



GUIA EHS – SEGURIDAD Y SALUD OCUPACIONAL

Guía para la evaluación de riesgos ocupacionales aplicada a empresas que incorporan nanomateriales en sus procesos

Esta publicación puede descargarse en la web en la siguiente dirección:

<http://www.ehsadvance.com/web/guest/guias-y-recomendaciones>

Esta publicación ha sido realizada en el marco del proyecto nanoGUNE 2012 (I+D+I en nanociencia y nanotecnología: materiales magnéticos nanoestructurados, microscopia óptica de campo cercano y nanoantenas, nanofluidica, espintronica , y nuevo centro en seguridad) subproyecto EHS Advance, financiado por el programa ETORTEK gestionado por el Dpto. Desarrollo Económico y Competitividad del Gobierno Vasco y liderado por la Agencia nanoBasque (SPRI).

Las opiniones expresadas en el presente documento son exclusivamente de los autores y no refleja necesariamente los criterios del Gobierno Vasco.

Los autores han querido ofrecer con esta guía una ayuda que permita cubrir la laguna existente en la evaluación de riesgos ocupacionales aplicados a empresas con la incorporación de los nanomateriales (NMs) a sus procesos. Los autores declinan cualquier responsabilidad derivada del uso indebido o no de la presente guía.

© 2014 EHS Advance

Versión de la publicación: 1.0

Fecha de Publicación: Enero 2014

ÍNDICE

GUÍA DE GLOSARIO	5
RESUMEN EJECUTIVO	6
INTRODUCCIÓN	9
OBJETO Y ALCANCE DE ESTA GUÍA	10
1. CONCEPTO DE NANOMATERIAL, CATEGORÍAS Y SECTORES INDUSTRIALES.....	11
1.1 CONCEPTO DE NANOMATERIAL Y TERMINOLOGÍA BÁSICA.....	11
1.2 CATEGORÍAS DE NANOMATERIALES	14
1.3 UTILIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES Y SECTORES INDUSTRIALES	15
2. LOS PELIGROS DE LOS NOAA.....	18
2.1 TOXICOLOGÍA BÁSICA	18
2.2. RUTAS DE EXPOSICIÓN OCUPACIONAL	20
2.3 PELIGROS RELACIONADOS CON INCENDIOS Y EXPLOSIONES	21
3. LA EXPOSICIÓN OCUPACIONAL A NOAA.....	22
3.1 LOS ESCENARIOS DE EXPOSICIÓN	22
3.1.1 <i>Síntesis, producción y fabricación de NOAA</i>	25
3.1.2.- <i>Manipulación de NOAA dispersados en una matriz sólida</i>	25
3.1.3.- <i>Manipulación de NOAA en disolución</i>	25
3.1.4.- <i>Manipulación de NOAA en forma de polvo</i>	26
4. INTENTANDO EVALUAR EL RIESGO DE EXPOSICIÓN A NOAA	36
4.1 LA EVALUACIÓN DE RIESGOS CUALITATIVA: EL MÉTODO DE LAS BANDAS DE CONTROL (ISO 12901-2).....	39
4.2 LA EVALUACIÓN DE RIESGOS CUANTITATIVA	47
5. TECNOLOGÍAS Y MÉTODOS DE CONTROL DE LA EXPOSICIÓN A NOAA.....	49
6. LA GESTIÓN DE LOS NANO-RIESGOS EN LA EMPRESA: PRIMEROS PASOS	60
7. SITUACION ACTUAL DE LA REGLAMENTACIÓN Y NORMALIZACIÓN	63
7.1 EL MARCO REGLAMENTARIO GENERAL	63
7.2 LA NORMALIZACIÓN EN NANOTECNOLOGÍAS	65
7.2.1.- <i>ISO/TC 229 – Nanotecnologías</i>	65
7.2.2.- <i>CEN/TC 352 – Nanotecnologías</i>	66
7.2.3.- <i>AENOR AEN/GT15 - Nanotecnología</i>	67
8. IMPLANTANDO DE FORMA PRÁCTICA LA GUIA: LOS ESTUDIOS DE CASO.....	68
8.1. ESTUDIO DE CASO 1: EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN OCUPACIONAL - AMBIENTAL Y DÉRMICA - A NANOTIO ₂ , EN UN ESCENARIO DE FABRICACIÓN DE TABLETAS DE NANO TIO ₂ PERFORADAS DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE LA EMPRESA BOSTLAN, SA SITUADA EN MUNGIA, BIZKAIA.	71
8.1.1. <i>Objetivo</i>	71
8.1.2 <i>Alcance</i>	71
8.1.3 <i>PASO 0: La caracterización del escenario de exposición</i>	71

8.1.4. <i>La evaluación de riesgos cualitativa</i>	75
8.1.5.- <i>La evaluación de riesgos cuantitativa</i>	79
8.1.6 Conclusiones	99
8.1.7 <i>Recomendaciones</i>	100
8.1.8 <i>Referencias</i>	104
8.2.- FICHA DE SEGURIDAD AEROXIDE® TiO2 P 25	106
8.3 ESTUDIO DE CASO 2: EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN OCUPACIONAL - AMBIENTAL Y DÉRMICA - A NANO TiO ₂ , EN UN ESCENARIO DE FABRICACIÓN DE ARRIOSTRADOS DE TABLETAS DE NANO TiO ₂ EN EL CENTRO TECNOLÓGICO IK4-TEKNIKER, SITUADO EN EIBAR, GIPUZKOA.	113
8.3.1 <i>El escenario de exposición</i>	113
8.3.2 <i>La evaluación cualitativa</i>	116
8.3.3 <i>La evaluación cuantitativa</i>	116
8.3.4.- <i>Recomendaciones</i>	118
8.4. ESTUDIO DE CASO 3: EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN OCUPACIONAL AMBIENTAL A NANOTiO ₂ , EN UN ESCENARIO DE FABRICACIÓN DE ACERO CON CONTENIDO EN NANO TiO ₂ , EN LA PLANTA PRODUCTIVA DE LA EMPRESA GERDAU, SITUADA EN REINOSA, CANTABRIA 119	
8.4.1 <i>El escenario de exposición</i>	119
8.4.2.- <i>La evaluación cualitativa</i>	123
8.4.3 <i>Evaluación cuantitativa</i>	124
8.4.4 <i>Recomendaciones</i>	124
A1. TERMINOLOGÍA Y DEFINICIONES	129
A2.- CATEGORÍAS DE NANOMATERIALES: VISION GENERAL UE (2012)	134
A3. CONSIDERACIONES PARA EL ESTABLECIMIENTO DE VALORES DE REFERENCIA (VR) PARA LOS NOAA (ISO/TS 12901-1)	151
A4.- NORMALIZACIÓN EN NANOTECNOLOGÍAS	156
A5. EJEMPLOS DE PTS SIMPLIFICADOS PARA PYMES	160
A6. BIBLIOGRAFIA	161

GUÍA DE GLOSARIO

ALARA	<i>As Low As Reasonably Achievable</i>
BSI	<i>British Standards Institute</i>
CMRS	<i>Carcinogenic, mutagenic and reprotoxic substances</i>
CNF	<i>Carbon Nanofiber</i>
CNT	<i>Carbon Nanotube</i>
CPC	<i>Condensation Particle Counter</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DMA	<i>Differential Mobility Analyzer</i>
DMPS	<i>Differential Mobility Particle Sizer</i>
ELPI	<i>Electrical Low Pressure Impactor</i>
EPI	<i>Equipo de Protección Individual</i>
FMPS	<i>Fast Mobility Particle Sizer</i>
HARN	<i>High Aspect Ratio Nanoparticles</i>
HEPA	<i>High Efficiency Particulate Air</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LEV	<i>Local Exhaust Ventilation</i>
MPPS	<i>Most Penetrating Particle Size</i>
MSDS	<i>Material Safety Data Sheet</i>
MWCNT	<i>Multi-Walled Carbon Nanotube</i>
NEAT	<i>Nanoparticle Emission Assessment Technique</i>
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
NOAA	<i>Nano-objects (< 100 nm), their agglomerates and aggregates</i>
NRV	<i>Nano Reference Value</i>
OEL	<i>Occupational Exposure Limit</i>
OPC	<i>Optical Particle Counter</i>
PAB-PDM	<i>Polialcibencenopolidieno</i>
PAN	<i>Poliacrilonitrilo</i>
PANI	<i>Polianilina</i>
PGMA	<i>Poliglicidilmetaacrilato</i>
PMMA	<i>Polimetil metacrilato</i>
PS – PEO	<i>Poliestireno – Polietileno</i>
SEBS	<i>Estireno - etileno - butileno – estireno</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SMPS	<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>
STOP	<i>Sustitución, medidas Técnicas, medidas Organizativas y equipos de Protección individual</i>
SWCNT	<i>Single-walled carbon nanotube</i>
TC	<i>Technical Committee</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TEOM	<i>Tapered Element Oscillating Microbalance</i>
TLV®	<i>Threshold Limit Value</i>
TÜV	<i>TÜV Rheinland Group</i>
TWA	<i>Time- Weighted Average</i>
VLA	<i>Valor Límite de Exposición Ambiental</i>

RESUMEN EJECUTIVO

La nanotecnología ha sido identificada por la Comisión Europea como una Tecnología Facilitadora Esencial - TFE (*Key Enabling Technology* – KET, en inglés) y su despliegue industrial se considera clave para el buen devenir de la Unión Europea en el futuro. En el ámbito de la seguridad y salud en el trabajo, la estrategia comunitaria para el período 2007-2012¹ identificó a la nanotecnología como un nuevo riesgo.

Dentro del marco general nanotecnológico, los nanomateriales y más específicamente, los materiales fabricados o de ingeniería (ENMs, *Engineered nanomaterials*, en inglés), producidos intencionadamente para un uso o aplicación determinada, prometen beneficios espectaculares en un futuro, tan diversos como sus propios usos. No obstante, en paralelo a estos importantes beneficios, existe un debate público paralelo sobre la seguridad y los potenciales daños a la salud de estos nanomateriales, que se ha disparado con el incremento de su producción y de los productos que los contienen.

Los conocimientos toxicológicos sobre estos nanomateriales mejoran continuamente y a pesar de las lagunas e incertidumbres aún existentes, la evidencia disponible sugiere que los nanomateriales son similares a las sustancias y los productos químicos convencionales, en el sentido de que algunos pueden ser tóxicos y otros no².

Los NOAA pueden ser emitidos en los procesos industriales por un amplio espectro de fuentes potenciales que varían en características, tasa de emisión, concentración y tamaño de partícula liberado. Los escenarios de exposición ocupacional pueden presentarse durante todas las etapas del ciclo de vida de los nanomateriales y dependen estrechamente del formato de presentación del nanomaterial (polvo, disolución, matriz) y de la tipología de proceso involucrado (continuo/batch, tipo de equipamiento, variables de proceso, etc).

La principal ruta de exposición ocupacional a NOAA y la más investigada es la inhalación. También puede producirse una exposición dérmica y, en último término, ocurrir una exposición inadvertida por ingestión, en función del comportamiento higiénico de los trabajadores o de la ausencia del mismo.

De acuerdo con el estado actual del conocimiento, los nano-objetos y sus agregados y aglomerados mayores de 100 nm (NOAA) pueden exhibir propiedades - incluyendo propiedades toxicológicas - que son diferentes de las del mismo material a granel. Por lo tanto, los límites actuales de exposición ocupacional (p.e. OEL/VL) que en su mayoría están establecidos para materiales a granel, pueden no resultar apropiados para el control de la exposición a NOAA.

¹ COM (2007) 62 final, 21.2.2007, Mejorar la calidad y la productividad en el trabajo: estrategia comunitaria de salud y seguridad en el trabajo (2007-2012).

² COM(2012) 572 final, 3.10.2012, Segunda revisión de la normativa sobre los nanomateriales

La estrategia general para una evaluación del riesgo derivado de la exposición a un agente químico nanoparticulado, no difiere del planteamiento general que se sigue en la evaluación de un agente químico convencional, aunque sí plantea problemas nuevos derivados de las incertidumbres actualmente existentes sobre la métrica relevante e instrumentación a utilizar, la ausencia de selectividad en los equipos, la inexistencia de procedimientos normalizados de medición, la calibración de los instrumentos o los valores límite, entre otros; por lo que la evaluación del riesgo higiénico, tal y como se concibe para los contaminantes químicos tradicionales, puede resultar factible en muy pocos casos. Así pues, el procedimiento a seguir para la evaluación de un NOAA dado, estará muy condicionado por la certidumbre disponible – estado del arte - en cada uno de los temas anteriormente citados.

A la luz del conocimiento disponible, muy pocas evaluaciones de riesgos podrán ser conducidas de forma cuantitativa, dado que raras veces podremos reunir todos los elementos necesarios para estimar el nivel de riesgo y, aunque así fuera, la estrategia de medición/modelización puede alcanzar costes limitativos, especialmente para las PYMES. En estos casos, puede ser más interesante una aproximación cualitativa desde el enfoque de las bandas de control.

En la actual situación de incertidumbre por la insuficiencia o inconsistencia del conocimiento disponible sobre los NOAA y los nanorriesgos, se ha promovido la aplicación del principio de precaución para prevenir la exposición. En aplicación de este principio, la exposición en el puesto de trabajo debería reducirse al nivel más bajo factible, aplicando para ello la jerarquía de medidas de control (STOP), de conformidad con la legislación laboral aplicable (LPRL y normativa específica de aplicación) y con las orientaciones metodológicas que puedan proporcionar las guías y buenas prácticas elaboradas por organizaciones de reconocido prestigio en el ámbito de la seguridad y salud en el trabajo.

En este contexto, el propósito del presente documento es proporcionar orientación sobre la prevención y gestión de los riesgos laborales derivados de la exposición a nanobjetos, sus agregados y aglomerados (NOAA), en aquellas organizaciones, especialmente PYMES, que fabrican y/o manipulan nanomateriales o productos que los contienen. El término NOAA aplica a dichos componentes, tanto en su forma original como incorporados en otros materiales y productos de los que podrían liberarse durante su ciclo de vida.

La guía focaliza fundamentalmente en la evaluación y control de los riesgos de exposición a NOAA como primer paso en la gestión de los riesgos derivados de la utilización de nanomateriales, intentando proporcionar pautas para resolver la ecuación tradicional del riesgo higiénico: *“Riesgo = Peligro x Exposición”*. La guía incorpora una propuesta de evaluación de riesgos por inhalación de NOAA que integra dos vías de evaluación (cualitativa y cuantitativa), dependiendo de la información disponible sobre el NOAA y del estado del arte en la evaluación de la exposición al mismo (instrumentación, procedimiento de medida, valores límite/referencia).

El presente documento se destina especialmente a su utilización por personal competente, tales como responsables de seguridad y salud en el trabajo (SST) de las empresas, técnicos de

Servicios de Prevención (SEP) y de las Sociedades de Prevención (SOP) que mayoritariamente dan soporte a las PYMES, responsables y técnicos de las administraciones competentes, así como por cualquier persona con responsabilidad en la operación segura de las instalaciones industriales dedicadas a la producción, manipulación, transformación y eliminación de los NOAA o de materiales que los contienen.

