos a acroleína: 2 ppm, O₃: 2 ppm, SO₂: 10 ppm ó NO₂: 20 ppm, mostraron que no producen efectos

bioquímicos u oftalmológicos en corneas intactas y depiladas. Tampoco se afectaron las actividades enzimáticas ni el poder recuperativo (56), por lo que no se les atribuyó efecto irritante. En animales el lagrimeo no se puede usar como prueba de irritación.

2.4 Exposición en trabajadores.

La exposición continua de acroleína en trabajadores y grupos de niños, presenta variaciones en el sistema inmunológico (57).

En el caso de trabajadoras expuestas a una atmósfera conteniendo acroleína, clorobenceno, acetona y polvo de fibra de vidrio se notaron cambios en su sistema inmunológico tales como reducción en la actividad bactericida de la piel, variación en la actividad fagocítica de los leucocitos, disminución de la capacidad de neutrófilos para absorber microbios y una digestión celular deficiente.

La magnitud de estas características varía con respecto al tiempo de exposición (58).

Se han elaborado estudios de las prevenciones ante los riesgos potenciales de la acroleína (59).

2.5 Dosis letal LD₅₀.

Para fines de sistematización en cuanto a los estudios de toxicidad oral y riesgo de diversas sustancias, éstas se han reunido en cuatro grupos, para los que se mencionan algunas de ellas tomadas como representantes y el orden de su letalidad (mg/Kg):

	LD ₅₀
As ₂ O ₃ , sales de azida, NH ₃ ,As.	≤1
Acroleína, sales de antimonio, "Aldrin".	50
Acrilonitrilo, anilina, ArH, aspirina, RH.	500
EtOH, NaCl, Al ₂ (SiO ₃) ₃ .	≤5000

las cuales tienen LD₅₀ que van desde ≤1 a 5000mg/Kg.

En Estados Unidos se tienen reportados dos casos de envenenamiento con acroleína, uno de ellos fatal, en Moeschlin, S. (1965), Poisoning: Diagnosis and Treatment. Grune and Stratton, New York.

Existe poca información con respecto al efecto de acroleína en vías respiratorias:

- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (1977), Documentation of the Threshold Limit Value, Cincinnati, Ohio.
- Public Health Service, Publication No. 77-181, U.S. DHEW.
- Henderson, Y. and Haggard, H.W. (1943), Noxious Gases. Reinhold Publishing Co., New York.

Se reportan estudios en defensas fagocíticas del sistema respiratorio, (42,43 y 44). Al ser la acroleína un componente presente en la contaminación ambiental, se ha encontrado en sangre de niños (45) y, en el medio ambiente de la ciudad de Los Angeles se investigaron los efectos oculares (55), otros estudios de efectos oculares son; (53 y 54).

Con respecto a quemaduras en la piel se encuentran reportados casos en:

- Occupational Diseases (1977) (ya citada).
- Lacroix, M. y colaboradores (1976), Irritant Dermatitis from Diethylglycol Carbonate Monomer in the Optical Industry, Contact Dermat., 2: 183. Donde se experimenta con soluciones alcohólicas de acroleína, siendo no irritante a una conc. de (0.01 a 0.1% en volumen), a una conc. del 1% se afectó el 12.5% de los sujetos expuestos, y a una concentración del 10% todos los sujetos se afectaron.

La acción de la acroleína en personas provoca las siguientes respuestas fisiológicas, es inmediatamente detectable a una conc. de 1 ppm, a 5.5 ppm causa una intensa irritación, \gg 10.0 ppm es letal en un tiempo corto y se torna insoportable a una conc. de 24 ppm.

En la tabla 2.2 se presentan los principales efectos irritantes de la acroleína en función de la concentración y el tiempo.

Existen distintos estándares de concentración de acroleína en el ambiente de trabajo, por ejemplo: 0.25 mg/m³ (Australia, Bélgica, Finlandia, Japón, Holanda, Suecia y Yugoslavia), 0.3mg/m³ (Rumania), 0.5 mg/m³ (Checoslovaquia) y 0.7 mg/m³ (Hungría y Rusia).

Los valores reportados de dosis letales para la acroleína se basan en estudios con ratones principalmente, se resumen en la tabla 2.3 con énfasis a la exposición empleada y observaciones relevantes.

Tabla 2.2 Efectos irritantes de acroleína.

Exposición		Efecto
Conc.	Tiempo	
0.25 ppm	x 5 min.	Irritación moderada de órganos sensores
1.0 ppm	x 1 min.	irritación ligera nasal
	x 2-3 min.	irritación ligera nasal e irritación moderada en ojos
	x 4-5 min.	irritación moderada nasal y prácticamente intolerable la irritación en ojos.
1.8 ppm	x 30 seg.	olor detectable
	x 1 min.	irritación ligera en ojos.
	x 3-4 min.	lagrimación excesiva, prácticamente intolerable
5.5 ppm	x 5 seg.	aroma ligero; irritación moderada tanto nasal como ocular.
	x 20 seg.	dolor en ojos e irritación nasal
	x 1 min.	lagrimación; vapor prácticamente intolerable.
21.8 ppm	x 1 seg.	intolerable
0.21 ppm		umbral del aroma
1.0 ppm		altamente irritante
4.0 ppm		lagrimeo
0.8 ppm	x 10 min.	lagrimación en los primeros 20 seg., irritación de mucosas expuestas
1.2 ppm	x 5 min.	lagrimación en los primeros 5 seg., irritación en mucosas expuestas.

Tabla 2.3 Dosis letales de Acroleína

LD ₅₀	Vía	Exposición y observaciones	Ref.
7 mg/Kg	i	5 días	60
30 mg/kg	i	dosis única	61
15-20 mg/m ³	rp	15 a 20 días	62
66 ppm	rp	2-5 días, 6 h/día (con 50 ppm se observó una mortandad de 46.6%)	63

CAPITULO 3

CONTAMINACION Y DETECCION

3.1 En aire.

3.1.1 Cromatografía.

En la determinación de acroleína en aire en lugares de trabajo se indica como la de más alta efectividad a la técnica de cromatografía de líquidos de alta presión (CLAP) tanto en eficiencia y precisión como rapidez de separación en rangos permisibles (64).

La determinación de aldehídos por CLAP se mejoró mediante la reacción con 2,4 dinitrofenilhidrazina, informándose para procedimientos basados en la misma sensibilidades de detección del orden de 5ppb (65).

3.1.2 Fluorimetría.

En la determinación de acroleína se ha empleado la técnica fluorométrica, en la cual la muestra se bombea al interior de un absorbedor que contiene m-aminofenol, NaCl y ácido sulfámico disuelto en una solución de HCl.

La intensidad de la fluorescencia se mide en el rango de 350 y 505 nm. Logrando un límite de detección de acroleína de $0.05 \mu M$ (66,67).

3.1.3 Colorimetría.

Existen diversas técnicas colorimétricas para la determinación de acroleína, la que se propone como la más adecuada

esta basada en la reacción de acroleína con 4-hexilresorcinol en Et-OH / $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$, y presencia de HgCl_2 , formándose un complejo de color azul, logrando una sensibilidad de 0.25 μg de acroleína (68). La técnica del análisis propone emplear etanol para coleccionar muestras atmosféricas (69), proponiendo por otro lado para el análisis de aldehídos alifáticos de bajo peso molecular coleccionar las muestras con una solución al 1% de NaHSO_3 , siguiendo un método modificado de la reacción con 4-hexilresorcinol (70).

En otra técnica se pasa la muestra a través de un tubo colorimétrico lleno de sílica gel tratado con NaNO_2 y ácido sulfanílico (71). Otra técnica se basa en el uso del reactivo de Schiff (0.5 ml) con 5 ml de agua con la que se lava y absorbe una muestra de aire atmosférico. El color se estabiliza después de 20-25 min. y se compara con la escala patrón de soluciones. El límite de la concentración es de 0.5 μg por cada 5 ml (72).

3.1.4 Espectrofotometría.

Un método empleado para la determinación de acroleína en la atmósfera de minas de tiro abierto que contiene los gases de desecho de las máquinas que consumen diesel y gasolina, está basado en la medida de la absorbancia a 290 $\text{m}\mu$ de soluciones de la tiosemicarbazona formada por la acroleína con tiosemicarbazida. El aire es movido con un electro-aspirador \ll 20 minutos a 0.5 l/min. a través de un absorbedor (enfriado con hielo) con platos porosos, que contiene 6 ml de la mezcla EtOH/HCl 0.2%/tiosemicarbazida (0.5 ; 0.5 : 1). Se mide la absorbancia de la solución y se obtiene el contenido de acroleína con ayuda de la gráfica de

calibración. La ley de Beer se sigue hasta una concentración de $20 \mu\text{g}$ en 6 ml. La sensibilidad del método es de $0.4 \mu\text{g}$ por muestra. El HCHO, MeCHO, PrCHO, otros aldehídos saturados y el ácido acrílico no interfieren (73,74).

3.1.5 Adsorbentes.

Debido a la importancia de determinar contaminantes atmosféricos, en nuestro caso acroleína, se emplean distintas técnicas de monitoreo, que ayudan a captar y concentrar los contaminantes, empleando tubos empacados. Después de obtener las muestras, los cartuchos son desorbidos usando una corriente de He, y determinados por diversos métodos computarizados, como podría ser la cromatografía de gases, espectrometría de masas, etc. (75).

Para una determinación cuantitativa de acrilonitrilo, acroleína y acetona en áreas de trabajo, un método sensible para la determinación rutinaria de exposiciones personales, con una conc. $< 1 \text{ ppm}$., sería el de adsorción/desorción térmica, usando el polímero poroso: "Porapak N" (76).

Los adsorbentes basados en carbón activado se usan para adsorber selectivamente la acroleína de una mezcla de gases de desperdicio (77).

El uso de detectores portátiles en la detección de acroleína se basa en la reacción con hidroquinona, informándose (78) con una sensibilidad de 0.05-5 ppm por cada 5 litros de aire. Otro sistema consiste en un pequeño cromatógrafo de gases cerrado acoplado a un analizador de gases (por ejemplo Bellor & Lichten-

berg) (79).

La humedad no afecta las propiedades de los distintos absorbedores de contaminantes, con una muestra de 8 litros/g de sorbente es posible determinar concentraciones <1 ppm incluso a 100% de humedad relativa (80).

3.1.6 Determinación en mezclas.

En la determinación de aldehídos del escape de automóviles, se emplea un dispositivo conteniendo una solución de 2,4 dinitrofenilhidrazina en acrilonitrilo y catalizador. Seguido de la inyección al cromatógrafo de una alícuota de la muestra (65). Otra técnica para determinar microimpurezas en compuestos carbónicos emplea también la 2,4 dinitrofenilhidrazina, para obtener la correspondiente hidrazona y análisis con un detector termiónico (81).

Para la determinación de acroleína y formaldehído en aire (82), en base a tres métodos colorimétricos, se observó la interferencia de estas dos sustancias, por un lado el formaldehído forma un complejo rojo y al mismo tiempo la acroleína forma un complejo azul.

En el caso de la determinación simultánea de formaldehído, acetaldehído y acroleína en aire (83), se proponen dos procedimientos, en el primero se emplean cuatro absorbedores, los dos primeros contienen AcONH_4 y los otros dos una mezcla oxidante (AcONH_4 , KIO_4 , H_2SO_4 y KMnO_4). Para el segundo procedimiento se emplean tres absorbedores, los tres contienen agua helada. La solución de cada absorbedor se mezcla con: EtOH, p-dimetilaminobenzaldehído

y NaOH.

En la determinación de acroleína y éter vinil butílico en la atmósfera (84), se indica un método colorimétrico, basado en la oxidación del éter al formaldehído, seguido de una reacción con ácido cromotrópico, la sensibilidad es de 5 μg para el éter vinil butílico y 1 μg para acroleína.

En la determinación de compuestos carbonílicos en smog urbano, nubes y agua de lluvia en las zonas de California y Alaska, se encontraron: HCHO, MeCHO, propanal, Me₂CO, acroleína, n-butanal, 2-butanona, n-pentanal, n-hexanal y benzaldehído (85).

El análisis de muestras de aire de áreas habitadas aledañas a tres plantas de alambre en Rusia, indican una contaminación por una mezcla de sustancias tóxicas, que exceden la CMP en un radio aproximado de 1000 m. con respecto al punto de emisión. La mayor parte de los contaminantes estaba constituido por: CO, acroleína, tricresol, PhOH y clorobenceno (86).

