

CONTAMINACIÓN POR COMPUESTOS CON ACCIÓN ANTILLAMA, USADOS EN POLIURETANO

ARGELIA LENARDÓN *
EDUARDO LORENZATTI **
MARÍA INÉS MAITRE ***
PATRICIA DE LA SIERRA ****
FERNANDA MARINO *****
SUSANA ENRIQUE *****

Buscou-se determinar a origem da contaminação com substância fosforada, encontrada em camomila processada (*Camomilla setacciata*) e detectada em controles rotineiros de resíduos de biocidas. Estudos feitos por cromatografia em fase gasosa com diferentes detetores permitiram confirmar que alguns compostos organofosforados e de uso agrícola podem ser confundidos, durante análise, com substância empregada como antichama na espuma rígida de poliuretano, que por sua vez é isolante térmico. Na biblioteca do espectrômetro de massa identificou-se o contaminante como sendo da família do Fyrol, também usado como antichama ou retardador da chama. Estudando a migração do composto em laboratório, determinou-se que o mesmo é liberado com facilidade da matriz, difundindo-se no ar em função das variáveis temperatura e tempo de exposição, o que o torna contaminante potencial em qualquer uma de suas aplicações.

- * Dra. en Química, Investigador Científico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Profesor de la Universidad Nacional del Litoral (UNL), Santa Fé, Argentina.
- ** Licenciado en Química, Profesional Principal del CONICET, UNL, Santa Fé, Argentina.
- *** Licenciado en Edafología, Profesional Principal del CONICET, UNL, Santa Fé Argentina.
- **** Licenciado en Química, Profesional Asistente del CONICET, Santa Fé, Argentina.
- ***** Téc. Químico, Técnico Asociado del CONICET, Santa Fé, Argentina.
- ***** Técnico en Saneamiento, Técnico Asociado del CONICET, Santa Fé, Argentina.

1 INTRODUCCIÓN

El poliuretano es un excelente aislante térmico de amplio uso como espuma rígida, pero su alta combustibilidad hace necesario el uso de sustancias antillama, fumígenas o retardante de llama. Esta familia de compuestos contiene muchos de ellos, 40-70% en peso de cloro ó 45-80% de bromo y son generalmente organofosfatos (2).

Desde el punto de vista toxicológico, este tipo de moléculas poseen características fisicoquímicas que hacen que su toxicidad resulte baja, pero con posibilidad de una acción mutagénica y cancerígena (2, 3 y 4). La presencia de este tipo de sustancias en otros materiales han llevado a falsos registros de esteres fosforados mediante técnicas analíticas de cromatografía gaseosa (GC) y CG con detector de masas (GC-MS) (4).

La aparición de una sustancia erróneamente identificada como biocida organofosforado en productos vegetales (*Camomilla setacciata*) sometidos a procesos de industrialización, como también en materiales diversos usados en dicha industria y en elementos cercanos a la planta fabril, dieron origen a este estudio.

La manzanilla se cultiva e industrializa para ser aprovechada para infusiones y en la obtención de aceites esenciales y principios activos de uso medicamentoso (antipasmódico, estimulante de la digestión, antihistaminico, carminativo, etc). El consumo en países Europeos es muy importante y los controles de calidad sobre este material vegetal son rigurosos.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 MUESTREO

Las muestras de manzanilla se tomaron en campo, en diferentes etapas del proceso de industrialización y luego de ser industrializada y embalada para la comercialización, con diferente período de permanencia en depósito.

El poliuretano analizado fue parte del aplicado in situ en hornos y galpones por mezcla de dos ingredientes que se tomaron por separado. Se analizó los ingredientes de formulación del poliuretano, denominados comúnmente resina y polioli.

Se tomaron para su análisis, muestras del material de embalaje usado en la industria, gramíneas, y hojas de arboles del predio industrial.

2.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

En laboratorio se realizó la experiencia de contaminar intencionalmente y controladamente una alícuota de manzanilla libre de

sustancias extrañas. Para ello se utilizó un recipiente cerrado, termostatzado en el que se colocaron muestras del material a contaminar (manzanilla) y el elemento contaminante, (espuma de poliuretano). Se sometió a diferentes tiempos y temperaturas, tomándose muestras a intervalos de tiempo preestablecidos.

Muestra de vegetal contaminado se guardaron en recipiente de cartón libre de contaminantes, y se analizaron luego de dos meses. En paralelo se colocó similares muestras de manzanilla no contaminadas, como blanco para este control analítico de perdurabilidad.

2.3 EXTRACCIÓN Y LIMPIEZA

Todo el materia de vidrio fue lavado reiteradamente con solventes "grado plaguicida"; se utilizó alúmina 100-120 mesh, columna de vidrio de 12 mm de diámetro interno, sulfato de sodio lavado en Soxhlet y conservada 130 °C. En todos los casos la extracción se realizó con metanol y ultrasonido.

2.4 TÉCNICA AUXILIAR

Paralelamente se efectuó la técnica de extracción y procesamiento usado para plaguicidas organofosforados con extracción con hexano y ultrasonido método usado corrientemente en análisis rutinario en empresas importadoras - exportadoras con sistema de cromatografía gaseosa con detector fotométrico de llama (GC-FPD).