Por último señalar que en el escenario de incertidumbre actual, una vigilancia tecnológica consistente y periódicamente actualizada sobre el estado del arte de la toxicología de los nanomateriales y de los nanorriesgos, constituye una herramienta clave para la gestión de los mismos.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología³ es la aplicación del conocimiento científico para manipular y controlar la materia en la nanoescala, con objeto de utilizar las propiedades y fenómenos dependientes del tamaño y la estructura, distintos de los asociados a los átomos o moléculas individuales o a los materiales a granel. Conceptualmente no constituye en sí misma una disciplina tecnológica específica, sino que integra de forma transversal áreas relevantes de la química, física, biología y tecnologías de la información y comunicación, entre otras.

La nanotecnología ha sido identificada por la Comisión Europea como una Tecnología Facilitadora Esencial - TFE (*Key Enabling Technology* – KET, en inglés) y su despliegue industrial se considera clave para el buen devenir de la Unión Europea en el futuro. En el ámbito de la seguridad y salud en el trabajo, la estrategia comunitaria para el período 2007-2012⁴ identificó a la nanotecnología como un nuevo riesgo.

Dentro del marco general nanotecnológico, los nanomateriales y más específicamente, los materiales fabricados o de ingeniería (ENMs, *Engineered nanomaterials*, en inglés), producidos intencionadamente para un uso o aplicación determinada, prometen beneficios espectaculares en un futuro, tan diversos como sus propios usos. No obstante, en paralelo a estos importantes beneficios, existe un debate público paralelo sobre la seguridad y los potenciales daños a la salud de estos nanomateriales, que se ha disparado con el incremento de su producción y de los productos que los contienen.

De acuerdo con el estado actual del conocimiento, los nano-objetos y sus agregados y aglomerados mayores de 100 nm (NOAA) pueden exhibir propiedades - incluyendo propiedades toxicológicas - que son diferentes de las del mismo material a escala macro (a granel). Por lo tanto, los límites actuales de exposición ocupacional (p.e. OEL/VL) que en su mayoría están establecidos para materiales a granel, pueden no resultar apropiados para el control de la exposición a NOAA.

Los conocimientos toxicológicos sobre los nanomateriales se incrementan continuamente y a pesar de existir preguntas aún abiertas, los datos toxicológicos disponibles sugieren que muchos de ellos no son peligrosos, mientras que otros sí lo son⁵.

En la actual situación de incertidumbre sobre los riesgos de los nanomateriales, la estrategia focaliza en prevenir la exposición, y si no es posible, en reducirla al nivel más bajo factible, para luego controlarla mediante la aplicación de medidas de protección coherentes con la jerarquía de control establecida. Este enfoque se basa en la opinión de los expertos que, con las evidencias disponibles, consideran que el control de la exposición a NOAA puede basarse en el conocimiento y la experiencia existentes sobre la exposición a aerosoles de partículas ultra-finas en los ambientes de trabajo (p.e. humos de soldadura, negro de humo, etc.).

³ ISO/TS 80004-1:2010

⁴ COM (2007) 62 final, 21.2.2007, Mejorar la calidad y la productividad en el trabajo: estrategia comunitaria de salud y seguridad en el trabajo (2007-2012).

⁵ COM(2012) 572 final, 3.10.2012, Segunda revisión de la normativa sobre los nanomateriales

OBJETO Y ALCANCE DE ESTA GUÍA

El propósito del presente documento es proporcionar orientación sobre la prevención y gestión de los riesgos laborales derivados de la exposición a nanobjetos, sus agregados y aglomerados (NOAA), en aquellas organizaciones, especialmente PYMES, que fabrican y/o manipulan nanomateriales o productos que los contienen. El término NOAA aplica a dichos componentes, tanto en su forma original como incorporados en otros materiales y productos de los que podrían liberarse durante su ciclo de vida.

La guía focaliza fundamentalmente en la evaluación y control de los riesgos de exposición a NOAA, como primer paso en la gestión de los riesgos derivados de la utilización de nanomateriales.

El documento se destina especialmente a su utilización por personal competente, tales como responsables de seguridad y salud en el trabajo (SST) de las empresas, técnicos de Servicios de Prevención (SEP) y de las Sociedades de Prevención (SOP) que mayoritariamente dan soporte a las PYMES, responsables y técnicos de las administraciones competentes, así como por cualquier persona con responsabilidad en la operación segura de las instalaciones industriales dedicadas a la producción, manipulación, transformación y eliminación de los NOAA o de materiales que los contienen.

1. CONCEPTO DE NANOMATERIAL, CATEGORÍAS Y SECTORES INDUSTRIALES

Los nanomateriales naturales o creados accidentalmente por el hombre se encuentran por doquier en el entorno humano y, en general, su existencia y su comportamiento se conocen y se comprenden. Sin embargo, existen pocos datos sobre los nanomateriales intencionadamente fabricados (ENMs, MNMs) y su impacto sobre el entorno de trabajo.

La detección, evaluación y control de la presencia de estos nanomateriales, incluidos sus agregados y aglomerados (NOAA), en el puesto de trabajo entraña retos complejos, derivados, por ejemplo, de su pequeño tamaño, de sus bajos niveles de concentración, así como de su dificultad de diferenciación con respecto al fondo ubicuo de partículas naturales o accidentales existente en la zona de trabajo. La detección de los NOAA emitidos a la atmósfera del puesto de trabajo por procesos industriales térmicos o de mecanizado que utilizan productos que contienen nanomateriales, representa actualmente un desafío aún mayor.

1.1 CONCEPTO DE NANOMATERIAL Y TERMINOLOGÍA BÁSICA

La Comisión Europea adoptó en 2011, una definición de nanomaterial basada únicamente en el tamaño de las partículas constituyentes del material, independientemente del peligro o del riesgo. Esta definición está destinada a su utilización por los Estados miembros, las agencias de la Unión Europea y las empresas. La Comisión la utilizará en la legislación de la UE y en los instrumentos de ejecución, según proceda.

Según esta definición, se entiende por nanomaterial⁶ un material natural, accidental o fabricado que contenga partículas, sueltas o formando un agregado o aglomerado y en el que el 50 %⁷ o más de las partículas en la granulometría numérica presente una o más dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendido entre 1 nm y 100 nm (nanoescala).

Un material debe considerarse también incluido en la definición anterior cuando la superficie específica por unidad de volumen del material sea superior a $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. No obstante, un material que, según su granulometría numérica, es un nanomaterial debe considerarse que respeta la definición anterior, incluso si el material tiene una superficie específica inferior a $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Además la Comisión incluye específicamente dentro de la definición de nanomateriales a los fullerenos, los copos de grafeno y los nanotubos de carbono de pared simple con una o más dimensiones externas inferiores a 1 nm.

⁶ Recomendación de la Comisión, de 18 de octubre de 2011, relativa a la definición de nanomaterial Texto pertinente a efectos del (DO L 275 de 20.10.2011); Corrección de errores de la Recomendación 2011/696/UE de la Comisión, de 18 de octubre de 2011, relativa a la definición de nanomaterial (DO L 275 de 20.10.2011).

⁷ En casos específicos y cuando se justifique por preocupaciones de medio ambiente, salud, seguridad o competitividad, el umbral de la granulometría numérica del 50 % puede sustituirse por un umbral comprendido entre el 1 % y el 50 %.

En este contexto resulta importante señalar la diferenciación entre nanomateriales naturales (p.e. aerosol volcánico), accidentales (p.e. gases de escape diésel) y fabricados o de ingeniería que son el propósito fundamental de esta guía y que se diseñan y producen intencionadamente para tener unas propiedades o composición específica.

El comité técnico de normalización ISO / TC 229, inventó la palabra “nanoobjeto”⁸, para describir las partículas individuales de material que tienen al menos uno de sus tres dimensiones externas en los nanoescala. Se trata de un término genérico para definir todos los objetos discretos a nanoescala y así, se distinguen tres subclases fundamentales de nanoobjetos, dependiendo de si tiene una dimensión (nanoplacas), dos (nanofibras, que agrupan a las nanobarras y a los nanotubos) o tres dimensiones (nanopartículas) en la escala nanométrica.

Los nano-objetos se encuentran generalmente en forma de agregados, que son grupos de partículas que se mantienen unidos por fuerzas fuertes, por ejemplo enlaces químicos covalentes o entrelazados físicos complejos. Los agregados se crean fundamentalmente durante la etapa de producción de los nano-objetos.

Al igual que otras partículas, las nano-objetos tienen también una tendencia natural a la aglomeración, a forman grupos de partículas que, a diferencia de los agregados, se mantienen unidos por fuerzas débiles (p.e., fuerzas de Van der Waals) o mediante entrelazados físicos simples. La tendencia a formar aglomerados aumenta generalmente con la disminución del tamaño de partícula.

Agregados y aglomerados se denominan partículas secundarias, ya que están compuestos por partículas primarias. La definición de la UE incluye también a las partículas de aglomerados y agregados si las partículas constituyentes (nano-objetos) se encuentran en el rango 1-100 nm.

Resulta muy difícil y a menudo imposible convertir los agregados nuevamente en partículas primarias individuales, si no es a través de procesos de alta energía, como por ejemplo molienda mecánica o abrasión. Sin embargo, el número de partículas primarias en un aglomerado puede cambiar fácilmente, por ejemplo, debido a la influencia de las condiciones ambientales cambiantes del puesto de trabajo.

La exposición laboral a nanomateriales no se produce exclusivamente por el contacto con elementos discretos de un nanomaterial (nano-objetos), sino que integra también a los agregados y aglomerados del mismo. Por ello, se ha introducido recientemente a nivel ISO el término NOAA⁹, que designa a los nano-objetos (tales como nanoplacas, nanofibras o nanopartículas) y a sus agregados y aglomerados. El término NOAA aplica a dichos componentes, tanto en su forma original como incorporados en otros materiales y productos de los que podrían liberarse durante su ciclo de vida.

⁸ ISO / TS 27687:2008, ISO / TS 80004-1:2010

⁹ ISO/TS 12901-2

Volviendo a la definición de nanomaterial adoptada por la Comisión Europea, varios países y organizaciones internacionales han desarrollado y utilizado también sus propias definiciones de trabajo. La definición de nanomaterial más extendida la proporciona la Organización Internacional de Normalización (ISO) y también es utilizada como definición de trabajo por el Grupo de Trabajo de la OCDE sobre Nanomateriales Manufacturados (OCDE-WPMN).

ISO define de forma mucho más amplia el término "nanomaterial" (Figura 1.1), como aquel material con cualquier dimensión exterior en la nanoescala (nanoobjeto) o que tenga la estructura interna o estructura superficial en la nanoescala (material nanoestructurado). Por tanto, este término genérico cubre tanto los nano - objetos como los materiales nanoestructurados. El término "nanoescala" (escala nanométrica), al igual que en la definición de la Comisión Europea, se define como el intervalo de tamaños, entre aproximadamente 1 nm y 100 nm. En este sentido, todos los materiales particulados con más del 50 % de nano-objetos entrarían en el alcance de la definición de nanomaterial de la UE.

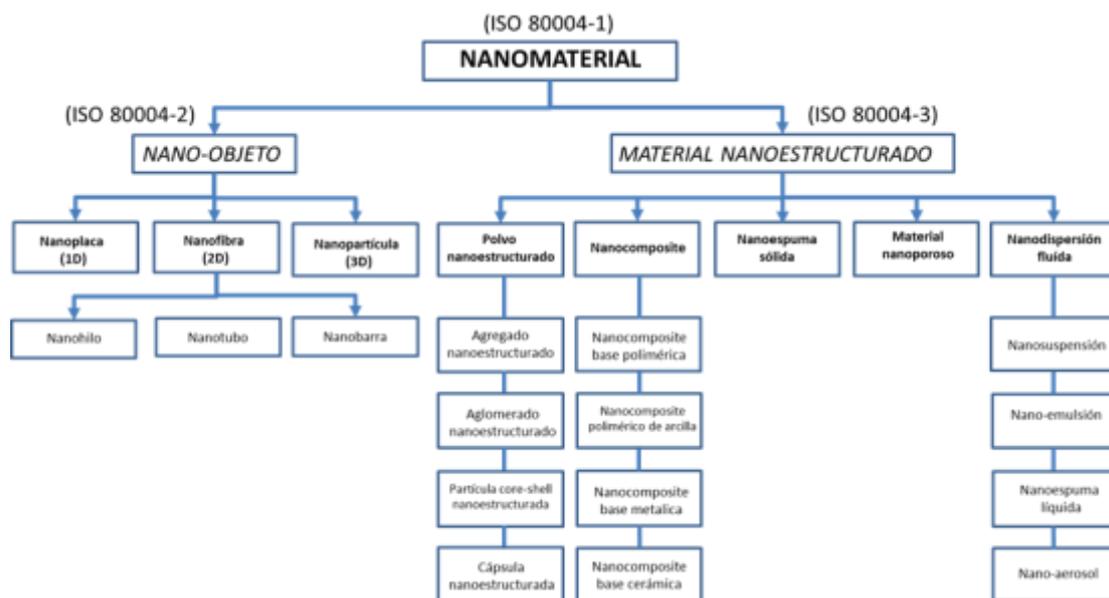


Figura 1.1.- Categorías de nanomateriales (ISO 84004, 1-2-3)

Como se puede observar, los alcances de las definiciones adoptadas por la UE e ISO son diferentes y ello produce desajustes a la hora de interpretar el concepto de nanomaterial. La definición de la Comisión es más cerrada y ajustada a textos legales y la definición de ISO es más amplia y consistente y guía los trabajos de investigación.

En resumen, una serie de nanomateriales están cubiertos por ambas definiciones y otro grupo lo estaría por el alcance ISO pero no por el alcance de la definición de la Comisión.

En la tabla 1.1 se presentan los nanomateriales cubiertos por uno y otro enfoques (en cursiva se identifican los nanomateriales no cubiertos por ambas definiciones). Para diciembre de 2014 se espera una revisión de la definición europea que con toda seguridad ampliará el ámbito de aplicación del término para incluir nanomateriales que, hoy en día, se encuentran fuera de su alcance y que también necesitan de regulación.

MATERIALES FORMADOS POR NANO-OBJETOS	MATERIALES NANOESTRUCTURADOS
Polvos de: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Nanoplacas ▪ Nanofibras ▪ Nanopartículas 	<i>Polvos de partículas nanoestructuradas:</i> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Agregados y aglomerados de nano-objetos ▪ <i>Partículas con una estructura interna a nanoescala fabricada (e.g. partículas core-shell y nano-encapsulados con diámetro externo superior a 100 nm)</i>
Dispersiones fluidas de nano-objetos: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Nanosuspensiones ▪ <i>Nano-emulsiones</i> ▪ Aerosoles de nano-objetos sólidos ▪ <i>Aerosoles de nano-objetos líquidos</i> 	<i>Dispersiones fluidas de partículas nanoestructuradas:</i> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Agregados y aglomerados de nano-objetos ▪ <i>Partículas con una estructura interna a nanoescala fabricada (e.g. partículas core-shell y nano-encapsulados con diámetro externo mayor de 100 nm)</i> <i>Materiales nanocompuestos</i> <i>Materiales nanoporosos</i> <i>Nanoespumas:</i> <ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Nanoespumas líquidas</i> ▪ <i>Nanoespumas sólidas</i>

Tabla 1.1.- Comparación de los alcances de las definiciones de nanomaterial de la Comisión Europea (CE) y de la International Standardization Organization (ISO). En negrita los nanomateriales cubiertos por ambas definiciones. En cursiva, los nanomateriales únicamente cubiertos por la definición ISO.