Cuando se fuma en un cuarto cerrado es posible alcanzar concentraciones peligrosas de contaminantes en el hogar, llegándose a encontrar: CO, NO_x, formaldehído y acroleína a una concentración >11, >0.42, >18 y 0.05 ppm respectivamente (87).

Utilizando la reacción entre acroleína y triptofano para la identificación de la primera es necesario usar una pequeña muestra o la presencia de otras sustancias distorsionará los resultados. Para comenzar a percibir la acroleína por medio del olfato se debe tener una concentración mínima de 0.8 mg/m³. La concentración máxima permisible (CMP) es de 0.3 mg/m³ (88).

En el tratamiento de agua de desperdicio y gases de escape se deodoriza por lavado con una solución acuosa de H_2O_2 al 5% recirculando la solución y reactivándola con O_3 . De este modo se eliminaron: H_2S , $MeSH$, acroleína, Me_3N , NH_3 , MEK , valeraldehído y butiraldehído; en aproximadamente 100, 68, 82, 97, 100, 79, 84 y 94% respectivamente (89).

Se recomienda el uso del carbón activado para limpiar el aire contaminado. Se dan tipos, dinámica de adsorción y regeneración, así como la efectividad (90).

Un método práctico es el de emplear una solución capaz de neutralizar los gases tóxicos. Estas soluciones deben ser concentradas a un nivel tal que no se produzca una cristalización inmediata después del asperjado. Una solución de $Br_2/Na_2CO_3/H_2O$ (40 ml /750 g/ 12 l) es activa para: Cl_2 , $COCl_2$, formiatos, cloruro de metilo, ácido perclórico, acroleína y bromoacetona (91).

El uso de un bio-filtro y bio-lavado para limpiar una corriente de aire basado en sorción y ruptura microbiológicas, se ha incrementado por las ventajas en economía y ecológicas. Se aíslan bacterias que puedan degradar sustancias tóxicas. Como especies identificadas, se tiene: Pseudomonas, bacterias corineformes y bacilos.

El crecimiento de las bacterias y la degradación de sustancias fué probado en cultivos intermitentes y continuos. Se midieron niveles de respiración así como la cinética debida a la inhibición de sustratos (92).

3.2 En agua.

Los compuestos generados en el precondensador de una torre empacada de una industria química, fueron determinados por cromatografía de gases-espectrometría de masas usando el método de triangulación para compuestos odoríferos. El principal componente de ambos, precondensador y torre empacada fue el acetaldehído. En el precondensador, las concentraciones de acroleína fluctuaban entre 0.7 y 2.0 ppm (93).

3.2.1 Cromatografía de gases.

Esta técnica se emplea para la separación de aldehídos de bajo peso molecular, ácidos orgánicos y agua. (94).

En la determinación de los principales contaminantes orgánicos en aguas de desperdicio, se proponen los métodos de cromatografía de gases y espectrometría de masas. Para concentraciones en el intervalo de: < 2 ppb a 2 ppm (95).

Para los análisis de agua de desperdicio en plantas químicas se recomienda: métodos fotométricos para determinar CH_2O , trimetilcarbinol, anilina, Cantax y CS_2 . Cromatografía gas-líquido con detector de ionización de flama para: CH_3CHO , isopreno, MeOH, crotonaldehído, propionaldehído, acroleína, trimetilcarbinol, tolueno, dimetildioxano, isobutano e isobuteno.

La cromatografía en capa fina y detección por luminiscencia, se recomienda para productos del petróleo. La polarografía oscilográfica para CH_2O y acroleína puros (96).

3.2.2 Colorimetría.

M.K. Berezova describe tres reactivos para la determi

nación colorimétrica de acroleína en plantas de proceso: 1) Solución al 1% de benzidina en AcOH. 2) Solución al 1% de pirogalol, en AcOH o HCl concentrado y 3) Solución al 1% de fenol en EtOH + H₂SO₄ (97).

Para la técnica espectrofotométrica se burbujean 40 l. de aire a razón de 1.5 l./min., a través de un microcolector que contiene AcOH glacial, se afora a 25 ml, se agregan 0.1 c.c. de HgCl₂ al 3%, 2 ml de CCl₃COOH al 90%, 2 ml de hexilresorcinol al 49% en alcohol de 96° y etanol hasta el aforo, se mantiene 10 min. a 50°C y después de 5 min. se mide la absorbancia usando un fotocolorímetro Lange. El resultado se obtiene con la ayuda de una curva de calibración, la cual cubre un rango de 0.025 - 0.3 mg./muestra. Este método posee una sensibilidad de 0.0041 mg./c.c. (98, 99).

El método fotocolorimétrico se ha revisado describiendo su principio básico, instrumentación y desventajas. Se detallan los procedimientos para la determinación de "Tiuram", HCHO, acroleína, "Captax", "Altax", dimetildioxano, caprolactama, MeCH, ciclohexanol, HCO₂H y sus sales (100).

Yurdo y Volkova proponen la técnica colorimétrica para determinar acroleína en agua de desperdicios, Una vez filtrada el agua, se trata con hidróxido de amonio con objeto de eliminar cualquier sal de hierro, después se mezcla con HCl y una solución alcalina al 96%, la solución resultante se trata con triptofano en HCl por 15 a 20 min. a 45-50°C la determinación se realiza según se indicó en el inciso 3.1.3 (101).

3.2.3 Fluorometría.

La muestra proveniente de agua de río se destila en atmósfera de N, el destilado se hace reaccionar con m-aminofenol, la mezcla se excita a 348 nm y la fluorescencia resultante determina la concentración de acroleína, lográndose detectar una concentración de 0.01-0.5 μ g (102).

En el análisis de agua de un canal de irrigación donde se empleó acroleína debido a su efecto herbicida, las muestras fueron congeladas y analizadas el mismo día, percibiendo una concentración de 0.02 ppm (103).

Brady y colaboradores compararon varios métodos analíticos para determinar acroleína en agua: cromatografía, colorimetría, fluorometría, RMN, espectroscopía ultra violeta; proponiendo el método fluorométrico como el más apropiado, usando m-aminofenol como referencia (104).

Kissel y colaboradores compararon varios métodos analíticos contra bioensayos, basándose en el comportamiento de la acroleína a distintos pH y distintos intervalos de tiempo (105).

3.3 Tratamiento de contaminantes.

Los tratamientos a compuestos orgánicos durante el control biológico de aguas de desperdicio en industrias químicas son específicos para cada sustancia (106).

Un valor promedio de las constantes biocinéticas para eliminar un compuesto orgánico del agua con lodos activados no da una estimación adecuada para eliminarla en una mezcla multicomponente.

Por ejemplo: los fenoles, sustancias conteniendo N_2 y O_2 , compuestos policíclicos aromáticos y ftalatos, fueron eliminados biológicamente, mientras que los compuestos volátiles fueron removidos por una combinación de tratamiento biológico y desorción. Tanto la biodegradabilidad como la constante de desorción de cada contaminante proporcionan bases de predicción para estimar la concentración de los efluentes (107).

Los efectos de biodegradación, desorción por aereación y oxidación biológica en las constantes cinéticas para una variedad de compuestos y la consecuencia de estos efectos, sirvieron de base para proponer modificaciones de los modelos de estimación y predicción (108).

Uno de los desperdicios de la industria petrolera es la descarga de aldehídos saturados ($HCHO$, AcH) y aldehídos insaturados de bajo peso molecular (acroleína, crotonaldehído). Estos compuestos son altamente tóxicos y no se pueden tratar por medios biológicos. Ocasionalmente se usa cal como destoxificante ya que disminuye la carga de la demanda biológica de oxígeno (BOD) y es económica. Los polialcanos formados son menos tóxicos. La hexosa formada puede usarse como una fuente de carbón para microorganismos durante el tratamiento biológico. Mediante reflujo de una solución al 1% de $HCHO$ con 0.5% de cal se obtuvo en 5 min. como resultado un cambio de: toxicidad, BOD y COD de 99.6, 47.0 y 66.8% respectivamente. Después de neutralizar y diluir, la solución podría tratarse apropiadamente con un método biológico. Los compuestos vinílicos se tratan de manera similar (109).

La fermentación del metano tiene dos ventajas en el tratamiento del agua de desperdicio: primera, la mayoría de los contaminantes orgánicos se convierten en metano (una fuente de energía) y segunda, aumenta la síntesis de biomasa en la mayoría de los contaminantes industriales. Por ello se han realizado numerosos experimentos para determinar la biodegradabilidad de una amplia variedad de compuestos que se pudieran tratar de manera similar a la fermentación de metano (110).

CAPITULO 4
CONTROL DE RIESGOS

4.1 A la salud.(111).

La acroleína es tóxica y muy irritante. Debido a su alta presión de vapor se producen rápidamente concentraciones peligrosas en el aire. Los vapores lesionan las vías respiratorias, los ojos, éstos se enrojecen, lagrimean y se inflaman los párpados. Su contacto produce severas irritaciones y quemaduras.

La acroleína es un veneno ya sea ingerida o por penetración epidérmica. Se puede manejar sin riesgo si los trabajadores han sido instruidos en los procedimientos seguros de trabajo y están dotados con el equipo necesario.

Siendo la acroleína una sustancia tan intensamente irritante es muy improbable que un trabajador voluntariamente se exponga a concentraciones peligrosas. Una persona atrapada bajo altas concentraciones de sus vapores será seriamente ó fatalmente afectada.

4.1.1 Toxicidad aguda.

Los efectos riesgosos cuando se ha absorbido a través de la piel son encubiertos por la acción irritante. Al respirar los vapores, causan irritación en nariz y garganta con una sensación de presión en el pecho y dificultad para respirar, comúnmente se presentan náuseas y vómito. En exposiciones prolongadas puede haber pérdida de conciencia. Según la cantidad de exposición

se presenta congestión pectoral o edema pulmonar. En trabajo experimental se propone que la acroleína puede penetrar a través de la piel en cantidades peligrosas; pero no hay información al respecto.

Las quemaduras por contacto deben ser tratadas como las causadas por calor.

En estado líquido causa quemaduras, inclusive en una solución al 10%. Todos los casos de contacto ocular deben ser revisados por un médico.

4.1.2 Toxicidad crónica.

No se conocen casos de toxicidad crónica. Los vapores son tan irritantes que no hay persona que tolere una exposición que cause una enfermedad crónica.

Un contacto continuo a través de la piel produce una irritación crónica que se desarrolla en dermatitis.

4.2 Higiene y medidas preventivas(111).

El personal que maneja acroleína debe ser repetidamente instruido en los riesgos del producto y sus procedimientos de manejo seguro.

4.2.1 Higiene ambiental.

La acroleína siempre debe ser manejada en lugares bien ventilados y sistemas completamente cerrados. Su TLV es de 0.5 ppm. Las propiedades irritantes de la acroleína son claramente evidentes a la mayoría de las personas a una concentración de 1 ppm. En el caso de derramamientos de acroleína, el área debe

ser evacuada hasta tener distintos equipos de auto-respiración en las cercanías del área donde se usa la acroleína.

4.2.2 Higiene personal.

Se debe evitar el contacto con líquidos y vapores de acroleína. Para su manejo se deben usar lentes herméticos y resis-
tentes a vapores químicos, así como botas, mandiles y guantes de hule. El equipo para protección a la respiración se empleará cuando se suponga la presencia de vapores. Cuando las operaciones se lleven a cabo en un lugar cerrado se debe proveer a los trabajadores de máscaras.

El area de trabajo deberá estar acondicionada con varias regaderas y lava-ojos. Los empleados estarán familiarizados con la localización y operación de estos equipos, al igual que con el de respiración.

Los trabajadores deberán reportar cualquier exposición a la acroleína. Ya sea en estado líquido o vapor, la cual provoca los siguientes síntomas:

Comezón en la piel.

Ojos llorosos.

Tos.

Dolor o sensación de opresión en el pecho.

Nauseas.

Piel rojiza.

El examen médico periódico es suficiente para fines de verificación y diagnóstico. Se tratará de excluir a personas que por naturaleza tengan hipersensibilidad dérmica y problemas respiratorios.

4.3 Fuego y explosión.

El fuego es una reacción de un material con el oxígeno del aire, en la que hay un rápido desprendimiento de energía (en forma de luz y calor).