2.5 INSTRUMENTACIÓN ANALÍTICA

Se trabajó con cromatógrafos gaseosos Varian 3400 Hewlett-Packard 5890 y Perkin Elmer 8000, columnas megabore DB608, DB-5 y OV 101+ OV 210. Los detectores fueron de captura de electrones (ECD), fotométrico de llama (FPD) y masas (MS).

3 RESULTADOS

Las muestras que no estuvieron en contacto con el área industrial arrojaron resultado negativo de contaminación por fosforados o

halogenados. Las muestras tomadas dentro del predio industrial, industrializadas o no, dieron resultados positivos al analizarse compuestos organofosforados y halogenados, como se muestra en el Tabla 1.

Trabajando con un detector ECD y al analizar respectivamente extracto de poliuretano expandido, de los ingredientes para la formulación del poliuretano y de manzanilla contaminada, se detectan tres picos con tiempos de retención (tr) idénticos para las tres muestras. Con un detector específico para fósforo (FPD), se observa un resultado similar para las tres muestras analizadas.

TABLA 1 - RESULTADOS POSITIVOS Y NEGATIVOS FRENTE A LA PRESENCIA DEL CONTAMINANTE INVESTIGADO EN DISTINTOS MEDIOS, ANTES Y DESPUES DE ENTRAR EN CONTACTO CON EL AMBIENTE CONTAMINADO

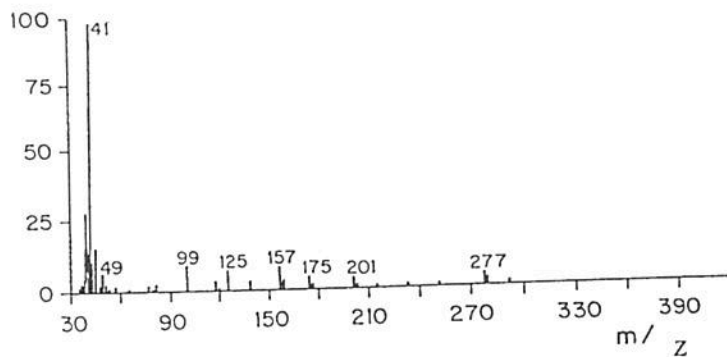
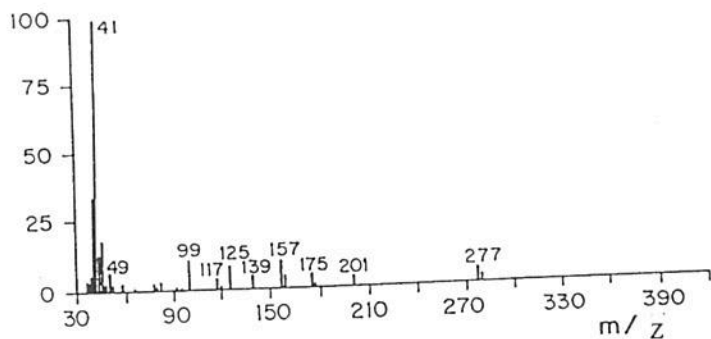
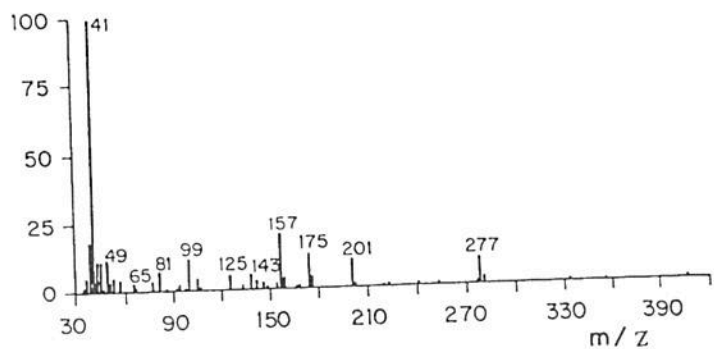
MUESTRAS	Fuera del predio industrial	Dentro del predio industrial
Hojas de arbol de arboles	no estudiado	Positivo
Graminea silvestre	Negativo	Positivo
<i>Camomilla setaciata</i>	Negativo	Positivo
Material de embalaje	Negativo	Positivo

En la bibliografía se cuestiona el uso de sustancias de la familia Fyrol, y se le atribuye acción mutagénica por lo que cobra importancia el uso en prendas de dormir para niños (2 y 3).

En los espectros de masas de la Figura 1 se puede observar los picos base 99, 125, 157 m/z que indican la presencia de un grupo PO₄ con distintos sustituyentes hidrógeno carbono y oxígeno y el 277 m/z indica la presencia de cloro (5 y 6). El análisis cromatográfico con detector selectivo de masas (MS) lleva a la determinación por librería Wiley que el primer pico base tiene un 81% de confiabilidad como compuesto FYROL PCF y el segundo con 41% de confiabilidad como el mismo compuesto.