1.2 CATEGORÍAS DE NANOMATERIALES

Siguiendo la clasificación realizada por la Comisión Europea (2012), los principales grupos de nanomateriales que pueden establecerse son los siguientes:

1.- Nanomateriales inorgánicos no metálicos. Los principales nanomateriales que componen este grupo son la sílice amorfa sintética, los dióxidos de titanio, cerio y circonio, los óxidos de zinc, hierro (óxido férrico y ferroso – férrico) y aluminio, los hidróxidos y oxo-hidróxidos de aluminio y el carbonato de calcio. Dentro de la categoría de óxidos se incluyen los titanatos de bario y estroncio, el sulfato de bario, el carbonato de estroncio, el óxido de indio - estaño (ITO) y el óxido de antimonio - estaño (ATO). Otros nanomateriales inorgánicos no metálicos fuera de la categoría de óxidos incluyen, por ejemplo, los nitruros

de aluminio, silicio y titanio, el carbonitruro de titanio y el carburo y el sulfuro de tungsteno.

- 2.- **Metales y aleaciones metálicas.** Entre los nanomateriales más conocidos se encuentran el oro y la plata, aleaciones metálicas de platino – paladio, los nanopulvos de cobre, hierro y titanio y otras nanopartículas metálicas de níquel, cobalto, aluminio, zinc, manganeso, molibdeno, tungsteno, lantano o litio.
- 3.- **Nanomateriales con base de carbono.** Los principales nanomateriales que representan este grupo son los fullerenos, los nanotubos de carbono (CNT) - que incluyen dos categorías básicas, los CNT de pared simple (SWCNT) y los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) - el negro de humo y los copos de grafeno.
- 4.- **Nanopolímeros y dendrímeros.** Muchos nanomateriales descritos en anteriores grupos son utilizados como ingredientes de los polímeros. Pero también hay nanopartículas poliméricas específicas (p.e. dendrímeros, nanopartículas de PAB-PDM), nanotubos (p.e. de nanotubos de PANI), nanohilos y nanobarras, nanofibras (p.e. nanofibras de PGMA y de nanocelulosa), nanopelículas (p.e. nanopelículas de polialciltiofeno, de óxido de PS – PEO, vidrio acrílico de PMMA o nanopelículas basadas en SEBS) y nanoestructuras (p.e. de PAN).
- 5.- **Quantum dots.** Los puntos típicos están compuestos de nanomateriales tales como seleniuro y sulfuro de cadmio, arseniuro y fosforo de indio.
- 6.- **Nanoarcillas.** Estas nanopartículas de silicatos minerales pueden tener origen natural (montmorillonita, bentonita, caolinita, hectorita, y haloisita) o bien ser intencionadamente funcionalizadas y fabricadas para tener propiedades específicas.
- 7.- **Otros nanomateriales.** Hay informes sobre el uso en formato de nanoforma de compuestos de nitrógeno y fósforo y de polietercetonas. También se han registrado nanoformas de dióxido de manganeso, pentóxido de divanadio, óxido de dicobre, siloxanos y siliconas.

Para ampliar la información sobre las tipologías de nanomateriales, consultar el Anexo 2 de la presente guía.

1.3 UTILIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES Y SECTORES INDUSTRIALES

Los nanomateriales cubren una gama muy heterogénea de materiales. De acuerdo con la definición de la Comisión y en términos de volumen de mercado. Las principales categorías de nanomateriales incluyen nanomateriales inorgánicos no metálicos (p.e. sílice amorfa sintética, óxido de aluminio, dióxido de titanio), nanomateriales con base carbono (p.e., negro de humo, los nanotubos de carbono), nanomateriales metálicos (por ejemplo, la nanoplata) y nanomateriales orgánicos, como nanopolímeros y dendrímeros. Los nanomateriales pueden existir en una variedad de formas y pueden ser personalizados para conseguir propiedades individuales y nuevos usos.

La cantidad mundial de nanomateriales comercializados anualmente es de alrededor de 11,5 millones de toneladas, con un valor de mercado de unos 20 B€. El mercado está dominado por dos materiales, el negro de humo (9,6 millones de toneladas) y la sílice amorfa sintética (1,5 Mt). Otros nanomateriales con cantidades significativas en el mercado incluyen el óxido de aluminio (200.000 t), el titanato de bario (15.000 t), el dióxido de titanio (10.000 t), el óxido de cerio (10.000 t) y el óxido de zinc (8.000 t). Los nanotubos de carbono y las nanofibras de carbono se comercializan actualmente en cantidades anuales de varios cientos de toneladas (otras estimaciones llegan a alcanzar hasta unos pocos miles de toneladas). La nanoplata se estima en cantidades anuales de alrededor de 20 toneladas. Además, hay una amplia variedad de nanomateriales que, o bien están en la etapa de investigación y desarrollo o se comercializan sólo en pequeñas cantidades, principalmente para aplicaciones técnicas y biomédicas.

En términos de impacto industrial y de exposición ocupacional, los nanomateriales anteriormente mencionados son de relevancia para su regulación. Sin embargo, también hay nuevos tipos de nanomateriales actualmente en desarrollo (segunda, tercera y cuarta generación de nanomateriales), que por la escasa información disponible, no son objeto de la presente guía.

Los usos de los nanomateriales varían sustancialmente, desde aplicaciones para materias primas en productos de uso diario, hasta aplicaciones técnicas de bajo volumen pero muy especializadas, por ejemplo, en electrónica o biomedicina. Con mucho, el mayor uso de los nanomateriales es como agente de refuerzo para el caucho de los neumáticos y otros productos de caucho (mercado global de alrededor de 15 B€, principalmente el negro de humo), seguido de rellenos funcionales para polímeros (alrededor de 1,5 B€, principalmente sílice amorfa sintética y en cantidades inferiores también otros óxidos metálicos y de plata), diversos usos en electrónica (1 B€), en cosmética (100 M€) y en aplicaciones biomédicas (60 M€).

En electrónica, el uso más importante son los lodos para aplicaciones de pulido CMP utilizados en la preparación de componentes electrónicos (abrasivos finos, básicamente de sílice coloidal amorfa sintética), seguidos por los condensadores cerámicos multicapa (MLCC, principalmente de titanato de bario). En cosmética, los principales nanomateriales utilizados son la sílice amorfa sintética, el dióxido de titanio y el óxido de zinc. Entre las aplicaciones biomédicas, las nanopartículas de oro en el diagnóstico médico y las nanopartículas de plata (por ejemplo, en textiles hospitalarios) parecen ser las aplicaciones más importantes en términos de valor de mercado. Además de estas aplicaciones, existe una amplia gama de aplicaciones de los nanomateriales en pinturas y recubrimientos, catalizadores, células solares y de combustible, etc.

Los sectores económicos con mayor uso de nanomateriales son:

- el aeroespacial, en materiales ligeros, pinturas y recubrimientos resistentes para superficies aerodinámicas.
- la industria de automoción y transporte, para pinturas y revestimientos resistentes a al rayado, plásticos, lubricantes, fluidos, neumáticos.
- el agroalimentario, por ejemplo, en sensores para optimizar la producción de alimentos.
- la industria de construcción, en aislamientos, materiales más resistentes y cristales autolimpiables.
- la generación y almacenamiento de energía, por ejemplo, en células solares, células de combustible y baterías.
- el medio ambiente, en la remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas.
- en cosmética, para el desarrollo de protectores solares, pasta de dientes, o cremas faciales.
- en salud, medicina y nanobiotecnología, en la administración dirigida de fármacos.
- en las tecnologías de la información y la comunicación, la electrónica y la fotónica, en componentes semiconductores, nuevos dispositivos de almacenamiento y visualización.
- en seguridad, por ejemplo, en sensores para la detección de amenazas biológicas.
- en textil para el desarrollo de ropa de protección y fibras más resistentes, autolimpiables o resistentes al fuego.

2. LOS PELIGROS DE LOS NOAA

2.1. TOXICOLOGÍA BÁSICA

Las propiedades toxicológicas de los NOAA pueden surgir de la composición química intrínseca del material, pero además, la comunidad científica está estudiando si existe una toxicidad adicional debida a su naturaleza particulada y a las propiedades únicas asociadas con la nanoescala (Tabla 2.1). Por ello, se considera actualmente que las propiedades toxicológicas de los NOAA no siempre se pueden predecir a partir de la toxicidad conocida de la sustancia en forma macroscópica (a granel).

Los nanomateriales pueden tener una amplia gama de efectos tóxicos potenciales, dependiendo de su naturaleza química, la distribución de tamaño de partículas, la forma de las propias partículas, las características superficiales de las partículas (por ejemplo, el área superficial, la funcionalización y tratamiento de la superficie) o el estado de agregación y aglomeración.

En condiciones experimentales, los efectos más comunes que se han observado son el potencial para causar estrés oxidativo y, en algunos casos, las respuestas inflamatorias e incluso los efectos genotóxicos.

Un número de estudios *in vivo* con ratas han demostrado que ciertos nanomateriales pueden penetrar en el cuerpo y llegar a ciertos órganos y tejidos (por ejemplo, pulmón, hígado, riñones, corazón, órganos reproductivos, feto, cerebro, bazo, esqueleto y tejidos blandos), a través de varias rutas: p.e. tras la inhalación y atravesando el epitelio pulmonar pueden entrar en el torrente sanguíneo, o llegar al cerebro a través del nervio olfativo, o cruzar el epitelio intestinal después de la ingestión. Por otra parte, también hay preguntas abiertas sobre la bioacumulación de los nanomateriales y los mecanismos de eliminación de las células y los órganos.

En estudios con animales y en condiciones experimentales de dosis altas, se han observado toda una serie de efectos, siendo los más importantes los que afectan a los pulmones: hay evidencias de inflamación, daño a los tejidos, estrés oxidativo, toxicidad crónica, citotoxicidad, fibrosis y tumores. La formación de tumores se ha detectado en pulmones de ratas tras la introducción por vía intraperitoneal de ciertos nanomateriales. En estudios a largo plazo, con instilación intratraqueal, con negro de humo, óxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de titanio (hidrófilo e hidrófobo) y sílice amorfa, se indujeron tumores con todos ellos. Además, algunos nanomateriales, como el negro de humo y el dióxido de titanio han sido clasificados por el IARC como "posiblemente carcinógenos para los seres humanos" (grupo 2B).

En particular, los nanotubos de carbono (CNT) de longitud, diámetro y ratios de rigidez comparables a las fibras de las formas tóxicas de amianto han mostrado, bajo condiciones experimentales, tener potencial para inducir efectos similares a los del amianto.

No hay evidencia clara de efectos agudos en otros órganos diferentes de los pulmones, pero la exposición crónica puede conducir a la acumulación elevada de nanomateriales translocados llevando eventualmente a efectos adversos para la salud.

Propiedad del NOAA	Descripción
Translocación	Dada su dimensión nanométrica, los NOAA pueden alcanzar partes de los sistemas biológicos que no son normalmente accesibles a partículas más grandes. Esto incluye una mayor posibilidad de atravesar los límites celulares, o de pasar desde los pulmones a la corriente sanguínea y desde aquí a todos los órganos del cuerpo, o incluso a través de su deposición en la nariz, de pasar directamente al cerebro. Este proceso se conoce como translocación y, en general, los nano-objetos pueden translocarse mucho más fácilmente que otras estructuras mayores.
Toxicidad	Los nano-objetos tienen un área superficial mucho mayor que la misma masa de partículas grandes. En la medida en que el área superficial es un factor de toxicidad, esto implica claramente un posible aumento de los efectos tóxicos de las partículas a escala nanométrica. Las nuevas o mejoradas propiedades, químicas y físicas que exhiben los nano-objetos en relación a las partículas más grandes del mismo material, pueden verse acompañadas de una alteración en las propiedades biológicas del material, algunas de las cuales podrían implicar una mayor toxicidad.
Biospersistencia	Algunos nano-objetos (p.e. los CNTs o los nanocables), muestran un elevado ratio de aspecto biopersistente, con similar morfología y durabilidad que las fibras de amianto, por lo que es probable que persistan en los pulmones si son inhalados, causando inflamación y en último término enfermedad
Solubilidad	Además, en algunos nano-objetos, la reducción de tamaño se ha demostrado relacionada con un aumento de la solubilidad. Este efecto podría conducir a un aumento de la biodisponibilidad de materiales que se consideran insolubles o poco solubles en el tamaño de partículas grande.

Tabla 6.1.- Algunas propiedades toxicológicas de los materiales

Con relación a la información epidemiológica, existen pocos estudios disponibles. Por ejemplo, respecto al negro de humo, los datos no se consideran concluyentes debido a que la evidencia epidemiológica es inconsistente. Otro nanomaterial como la sílice amorfa sintética ha estado en el mercado por mucho tiempo, incluso en condiciones de elevada exposición, con efectos adversos limitados o inexistentes para la salud humana o el medio ambiente.

Otra aproximación importante para comprender los aspectos de seguridad de los nanomateriales, es el importante volumen de información existente sobre los efectos adversos para la salud de las partículas ultrafinas en el aire ambiente y el puesto de trabajo, derivado fundamentalmente de los estudios epidemiológicos y toxicológicos en este ámbito.

Las partículas ultrafinas están presentes en nuestra vida cotidiana y en los lugares de trabajo tradicionales, donde se desarrollan operaciones y procesos tales como pulverización, corte en

seco, pulido, procesamiento de materiales con aplicaciones de láser, combustión, soldadura, etc. Así, la exposición a gases de escape diesel y las concentraciones PM₁₀ se han relacionado con una mayor mortalidad en la población expuesta a mayores índices de contaminación y con el agravamiento del asma y del cáncer de pulmón en los trabajadores expuestos. Las exposiciones a materia particulada fina también se han vinculado con efectos cardiovasculares. Los humos de óxidos metálicos, por ejemplo producidos en soldadura, fundición y tratamiento abrasivo, pueden conducir a la fiebre de los humos metálicos y a enfermedades respiratorias severas e irreversibles.

Al igual que para todos los productos químicos, los posibles efectos tóxicos de los nanomateriales dependerán de las dosis a las que puedan estar expuestos los trabajadores. Generalmente los datos experimentales para la identificación de efectos se generan con dosis altas. Sin embargo, a dosis bajas, la mayoría de los nanomateriales presentan en los experimentos efectos menores. Por ello, las opiniones sobre si los nanomateriales son o no peligrosos y plantean riesgos para la salud divergen en muchos casos, dependiendo de manera crucial de si los datos experimentales se consideran representativos de las condiciones reales de exposición.

A la luz de los conocimientos actuales y de los dictámenes de los comités consultivos y científicos de la UE y de los evaluadores independientes de riesgos, los nanomateriales son similares a las sustancias y los productos químicos normales, en el sentido de que algunos pueden ser tóxicos y otros no. Los posibles riesgos están relacionados con nanomateriales específicos y con usos específicos. Además sólo hay una cantidad limitada de evidencia científica que sugiera que los nanomateriales presentan un riesgo para la salud humana. En conclusión, los conocimientos toxicológicos sobre los nanomateriales están mejorando continuamente y a pesar de las preguntas aún abiertas, el conocimiento toxicológico disponible sugiere que muchos de ellos no son peligrosos en dosis moderadas, mientras que otros si lo son. En el Anexo 2 de la presente guía puede localizarse información toxicológica adicional referida a nanomateriales específicos.

2.2. RUTAS DE EXPOSICIÓN OCUPACIONAL

La principal ruta de exposición ocupacional a NOAA y la más investigada es la inhalación. También puede producirse una exposición dérmica y, en último término, ocurrir una exposición inadvertida por ingestión, en función del comportamiento higiénico de los trabajadores o de la usencia del mismo.