La explosión es la igualación súbita de una fuente de alta presión con la presión atmosférica, resultando una onda expansiva (112).

Los principios fundamentales para la prevención y protección contra incendios son: evitar que se inicie el incendio, cuidar que todo incendio se pueda cubrir de inmediato, evitar que se extienda el fuego, extinguirlo con rapidez y la evacuación del personal (113).

La acroleína es altamente inflamable y sus vapores forman mezclas explosivas con el aire. Debe ser tratada como un riesgo de fuego debido a su punto de inflamación de -25°C (copa cerrada). Es esencial evitar fuentes de ignición, en cualquier lugar donde se maneje acroleína en contacto con aire atmosférico (111).

4.3.1 Agentes de extinción.

Los métodos para extinguir fuego por acroleína, varían según la situación. No solo se debe de considerar el riesgo del fuego sino también el de los vapores que se dispersan en el área cercana cuando aquel ha sido extinguido. Los agentes extintores son: agua (aspersión), espumas inertes y dióxido de carbono. Dependiendo de la localización y exposición también se usan aspersores automáticos y sistemas de inundación.

En fuegos en los que se involucra una pequeña cantidad de acroleína se recomienda extinguirlos rociando agua. Con grandes

cantidades, es preferible espuma debido a que se obtiene una capa que además de extinguir el fuego reduce la evaporación de la acroleína remanente.

La disminución de la evaporación permitirá el acceso de personas equipadas para evaluar las condiciones. Es importante asegurarse que la espuma cumpla con esta propiedad, la reactividad ácido-base de la acroleína con materiales fuertemente alcalinos puede causar reacciones violentas si quedan grandes cantidades de acroleína después de que el fuego se ha extinguido.

Si la presión aumenta en los recipientes que contienen acroleína y están siendo expuestos al fuego, el área debe ser evacuada.

En el diseño de una planta de proceso es muy importante considerar como fundamental la protección a la vida y a la propiedad, el equipo a prueba de fuego, reducirá la probabilidad de incendio (diseño preventivo) y atenuará las consecuencias si el incendio ocurre (diseño de protección). La selección final es un balance entre ambos diseños (114).

Debido a las propiedades de la acroleína, se debe dar mayor énfasis al diseño previendo la explosión, con la cual se incluye al fuego. En la mayoría de los accidentes los daños ocasionados por las explosiones superan a los daños por incendio. En plantas petroquímicas (hidrocarburos) dos tercios de los incendios se iniciaron con una explosión.

Las propiedades de la acroleína (líquido, límite de explosión de vapor de acroleína en aire, de 2.8 a 3.1% en volumen, punto de inflamación (copa abierta) -26°C , copa cerrada: 17°C , temperatura

de autoignición 234°C, alta reactividad, etc.) nos indican el riesgo potencial de explosión e incendio. Por ello debe manejarse en equipo cerrado donde se evite el contacto con oxígeno. Si no es posible evitar el contacto con aire, se buscará evitar todas las fuentes de ignición.

De los incendios nocturnos se derivan fuertes pérdidas si no se prevé que las puertas de las fábricas puedan abrir rápidamente. Es indispensable considerar las vías de acceso de los bomberos a cada edificio de la planta, así como la certeza de siempre tener vía libre, evitando pasajes angostos y material apilado. Contar de preferencia con una ruta especial, dotándola de señales apropiadas delimitando las áreas que deben estar desocupadas (113).

4.4 Equipo contra incendio.

La instalación de un sistema de detección apropiado se efectúa en el lugar donde se ubicaría, el tipo de fuego esperado. Para ubicarlo correctamente se consideran: las características del detector, espacio entre equipos, arreglo físico en el área en que se ubican los detectores, patrones de movimiento de aire y posibles puntos de origen del fuego.

Un sistema de alarma pondrá en aviso tanto al personal que labora, como al personal destinado a atender las emergencias. Esta alarma puede ser sonora y en zonas de mucho ruido, luminosa.

Existen hoy en día sistemas automáticos que además de dar la alarma, ubican y delimitan la zona afectada realizando las primeras acciones de control del fuego (113).

En el caso de acroleína, si llegara a existir la probabilidad de acumulación de vapores, se haría necesaria la instalación de un equipo de detección de gas inflamable. Estos equipos consisten en un detector y una unidad de control. La unidad de control se calibra en función de los gases a detectar.

Empleando agua para controlar el fuego, hay dos sistemas de aspersores: de inundación y automáticos. Los aspersores por inundación al detectarse el posible incendio actúan todos al mismo tiempo, en los aspersores automáticos debido a que cada aspersor posee su propio sistema de control actuarán según capten.

Un agente extintor que no deja residuos ni es conductor recomendado para instalaciones eléctricas, equipo electrónico, cuartos de control, etc. es el "NFPA 12" cuyo sistema de extinción opera con dióxido de carbono. Basa su funcionamiento en la reducción del contenido de oxígeno a un nivel tal que no se lleva a cabo la combustión, siendo peligroso su uso en áreas ocupadas. El empleo de estos sistemas se limita a casos muy específicos. Debido a que el agente es un gas, el área protegida por el sistema deberá estar encerrada de modo que se pueda mantener la concentración de extinción (114, 115).

El empleo de espuma como medio extintor se encuentra muy difundido.

La clasificación de la espuma es: baja, media y alta expansión, con rangos de: 2 a 15, 15 a 100 y 100 a mayores de 1000, respectivamente; donde éstos dígitos indican el número de volúmenes producidos de espuma a partir del volumen de solución.

Las espumas de baja y media expansión se pueden emplear en lugares donde el viento actúe a una fuerza más bien baja, al contrario de la espuma de alta expansión que se usa en lugares donde a pesar del viento, éste no sea capaz de dispersarla.

La espuma debe aplicarse a un flujo aproximado de 4 l/min por m² de área a controlar, en función de la substancia empleada. NFPA 11, 11A, 11B, 409 y 16.

La espuma se origina de una solución concentrada y agua, que se mezclan con aire (en ocasiones nitrógeno) figura 4.1. El agua no debe de tener contaminantes que alteren la tensión superficial y origine una espuma inestable.

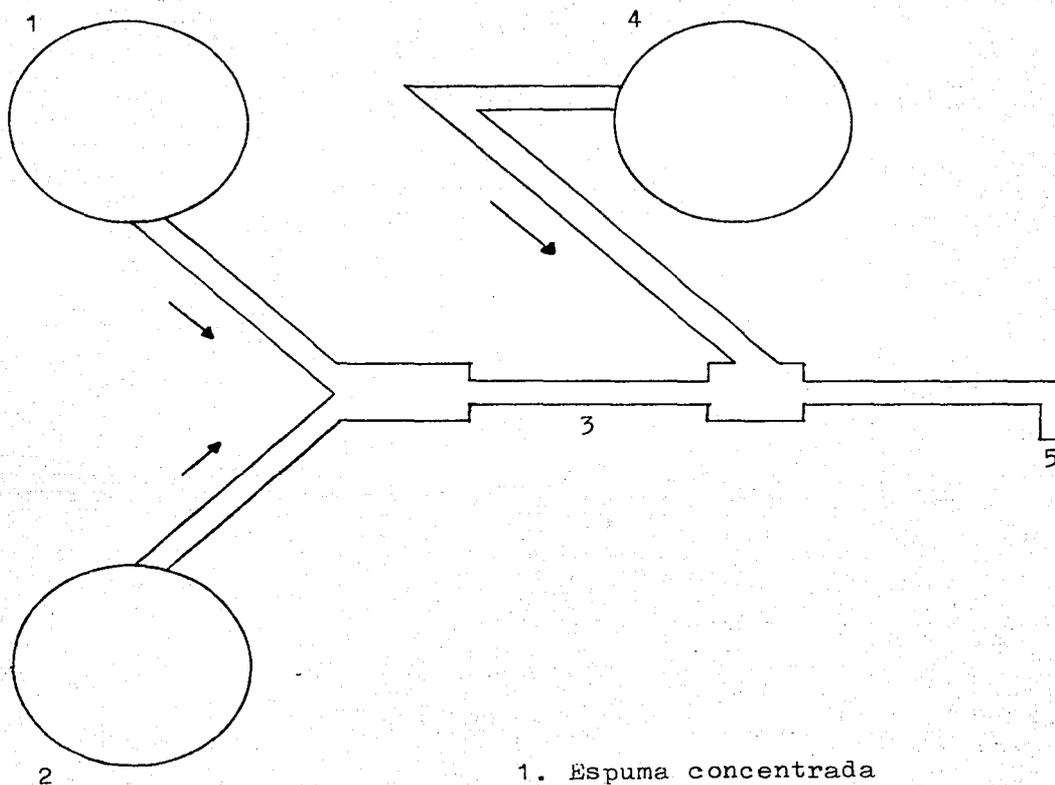
Existen diversos tipos de concentrados, siendo los de baja expansión los empleados en plantas de proceso de hidrocarburos. En general se tienen: espumas fluoroprotéicas, espumas que forman películas acuosas y espumas del tipo alcohol.

Por sus propiedades en el caso de acroleína se emplean las espumas de tipo alcohol pues deberán resistir el ataque químico y los efectos de solubilidad (116).

4.5 Edificios y ventilación.

La acroleína es altamente reactiva, tóxica e inflamable, es preferible que su manejo se realice en zonas descubiertas, en lugares cerrados será necesario proteger compresores y equipo en general así como el almacenaje temporal de recipientes pequeños (excepto reactores) como operación previa a su embarcación.

Figura 4.1 Extintores de espuma. Principio de operación.



1. Espuma concentrada
2. Agua
3. Solución
4. Aire
5. Salida de espuma.

Donde se requiera protección climática, es preferible solo usar techos.

Los recipientes que contengan acroleína deberán ser de un tamaño relativamente chico con paredes y pisos contra incendio.

En cuartos largos debe haber por lo menos dos salidas y ninguna porción del mismo o edificio debe estar a más de 22 m de la salida mas cercana. Debe haber un número extra de salidas en función de personas en el edificio.

Los pasillos deben estar libres de obstrucciones en todo momento para permitir la salida rápida del personal.

Las puertas de salida y emergencia deben abrir en el sentido del movimiento, ser metálicas y amplias para desalojo súbito por efectos de pánico.

Una construcción con materiales adecuados limita la expansión del fuego y disminuye los daños causados por una explosión. Debe evitarse el uso de materiales combustibles.

La estructura y los componentes de los edificios (columnas, travesaños, paredes, pisos y cielo raso) serán resistentes al fuego y calor durante determinado tiempo. Estos materiales (como concreto reforzado), han sido probados bajo condiciones controladas (temperatura y tiempo), puesto que no existe construcción que resista indefinidamente los efectos del fuego.

Los aspectos considerados esenciales para la seguridad del personal son las estructuras que sostienen: tuberías, equipo o reactores, edificios de control o centros de monitoreo, salidas y las paredes o barreras que limitan las áreas de proceso de

alto riesgo (112).

Una buena ventilación es esencial en cuartos o áreas donde se maneja acroleína, evitándose la acumulación de mezclas explosivas o que irriten a los trabajadores. El tipo de ventilación depende de factores tales como: la densidad del vapor, espacios de aire muerto, temperatura, corrientes de convección, dirección del viento, etc., los cuales se considerarán para la instalación del ventilador, su tipo y capacidad. Todos deben ser a prueba de explosión ya sean mecánicos o eléctricos (117).

4.6 Diseño de equipo.

Debido a las propiedades de la acroleína el diseño de la tubería y equipo es altamente especializado. Los problemas técnicos del diseño de equipo, ventilación adecuada y procedimientos de operación, requieren de la máxima seguridad y economía.

4.6.1 Tipos de sistemas

Usando acroleína como materia prima es preferible operar sistemas totalmente cerrados, con una atmósfera libre de oxígeno para operaciones en que se adicione o maneje acroleína se deben evitar equipos abiertos. Las descargas de los ventiladores deberán pasar por un lavado para eliminar los vapores de acroleína o bien quemarlos en un sistema apropiado.

Las líneas de ventilación, de válvulas de alivio y discos de seguridad no deben ser numerosos, debido a los efectos de presión inversa en estos aparatos.

En procesos donde la acroleína se caliente se recomiendan controles automáticos de temperatura, con supervisión constante para cubrir posibles fallas.