Las muestras sometida a contaminación intencional en laboratorio, arrojaron los resultados de la Figura 2 que muestra el incremento de la contaminación en función del tiempo de exposición y la dependencia con la temperatura a la que se somete.

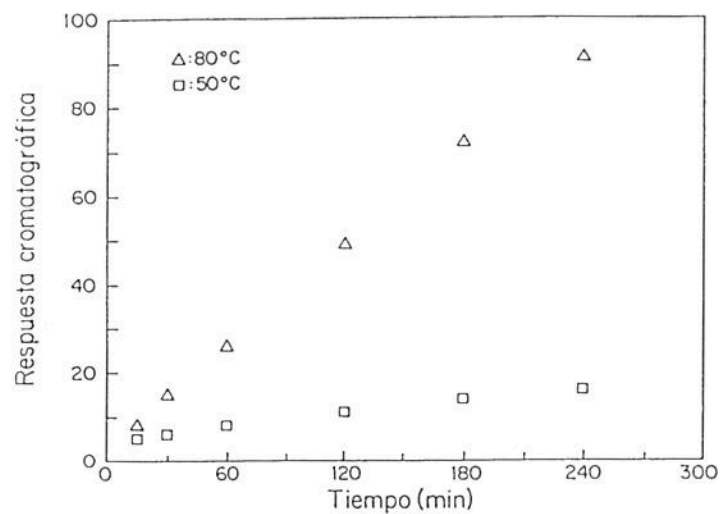
FIGURA 1 - ESPECTROS DE MASA DE MANZANILLA CONTAMINADA (A), EXTRACTO OBTENIDO DEL POLIURETANO (B) E INGREDIENTE DE FORMULACIÓN DEL MISMO (C)



Dada la posible interferencia del azufre en la señal del detector fotométrico de llama (FPD), se utilizó el filtro de azufre para corroborar ausencia de este.

Muestras del material vegetal contaminado, analizado luego de dos meses de ser guardado en recipientes de papel de uso comercial, arrojaron resultados positivos cuando se determinó presencia de contaminantes.

FIGURA 2 - RESPUESTA CROMATOGRÁFICA DEL CONTAMINANTE EN FUNCION DEL TIEMPO A DOS TEMPERATURAS DE EXPOSICIÓN



4 CONCLUSION

Los resultados cromatográficos demuestran que la sustancia estudiada posee halógeno y fósforo en su molécula y a través del análisis por MS se la identifica como FYROL.

Puede concluirse que el poliuretano contiene una sustancia volátil, que difunde por aire y se adsorbe al material vegetal manzanilla a temperatura ambiente y progresivamente por lo menos hasta 80 grados centígrados y que analizada por MS se la identifica como FYROL.

Una vez adsorbido se retiene en el material vegetal por al menos dos meses detectándose en todos los casos con el detector específico para fósforo y el ECD como sustancia halogenada, pudiéndose confundir en análisis de rutina para plaguicidas.

Los hornos de secado, cámara de conservación, galpones y ambientes laborales aislados térmicamente con poliuretano formulado con sustancia usada como antillama perteneciente a esta familia de compuestos en estudio, puede ser fuente de contaminación de materiales diversos involucrados en la industria.

La presencia de compuestos de esta naturaleza constituye un material extraño a la manzanilla y eventualmente otros materiales.

La proximidad a productos alimenticios cobra especial importancia por los problemas de salud así como puede generar inconvenientes comerciales al no superar los controles de calidad relacionado con la presencia de sustancias extrañas.

Abstract

The aim of the present work was to establish the origin of contamination caused by phosphorous substance, which was found in industrialized camomile (*Camomilla setacciata*), detected in biocide residue routine controls. Gas chromatography studies using different detectors allowed to confirm that the identified organophosphorous compounds, might lead to confusion when analyzing phosphorous biocides used in agriculture, belong to a class of substances used as antifiame in polyurethane foam in thermal insulating. Throughout mass spectrophotometer, the contaminant was identified as belonging to the Fyrol family also used as antifiame. Laboratory tests on this compound migration established that it easily releases from its matrix disseminating in the air as a function of the variables such as temperature and exposure time, thus proving to be a potential contaminant in any of its uses.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **Chemical abstract service.** [S.I.], 1995.
- 2 BLUM, A. Children absorb tris-bp flame retardant from sleepwear: urine contains the mutagenic metabolite 2,3-dibromopropanol. **Science**, v. 201, p. 1020-1023, 1978.
- 3 HUDEC, T. Tris(dichloropropyl) phosphate, a mutagenic flame retardant: frequent occurrence in human seminal plasma. **Science**, v. 211, p. 951-952, 1981.

- 4 MANEY, J.P. et al. Misidentification of organophosphate esters during GC and GC/MS analysis. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 8, 1995.
- 5 MERCK. **The merck index**. 11.ed. Rahway, N.J., 1989. 1595 p.
- 6 SAFE, S., HUTZINGER, O. **Mass spectrometry of pesticides and pollutants**. Canada : CRC Press, 1977. 220 p.