- **Inhalación:** De acuerdo con el modelo ICPR (1994) las partículas inhaladas se depositan en las diferentes regiones del tracto respiratorio (nasofaríngea, traqueobronquial y alveolar) dependiendo de su tamaño y de su comportamiento inercial, gravitacional y difusional. El modelo predice que para los nano-objetos entre 10 y 100 nm, la mayor deposición fraccional ocurrirá en la región alveolar. La probabilidad de que los nano-objetos alcancen los alveolos presenta un máximo en el modelo, en torno a un tamaño de 20 nm. La

exposición es probable que sea más importante si los nano-objetos se encuentran en forma libre, aunque esto parece ser relativamente poco frecuente en los escenarios de exposición ocupacionales. A menudo, los nano-objetos se agregan o se aglomeran bajo condiciones ambientales normales (NOAA), cambiando de este modo, pero no necesariamente perdiendo sus propiedades nanospecíficas. Los estudios están investigando si, una vez que se inhalan y llegan al pulmón, tales agregados/aglomerados podrían desagregarse/desaglomerarse y liberar los nano-objetos.

- **Dérmica:** A pesar de la presencia en el mercado de un número significativo de productos comerciales que contienen nano-objetos (p.e. cosméticos, cremas solares), existe una importante incertidumbre sobre la relevancia de esta ruta de exposición a los NOAA. Los trabajos existentes no han demostrado de forma consistente la penetración cutánea. Sin embargo, los estudios son preliminares y no han considerado, por ejemplo, el efecto de una piel dañada (herida). Varios estudios están actualmente en marcha y hasta disponer de consenso, un enfoque prudente intentaría limitar la exposición de la piel a los NOAA.
- **Ingestión:** También se han postulado efectos potenciales para la salud debidos a la ingestión sobre la base de la posibilidad de los NOAA de migrar a través de la pared gastrointestinal. El riesgo de exposiciones ocupacionales a NOAA por esta vía es incierto pero, como en el caso anterior, sería prudente minimizar la exposición también por esta ruta.

2.3 PELIGROS RELACIONADOS CON INCENDIOS Y EXPLOSIONES

El factor primario que influencia la sensibilidad a la ignición y la violencia explosiva de una nube de polvo es el tamaño de partícula y consecuentemente el área específica superficial. A medida que el tamaño de partícula disminuye aumenta la superficie específica y por tanto la facilidad de ignición y la violencia de la explosión.

Sin embargo, de acuerdo con los resultados de la investigación disponible, la explosividad de los NOAA es muy similar a los polvos convencionales de escala micrométrica. Sorprendentemente, su elevada área específica superficial no conlleva un incremento paralelo en la violencia de la explosión, en relación al material equivalente a escala micro. Sin embargo, las energías mínimas de ignición determinadas para algunos NOAA son menores que las determinadas para el material equivalente a granel. Ello indica que algunos NOAA pueden ser más susceptibles a la ignición, pero que una vez inflamados, la violencia de la explosión no será superior a la producida por los polvos a escala micrométrica (ISO 12901-1).

3. LA EXPOSICIÓN OCUPACIONAL A NOAA

3.1 LOS ESCENARIOS DE EXPOSICIÓN

Los NOAA pueden ser emitidos en los procesos industriales por un amplio espectro de fuentes potenciales que varían en características, tasa de emisión, concentración y tamaño de partícula liberado. Así, una fuente de NOAA primarios es por ejemplo la emisión no confinada de un proceso de síntesis de nanopartículas. La emisión de NOAA durante las operaciones de embolsado o manipulación de polvos nanoparticulados se clasifica como una fuente de NOAA secundarios. Y finalmente, la generación de aerosoles de NOAA a partir de productos que contienen nanomateriales, como por ejemplo en el mecanizado de nanocomposites poliméricos, se clasifica como una fuente de NOAA terciarios.

La tabla 3.1 identifica y clasifica el nivel de exposición potencial esperable en diez sectores industriales y sus correspondientes subsectores. El escenario de exposición ocupacional a NOAA puede ocurrir durante toda etapa del ciclo de vida de los nanomateriales y de los productos que los contienen:

- **Escenarios relacionados con el diseño de los nanomateriales.** En esta etapa inicial, la producción se realiza generalmente en laboratorios, bajo condiciones muy controladas, y las cantidades fabricadas son generalmente pequeñas. Por tanto las exposiciones esperables son bajas aunque pueden producirse exposiciones elevadas en situaciones de emisión accidental.
- **Escenarios relacionados con la fabricación de nanomateriales.** Por lo general, el mayor riesgo de exposición de los trabajadores a los nanomateriales es la etapa de producción comercial, aunque esta etapa es también donde la exposición está generalmente mejor controlada, mediante el uso de sistemas cerrados. Las exposiciones pueden producirse en las operaciones de síntesis o en actividades posteriores tales como el envasado, transporte y almacenamiento. También pueden ser relevantes las exposiciones durante las operaciones de limpieza y mantenimiento y en situaciones accidentales tales como incendios, emisiones o vertidos.
- **Escenarios relacionados con el uso de nanomateriales y de los productos que contienen nanomateriales.** Los nanomateriales pueden utilizarse como materia prima en nuevos procesos de producción o incorporarse posteriormente en otros productos (p.e. en nanocomposites). Posteriormente estos nano-productos pueden ser mecanizados (cortados, punzonados, taladrados, lijados, etc) para su utilización en aplicaciones finales. Consecuentemente, en esta etapa también pueden producirse exposiciones similares a las identificadas en párrafos anteriores.

Aunque la información disponible es aún escasa, parece bastante obvio que la exposición en la etapa de uso variará ampliamente, dependiendo del tipo de aplicación. Por ejemplo, en aplicaciones técnicas donde los NOAA están embebidos una matriz (por ejemplo, en pinturas, materiales de construcción, materiales plásticos reforzados, etc) o en los componentes de un dispositivo (p.e. en dispositivos electrónicos), la exposición durante la

etapa de uso se estima que será relativamente baja. Pero como anteriormente se ha señalado, pueden darse excepciones muy significativas cuando tales matrices se erosionan o mecanizan. En general, la información actualmente disponible en las fichas de datos de seguridad (MSDS) es escasa y en algunos casos contradictoria, por lo que resulta muy difícil evaluar la exposición potencial en la fase de uso y aplicar las medidas de prevención adecuadas. También existe un debate en curso sobre si la lixiviación - por ejemplo, de pinturas al aire libre o emisiones al final de su vida útil - podría dar lugar a la liberación de cantidades significativas de NOAA.

- **Escenarios relacionados con el fin de vida de los nanomateriales.** La exposición a los NOAA también puede ocurrir en la fase de residuo. En esta etapa el nanomaterial o producto que contiene nanomateriales puede ser sometido a procesos de incineración, reciclaje o depósito en vertedero, que pueden incluir operaciones de trituración o molienda. Aunque el tema es controvertido y sujeto a debate, existen resultados de estudios sobre la molienda de materiales que contienen nanomateriales ligados a una matriz y que no confirman la liberación de los NOAA durante el proceso mecánico. No obstante las partículas finas de material en suspensión derivadas de la molienda, pueden contener NOAA y ser inhaladas por el trabajador y servir por tanto como vehículo de penetración de los NOAA en el cuerpo. Algunos estudios en marcha están investigando si, una vez en el cuerpo humano, podrían ser liberados tales NOAA ligados a las partículas de la matriz.

Más específicamente, los escenarios de exposición dependen estrechamente del formato de presentación del nanomaterial (polvo, disolución, matriz), de la cantidad empleada, de la de la tipología de proceso (continuo/batch, equipamiento, variables de proceso, etc) y de la energía utilizada. Básicamente la norma ISO 12901-2 considera cuatro escenarios básicos, reproducibles en muchos de los procesos industriales que utilizan nanomateriales¹⁰:

1. Síntesis, producción y fabricación de NOAA
2. Manipulación de NOAA dispersados en una matriz sólida
3. Manipulación de NOAA en suspensión líquida
4. Manipulación de NOAA en polvo

¹⁰ ISO/TS 12901-1

Sector/Tecnología	Subsector	PEO
Agroalimentario	Producción agrícola	Alto
	Procesado de alimentos	Alto
	Empaquetado de alimentos	Alto
Automoción	Metales nanoestructurados a granel	Alto
	Nanocomposites poliméricos	Alto
	Nanorevestimientos tribológicos	Alto
Medio Ambiente	Depuración de aire	Medio
	Tratamiento de aguas residuales	Medio
	Tratamiento de agua potable	Medio
	Recuperación de aguas subterráneas	Medio
	Remediación de suelos	Bajo
Seguridad	Detección	Bajo
	Protección	Bajo
	Apoyo en incidentes	Bajo
	Lucha contra la falsificación, autenticación, posicionamiento y localización	Bajo
Química y materiales	Productos químicos	Alto
Construcción	Aditivos para cemento	Alto
	Revestimientos	Alto
	Retardantes de llama	Alto
	Aislamientos	Bajo
Energía	Todos los subsectores presentan el mismo potencial de exposición	Bajo
TICS	Todos los subsectores presentan el mismo potencial de exposición	Medio
Textiles	Deportes y ropa al aire libre (basada en tratamientos textiles)	Alto
	Deportes y ropa al aire libre (los nanomateriales se incorporan en las fibras)	Alto
	Textiles médicos	Alto
Salud	Terapéutica	Bajo
	Sensores y diagnósticos <i>in vitro</i>	Medio
	Sensores y diagnósticos <i>in vivo</i>	Bajo
	Medicina regenerativa	Bajo
	Implantes, cirugía y recubrimientos	Bajo
	Bionanoestructuras novedosas	Bajo
	Productos cosméticos	Alto

Tabla 3.1.- Sectores industriales con aplicaciones nanotecnológicas y potencial de exposición ocupacional (PEO) [Improbable (Verde), Bajo (Amarillo), Medio (Anaranjado) y Alto (Rojo)] (VOGEL et al., 2014)

3.1.1 Síntesis, producción y fabricación de NOAA

La probabilidad de exposición a los NOAA durante los procesos la síntesis, producción y fabricación depende en gran medida del tipo de proceso y del tipo de equipamiento involucrado en el proceso. En algunos casos, debido a razones técnicas o propiedades del material, el proceso tiene que ser cerrado (por ejemplo, cuando se requiere una muy baja presión o una atmósfera inerte). La presencia de esta barrera intrínseca, siendo parte del equipo, puede conducir a considerar un bajo nivel de exposición. Sin embargo, no hay que olvidar el riesgo emisiones accidentales de NOAA durante el proceso, con el fin de evitar una posible subestimación del mismo. Idéntica consideración deben tener las operaciones de reglaje, mantenimiento, limpieza y fin de vida (residuos) que pueden conducir a niveles elevados de exposición. Para procesos continuos, generalmente cerrados, es de aplicación lo referenciado anteriormente. Para procesos Bath es importante considerar las situaciones de exposición descritas en los siguientes apartados.

3.1.2.- Manipulación de NOAA dispersados en una matriz sólida

En este caso, el material sólido que se utiliza contiene NOAA o presenta la superficie recubierta por NOAA. La probabilidad de que durante el proceso estas matrices liberen los NOAA en el lugar de trabajo depende de dos parámetros:

- a) la fuerza de unión entre el NOAA y la matriz sólida; y
- b) el grado de energía utilizado durante el proceso u operación

Un material compuesto por NOAA no unidos o débilmente unidos a la matriz, es más probable que libere NOAA primarios a la atmósfera de trabajo, tanto si es sometido a un proceso de baja como de alta energía. Por el contrario, un material que contiene NOAA fuertemente unidos a la matriz, es menos probable que libere NOAA primarios a la atmósfera de trabajo cuando se le somete a un proceso de alta energía, aunque si pueda liberar partículas mayores del material que contiene NOAA primarios embebidos en componentes de la matriz. En este sentido, por ejemplo las operaciones de molienda y fresado pueden considerarse como actividades de alta energía, mientras que el corte o el moldeo pueden considerarse como operaciones de baja energía. También hay que considerar las operaciones de reglaje, mantenimiento, limpieza y fin de vida (residuos) que pueden conducir a niveles significativos de exposición.

3.1.3.- Manipulación de NOAA en disolución

La probabilidad de que los NOAA en disolución puedan migrar a la atmósfera de trabajo en condiciones normales de operación, depende principalmente de la cantidad de material manipulada, de la naturaleza del líquido - viscosidad y volatilidad - y del tipo de proceso.

En operaciones de fabricación, utilización y manipulación, el potencial de exposición de los trabajadores depende de la cantidad de NOAA manipulada por trabajador y del riesgo de generación de aerosoles o polvo según las características del líquido y del tipo de proceso implicado. En los procesos en que tiene lugar una aerosolización deliberada, sea cual sea la cantidad de NOAA manipulada, la exposición puede ser muy importante. También hay que considerar las operaciones de reglaje, mantenimiento y limpieza que pueden conducir a niveles relevantes de exposición.

3.1.4.- Manipulación de NOAA en forma de polvo

Cuando los NOAA se manipulan en forma de polvo, la exposición de los trabajadores depende de la cantidad manipulada, de la facilidad del NOAA para migrar a la atmósfera de trabajo, aspectos relacionados con la pulverulencia del material, su contenido de humedad y el tipo de proceso. Idéntica consideración deben tener las etapas de reglaje, mantenimiento, limpieza y fin de vida (residuos) que pueden conducir a niveles significativos de exposición.

En resumen, los escenarios de exposición relacionados con una misma tipología de nanomaterial pueden diferir drásticamente, dependiendo: 1) de la tecnología y de las características del proceso de fabricación, 2) de los procedimientos operativos, 3) de la duración de las actividades, 4) del número de trabajadores que puede estar potencialmente expuestos, 5) de las medidas de control implantadas, etc

Actualmente, la mayor información sobre la exposición a NOAA se relaciona con la síntesis primaria de los nanomateriales, en este sentido, hay una necesidad urgente de generar e intercambiar datos sobre exposición en todos los escenarios del ciclo de vida de los nanomateriales.

3.2 LAS ESTRATEGIAS DE MEDICIÓN

En general, la estrategia para la evaluación de la exposición a NOAA es más compleja que para los contaminantes químicos convencionales y actualmente está condicionada por una serie de limitaciones, entre otras (VOGEL et al 2014):

1. En los aerosoles que contienen NOAA, no existe un consenso sobre las fracciones de tamaño relevantes. El TC 229 de ISO adoptó el término NOAA (nano-objetos, sus agregados y aglomerados) para demostrar la relevancia, no sólo de los nano-objetos de un material dado (< 100 nm), sino también de sus agregados y aglomerados. La evidencia hasta ahora disponible sugiere que la exposición en el lugar de trabajo es predominantemente a agregados y aglomerados de nano-objetos y en consecuencia se propone un punto de corte en los 400 nm.
2. Tampoco hay acuerdo sobre la métrica relevante para evaluar la exposición. La medición higiénica tradicional de materia particulada (por inhalación) se basa en la concentración másica, pero los datos existentes sobre toxicología de los NOAA muestran que las métricas relevantes para estas exposiciones pueden ser, además de la propia masa, otras tales como la concentración en número de partículas para un tiempo y tamaño dado, la concentración

en área superficial de las partículas o la distribución en tamaños (ISO/TR 12901-1). En muchos casos todos estos parámetros no son consistentes de forma independiente y deben medirse conjuntamente.