Como medio de calentamiento de acroleína y sus mezclas se recomienda vapor de baja presión o agua caliente con controles separados de sobret temperatura para causar interrupción de la operación.

4.6.2 Equipo eléctrico.

Un control inadecuado sobre equipos, potencia eléctrica, calor, luz, etc., pueden causar incendios y explosiones. Para evitar accidentes, todas las líneas eléctricas serán instaladas de acuerdo a los códigos vigentes de seguridad (por ejemplo: Art. 500 de "National Electrical Code"). Motores, controles, "switches" relevos, luces, etc. deben tener los requerimientos estipulados para los mismos (NEC: clase 1, grupo D). Con el equipo de calentamiento no se debe aumentar la temperatura de la acroleína en recipientes abiertos a más de 80% de su temperatura de autoignición, pudiendose usar para este fin lámparas eléctricas aprobadas.

4.6.3 Electricidad estática.

Las chispas ocasionadas por la electricidad estática pueden encender las mezclas de vapor de acroleína con aire, si se encuentran dentro del rango de inflamabilidad.

El flujo de la acroleína por ductos o su descarga, genera electricidad estática, por lo que se deben conectar las tuberías a tierra, para evitar este riesgo. Antes de vaciar la acroleína de un recipiente metálico a otro, ambos recipientes deben ser conec-

tados a tierra e interconectados electricamente. Todo el equipo metálico, tuberías, tanques, mezcladores, alambiques y cualquier superficie metálica con la que la acroleína entre en contacto debe estar conectada a tierra, de modo que su resistencia con respecto a ésta sea de 5 ohms. Para transmisión de potencia por medio de bandas impulsoras se recomiendan bandas "V". Tanto las poleas como las bandas transportadoras deben estar conectadas a tierra, las bandas no conductoras acumulan cargas eléctricas y deben evitarse. No se debe manejar acroleína cuando exista una tormenta eléctrica.

En el diseño de equipo, no se debe olvidar la selección de material adecuado para resistir las condiciones de operación. La calidad del equipo será fundamental, ya que muchos incendios y explosiones se relacionan con fallas del mismo o sus componentes (111).

El arreglo físico también es importante en el aspecto de seguridad, en un área de alto riesgo habrá de considerarse al equipo y los materiales que se pueden ver involucrados en un incendio o explosión, permitir una evacuación del personal durante emergencias y el fácil acceso para las operaciones de combate al fuego.(112).

CAPITULO 5
MANEJO Y SEGURIDAD

5.1 Empleados.

La seguridad en el manejo de acroleína se basa en la capacitación de los empleados, su supervisión y el uso apropiado del equipo de seguridad.

El entrenamiento periódico de todos los empleados, tanto nuevos como veteranos, aunados a una supervisión responsable evita los riesgos de un manejo incorrecto de la acroleína. Cada empleado debe saber que hacer en una emergencia, por ejemplo, cualquier derrame debe ser limpiado inmediatamente.

Un especial énfasis se debe dar en la reactividad de la acroleína. La importancia de evitar la contaminación con materiales alcalinos o fuertemente ácidos es primordial.

Es aconsejable que con cierta periodicidad se formulen una serie de preguntas para evaluar el nivel de seguridad debido a lo riesgoso del producto.

El entrenamiento debe incluir; instrucción y evaluación periódica de la localización, motivo y uso del equipo de protección personal, equipo de emergencia, equipo contra incendio, así como regaderas, lava ojos, bebederos o la fuente más cercana de agua para uso de emergencias. Recomendaciones como sería evitar la inhalación innecesaria de acroleína y todo contacto directo con el líquido. Reportar a la autoridad los signos de enfermedad y todos los casos de falla de equipo (118).

5.2 Equipo de protección.

El equipo de protección personal no es un buen sustituto de condiciones seguras de trabajo, de una correcta ventilación o una adecuada conducta de los empleados.

Se deberá hacer conciencia que el equipo de protección protegerá solo a quien lo use correctamente.

Bajo condiciones que se deba usar equipo de seguridad, se deberá seleccionar equipo que soporte cualquier riesgo potencial.

En una planta es muy importante la seguridad de los empleados. Cuando existe el peligro de objetos que puedan caerse deben usarse cascos, de no considerarse necesarios, un gorro puede dar protección a fugas o salpicaduras.

A las personas que manejan tambores o latas, se recomienda usen zapatos de cuero o hule con casquillo de acero. Se pueden usar los zapatos de hule sobre los de piel. Es importante limpiarlos y ventilarlos después de haberse contaminado (111).

La ropa de las personas será de un tejido cerrado. Pues el contacto de la piel con la acroleína, en forma sostenida o intermitente, puede producir dermatitis. Es imperativo que la ropa contaminada sea quitada inmediatamente y lavada antes de volver a usarse. El área afectada del cuerpo será lavada con jabón y agua abundante.

Tanto los guantes como delantales deben ser impermeables a líquidos y vapores. Cuando los empleados usen guantes de goma o plástico, deberán contener forros intercambiables de algodón para absorber la transpiración y ser por ello más cómodos. Si se usan

guante de piel, su forro interior será suave para evitar irritaciones debidas a las constantes fricciones. Los guantes cubrirán manos y antebrazos(119).

Como una medida de higiene general, se debe facilitar la limpieza individual al final del día.

Las caretas de plástico tienen un valor limitado en la protección de cara y ojos, debido a los efectos de olor y lacrimógenos de la acroleína. Actualmente las caretas pueden retener los vapores de acroleína y prevenir así que se dispersen. Mientras que para otras sustancias químicas se usa la máscara, para el caso de la acroleína se propone una máscara completa con protección a la cabeza.

En condiciones de operación con exposición continua de acroleína, los "goggles" son lo más adecuado, siendo los más seguros los de tipo copa o bien con armazón de hule con lentes de plástico o vidrio resistente al impacto. Deben estar cuidadosamente ajustados para evitar toda posibilidad de contacto de la acroleína y los ojos.

Como una opción de seguridad continua, como podría ser en el laboratorio, se usan anteojos con protección lateral (no horadada). Estos no deben sustituir a los descritos anteriormente cuando el riesgo de contacto continuo es alto.

Debidos a fallas en tuberías o derramamiento de acroleína, los empleados quedan sometidos a exposiciones severas, deberán estar provistos del equipo de protección y entrenados con respecto a su uso y cuidado.

El equipo de protección se someterá a mantenimiento, limpieza y esterilización tanto periódicamente como después de cada uso personal.

Los equipos más comunes poseen las siguientes características:

a) Aparato de respiración autónoma. Permite a quien lo usa llevar una reserva de aire u oxígeno comprimidos, o bien el modelo de autogeneración que produce oxígeno mediante una reacción química. Estos sistemas permiten una considerable movilidad, el tiempo que el equipo provee de protección varía de acuerdo a la cantidad de aire, oxígeno o sustancias transportadas.

b) Máscaras de presión positiva. El portador debe ser capaz de usar la misma ruta de entrada y de salida, tomando precauciones para mantener la manguera de alimentación libre de enredarse. Abastecida por ventiladores que no requieren lubricación interna, el ventilador debe estar ubicado en un área libre de contaminantes.

c) Máscaras con línea de aire, abastecidas con aire limpio y comprimido. Usualmente éstas máscaras son abastecidas con una línea de aire al área, desde un compresor. Es muy importante, que el abastecimiento de aire se tome de una fuente limpia y que no este contaminada con derivados de petróleo. El método más seguro es de usar un compresor separado del tipo que no requiere lubricación interna. En todos lugares donde se ubique un equipo deberá haber reductores de presión y válvulas de alivio así como filtros y trampas de aire (28.32 l.) a presión con válvula regulable. Este

arreglo se puede usar combinado con una planta de aire y un pequeño cilindro con aire comprimido para escapes de emergencia.

Es indispensable conocer los detalles de uso del equipo (instruccionales, distribuidores, demostraciones, simulacros, etc).

d) Máscaras de gas tipo "Canister". Equipadas para cubrir por completo la cara y ajustada a un recipiente para absorber los vapores tóxicos, este sistema provee de una protección a concentraciones que no excedan el 2% en volumen o según las especificaciones del fabricante. No será aconsejable usar este equipo cuando la concentración del vapor es desconocida y pueda existir una deficiencia de oxígeno. El contenido de oxígeno en el aire no debe ser menor a un 16% del volumen. Las máscaras se usarán solo durante pequeños períodos de tiempo. El usuario debe ser prevenido que debe abandonar el área contaminada inmediatamente que detecte el aroma del vapor, ya que esto indica: que la máscara no está funcionando debidamente, que la concentración del vapor es demasiado alta, que el recipiente está saturado o que la máscara no está debidamente ajustada.

Cuando junto con la acroleína se encuentran vapores con poco o ningún aroma, las máscaras se equiparán con recipiente universal para todo tipo de gases.

Estos equipos de respiración proveen de aire solo durante un limitado período de tiempo. Este tiempo está afectado por la actividad que desarrolla la persona que lo emplea.

El almacenamiento del equipo anteriormente descrito cumplirá con ciertas características, protegido de la humedad, temperaturas

extremas y de la luz del sol, además de estar cerca del área de mayor riego, ya sea para escapar o bien para rescate (111,117).

5.3 Manejo.

Un procedimiento seguro de almacenaje y manejo involucra sistemas de instrumentación y control. Estos sistemas incluyen: la temperatura y presión del reactor, el flujo del sistema de enfriamiento, el flujo de alimentación de reactivos, el mezclado, niveles críticos del reactor y la pureza del producto.

En procesos en los que se manejen reacciones químicas con acroleína, para procurar una manera segura, se debe tener un control en los parámetros de reacción; temperatura, presión, mezclado y flujo de alimentación (tanto reactivos como catalizador). La falta de control en uno o varios de estos parámetros puede conducir a una explosión. Es importante la selección del material de construcción, para evitar reacciones en los componentes alimentados (111,112,120).

Cuando se maneja acroleína se deben guardar todas las precauciones hacia la salud y riesgo de incendio. En el área cercana se colocarán letreros "NO FUMAR", usar herramientas anti-chispas y otras señales de advertencia requeridas por la operación. En caso de haber fugas o derramamientos, solo el personal debidamente protegido podrá tener acceso a esa área.

Si es necesario usar la máscara de protección total de la cara, una persona deberá permanecer en el lugar inmediato al área contaminada. Esta persona tendrá la responsabilidad de determinar

cuando la contaminación sea severa y se deban suspender las operaciones y tomar medidas correctivas.

En recipientes donde existan fugas, se removerán al exterior o serán llevados a lugares bien ventilados donde sea posible transferirlos a recipientes adecuados.

Los muelles y sus alrededores se consideran peligrosos, al ser lugares donde se descarga la acroleína, se deben evitar las posibles fuentes de ignición, como podrían ser las locomotoras o equipo automotor.

Es muy importante el manejo y tratamiento de los tambores que contienen sustancias tóxicas (121, 122).

5.4 Limpieza de tanques y equipo.

La limpieza de tanques y equipo se debe efectuar bajo la dirección de gente entrenada en todos los riesgos y seguridad necesaria para desempeñar su trabajo.

Antes de realizar una reparación es necesario purgar y limpiar con chorro de agua y después con vapor, los tanques y el equipo como: bombas, líneas y válvulas, hasta que queden libres de olor. Nunca se permitirá que se repare el equipo mientras esté en operación y las líneas llenas. Si se van a remover las tuberías o abrir las bridas, primero se deben aflojar los tornillos de abajo y según las líneas que hayan sido enjuagadas, se deberá tener cuidado de evitar el contacto personal con el líquido de purga del equipo. Las fugas en líneas o equipo deben ser eliminadas con chorros de agua hacia el desagüe.

Cuando se vaya a reparar tanques o equipo, lo primero será

vaciar todo el líquido, todas las conexiones serán purgadas y enjuagadas.

En los tanques se usará vapor para remover los residuos de acroleína y sus vapores. Las líneas de vapor serán suficientes para aumentar la temperatura del tanque arriba del punto de ebullición de la acroleína y deberá mantenerse el flujo de vapor hasta que se hayan eliminado los vapores de acroleína y el vapor de agua esté libre del aroma de la acroleína.

Para enfriar el tanque, se llenará con agua y se enjuagará una o dos veces.

La acroleína volatilizada por el vapor no debe tener una concentración como para contaminar el área de trabajo arriba de los límites permisibles. Las líneas de vapor y agua deben ser conectadas para prevenir la acumulación de electricidad estática.