3. La concentración del número de partículas en el puesto de trabajo puede variar tanto temporal como espacialmente, debido a la dinámica de los propios aerosoles (mecanismos de condensación y nucleación homogénea y heterogénea, coagulación y pérdidas por deposición y difusión sobre superficies y paredes), a la mezcla e interacción con otras fuentes de emisión y al transporte a través de los diferentes entornos de trabajo que pueden verse influenciados por turbulencias, fuentes de calor, campos eléctricos y magnéticos o sistemas de ventilación natural o extracción localizada.
4. Todo ello conlleva que la distribución de tamaño en la zona de respiración de un trabajador, pueda diferir sustancialmente de la distribución en la fuente de emisión o en su entorno próximo.
5. Con el fin de estimar la exposición ambiental a NOAA, resulta crítico poder distinguir estos aerosoles del aerosol de fondo. Sin embargo, actualmente no existe un dispositivo comercial disponible en tiempo real, capaz de diferenciar los NOAA objeto de la medición de otros aerosoles nanométricos naturales o generados por los propios procesos. En consecuencia, junto a los dispositivos de medición en tiempo real, las estrategias de medición de NOAA también incluyen métodos de toma de muestras para la caracterización final de los NOAA, por ejemplo mediante microscopía y análisis químico off-line.
6. Finalmente, la mayoría de los muestreadores actualmente disponibles en el mercado satisfacen las convenciones para la fracción inhalable, la fracción torácica y la fracción respirable. Sin embargo, se han propuesto nuevas convenciones de deposición que permiten un cálculo más preciso de la dosis depositada en el tracto respiratorio de partículas, incluyendo las partículas ultrafinas y las nanopartículas (EN ISO 13138:2012).

Como actualmente no existe ningún método recomendado de muestreo simple para caracterizar la exposición a todos los NOAA, es necesario trabajar al mismo tiempo con más de una técnica de medición. Las normas ISO/TR 27628:2007, PD6699-3:2010 pueden proporcionar orientaciones generales para la estrategia de medición de la exposición a NOAA en la atmósfera de trabajo. Además, también se han desarrollado otras estrategias de medida en el marco de proyectos de investigación, como por ejemplo NEAT¹¹ de NIOSH en USA, nanoGEM^{12 13} en Alemania o NRV¹⁴ de IFA luego desplegada por el Social and Economic Council holandés. Estas últimas estrategias despliegan un enfoque escalonado en fases, generalmente 2 a 3, de complejidad creciente y que combinan las medidas on-line junto con la recogida de muestras sobre filtro para su análisis posterior off-line. Y en este sentido, complejidad creciente significa incremento de coste.

¹¹ <http://www.cdc.gov/niosh/>

¹² http://www.nanogem.de/cms/nanogem/front_content.php?idcat=122&lang=10

¹³ http://www.nanogem.de/cms/nanogem/upload/Veroeffentlichungen/nanoGEM_SOPs_Tiered_Approach.pdf

¹⁴ http://www.ser.nl/~media/Files/Internet/Talen/Engels/2012/2012_01/2012_01.ashx

Una estrategia tipo de medición que puede ser aplicable indistintamente - dependiendo de la localización del muestreador - a la caracterización de las fuentes emisión (Mapping de concentraciones) o a la medición de la exposición, desplegaría al menos dos fases:

- ✓ **Fase inicial o screening**, de bajo coste y dirigida a una primera caracterización de la potencial emisión de NOAA en el proceso / operación, en base a la medición on-line de la concentración en número de partículas, utilizando para ello dispositivos simples y portátiles, de lectura directa, como la combinación de un CPC y un OPC. Si se observa una diferencia significativa entre la concentración emitida por las fuentes y el nivel de fondo con el proceso parado, pasaríamos a la siguiente etapa.
- ✓ **Fase avanzada**, cuyo coste se incrementaría en paralelo con el número de instrumentos/técnicas de análisis on-line y de toma de muestras y análisis off-line desplegados y donde se combinarían técnicas de higiene tradicional con técnicas de higiene avanzada para la medición de NOAA. Esta fase, además del equipamiento señalado en la fase anterior, conllevaría la recogida de muestras sobre filtro para su posterior análisis físico-químico o mediante microscopía electrónica (SEM, TEM), a fin de determinar la distribución de tamaño, morfología y la composición química del NOAA. Esta etapa también implicaría una caracterización más detallada de los NOAA, utilizando equipos analizadores más caros y menos portátiles que proporcionarían datos exhaustivos sobre la distribución de tamaño, concentraciones en número, masa y área superficial, etc (SMPS, ELPI+, Aerotrack, etc).

La fase de *screening* es útil para determinar las fuentes de emisión de NOAA en el proceso y los resultados pueden ser suficientes para reconsiderar los sistemas de control implantados y adaptarlos, si es el caso, para un control más eficaz de las emisiones de NOAA. A veces no está tan clara la línea de separación entre ambas fases y es necesario complementar el screening con el análisis químico y/o microscópico de alguna muestra sobre filtro.

Un aspecto clave en la medición de la exposición es la discriminación de la medida respecto del aerosol de fondo ambiental. Fundamentalmente los aerosoles procedentes de fuentes externas al proceso (p.e. carretillas, procesos en marcha, ventilación exterior, etc) pueden afectar significativamente a la medición, resultando en una sobreestimación de los niveles de NOAA. Para controlar este problema, se han puesto en marcha diferentes estrategias tales como: a) la determinación de la concentración de fondo antes de la puesta en marcha del proceso o b) la medición en paralelo y simultánea de las concentraciones de fondo y de proceso, pero en muchas ocasiones la concentración de fondo es superior a la emisión de NOAA de la fuente.

También es necesario señalar que si la estrategia de medición se orienta a la medición de la fuente o del área donde se sitúan los trabajadores y no directamente a la obtención de valores de exposición personal (en la zona de respiración del trabajador), la inferencia de datos sobre la exposición del trabajador a partir de las primeras mediciones puede conllevar un grado de incertidumbre significativo.

3.3 LOS INSTRUMENTOS DE MEDIDA

La medición higiénica tradicional de materia particulada (por inhalación) se basa en la concentración másica. Sin embargo, es de esperar que el muestreo de NOAA aporte muy poca masa. Además, los datos existentes sobre toxicología de los NOAA muestran que las métricas relevantes para estas exposiciones pueden ser, además de la masa, el área superficial de las partículas, el número de partículas y la distribución en tamaños (ISO/TR 12901-1).

Un factor clave para caracterizar la exposición es conocer si los nanomateriales se producen como partículas libres, como agregados o aglomerados, si están unidos a una matriz o en el interior de los equipos cerrados, o si se transforman durante el proceso de producción, de tal manera que no se presentan como nanopartículas en el producto acabado.

Aunque ya se encuentran comercialmente disponibles diferentes instrumentos para medir la exposición a los NOAA en los puestos de trabajo (Tablas 3.2, 3.3), también se está desarrollando una nueva batería de instrumentación (p.e. proyecto Nanodevice¹⁵) que pretende resolver los cuatro problemas fundamentales que presentan los primeros equipos: 1) tamaño voluminoso, 2) coste muy elevado, 3) ausencia de selectividad a un NOAA específico y 4) necesidad de formación importante de los operadores.

En general se distinguen dos grandes grupos de instrumentos: 1) los dispositivos on-line que monitorizan los NOAA en continuo (p.e. CPC, OPC, DMA, SMPS, FMPS, ELPI+, etc.) y permiten dar una estimación de la concentración en tiempo *quasi* real y 2) los dispositivos de muestreo del aerosol sobre un sustrato, seguido por el análisis off-line de las muestras (p.e. ICP-MS, TEM, SEM, etc.), que proporcionan tanto imágenes de la composición del aerosol muestreado como una estimación de la concentración media ponderada en el tiempo, a partir de los resultados del análisis y del tiempo de medición.

La tabla 3.2 (ISO/TS 12901-1) resume los dispositivos y métodos actualmente disponibles para la medición directa de la concentración de NOAA en número, masa y área superficial. Además la Tabla 3.3 de la misma norma proporciona también los métodos para derivar estimaciones indirectas sobre la concentración de NOAA en número, masa y área superficial.

Esta instrumentación, además de emplearse para la medición de la exposición, y, en su caso, para la verificación de cumplimiento con los valores de referencia (legales o autoimpuestos), también puede utilizarse para la identificación de las fuentes de emisión de NOAA, la evaluación de la eficacia de cualquier medida de control implantada y la identificación de cualquier fallo o deterioro en las medidas de control que pudiera dar lugar a emisiones / exposiciones accidentales de NOAA.

¹⁵ www.nano-device.eu/

3.4 LOS MODELOS DE SIMULACIÓN

Dadas las limitaciones actualmente existentes para la evaluación de la exposición por medición, también se ha abordado este proceso mediante técnicas de modelización que son capaces de predecir la evolución de la concentración de partículas y la distribución del tamaño en el tiempo y el espacio. En este ámbito, los modelos CFD (*Computacional Fluid Dynamics*) están considerados como herramientas eficaces y han sido ampliamente utilizados en el estudio de la dinámica de aerosoles nanoparticulados en diferentes entornos (puestos de trabajo, tracto respiratorio, fabricación de nanomateriales, etc.).

Aunque estos modelos presentan ventajas significativas con respecto a la medición, en cuanto a: 1) la amplia batería de información que pueden proporcionar sobre la evolución temporal y espacial del aerosol (y que no puede ser obtenida por medición), 2) la facilidad para la gestión de la evaluación y la explotación de resultados una vez modelizado el entorno y 3) la eliminación de los problemas de la medición y muestreo en entornos de trabajo peligrosos (p.e. por toxicidad o explosividad de los NOAA), también presentan desventajas claras en cuanto a: 1) la necesidad de un software de alto coste y de personal altamente cualificado para su aplicación o 2) del elevado coste de desarrollo del modelo, sin entrar 3) en las dificultades específicas relacionadas con la parametrización del propio modelo o 4) la resolución de las ecuaciones de flujo y transporte en el entorno modelizado. Por ello, la descripción de este tipo de herramientas queda fuera del alcance de la presente guía.

3.5 LOS LÍMITES DE EXPOSICIÓN OCUPACIONAL Y NIVELES DE REFERENCIA

En el enfoque tradicional, la protección de los trabajadores frente a un contaminante dado se logra manteniendo su nivel de exposición por debajo del límite de exposición establecido. Actualmente no se disponen de valores límite regulados para los NOAA y en un futuro próximo se espera que estén disponibles sólo para unos pocos. Además, como ya se ha señalado anteriormente, los límites de exposición profesional basados en la masa pueden no ser una métrica apropiada para caracterizar la exposición a los NOAA, por ejemplo, si la toxicidad de la partícula se asocia con su área superficial, o si el nivel de exposición está por debajo del límite de detección en masa.

Métrica	Dispositivo	Observaciones
Directamente número	Contador de Partículas por Condensación (CPC)	Los CPCs proporcionan mediciones en tiempo real de la concentración en número de partículas, dentro de los límites de detección de diámetro de partícula. Estos equipos funcionan condensando vapor sobre las partículas muestreadas y detectando/contando la gotita formada. Normalmente se utilizan con una entrada selectiva de tamaño de 1.000 nm y son capaces de detectar partículas hasta alrededor de 10 nm.
	Clasificador de partículas por movilidad diferencial DMPS	Detección selectiva en tamaño (diámetro de movilidad), en tiempo real, de la concentración en número, proporcionando un número en base a la distribución de tamaño.
	Microscopio electrónico SEM, TEM	El análisis off-line de las muestras mediante microscopio electrónico, puede proporcionar información sobre el tamaño específico de la concentración en número del aerosol.
Directamente masa	Muestreador estático selectivo por tamaño	La evaluación de la masa de nano-objetos se puede lograr utilizando un muestreador personal selectivo por tamaño, con un punto de corte de aproximadamente 100 nm, para luego analizar la muestra por pesaje gravimétrico o por análisis químico. Aunque actualmente no están disponibles dispositivos comerciales de este tipo, pueden utilizarse para este propósito algunos impactadores de cascada (impactadores de baja presión tipo Berner o impactadores de micro - orificio) que tienen puntos de selección alrededor de 100 nm.
	Microbalanza oscilante de elemento cónico (TEOM)	Monitores sensibles en tiempo real, como la TEOM, pueden ser utilizados para medir on-line la concentración en masa del nano aerosol línea de masas, con una adecuada entrada selectiva de tamaño.
Directamente área superficial	Cargador de difusión	Medición en tiempo real del área superficial activa del aerosol. Hay que tener en cuenta que el área superficial activa no se escala directamente con el área superficial geométrica por encima de 100 nm. No todos cargadores de difusión disponibles comercialmente tienen una respuesta que escala el área superficial activa de la partícula por debajo de 100 nm. Los cargadores de difusión sólo son específicos para nano-objetos si se utilizan con un pre - separador apropiado de entrada.
	Impactor electrostático de baja presión (ELPI)	Detección en tiempo real selectiva en tamaño (diámetro aerodinámico) de la concentración de área superficial activa. Hay que tener en cuenta que el área superficial activa no se escala directamente con el área superficial geométrica por encima de 100 nm.
	Microscopio electrónico SEM, TEM	El análisis off-line de las muestras por microscopio electrónico puede proporcionar información sobre el área superficial de la partícula con respecto al tamaño. El análisis TEM proporciona información directa sobre el área proyectada de partículas recogidas, que podría relacionarse con el área geométrica para algunas formas de partícula.

Tabla 3.2.- Dispositivos para la medición directa de la concentración en número, masa y área superficial (ISO/TS 12901-1)

Métrica	Instrumento	Observaciones
Número por cálculo	ELPI	<p>Detección en tiempo real, selectiva por tamaño (diámetro aerodinámico), de la concentración de área superficial activa, proporcionando la distribución de tamaño del aerosol. Los datos pueden ser interpretados en términos de concentración en número.</p> <p>Las muestras seleccionadas por tamaño pueden ser además analizadas off-line.</p>
Masa por cálculo	ELPI	<p>Detección en tiempo real, selectiva por tamaño (diámetro aerodinámico), de la concentración de área superficial activa, proporcionando la distribución de tamaño del aerosol. La concentración en masa de los aerosoles puede calcularse, sólo si se conocen o suponen la carga de la partícula y la densidad.</p> <p>Las muestras seleccionadas por tamaño pueden ser además analizadas off-line.</p>
	DMPS	<p>Detección en tiempo real, selectiva por tamaño (diámetro de movilidad), de la concentración en número, proporcionando la distribución por tamaño del aerosol. La concentración en masa de los aerosoles puede calcularse, sólo si se conocen o suponen la carga de la partícula y la densidad.</p>
Superficie por cálculo	DMPS	<p>Detección en tiempo real, selectiva por tamaño (diámetro de movilidad), de la concentración en número, proporcionando la distribución por tamaño del aerosol. La concentración en masa de los aerosoles puede calcularse, sólo si se conocen o suponen la carga de la partícula y la densidad.</p>
	DMPS y ELPI utilizados en paralelo	<p>Las diferencias en la medición aerodinámica y de movilidad se pueden utilizar para inferir la dimensión fractal de la partícula, que puede ser además utilizada para estimar el área superficial.</p>

Tabla 3.3.- Dispositivos para la medición indirecta de la concentración en número, masa y área superficial (ISO/TS 12901-1)

Límites de exposición ocupacional recomendados (basados en masa)

Actualmente existen muy pocos límites de exposición para NOAA adoptados o difundidos por organismos reconocidos en el ámbito de la seguridad y salud ocupacional. Sin embargo, se están realizando importantes esfuerzos en este ámbito y son varios los organismos y entidades privadas – incluidas empresas - que han propuesto valores de exposición basados en masa. La tabla 3.4 resume algunos de los valores adoptados para los diferentes NOAA.

Nanomaterial	OEL (mg/m ³) (fibras/cm ³)(1)	Referencia
Dióxido de silicio (SiO ₂)	0,1	FIOH (2014) – Proyecto Scaffold (FP7)
Dióxido de titanio ultrafino (TiO ₂)	0,3	NIOSH (2011)
Dióxido de titanio (TiO ₂)	0,1	FIOH (2014) – Proyecto Scaffold (FP7)
Fullereno (C ₆₀)	0,39	Shinohara (2011), Nakanishi (2011)
Nanofibras de carbono	0,01 (1)	FIOH (2014) – Proyecto Scaffold (FP7)
Nanofibras de celulosa	0,01 (1)	FIOH (2014) – Proyecto Scaffold (FP7)
Nanoarcillas	0,3	FIOH (2014) – Proyecto Scaffold (FP7)
Nanotubos de carbono (CNT) y nanofibras	0,001	(NIOSH 2013)
Nanotubos de carbono (MWCNT)	0,05	Pauluhn (2010) (Baytubes®)
Nanotubos de carbono (MWCNT)	0,001-0,002	Aschberger et al (2010), Nanocyl (2009)

Tabla 3.4.- Ejemplos de valores OEL basados en masa (y número de fibras) para algunas tipologías de NOAA

Analizando la tabla, puede verse que NIOSH sugiere por ejemplo un OEL de 0,3 mg/m³ para el TiO₂ nanoparticulado, mientras que el OEL propuesto para el óxido de titanio a granel es de 2,4 mg/m³. Diversos productores de MWCNT han propuesto diferentes OEL entre 0.05 y 0.001mg/m³ para estos materiales. Por su parte NIOSH propone un límite de 0.001 mg/m³ para los nanotubos y las nanofibras de carbono. Recientemente FIOH (2014), en el marco del proyecto europeo Scaffold¹⁶, ha derivado un conjunto de OELs para diferentes tipologías de nanomateriales (ver tabla 3.4).

Niveles de referencia, basados en la concentración en número de partículas

En un intento de proporcionar soporte a la evaluación de riesgos de los NOAA, algunos organismos europeos optaron por un enfoque basado en la concentración en número de partículas, en lugar de la tradicional concentración en masa.

Como pioneros, en 2007 la British Standard Institution (BSI) estableció sus valores de referencia para la manipulación segura y la eliminación de los nanomateriales fabricados, adoptando un enfoque pragmático (Tabla 3.5). BSI estableció como límite inferior de referencia para las concentraciones ubicuas en áreas contaminadas un valor de 20.000 partículas/cm³.

¹⁶ www.scaffold.eu-vri.eu

Grupo de nanomateriales	Valor de referencia
Fibroso	0,01 fibras/ml
CMAR ⁽¹⁾	0,1 x WEL ⁽²⁾
Insoluble	0,066 x WEL
Soluble	0,5 x WEL

Tabla 3.5.- Valores de referencia de la British Standard Institution (BSI). Leyenda: (1) Carcinogénico, Mutagénico, Asmagénico o tóxico para la Reproducción; (2) Workplace Exposure Level (UK).

En 2009, el *Institut für Auslandsbeziehungen* alemán (DGUV - IFA) completó el enfoque de BSI y propuso los niveles de referencia que figuran en la Tabla 3.6 (NRVs). Es fundamental señalar que estos niveles de referencia no deben confundirse con los valores de exposición ocupacional anteriormente reseñados y que están basados en criterios de salud, dado que prácticamente no existe razonamiento toxicológico para el establecimiento de los NRVs. Bajo estos valores subyace la idea de que la concentración en número de partículas y su área superficial pueden ser métricas más valiosas que la masa para medir los efectos de los NOAA sobre la salud de los trabajadores.

DGUV - IFA divide los NOAA en cuatro grupos, en función del tamaño, forma, biopersistencia y densidad de los nano-objetos. Para los CNT utiliza como nivel de referencia el OEL del amianto (y lo divide entre 10). Para los materiales granulares establece un nivel de referencia en número de partículas, calculado para una concentración máxima de 0,1 mg/m³. Además, propone también una estrategia para la evaluación de la exposición a NOAA en el lugar de trabajo utilizando estos valores de referencia.

Finalmente cabe señalar que estos niveles de referencia (NRVs) pretenden ser un nivel de alerta: cuando se superan, deberían tomarse medidas de control. Además, son provisionales, en el sentido de que serán reemplazados por valores OELs tan pronto como estén disponibles para cada nanomaterial específico o grupo de nanomateriales.

En 2012 el *Social and Economic Council* (SER) holandés adoptó en estos valores de referencia realizando una amplia difusión de la sistemática de evaluación.

Clase	Descripción	Densidad	NRV (8-hr TWA)	Ejemplos
1	Nanofibras rígidas, biopersistentes, para las cuales no se excluyen efectos similares a los del amianto	-	0,01 fibras/cm ³ (= 10.000 fibras/m ³)	SWCNT o MWCNT o fibras de óxidos metálicos para los que los fabricantes no excluyen efectos similares a los del amianto
2	Nanomateriales granulares biopersistentes en el rango 1-100 nm	> 6.000 kg/m ³	20.000 partículas/cm ³	Ag, Au, CeO ₂ , CoO, Fe, Fe _x O _y , La, Pb, Sb ₂ O ₅ , SnO ₂
3	Nanomateriales granulares biopersistentes y fibrosos en el rango 1-100 nm	< 6.000 kg/m ³	40.000 partículas/cm ³	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiN, TiO ₂ , ZnO, nanoarcillas, negro de humo, C ₆₀ , dendrimeros, poliestireno, nanofibras sin efectos como el amianto
4	Nanomateriales granulares no biopersistentes en el rango 1-100 nm	-	OEL aplicable	Por ejemplo, grasas, sal común (NaCl)

Tabla 3.6.- Propuesta de valores de referencia para algunas tipologías de NOAA (DGUV - IFA 2009, SER 2012)

A nivel de ISO existe un proyecto de norma para el establecimiento de límites de exposición ocupacional para NOAA (ISO/AWI TR 18637¹⁷).

¹⁷ ISO/AWI TR 18637 *General framework for the development of occupational exposure limits for nano-objects and their aggregates and agglomerates*

4. INTENTANDO EVALUAR EL RIESGO DE EXPOSICIÓN A NOAA

El riesgo de efectos adversos para la salud depende de las propiedades físico-químicas y toxicológicas del NOAA (Peligro) y de la dosis en el órgano diana derivada de la exposición, de acuerdo con la formulación tradicional del riesgo:

RIESGO = PELIGRO X EXPOSICION

Como ya se ha señalado anteriormente, la exposición a NOAA en la atmósfera de trabajo, es una combinación de la concentración del NOAA, de la tasa de inhalación, de la eficiencia de la deposición en el tracto respiratorio según el tamaño específico del NOAA y del tiempo que dura la exposición. Si no hay exposición, ninguna dosis se acumulará y, a pesar de la toxicidad potencial del NOAA, no existirá ningún riesgo para la salud.

Sin embargo, la determinación de ambos elementos de la ecuación – Peligro y Exposición - está sujeta actualmente a importantes incertidumbres, por lo que la evaluación de riesgos higiénicos, tal y como se concibe para los contaminantes químicos convencionales, puede resultar factible en muy pocos casos (Ver capítulos 2 y 3 de esta guía).

La estrategia general para la evaluación del riesgo derivado de la exposición a un agente químico nanoparticulado, no difiere del planteamiento general que se sigue en la evaluación de un agente químico convencional, aunque sí plantea problemas nuevos derivados de las incertidumbres actualmente existentes sobre el equipamiento de medición, la métrica a utilizar, la ausencia de selectividad, la inexistencias de procedimientos normalizados de medición, la calibración de los instrumentos o los valores límites, entre otros. Por tanto, el procedimiento a seguir para la evaluación de un NOAA dado, dependerá de la certidumbre disponible – estado del arte - en cada uno de los temas anteriormente citados.

En este contexto, el diagrama de flujo 8.1 esquematiza una propuesta de evaluación de riesgos por inhalación de NOAA que integra los conocimientos desplegados en anteriores capítulos de esta guía. La propuesta focaliza en dos vías de evaluación (cualitativa y cuantitativa), dependiendo de la información disponible sobre el NOAA y del estado del arte en la evaluación de la exposición del mismo (instrumentación, procedimiento de medida, valores límite/referencia). A la luz del conocimiento disponible, muy pocas evaluaciones de riesgos podrán ser conducidas hasta el final por la rama cuantitativa. En contadas ocasiones (por ejemplo con el TiO_2) podemos reunir todos los elementos necesarios para estimar el nivel de riesgo y, aun así, la estrategia de muestreo puede alcanzar costes limitativos, especialmente para las PYMES. En estos casos, puede ser más interesante una aproximación cualitativa desde el enfoque de las bandas de control.

En el proceso general de una evaluación de riesgos que se presenta en la Figura 4.1 se han querido diferenciar dos umbrales generales de aplicación:

- La **evaluación cualitativa** (o “de punto gordo”), que no requiere de un volumen de información importante, ni de mediciones o modelizaciones del NOAA, que resulta “relativamente” simple de implementar y de bajo coste, y por tanto bien adaptada para las PYMES y para dar los primeros pasos en la gestión de los nano-riesgos en la empresa. El método escogido se apoya en la metodología de las Bandas de Control (BC) y se ha seleccionado la recientemente publicada norma ISO 12901-2 para conducir este enfoque. En cualquier caso, la disponibilidad de datos e información sobre el NOAA (p.e. un mapping de concentraciones para el análisis y caracterización del peligro) posibilita también afinar la aplicación de este enfoque.

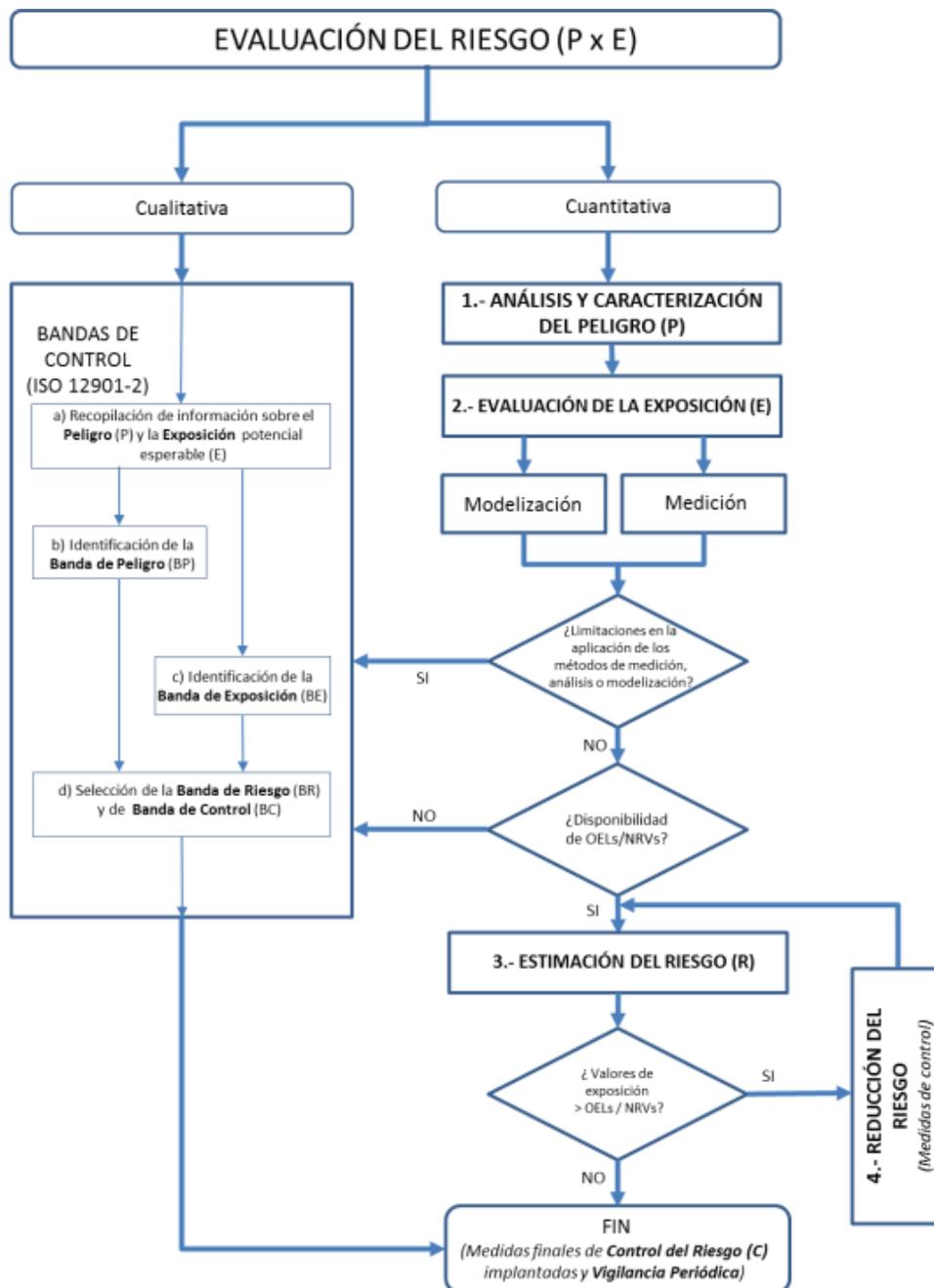


Figura 4.1.- Propuesta para la evaluación de riesgos por exposición por inhalación a NOAA.

La **evaluación cuantitativa**, en principio mucho más compleja, costosa y “selectiva”, requiere de mayor información y recursos, puede solucionarse por medición y/o modelización, su complejidad se incrementa en función del alcance y la estrategia a seguir en cada caso, y no siempre puede abordarse con garantías por las incertidumbres ya señaladas en el estado del arte. En estos casos, la estrategia de evaluación diseñada en la Figura 4.1, permite siempre pasar de la rama cuantitativa a la cualitativa para proporcionar un nivel final de riesgo y una estrategia de control.

La selección de la rama cualitativa o cuantitativa del proceso dependerá fundamentalmente de la información disponible sobre el NOAA y del estado del arte disponible en la evaluación de la exposición al mismo.

La presente guía pretende proporcionar pautas a los higienistas de campo con sólidos conocimientos para acometer las evaluaciones de los riesgos derivados de la inhalación de NOAA. En cualquier caso, dada la novedad del nuevo riesgo, se recomienda encarecidamente a los técnicos involucrados en las evaluaciones, que recopilen la información más amplia posible sobre esta temática o que realicen algún tipo de formación complementaria antes de emprender este tipo de evaluaciones. El anexo bibliográfico de esta guía (Anexo 5) proporciona referencias adicionales para este cometido.

4.1 LA EVALUACIÓN DE RIESGOS CUALITATIVA: EL MÉTODO DE LAS BANDAS DE CONTROL (ISO 12901-2)

El método de las bandas de control es un enfoque pragmático destinado al control de la exposición laboral a agentes potencialmente peligrosos, en situaciones en que las propiedades toxicológicas de los productos son desconocidas o inciertas y que las estimaciones cuantitativas de exposición son escasas, como es el caso de los NOAA.