5.5 Reparación de equipo de proceso.

Las reparaciones externas en un tanque, cortar, remachar o soldar se permitirán después de limpiar y estar seguros que el tanque esté libre de vapores. Con el afán de proteger a los trabajadores se realizarán pruebas de detección de acroleína.

Todas las reparaciones exteriores de tanques y equipos que habían contenido acroleína, se podrán revisar siempre y cuando hayan sido completamente purgados con vapor. La purga deberá continuar mientras la reparación continúe. Una vez limpio el tanque se recomienda llenarlo con gas inerte antes de soldar.

En cualquiera de los casos, si el trabajo de reparación se interrumpe, se deberá revisar la atmósfera del tanque antes de

reiniciar el trabajo (111).

5.6 Recipientes usuales de embarque.

La acroleína esta clasificada como un "líquido inflamable". Como tal, será empacada en recipientes con determinadas especificaciones, embarcada en vía terrestre, marítma o aérea.

Debido a su alta reactividad será inhibida y el abastecedor deberá considerar cuidados especiales en su manejo.

Un tambor de metal debe tener una capacidad menor a 208 l. y una apertura no mayor a 5.8 cm de diámetro.

Los recipientes metálicos con una capacidad no mayor a 19 l. se transportarán en cajas de madera. En el caso de recipientes de vidrio, se trasladarán en recipientes de madera o fibra, ocupando solo un cuarto de volumen y el resto con amortiguadores de seguridad.

Si el transporte se realiza en carros tanque deben marcarse cerca del número de especificación "SOLO PARA ACROLEINA" (111).

5.7 Etiquetas de identificación.

En las sustancias químicas se ha reglamentado con respecto a sus etiquetas, para ello se consideran tres grupos: (1) productores, (2) distribuidores y (3) usuarios. En Estados Unidos existen diversas instituciones avocadas a regular la etiquetación por ejemplo: en productores, (1), Food and Drug Administration (FDA), Environmental Protection Agency (EPA), Manufacturing Chemist Association (MCA), Atomic Energy Commission (AEC), National Fire Protection Association (NFPA), en distribuidores (2), Office of Hazardous Materials DOT, International Air

Transport Association (IATA), Occupational Safety and Health Administration (OSHA), en usuarios (3), EPA, OSHA y AEC.

La acroleína esta regulada por tres dependencias, Coast Guard (CG), Office of Hazardous Materials Department of Transportation (DOT) y The International Air Transport Association (IATA).

DOT clasifica los materiales riesgosos en: Explosivos clase A, clase B, clase C, líquidos inflamables, sólidos inflamables, materiales oxidables, gases compresibles, venenos clase A,B y C, etc. En función de cada tipo de material se emiten normas con respecto al transporte e identificación del material.

Define lo que corresponde cada designación en la clasificación y regula: el empaçado, las indicaciones en los letreros de los vehículos de motor y del tren.

IATA publica regularmente un manual, detallando las normas para el transporte aéreo de materiales riesgosos.

Las etiquetas deberán especificar la naturaleza del riesgo y las medidas para prevenirlas.

Cada recipiente de acroleína debe ser identificado y etiquetado.

Los carros tanque deben sostener la placa "PELIGROSO" y estar marcados cerca del número de especificación "SOLO PARA ACROLEINA".

Se recomienda que todos los recipientes deban llevar la figura siguiente, o avisos en combinación con la etiqueta.

A C R O L E I N A

¡PELIGRO! EXTREMADAMENTE INFLAMABLE
PUEDE SER FATAL SI ES INHALADO
LIQUIDO CAUSA SEVERAS QUEMADURAS

Mantener alejado del calor, chispas y flama abierta.

Mantener recipiente cerrado.

Debe evitarse en ojos, piel o ropa.

Usar solamente con ventilación adecuada.

En caso de contacto, quitar inmediatamente la ropa contaminada incluyendo zapatos, lavar piel u ojos con agua en abundancia por lo menos durante 15 minutos; en ojos buscar atención médica. Lavar cuidadosamente la ropa antes de reusarla.

V E N E N O

LLAMAR AL MEDICO

PRIMEROS AUXILIOS:

Si es inhalado: Mover al paciente al aire fresco; si hay dificultad para respirar, iniciar con oxígeno a través del equipo adecuado.

Si es tragado y está conciente: provocar inmediatamente el vómito (con el dedo dentro de la garganta o agua caliente con mostaza o agua con sal).

General: Mantener al paciente cobijado; si está conciente darle café.

Las cajas que contienen recipientes \geq 1 l. de capacidad deben ser empacadas con los orificios de alimentación hacia arriba y fuera del recipiente debe ser marcada: "ESTE LADO HACIA ARRIBA".

Los tambores y cada caja que contenga recipientes deben llevar una etiqueta roja de líquidos inflamables.

Los trailers y vehículos de motor que transportan un peso igual o mayor de 0.07 toneladas deberán estar marcados de cada lado con la palabra "PELIGROSO".

Se requiere una etiqueta roja para líquidos inflamables en tambores u otros recipientes, la cual será quitada o cubierta con la etiqueta blanca "VACIO" antes de ser devueltas al distribuidor. Los letreros de "PELIGROSO" en los lados y la parte posterior de los transportes, después de descargar, deberán ser eliminados. El vehículo vacío debe ser retornado sin letreros, o bien letreros que digan "PELIGROSO VACIO" (111,117).

5.8 Almacenamiento.

En los almacenes donde se tenga acroleína, debe haber desagües. El piso debe tener un desnivel que se dirija hacia los desagües y éstos llevados a un lugar donde pueda ser retenido. En caso de no haber desagües se deberán construir bordes de 30 cm o canales cubiertos por parrillas dirigidas al exterior del almacén. En cualquier caso, solo en aquellos que estén bien protegidos se tendrá la seguridad al atender un derramamiento de acroleína.

Debido a las características de la acroleína, se ha empleado satisfactoriamente el uso de espuma en los casos de derramamiento (116).

Todas las áreas de almacenaje deben tener un sistema de aspersores automáticos o algún otro sistema extintor adecuado en almacenes cubiertos.

No se deben almacenar cerca de otros materiales combustibles ácidos o alcalinos.

Evitar el almacenaje de acroleína en recipientes de vidrio. En general se usan botes de lata, con vertedero y tapas herméticas o válvulas cerradas mediante resortes.

Debido a que el almacenaje de acroleína contiene muchos problemas relativos a factores como: el tamaño de los ventiladores, desagües y las distancias que los separan en función del espesor de la pared del tanque o protección se recomienda que los requerimientos de los tanques de almacenamiento se determinen a través de un especialista en protección contra incendio (111).

5.9 Eliminación.

El método de eliminación de acroleína, líquidos contaminantes o que contienen acroleína, depende de las condiciones locales. Se deben considerar las normas federales, del estado y locales que protejan la salud y regulen la contaminación.

Por el riesgo de la ignición de los vapores, los materiales que contienen acroleína, excepto en pequeñas cantidades, no deben descargarse directo al desagüe o albañal. Cuando son pequeñas cantidades se guían al desagüe con gran cantidad de agua de modo que se considere una contaminación insignificante, pues aún en bajas concentraciones es capaz de exterminar peces.

Un tratamiento de descontaminación en aguas residuales está

basado en el uso del bisulfito de sodio, otra opción es la incineración bajo condiciones controladas. Si esto no es posible, será quemada en un área apartada donde no se ponga en peligro a la comunidad de los alrededores. Estos tipos de quemadores siempre serán limitados a pequeñas cantidades y atendidos por personas con equipo apropiado para el control de fuego (111).

Siendo la acroleína una sustancia sumamente tóxica, en los procesos que se detecte como subproducto se deberá tener cuidado que si se descarga, será porque las concentraciones son muy bajas, de no serlo se deberá tratar el efluente para eliminar la acroleína.

El mejor sistema para tratamiento de los efluentes de una planta, será el sistema diseñado para esa planta. En el diseño se considerará la reducción máxima de contaminantes. Es aconsejable que durante el mismo proceso se vayan separando los efluentes para que no sea un gasto excesivo a tratar y se pueda aplicar un sistema más específico al contaminante (123).

Existen diversas opciones para eliminar los contaminantes, estas opciones son: reprocesarlos, venderlos, quemarlos, oxidación biológica y enterrarlos.

Los procesos de incineración deben ser muy eficientes, ya que se espera una eliminación de 99.99% del producto tóxico. Generalmente se supone que la eficiencia de un incinerador sea función del tiempo y la temperatura, sin embargo es de considerarse el diseño y operación correcta. En el diseño del incinerador se involucran: características del desperdicio a tratar, pruebas prelimina-

res de incineración, evaluación preliminar, diseño de ingeniería y compra de equipo, entrenamiento del operador y arranque (124).

Otra opción en la eliminación de efluentes tóxicos consiste en la oxidación con aire-agua (wet air oxidation, WAO). El cual se basa en la oxidación que se lleva a cabo por la solubilidad y difusividad del oxígeno en soluciones acuosas a altas temperaturas.

En el proceso entran al reactor el agua a tratar y una cantidad de aire comprimido (cerca de la cantidad estequiométrica) como se ilustra en la figura 5.1. El elevado calor de reacción, producido por el oxígeno aumentará la temperatura al máximo deseado.

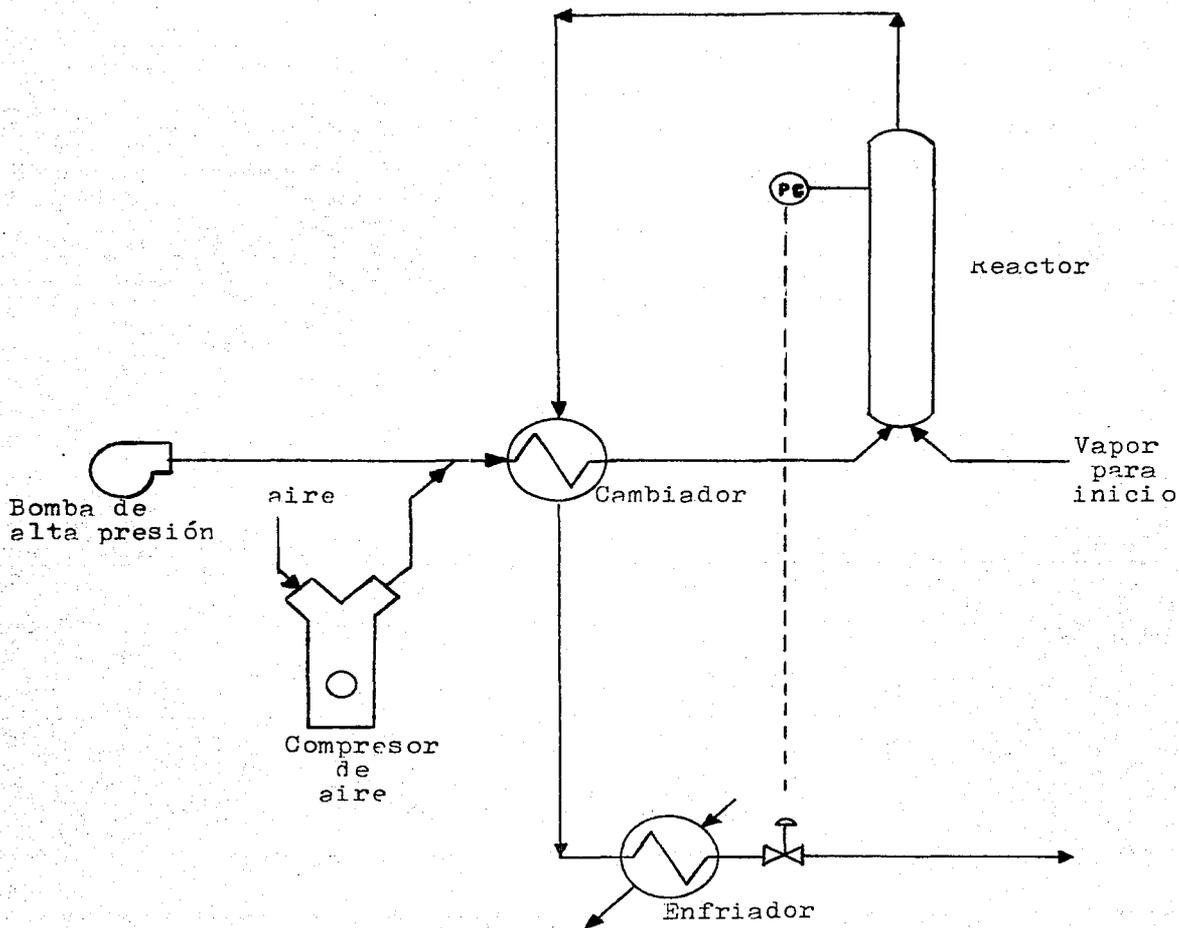
Así como en la incineración, las condiciones de oxidación empleadas en el proceso WAO (temperatura y tiempo de oxidación) variarán para obtener los objetivos propuestos. Al aumentar la temperatura el grado de oxidación aumenta. Como se muestra en la figura 5.2. Siendo más severas las condiciones de oxidación se provocarán cambios en los compuestos no biodegradables a sustancias degradables o bien si se desea recuperar una substancia orgánica valiosa, bastará con condiciones más severas en la oxidación para con ello eliminar las sustancias que demandan oxígeno.