La metodología puede proporcionar un proceso de evaluación y gestión de riesgos alternativo, agrupando en categorías similares los lugares de trabajo que presenten peligros y / o exposición similares. Por su simplicidad relativa y facilidad de aplicación, el método de las bandas de control puede resultar una herramienta alternativa / complementaria a la evaluación tradicional higiénica de riesgos, especialmente atractiva para las PYMES.

La recientemente publicada norma internacional ISO/TS 12901-2 aplica el modelo de bandas de control a la exposición por inhalación en actividades industriales de desarrollo, fabricación y utilización de NOAA, en condiciones normales o razonablemente previsibles de operación, incluidas las actividades de limpieza o de mantenimiento, pero excluyendo las situaciones incidentales o accidentales. El método puede utilizarse de forma proactiva para la definición de un nivel de control o de forma retroactiva para la evaluación de la eficacia de un sistema de control implantado o del nivel de riesgo existente.

El mayor reto para la aplicación de esta herramienta a los NOAA radica en la toma de decisiones sobre la asignación de las bandas de peligro y de exposición. Por ello, la implantación exitosa del enfoque en la empresa requiere de técnicos con experiencia y competencia demostradas en materia de gestión de riesgos y más específicamente, en aquellas cuestiones directamente relacionadas con el NOAA utilizado en el proceso industrial.

	Categoría A Riesgo no significativo para la salud	Categoría B Peligro leve Toxicidad leve	Categoría C Peligro moderado	Categoría D Peligro serio	Categoría E Peligro severo
OEL para polvo (mg/m ³)	1 - 10	0,1 - 1	0,01 - 0,1	< 0,01	
Toxicidad aguda	Baja	4	3	1 - 2	
LD50 oral (mg/kg)	> 2.000	300 - 2.000	50 - 300	<50	
LD50 dérmica (mg/kg)	>2.000	1.000 - 2.000	200 - 1.000	<200	
LC50 inhalación 4H (mg/l)	>5	1 - 5	0,5 - 1	<0,5	
Aerosoles/partículas					
Severidad de los efectos agudos (amenaza para la vida)		STOT SE 2-3; Asp. Tox. 1	STOT SE 1		
Efectos adversos por ruta oral (mg/kg) (exposición simple)		Efectos adversos observados ≤ 2.000	Efectos adversos observados ≤ 300		
Efectos adversos por ruta dérmica (mg/kg) (exposición simple)		Efectos adversos observados ≤ 2.000	Efectos adversos observados ≤ 1000		
Sensibilización	Negativa	Reacciones alérgicas cutáneas leves	Reacciones alérgicas cutáneas moderadas/fuertes; Sens. piel 1		Reacciones alérgicas respiratorias predominantes moderadas a fuertes
Mutagenidad / Genotoxicidad	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Mutagenicidad en la mayoría d ensayos in-vivo e in-vitro relevantes
Irritante / Corrosividad	Nada irritante Irrit. Ojo 2; Irrit. Piel 2 EUH 066		Irritante severo de piel/ojos; Irritante del tracto respiratorio: STOT SE 3; Daño ojo 1; Corrosivo; Corr. Piel 1A-1B		
Carcinogenicidad	Negativa	Negativa	Alguna evidencia en animales; Carc. 2		Confirmado en animales y humanos; Carc. 1A-1B
Toxicidad para el desarrollo y la reproducción	Negativa	Negativa	Negativa	Defectos reprotóxicos en animales y/o sospechados o probados en humanos; Repr. 1A, 1B, 2	
Probabilidad de efectos crónicos (p.e. sistémicos)	Improbable	Improbable	Posible; STOT RE 2	Probable; STOT RE 2	
Efectos adversos por ruta oral (mg/kg - día) (90 días estudio crónico)			Efectos adversos observados ≤ 100	Efectos adversos observados ≤ 10	
Efectos adversos por ruta dérmica (mg/kg - día) (90 días estudio crónico)			Efectos adversos observados ≤ 200	Efectos adversos observados ≤ 20	
IH/Experiencia en salud ocupacional	No hay evidencia de efectos adversos para la salud	Evidencia baja de efectos adversos para la salud	Evidencia probable de efectos adversos para la salud	Evidencia alta de efectos adversos para la salud	Evidencia alta de efectos adversos severos para la salud

Tabla 4.1. – Caracterización del NOAA y asignación de una Banda inicial de Peligro (BP)

(ISO/TS 12901-2)

NANOMATERIAL		Banda de Peligro (BP)		En base a
		Tamaño de partícula primaria (nm)		
		≤ 50	>50	
Fullereno (C ₆₀)		D		Datos específicos de la partícula
Hierro		D	C	Material primario y datos específicos de la partícula (limitados)
Negro de humo		D	C	
Oro		D	C	
Plata		D	C	
Lantano		D	C	
Sílice, dióxido de silicio (SiO ₂)	Forma desconocida	E		Datos específicos de la partícula
	Forma cristalina (Cuarzo)	E		
	Forma amorfa	D	C	
Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃)		D	C	Material primario y datos específicos de la partícula (limitados)
Óxido de antimonio o pentóxido de antimonio (Sb ₂ O ₅)		E		Material primario clasificado como carcinógeno categoría 3; R40
Óxido de cerio (CeO ₂)		D	C	Material primario y datos específicos de la partícula (limitados)
Óxido de cobalto (CoO)		E		Material primario etiquetado R43
Óxidos de hierro (FeO)		D	C	Material primario y datos específicos de la partícula (limitados)
Óxido de zinc		D	C	
Óxido de estaño (SnO ₂)		D	C	
Nitruro de titanio		D	C	
Dendrimeros		D	C	
Nanoarcilla		D	C	Material primario y datos específicos de la partícula (limitados)
Nanopoliestireno		D	C	
Polímeros		D	C	
Otros	Material primario desconocido	E		
	Material primario clasificado CMR S ^(*)	E		
	Material no clasificado CMR S ^(*)	D		

(*) CMRS = Sustancias Carcinógenas (C), Mutágenas (M) o Tóxicas para la Reproducción (R).

Tabla 4.2.- Categorización propuesta por TNO para la asignación de la Banda de Peligro (BP) de los nanomateriales más ampliamente utilizados (DUUREN-STUURMAN et al. 2011)

El enfoque proactivo

Este enfoque se utiliza para determinar las medidas de control apropiadas para una operación o proceso dado. En este caso, la asignación de la banda de exposición no tiene en cuenta las medidas de control ya implantadas.

- 1.- Recopilación de la información disponible sobre el NOAA (p.e. propiedades fisicoquímicas, datos toxicológicos, etc.).
- 2.- Asignación del NOAA a una Banda de Peligro (BP) en función de los datos disponibles del NOAA o en su ausencia, de los criterios establecidos en las tablas 4.1 y 4.2. La tabla 4.1 agrupa los NOAA en cinco grupos de peligro por inhalación (de la A a la E, de menor a mayor peligro,) y un grupo para peligro dérmico (S), y permite la asignación directa de una banda inicial de peligro. La tabla 4.2 guía la asignación rápida de la BP para algunos nanomateriales de uso extendido. Además, el diagrama de flujo de la figura 4.2 conduce la asignación de la BP y ayuda a la toma de decisión sobre la banda final de peligro del NOAA.

Si tras el análisis, la banda de peligro determinada es D o E, entonces, debería considerarse si el NOAA puede ser modificado o sustituido por un alternativa potencialmente menos peligrosa, manteniendo las especificaciones requeridas del proceso.

- 3.- Asignación de una Banda de Exposición (BE) a partir de la evaluación exhaustiva de la información disponible sobre del escenario sujeto a evaluación (p.e. tipo de proceso u operación, forma física del NOAA utilizado, cantidad empleada, pulverulencia, resultados de mediciones de exposición cuantitativas, etc. Los diagramas de las figuras 4.3 y 4.4 guían el proceso de decisión para la selección de la BE. Las bandas de exposición caracterizan el potencial de los NOAA para pasar al aire en condiciones normales de proceso u operación, con independencia de cualquier medida de control que pudiera implantarse.

Si la banda de la exposición es 4, entonces se debería considerar la posibilidad de modificar el proceso para reducir los niveles de exposición.

- 4.- Asignación de una Banda de Control (BC). La BC se obtiene en la matriz de la tabla 4.3, a partir de las bandas de peligro y exposición (BP y BE) determinadas en las anteriores etapas. La metodología propone cinco bandas o categorías de control (BC) que identifican las medidas y sistemas a utilizar para la reducción y control del riesgo de exposición a NOAA:
 - CB 1: Ventilación general natural o mecánica;
 - CB 2: Ventilación local: campanas, campanas de extracción localizada, etc.;
 - CB 3: Ventilación cerrada: cabina ventilada, campana extractora, reactor cerrado con apertura regular;
 - CB 4: Contención completa: caja de guantes, sistemas cerrados en continuo;
 - CB 5: Contención completa y revisión del sistema de control por expertos.

		BANDA DE EXPOSICIÓN			
		BE1	BE2	BE3	BE4
BANDA DE PELIGRO	BA	BC1	BC1	CB1	BC2
	BB	BC1	BC1	BC2	BC3
	BC	BC2	BC3	BC3	BC4
	BD	BC3	BC4	BC4	BC5
	BE	BC4	BC5	BC5	BC5

Tabla 4.3. – Enfoque proactivo: Matriz para la determinación final de la Banda de Control (BC), según ISO/TS 12901-2.

- 5.- Evaluación de la estrategia de control. Periódicamente deberían realizarse mediciones de exposición para determinar si los controles funcionan de forma eficaz y garantizan los niveles de exposición requeridos. Si se dispone de límites de exposición ocupacional / valores de referencia, deberían utilizarse para evaluar la efectividad de los controles existentes y para determinar si son necesarias medidas de control adicionales para mantener y/o reducir los niveles de exposición.

El enfoque reactivo

En este enfoque, el método se utiliza para la evaluación periódica del enfoque proactivo o para la evaluación de riesgos. La principal diferencia con el enfoque anterior es que en, este caso, se tienen en cuenta los factores atenuantes de la exposición (por ejemplo, las medidas de control implantadas), siendo la banda de peligro, la misma que en el enfoque proactivo. Las bandas de riesgo resultantes proporcionan una clasificación relativa de los riesgos de las actividades objeto de evaluación (Tabla 4.4).

		BANDA DE EXPOSICIÓN			
		BE1	BE2	BE3	BE4
BANDA DE PELIGRO	BA	Bajo	Bajo	Bajo	Medio
	BB	Bajo	Bajo	Medio	Medio
	BC	Bajo	Medio	Medio	Alto
	BD	Medio	Medio	Alto	Alto
	BE	Medio	Alto	Alto	Alto

Tabla 4.4. – Enfoque reactivo: Matriz para la determinación final de la Banda de Riesgo (BR), según ISO/TS 12901-2.

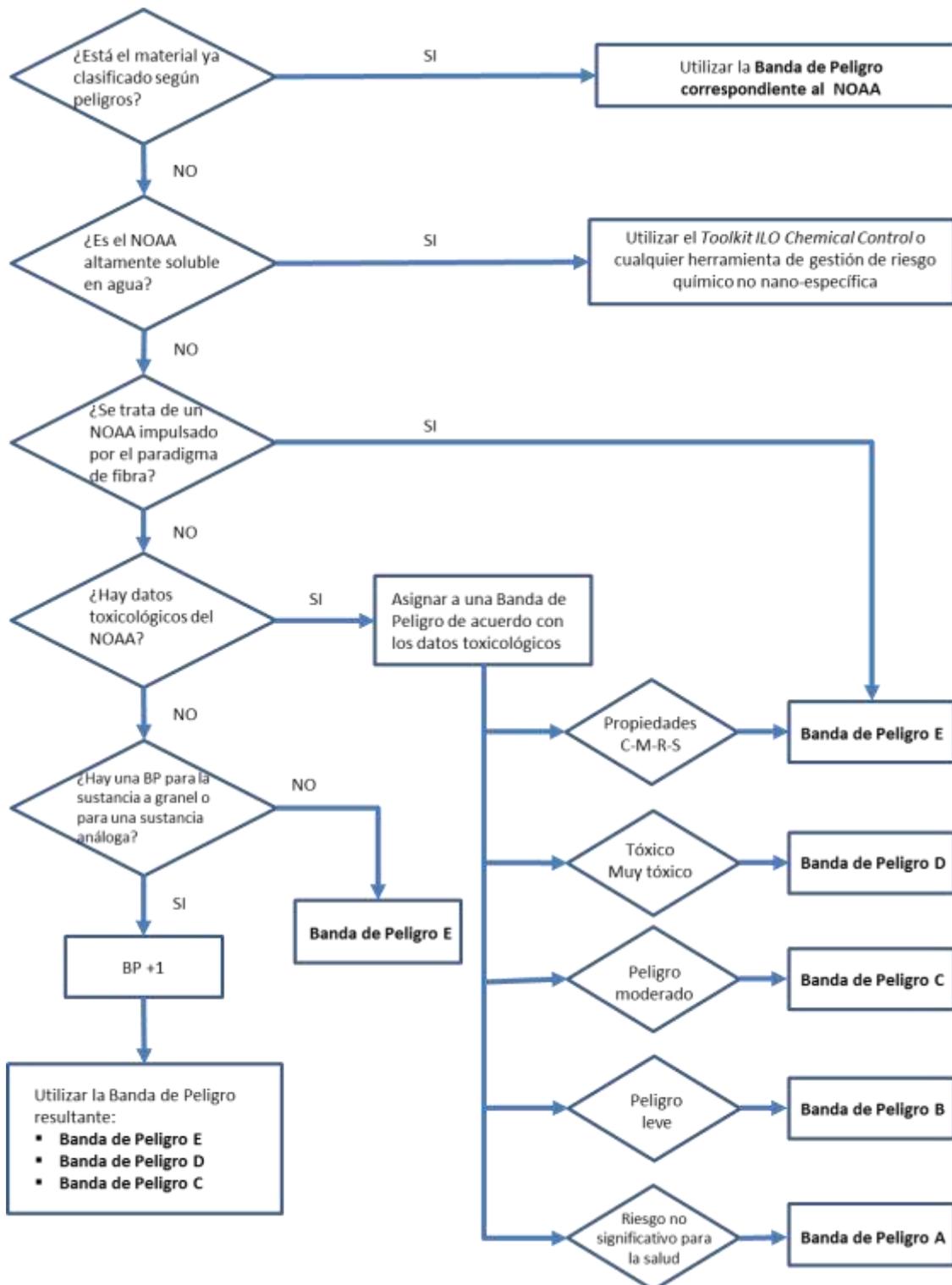


Figura 4.2. – Árbol de decisión para la asignación de Bandas de Peligro- BP (ISO/TS 12901-2)