Refiriéndose a costos, en el proceso WAO es mayor la inversión con respecto a la incineración, pero es menor con respecto a los costos de operación (125).

Para eliminación a nivel laboratorio, si se tiene un derrame pequeño, se absorbe con un papel, y se le prende fuego. Siendo mayor el derrame, es conveniente cubrirlo con bisulfito de sodio,

Figura 5.1

Diagrama de flujo básico para el proceso de oxidación con aire húmedo.



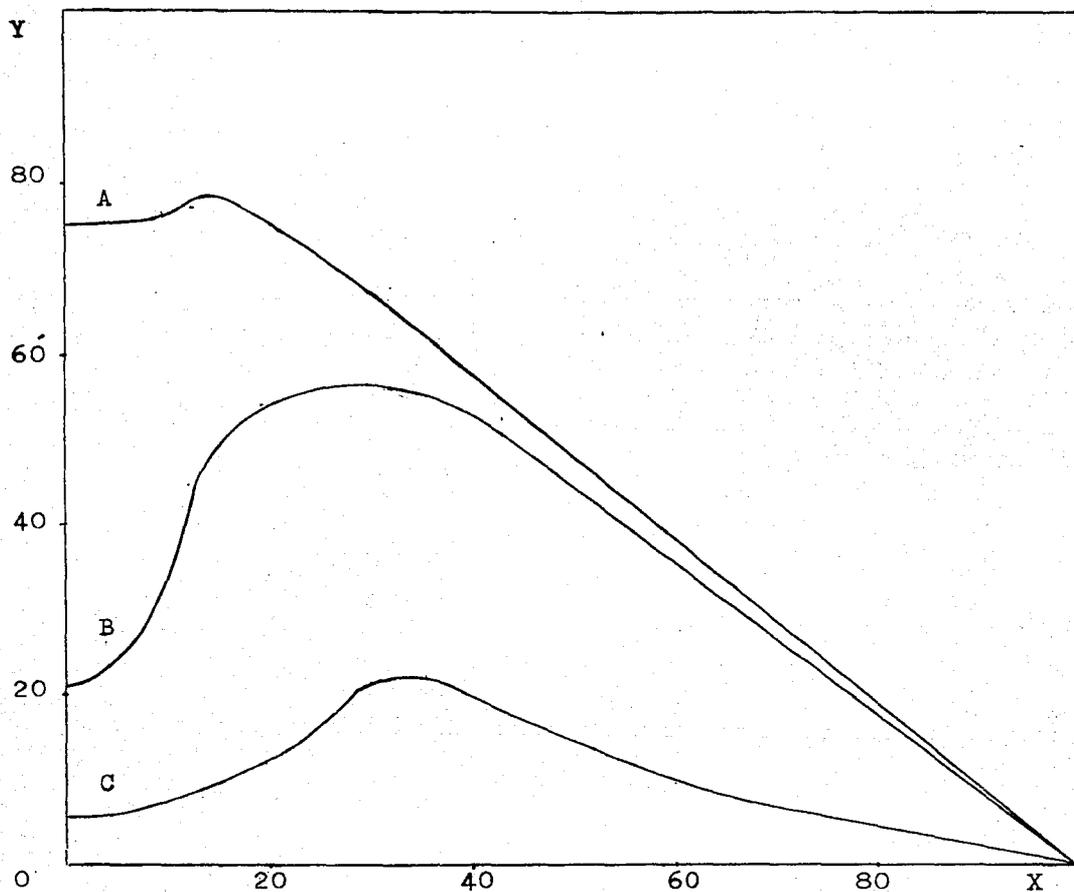


Figura 5.2 COD · BOD Vs. Porcentaje de oxidación.

Y % del valor inicial remanente

X % de oxidación

A. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

B. Demanda Biológica de Oxígeno (DBO)

C. Acidos volátiles.

añadir un poco de agua y mezclar, enjuagar con agua abundante y lavar el sitio donde se derramó con solución de jabón. Si la cantidad a eliminar es aún mayor se recomienda cualquiera de los siguientes procedimientos: Absorberlo y quemarlo en un hoyo o un incinerador, o disolverlo en un solvente inflamable (como podría ser acetona o benceno) y asperjarlo a un incinerador (126).

CAPITULO 6
PRIMEROS AUXILIOS

6.1 Principios generales.

El objetivo de los primeros auxilios en una fábrica, es precisamente dar un tratamiento inmediato a quienes han recibido daños a la salud en el curso de sus labores. Son muy importantes los siguientes puntos: contar con el personal competente, local, equipo adecuado y cooperación de los empleados.

Sería conveniente que el mayor número posible de personas adquiriera nociones de primeros auxilios para poder prestarlos en el momento necesario. El saber que hacer, permite en ocasiones salvar una vida, a menudo evita agravamiento de la lesión y siempre reduce el sufrimiento del accidentado. Además de estar en mejores condiciones para recibir el tratamiento definitivo.

En un accidente se recomiendan los siguientes aspectos; conservar la calma para evitar el pánico, actuar con rapidez y sin precipitación, es muy importante la calma ya que con ella se obtiene la confianza del accidentado.

Se inicia con un breve examen del enfermo para detectar sus posibles lesiones. Observando la posición del cuerpo se notará si algún miembro presenta una posición anormal.

En una lesión grave se dará aviso a un hospital, proporcionando información como sería; lugar del accidente, clase del accidente o lesión, si hay o no hemorragia y su intensidad, estado general del accidentado (nivel de conciencia, pulso, anormalidades de la

respiración, color de piel, enfriamiento, dolor intenso, etc.) luego solicitar recomendaciones.

Por último el aviso a los familiares y a las autoridades.

Es preferible dejar acostado al accidentado, de ser posible sobre su espalda. Si la cara está pálida, manténgase la cabeza baja. En caso de que la cara esté enrojecida, se le puede levantar un poco. Si vomita, póngase la cara hacia un lado para evitar que el vómito pase a las vías respiratorias.

En general es aconsejable salvo cuando hace mucho calor, poner debajo y por encima del herido frazadas o cualquier otra ropa que lo abrigue, hay que evitar la tendencia al enfriamiento, ya que puede producir un shock o agravarlo (61,127).

6.2 Rescate de emergencias.

Bajo ninguna circunstancia se permitirá a un rescatista entrar en tanques para sacar a una víctima de sobre-exposición, si no cuenta con el equipo adecuado de respiración, de seguridad y un ataque a la línea de alimentación. La salida del tubo de alimentación será controlada desde fuera del tanque. Otra persona inmediatamente se avocará a prestar auxilio. El rescatista deberá estar en constante contacto con la gente del exterior.

El levantar o transportar a un traumatizado en forma incorrecta puede en muchos casos agravar la lesión.

El transporte puede ser manual (cuando se transporta al herido sin ayuda de aparato alguno) o con material especial o improvisado (camilla, silla, etc.), o por medio de vehículos, automóvil, ambulancia, avión o helicóptero.

Es mejor conseguir o improvisar una camilla que el transportar de modo manual.

Según el tipo de lesión se podrá seleccionar una posición para transportar al herido. Si tiene lesiones leves, no ha estado inconsciente y muestra ecuanimidad, puede ir sentado. En los demás casos es preferible que el transporte sea acostado.

El transporte de un accidentado que no puede moverse por sí mismo origina distintas técnicas de levantamiento en función de su estado y el número de personas en condiciones de prestar ayuda (127).

6.3 Inhalación.

Un trabajador que ha sido alcanzado por vapores de acroleína será llevado inmediatamente a un área descontaminada. Si la respiración se ha detenido, se iniciará la respiración artificial por cualquier método conocido por el rescatista. Solicitar de inmediato al médico. Cuando la respiración ha sido restaurada se debe administrar oxígeno, pero solo por alguien que tenga conocimiento de la operación del aparato y teniendo la aprobación de un médico. El oxígeno se administrará el tiempo necesario para mantener el color normal de la piel. Se mantendrá al accidentado confortablemente cobijado. El tratamiento posterior será dirigido por el médico.

Cuando la respiración se suspende por contacto con acroleína o por cualquier otra causa, sobreviene el paro cardíaco y la muerte. Para salvar una vida se debe emplear un método de resucitación vía respiración artificial. Por su importancia y aplica-

ción se mencionan dos de los más comunmente usados, estas técnicas se denominan: de resucitación cardiopulmonar (RCP) y el método Sylvester. El primero (RCP) es el mejor, pero es necesario un contacto con el accidentado que puede provocar un envenenamiento del socorrista.

Si el paciente no respira y se está solo, iniciar el tratamiento de RCP colocando al accidentado acostado sobre sus espaldas y darle cinco respiraciones boca a boca. Luego intercalar una respiración durante cinco presiones sobre el corazón. Para presionar se coloca la palma de una mano sobre la mitad inferior del esternón apoyando la otra mano sobre la primera. Esta presión debe provocar que el pecho se hunda en su parte media 3 a 5 cm. Para realizar la presión del modo correcto y menos cansado, se mantienen los brazos extendidos e inclinarse hacia adelante de tal manera que los hombros estén casi directamente por encima del pecho del accidentado.

Estos movimientos de presión y aflojamiento deben efectuarse ininterrumpidamente, debiendo ser de igual duración. Si por cualquier razón se interrumpe este masaje cardíaco, no debe ser por más de cinco segundos. Cuando se presta el auxilio y se está solo, cada dos respiraciones seguidas se dan quince compresiones. Si dos personas atienden al accidentado el ciclo será de cinco compresiones por una respiración. Se debe seguir el masaje hasta que el corazón vuelva a latir o hasta que la muerte sea segura (61,117,127).

En el método Sylvester se acuesta al accidentado sobre su espalda, con una almohada o rollo de ropa debajo de la parte alta y posterior del torax (a la altura de los hombros) de tal manera que la cabeza quede baja y el pecho levantado. El que presta los primeros auxilios se colocará detras de la cabeza del paciente.

Primer tiempo: Exhalación. Se toman los antebrazos por su parte media y se doblan sobre la parte anterior y lateral del torax, comprimiendola con ellos, lo que expulsa el aire que contienen los pulmones. Esta maniobra dura aproximadamente dos segundos.

Segundo tiempo: Aspiración. Se traen los brazos en semicírculo hacia arriba, hasta que queden paralelos entre sí por encima de la cabeza, movimiento que dilata el torax haciendo penetrar aire al mismo. Este movimiento dura dos segundos, repitiendose alternativamente los movimientos de aspiración y exhalación unas 12 a 15 veces por minuto.

Si hay otra persona para ayudar, debe ocuparse de mantener la cabeza inclinada hacia atrás. Si hay vómitos o regurgitaciones girar la cabeza hacia un lado (127).

6.4 Contacto ocular.

Aún siendo muy pequeña la cantidad de acroleína líquida que esté en contacto con los ojos, inmediatamente deberán ser lavados con grandes cantidades de agua y ayuda del lavador de ojos más cercano, por lo menos durante quince minutos. Para asegurar el lavado de todos los tejidos se levantarán los párpados y se tra-

tará de enjuagar todas las partes posibles. Se solicitará un médico, preferentemente un especialista, para atender el problema desde los primeros momentos. Si el accidentado no puede ser atendido de inmediato por un médico, se debe repetir el lavado durante otros quince minutos. Después del primer lavado se pueden aplicar dos o tres gotas de un anestésico local ocular para mitigar el dolor. No se usarán ungüentos a menos que sean indicados por un médico (61,120).

6.5 Contacto corporal.

Siendo la piel el órgano más extenso del ser humano y teniendo el primer contacto con el entorno, su exposición a irritaciones y lesiones es muy común. La piel es una barrera que defiende de la acción de gérmenes, fuerzas físicas y sustancias adversas al resto del organismo.

Para evitar accidentes se procura mantener todo tipo de equipo (ductos, envases, mobiliario, ropa, etc.) limpio y ordenado. En industrias con riesgo de contacto con sustancias químicas nocivas, es aconsejable que los trabajadores puedan darse un baño después de realizar su turno y que cuenten todo el tiempo con ropa de trabajo adecuada y limpia (126).

Es muy importante enfatizar al personal el riesgo del material que se maneja, de modo que ellos sean los primeros en observar las medidas de seguridad.

En la literatura se mencionan numerosos factores relacionados con la predisposición a la acción de irritantes externos, y por lo tanto, a la dermatosis.

La causa más importante de predisposición es la falta de limpieza. La exposición continua puede inducir a hipersensibilidad de los individuos. Las lesiones descubiertas ofrecen poca resistencia a los irritantes externos.

Las personas de color son menos susceptibles a la dermatitis, las mujeres no presentan dermatosis aguda con tanta frecuencia como los hombres. Los trabajadores jóvenes se afectan con mayor frecuencia. La época del año también influye en la incidencia siendo más frecuente en verano que en invierno.

La transpiración mantenida y continua que se manifiesta por contacto con alcalis priva a la piel de su protección grasosa y facilita la absorción a través de ella. Siendo naturalmente grasosa ofrece cierta dificultad a la entrada de algunas sustancias (128).

En caso de contacto accidental con la piel, se conducirá inmediatamente al trabajador afectado a la regadera de seguridad. La ropa contaminada se quitará mientras se está en la regadera. Las áreas afectadas serán lavadas cuidadosamente, después de ésto se recomienda que se dé un baño con agua caliente y jabón. Si la persona afectada está usando el equipo de respiración deberá conservarlo hasta que se le haya quitado la ropa contaminada, debido a los vapores. Después de los lavados de emergencia un médico atenderá las quemaduras o irritaciones causadas sobre la piel. La ropa contaminada no podrá volver a ser usada hasta que no sea lavada y los zapatos serán aereados hasta que desaparesca el olor de la acroleína.

En la industria se dan lesiones en piel debido a agentes mecánicos (raspaduras, golpes, heridas), físicos (frío, calor, radiaciones) y químicos que son los más frecuentes. Con respecto a los agentes químicos se han clasificado en irritantes primarios y sensibilizadores. Los irritantes primarios provocan una reacción inmediata en la piel justo en el sitio de contacto, los sensibilizadores no necesariamente se manifiestan en la piel en su primer contacto, por lo cual se considera a la acroleína como irritante primario.

La etiquetación de las sustancias tóxicas es muy importante pues debe contener información de la sustancia, así como medidas de emergencia (119,128).

6.6 Ingestión.

No es común que la acroleína sea ingerida. Si esto llegase a ocurrir, la víctima debe tomar grandes cantidades de agua y se deberá inducir el vómito. Mantener al paciente cobijado. Llamar al médico.

Nunca se debe dar nada por vía oral a una persona inconsciente (61).

6.7 Tratamiento médico.

La quemadura de piel debida a acroleína no es distinta a las quemaduras de otras sustancias químicas y usualmente responde bien al tratamiento que se podría aplicar a una quemadura de fuego.

Respirar los vapores de acroleína pueden causar un edema pulmonar. Es aconsejable mantener a un trabajador que ha respirado una apreciable cantidad de vapor de acroleína bajo observación durante doce horas.

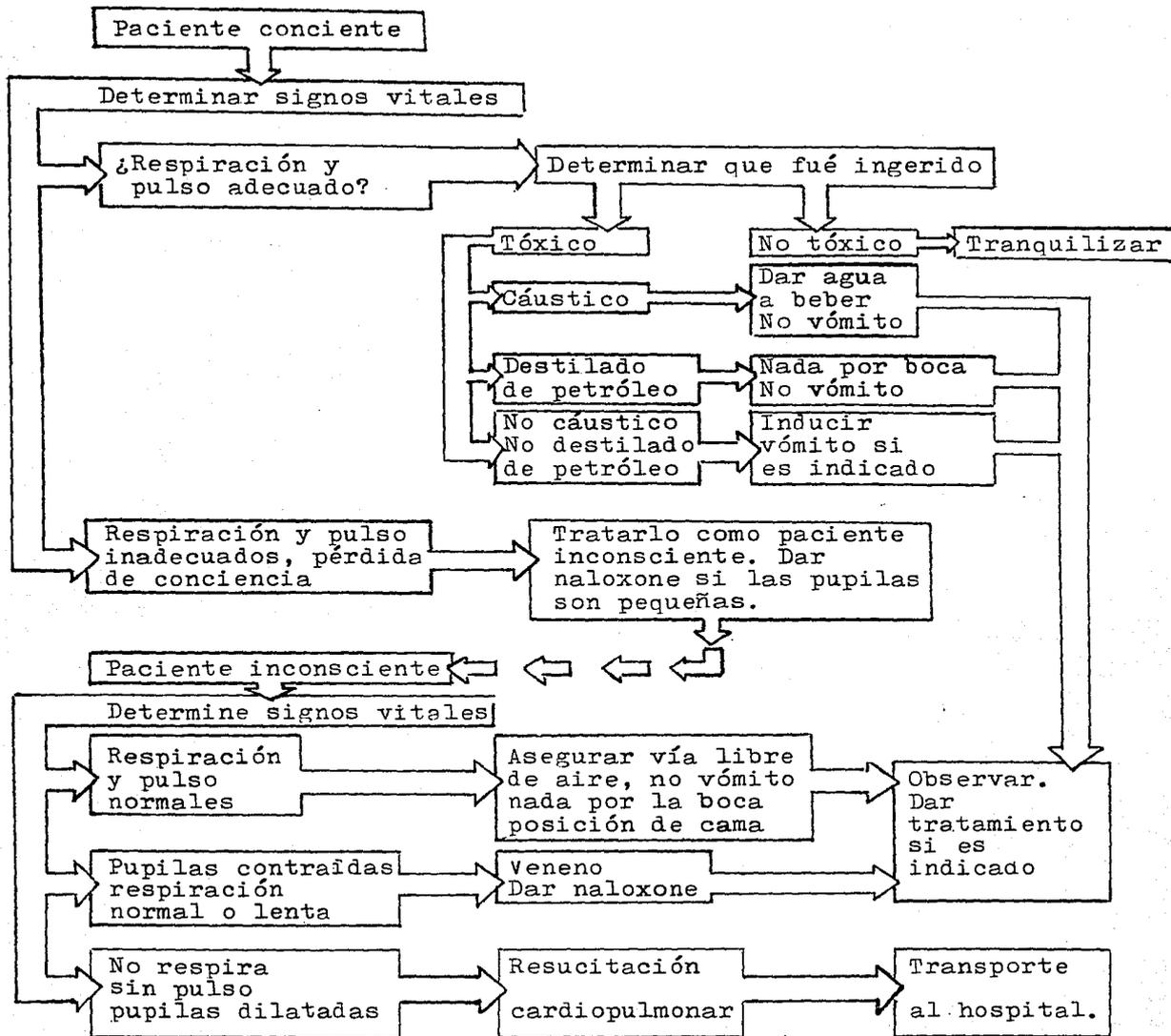
El tratamiento con oxígeno ha sido útil para la inhalación de sustancias químicas, especialmente en aquellas que pueden causar daño pulmonar a corto o largo plazo.

En la mayoría de las exposiciones, se ha encontrado adecuada la administración de oxígeno al 100% a presión atmosférica. La mejor manera de llevarla a cabo es con una máscara con bolsa de reserva. Esta inhalación no debe exceder una hora de tratamiento continuo. Después de cada hora de terapia se debe interrumpir por media hora.

Algunos médicos proponen como mejor tratamiento suministrar oxígeno de baja presión, no mayor a 4 cm. de agua. Esta opción se basa en la prevención de un edema pulmonar. Por ello se recomiendan máscaras con dicha presión de exhalación.

Otro tratamiento es sintomático y no se conoce antídoto específico para envenenamiento con acroleína. Como metodología general se recomiendan las acciones indicadas en la figura 6 (129).

Figura 6 Acción de emergencia y tratamiento.



CAPITULO 7
CONCLUSIONES

Se cumplieron los objetivos propuestos.

Las recomendaciones para control de riesgos, seguridad y primeros auxilios en el manejo de acroleína, se postulan en los capítulos 4 a 6 como contribución inicial a la elaboración de normas definitivas.

Por su reactividad la acroleína es altamente tóxica, debe considerarse como nociva y potencialmente mortal.

Los vapores son los más riesgosos en su manejo pudiendo ocasionar paro cardíaco respiratorio.

La responsabilidad del profesionista químico es evitar que se incurra en condiciones de manejo y operación inseguras, tanto en el campo industrial como en el laboratorio.

Se debe tener un programa constante de capacitación del personal y una esmerada supervisión para eliminar todo tipo de riesgos y tener la máxima seguridad de operación.

Se recomienda para su manejo, operar por debajo de los límites permisibles de concentración en ambiente de trabajo.

Concentración (mg/m ³)	País
0.25	Australia, Bélgica, Finlandia, Japón, Holanda, Suecia y Yugoslavia.
0.3	Rumania, E.U.A. (límite superior)

Concentración (mg/m ³)	País
0.5	Checoslovaquia (promedio), Rumania (límite superior).
0.7	Hungría y Rusia.
1.0	Checoslovaquia (límite superior).

Es necesaria la capacidad de predecir el proceso de separación y eliminación de contaminantes tóxicos en el tratamiento de efluentes de desecho.

A nivel industrial la incineración es el sistema para eliminación de contaminantes orgánicos más comunmente empleado.

La previsión de los riesgos que existen en una planta, es decisiva para proponer un diseño que logre el control mas rápido y eficiente de una situación inesperada. Tanto respecto al equipo de seguridad adecuado para el personal, como la seguridad de poder en un momento dado aislar una zona de accidente y tener los medios para eliminar el peligro.

Al operar sustancias tóxicas será muy útil el conocimiento de los primeros auxilios como medio inicial para atender una persona accidentada.

La experimentación exhaustiva de la toxicidad de la acroleína ayudará a conocer más a fondo los efectos adversos de la misma, no solo al ser humano sino a todo su entorno ecológico.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Conrad J. y col.- "Encyclopedia of Polymer Science and Technology". Vol. 1. John Wiley & Sons. N.Y. 1976.
- 2) Othmer K.- "Encyclopedia of Chemical Technology". 3rd. Ed. Vol. 1. J. Wiley & Sons, N.Y. 1978.
- 3) McKetta J., Cunningham W.- "Encyclopedia of Chemical Processing and Design". Vol. 1. Marcel Dekker Inc. N.Y. 1976.
- 4) Ger. Offen: 3,326,723. C.A. 101, 23 124m (1984).
- 5) Jap. Pat: 84 53,779. C.A. 101, 56 341h (1984).
- 6) Jap. Pat: 84 91,126. C.A. 102, 127 361y (1985).
- 7) Jap. Pat: 84 163,302. C.A. 102, 57 842e (1985).
- 8) Ger. Offen: 3,319,239. C.A. 102, 97 111x (1985).
- 9) Ger. Offen: 3,319,240. C.A. 102, 150 565b (1985).
- 10) Can. Notes Doc. 1982(109), 571. C.A. 98, 39 955p (1983).
- 11) Fed. Regist. 28 Nov 1980. 45(231), 79318. C.A. 94, 45 727z (1981).
- 12) Report 1978, Order No. PB 296 788,107. C.A. 92, 81 999g (1980).
- 13) Tr. Leningrad. Sanit. Gig. Med. Inst. 81(58), 63(1965). C.A. 66, 11 899a(1965).
- 14) Predel'no Dopustimye Kontsentratsii Atmosfern. Zagryaznenii. 1960 (4), 75. C.A. 55, 12 721c(1961).

- 15) Ryazanov V.A.- "Proc, Intern. Clean Air Conf. London".- 1959,
175. C.A. 55, 13 726e (1961).
- 16) Water Res. 13(7), 623(1979).
- 17) Environ. Toxicol. Chem. 1 (4), 347 (1982).
C.A. 98, 120 935d (1983).
- 18) Acta Hydrochim. Hydrobiol. 11(1), 137 (1983).
C.A. 98, 211 052e (1983).
- 19) Arch. Environ. Contam. Toxicol. 12(3), 355 (1983).
C.A. 99, 65 537u (1983).
- 20) Toxicology and Applied Pharmacology. 17(3), 726 (1970)..
- 21) Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics. 141,
79 (1963).
- 22) J. Am. Ind. Hyg. Assoc. 38(10), 509 (1977).
C.A. 88, 45 859v (1978).
- 23) Can. J. Ophthalmol. 6 (2), 136 (1971).
C.A. 75, 96 946k (1971).
- 24) Praeventivmedizin. 14(5), 317 (1969).
C.A. 72, 64 889r (1970).
- 25) Archives of Environmental Health. 25(2), 119 (1972).
- 26) Arch. intern. pharmacodynamie. 102, 65(1955).
C.A. 49, 15 044f (1955).
- 27) Annals of Occupational Hygiene. 19(1), 27 (1976).
C.A. 85, 154 717f (1976).
- 28) Eur. J. Toxicol. Environ. Hyg. 8(5), 291 (1975).
C.A. 84, 85 155m (1976).

- 29) Econ. Med. Anim. 14(2), 97 (1973).
C.A. 80, 23 239a (1974).
- 30) Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie D; Science Naturelli.
272(26), 3363(1971).
- 31) Toxicol. Appl. Pharmacol. 28(3), 358 (1974).
- 32) Toxicol. Appl. Pharmacol. 6(5), 520 (1964).
- 33) Biochimie. 56(10), 1433(1974).
- 34) Molecular Pharmacology. 25(1), 158 (1984).
C.A. 100, 97 818s (1984).
- 35) Biochemical Pharmacology. 15(11), 1665 (1966).
- 36) Research Communications in Chemical Pathology and Pharmacology. 40(2), 337 (1983).
- 37) J. Am. Ind. Hyg. Assoc. 39(4), 270 (1980).
C.A. 89, 17 899k (1978).
- 38) Int. J. Tissue React. 6(1), 61(1984).
C.A. 100, 169 526v (1984).
- 39) Toxicol. Appl. Pharmacol. 72(3), 495 (1984).
- 40) Toxicol. Appl. Pharmacol. 2, 183 (1960).
- 41) Environ. Health Perspect. 42, 9 (1981).
C.A. 97, 1 766u (1982).
- 42) Ann. Anesthesiol. 21(6), 639 (1980).
C.A. 94, 77 978y (1981).
- 43) International Agency for Research on Cancer.- Report 1979,
Order No. PB 80-169865.
C.A. 93, 161 958d (1980).

- 44) Forensic Toxicol., Proc. Eur. Meet. Int. Assoc. Forensic Toxicol. (Pub. 1980), 279 (1979).
C.A. 93, 216 169e (1980).
- 45) Gigiena i Sanitariya. 44(9), 77 (1979).
C.A. 92, 63 983t (1980).
- 46) Int. Arch. Occup. Environ. Health. 40(2), 117 (1977).
C.A. 88, 165 013m (1978).
- 47) J. Am. Med. Assoc. 240(12), 1255 (1978).
- 48) Soz. Praeventivmed. 21(2-3), 101 (1976).
C.A. 86, 33 655w (1977).
- 49) S. African Pat: 73 05,223 (Cl. A 24cd).
C.A. 83, 175 679u (1975).
- 50) Vestn. Akad. Med Nauk SSSR. 27(1), 82(1972).
C.A. 77, 15 198j (1972).
- 51) Champeix J. Catalina P.- "Les intoxications par l'Acroleine".
Masson: Paris, 1967.
C.A. 70, 27 288g (1969).
- 52) Gig. Sanit. 35(3), 6 (1970).
C.A. 72, 136 068x (1970).
- 53) J. Air Pollut. Control Assoc. 28(6), 594 (1978).
C.A. 89, 151 783w (1978).
- 54) Tokyo Toristsu Eisei Kenkyusho Kenkyu Nempo. 23, 309 (1971).
C.A. 78, 132 458a (1973).
- 55) J. Air Pollution Control Assoc. 11, 421 (1961).
C.A. 56, 7 653g (1962).

- 56) A.M.A. Arch. Ind. Health. 21, 1 (1960).
- 57) Tr. Tomsk. Med. Int. 1983 (31), 244.
C.A. 100, 179 561s (1984).
- 58) Gig. Tr. Prof. Zabol. 1976 (11), 24.
C.A. 86, 110 675g (1977).
- 59) Syracuse Research Corp.- Report for NIOSH No. PB 81-147951.
U.S. Dept. of Commerce. NTIS. N.Y. 1979.
- 60) Int. J. Tissue React. 6(1), 61 (1984).
C.A. 100, 169 526v (1984).
- 61) Stetcher P.G.- "The Merck Index 8th. Ed." Merck & Co. Inc.
Rahway, N.J., U.S.A., 1968.
- 62) Praeventivmedizin. 14(5), 317 (1969).
C.A. 72, 64 889r (1970).
- 63) Hackman E. E.- "Toxic Organic Chemicals". Noyes Data Corp.
N.J., U.S.A., 1978.
- 64) Pergamon Ser. Environ. Sci. 7, 203 (1982).
C.A. 98, 59 064a (1983).
- 65) J. Chromatogr. 247 (2), 297 (1982).
- 66) Bunseki Kagaku. 28(7), 445 (1979).
C.A. 91, 215 883e (1979).
- 67) Taiki Osen Kenkyu. 12 (5-6), 255 (1977).
C.A. 88, 109 810g (1978).
- 68) Tr. Inst. Gorn. Dela, Min. Chern. Met. SSSR. 1970 (24), 12.
C.A. 76, 117 141g (1972).
- 69) Gig. Sanit. 36(10), 64 (1971).
C.A. 76, 27737b (1972).

- 70) Health Lab. Sci. 9(1), 75 (1972).
- 71) Otkytiya, Izobret., Prom. Obrazttsy, Tovarnye Znaki. 35, 172
(1983). C.A. 100, 12 030f (1984).
- 72) Gig. Sanit. 12(3), 17 (1947).
C.A. 43, 1 289h (1949).
- 73) Tr. Inst. Gorn. Dela. Min. Chern. Met. SSSR. 24, 27 (1970).
C.A. 76, 131 082v (1972).
- 74) Gig. Sanit. 35(5), 63 (1970).
C.A. 73, 59 035a(1970).
- 75) Anal. Chem. 54(4), 810 (1982).
- 76) Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 40(10), 904 (1979).
C.A. 92, 317 (1980).
- 77) Lakokras. Mater. Ikh Primen. 4, 68 (1979).
C.A. 92, 10 556z (1980).
- 78) Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 39(8), 615 (1978).
C.A. 90, 75 793c (1979).
- 79) Ecolibrium. 7(2), 4 (1978).
C.A. 90, 161 716m (1979).
- 80) Anal. Chem. 50(13), 1 839 (1978).
- 81) Sovrem. Probl. Khim. 1973, 68.
C.A. 81, 175 400e (1974).
- 82) Gesundh. 92(8), 245 (1971).
C.A. 75, 154 689s (1971).
- 83) Gig. Tr. Prof. Zabol. 13(10), 59 (1969).
C.A. 72, 47 112s (1970).

- 84) Gig. Tr. Prof. Zabol. 12(7), 54 (1968).
C.A. 69, 99 168v (1968).
- 85) Atmos. Environ. 17(10), 2 093 (1983).
- 86) Gig. Sanit. 6, 66 (1982).
C.A. 97, 58 817r (1982).
- 87) Umsch. Wiss. Tech. 81(24-25), 763 (1981).
C.A. 96, 109 338z(1982).
- 88) Gig. Sanit. 22(6), 10 (1957).
C.A. 51, 18 408d (1957).
- 89) Eur. Pat: 57,624. C.A. 98, 77 536k (1983).
- 90) Ochr. Powietrza. 13(4), 94 (1972).
C.A. 92, 63 810j (1980).
- 91) Compt. rend. 171, 1177 (1920).
C.A. 15, 1 180⁸ (1921).
- 92) Landwirtsch. Forsch. Sonderth. 37, 541 (1981).
C.A. 96, 109 338z (1982).
- 93) Hiroshima-ken Kankyo Senta Kenkyu Hokoku. 4, 1 (1982).
C.A. 99, 109 914w (1983).
- 94) J. Gas Chromatog. 3(9), 317 (1965).
C.A. 64, 7c (1966).
- 95) Proc. Ind. Waste Conf. 1981 (Pub. 1982).
C.A. 96, 186 652z (1982).
- 96) Metody Khim. Anal. Stokov Vod Predpr. Khim. Prom. 1971, 3.
C.A. 78, 19 977f (1973).
- 97) Hig. i Sanit. 10, 31 (1940).
C.A. 36, 6 949² (1942).

- 98) Rev. Chim. 19(3), 172 (1968).
C.A. 71, 116 273m (1969).
- 99) Anal. Chem. 33, 726 (1961).
- 100) Elektrokhim. Opt. Metody Anal. Stochnykh Vod Elektrolit.
1967, 40. C.A. 70, 22 767c (1969).
- 101) Khim. Prom., Inform. Nauk. Tekhn. Zb. 2, 77 (1964).
C.A. 62, 2 611b (1965).
- 102) Niigata Rikagaku. 5, 15 (1979).
C.A. 93, 209 980j (1980).
- 103) U.S.N.T.I.S., PB Rep. 1974, No. 234926/4GA.
C.A. 82, 102 822e (1975).
- 104) ASTM Spec. Tech. Publ.- STP 641, Oil Field Subsurf. Injection
Water, 89 (1977).
C.A. 88, 184 420h (1977).
- 105) J. Agric. Food Chem. 26(6), 1338 (1978).
- 106) J. Water Pollut. Control Fed. 55(1), 97 (1983).
C.A. 98, 113 046m (1983).
- 107) Proc. Ind. Waste Conf. 1983, 37th., 641.
C.A. 98, 149 062c (1983).
- 108) Proc. Ind. Waste Conf. 1981 (Pub. 1982). 36th.
C.A. 96, 186 652z (1982)
- 109) Mizu Shori Giijutsu. 13(10), 23 (1972).
C.A. 78, 114 973k (1973).
- 110) Biotechnol. Bioeng. Symp.- 391 (1979).
C.A. 91, 180 806e (1979)

- 111) M.C.A.-"Properties and essential information for safe handling and use of acrolein". Manufacturing Chemists' Association Inc. Washington, 1961.
- 112) Hydrocarbon Process. 64(5), 157 (1985).
- 113) Blake R.P.- "Seguridad Industrial" Ed. Diana. México. 1970.
- 114) Hydrocarbon Process. 64(6), 101 (1985).
- 115) Wallace M.B., Welch J.W. "Manual de Adiestramiento". Herrero Hermanos Sucesores, S.A. México, 1971.
- 116) Hydrocarbon Process. 56(8), 111(1977).
- 117) Sax N.I.- "Dangerous Properties of Industrial Materials" 4th. Ed. Van Nostrand-Reinhold Co. 1975.
- 118) Vásquez H.V. y col.-"Curso de Seguridad Industrial para Supervisores". Centro Nacional de Productividad".
- 119) Chem. Eng. 89 (8), 149(1982).
- 120) Albin T.B.- "Acrolein". Ger. Ed. 1977.
- 121) Chem. Eng. 90(6), 77 (1983).
- 122) Chem. Eng. 90(8), 103 (1983).
- 123) Hydrocarbon Process. 50 (12), 109 (1971).
- 124) Hydrocarbon Process. 63(10), 47 (1984).
- 125) CEP. 75(8), 46 (1979).
- 126) MCA. "Laboratory Waste Disposal". 2nd Ed., Manufacturing Chemists Association INC. Washington, 1969.
- 127) Hammerly M.A. y col.- "Enciclopedia Médica Moderna". Segunda Ed. Tomo 1. Ediciones Interamericanas. EUA, 1980.
- 128) Chem. Eng. 89(6), 147 (1982).
- 129) B.M.J. 289, 39 (1984).