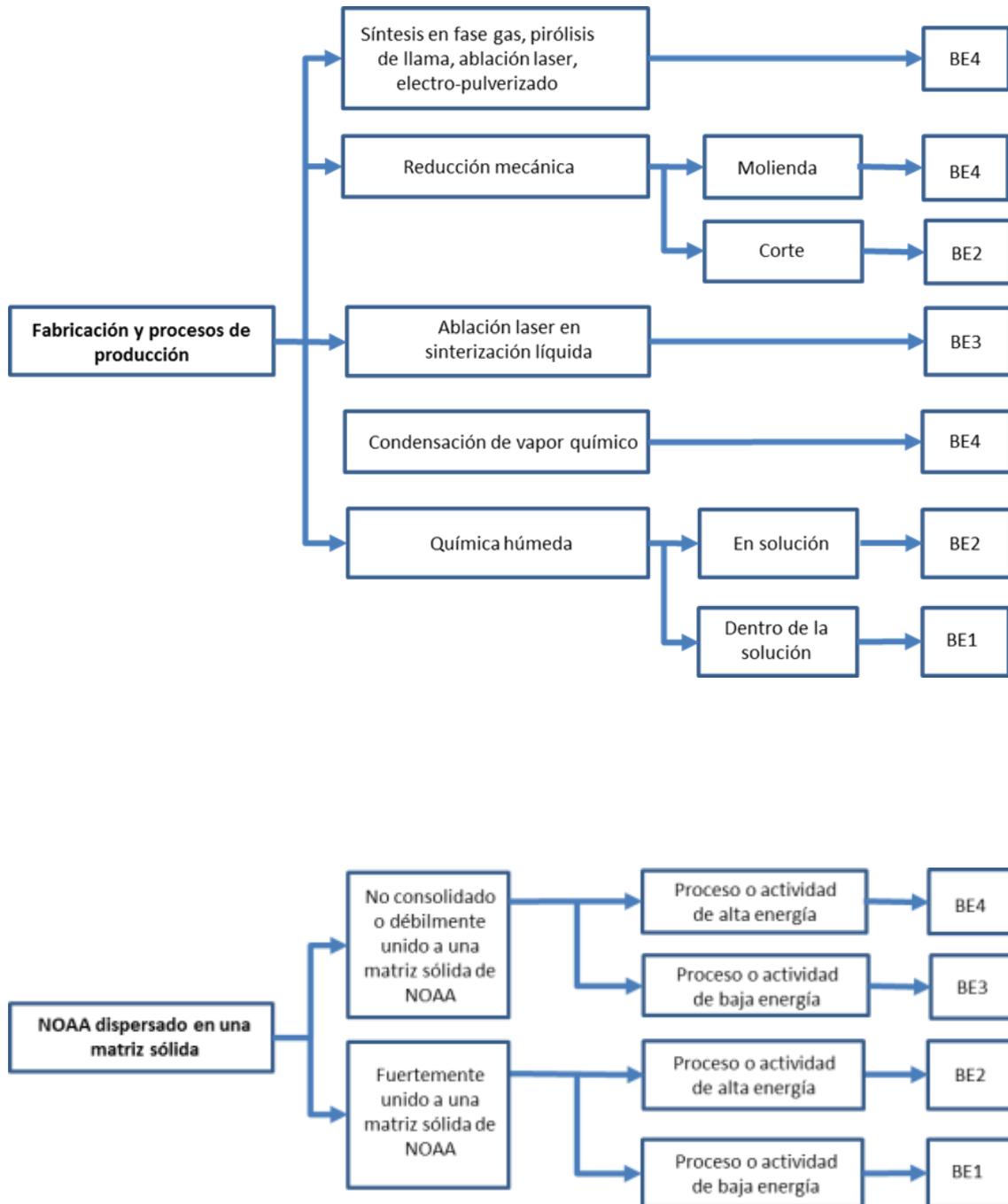


Figura 4.3. – Árbol de decisión para la asignación de Bandas de Exposición (BE) en escenarios de: 1) Fabricación y procesos de producción y 2) Utilización de NOAA dispersado en una matriz sólida (ISO/TS 12901-2).

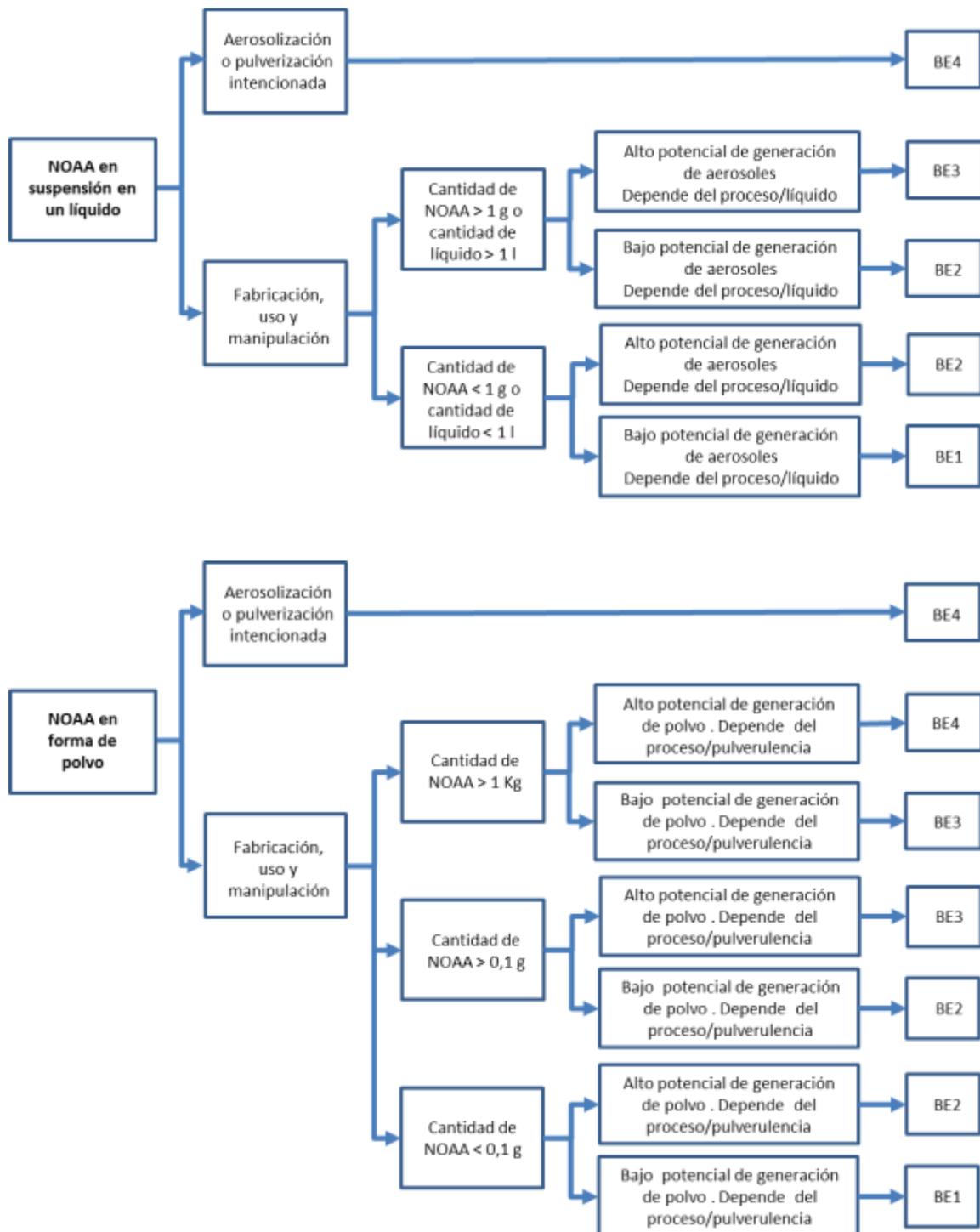


Figura 4.4. – Árbol de decisión para la asignación de Bandas de Exposición (BE) en escenarios de: 1) Manipulación de NOAA en suspensión en un líquido y 2) Manipulación de NOAA en forma de polvo (ISO/TS 12901-2).

4.2 LA EVALUACIÓN DE RIESGOS CUANTITATIVA

El procedimiento de evaluación cuantitativa sigue el mismo esquema de cuatro pasos (Peligro, Exposición, nivel de Riesgo, medida de Control) descrito en el enfoque de las BC, pero se apoya en mediciones y/o modelizaciones que permiten, una toma de decisiones mucho más fundamentada. En este sentido, los capítulos 2 (Peligro) y 3 (Exposición) de la presente guía proporcionan la información necesaria para completar el proceso de evaluación.

De acuerdo con la figura 4.1 los pasos a considerar son los siguientes;

El Paso 0 del proceso, no incluido en el diagrama, focaliza en la recopilación de la información disponible sobre las características y propiedades de los NOAA utilizados en el proceso industrial (y productos que los contienen) así como sobre los potenciales escenarios de exposición en los puestos de trabajo. La recopilación de información incluirá datos sobre el proceso industrial, los modos de funcionamiento - normal, anormal (p.e. reglaje, mantenimiento, limpieza) y emergencia, los puestos de trabajo, los trabajadores expuestos, las actividades que conllevan la utilización / manipulación de NOAA y tiempos empleados en cada caso, las medidas de control del riesgo implantadas, etc.

Paso 1.- Análisis y caracterización de los peligros (P). Esta etapa conlleva el mapeo de los peligros del proceso, su caracterización de forma cualitativa y la identificación de los potenciales escenarios de exposición ocupacional. Herramientas simples tales como los diagramas de flujo o el PHA (*Preliminary Hazard Analysis*) pueden utilizarse de forma ventajosa para estos fines. La realización de mediciones con instrumentación portátil (CPC, OPC) a nivel *screening*, pueden contribuir también de forma relevante en la caracterización de los niveles de peligro.

Paso 2.- Evaluación de la exposición (E). Este paso constituye el *core* del proceso y su simplicidad o complejidad extrema dependerán de la tipología de NOAA, del escenario a evaluar, del estado del arte disponible y de la incertidumbre asociada en la metodología de evaluación de la exposición. En función del objetivo/alcance de la evaluación el evaluador seleccionará la instrumentación, la/s métrica/s relevantes (Capítulo 3) y la estrategia de medición.

Dependiendo de su complejidad, la evaluación de la exposición puede incluir un enfoque progresivo, al menos en dos pasos (*screening, avanzado*), cuya diferenciación se produce básicamente en función de la batería de tecnologías de medición y equipamientos a emplear en cada caso: por ejemplo instrumentos portátiles tales como CPC y OPCs en el nivel *screening*, e instrumentación “pesada” como SMPS, ELPI+, SEM/TEM, ICP-MS, etc. en el nivel *avanzado*.

Las limitaciones en la aplicación de los métodos de medición, análisis o modelización pueden bloquear el proceso en esta etapa, imposibilitando la determinación de valores cuantitativos

de exposición (Ver capítulo 3). Además la indisponibilidad o inaplicabilidad de valores límite / referencia (OELs / NRVs) puede interrumpir también el acceso a la etapa siguiente de estimación del riesgo. En estos casos, el acceso a la rama cualitativa del proceso de evaluación es siempre posible.

Paso 3.- Estimación del riesgo (R). Esta etapa conlleva la comparación de los valores de exposición medidos/modelizados con los valores límite/referencia a fin de determinar el nivel de riesgo y poder tomar decisiones sobre la reducción y control mismo. En el capítulo 3 el evaluador podrá seleccionar los valores límite de exposición más adecuados, en función del NOAA involucrado y de la métrica utilizada.

Paso 4.- Reducción del riesgo (C). Si el nivel de exposición es superior al valor límite o de referencia seleccionado, será necesaria una estrategia iterativa de reducción del riesgo basada en la implantación de medidas de control (C), hasta conseguir un nivel de riesgo tolerable. Este nivel será establecido por la organización y de forma simple, podría ser como un porcentaje del valor límite. El capítulo siguiente de esta guía (capítulo 9) puede resultar valioso para identificar y seleccionar las medidas de control a implantar en los puestos de trabajo.

Una vez alcanzado el nivel de riesgo tolerable y definidas las medidas finales de control del riesgo a implantar en el puesto de trabajo, se establecerá un plan de vigilancia periódica para confirmar que en todo momento, el nivel de riesgo permanece en el nivel fijado. Este plan puede incluir tanto la evaluación periódica del puesto de trabajo como la evaluación de la eficiencia de los sistemas de control implantados.

La evaluación inicial, las evaluaciones periódicas y cualquier revisión de la evaluación se documentará de conformidad con los requisitos reglamentarios aplicables. En cualquier caso, el informe de evaluación contendrá:

1. El nombre de las personas o instituciones que se encargan de la evaluación y de las mediciones.
2. La denominación del nanomaterial considerado.
3. El nombre y la dirección de la empresa.
4. La descripción de los factores de exposición en el lugar de trabajo incluyendo las condiciones de trabajo durante la realización de las mediciones.
5. El objetivo del procedimiento de medición.
6. La descripción del procedimiento de medida.
7. El programa de muestreo (fecha, comienzo, final del muestreo).
8. Las concentraciones de la exposición laboral.
9. Todas las circunstancias o factores susceptibles de influir apreciablemente en los resultados.
10. Los detalles del sistema de aseguramiento de la calidad, si lo hubiere.
11. El resultado de la comparación de las concentraciones con el valor límite.

5. TECNOLOGÍAS Y MÉTODOS DE CONTROL DE LA EXPOSICIÓN A NOAA

En el marco de un enfoque de precaución, el objetivo de implantar medidas de control cuando la información sobre el peligro no está disponible o es limitada - como en el caso de los NOAA - es asegurar que la exposición de los trabajadores es tan baja como sea razonablemente factible. Por tanto, el control de las exposiciones en los lugares de trabajo es el método fundamental de protección de los trabajadores.

Haciendo referencia al principio de prevención por diseño, la empresa debería considerar en el proceso de decisión previo a la selección del NOAA, si los beneficios que aporta su utilización, justifican los riesgos para la seguridad y salud en el trabajo asociados con su uso. La eliminación y la sustitución son generalmente las soluciones más efectivas cuando se aborda un proceso en la fase de diseño. No obstante, si la eliminación del peligro no es factible - p.e. si el proceso de la empresa tiene que utilizar un nanomaterial ya seleccionado - se tratará de adoptar un control tan alto en la jerarquía de control como sea técnicamente y económicamente factible, siguiendo el principio STOP¹⁸. La figura 5.1 proporciona un diagrama de flujo para la toma de decisiones en la selección de las medidas de control del riesgo y en la tabla 5.2 se presentan ejemplos de aplicación y de eficiencia de las medidas implantadas.

Este capítulo de la guía focaliza fundamentalmente en la protección de los trabajadores frente a los riesgos higiénicos derivados de la exposición por inhalación y contacto dérmico. Para el control de otros riesgos de seguridad de los nanomateriales, tales como los de incendio y explosión, las tecnologías y métodos de control a utilizar serían los mismos aplicados habitualmente a la gestión de materiales pulverulentos y polvos finos, con especial cuidado en el caso de polvos metálicos fácilmente oxidables. En este sentido, las Directivas ATEX 94/9/EC y 99/92/EC de producto y seguridad y salud en trabajo respectivamente (RD 400/1996 y RD 681/2003), proporcionarán guía para la implantación, inspección y mantenimiento de las medidas de control del riesgo.

Un elemento clave a considerar para asegurar el nivel de protección exigido en cada caso a las medidas de control es la monitorización periódica de la eficacia de las mismas, que debería integrarse dentro del control operacional del sistema de gestión. Para este propósito puede utilizarse la batería de instrumentación descrita en el capítulo 4 de la guía, si bien el uso de instrumentos portátiles (p.e. CPC + OPC) puede ser suficiente en la mayoría de los casos. Si existieran límites de exposición o valores de referencia, legales o autoimpuestos por la empresa, nacionales o internacionales, se utilizarán para demostrar conformidad.

Atendiendo a la jerarquía STOP en las medidas de control, las opciones disponibles son las siguientes:

¹⁸ La jerarquía de medidas de reducción/control del riesgo sigue el principio STOP (Sustituir, medidas Técnicas, medidas Organizativas, equipos de Protección individual).

1.- (S) - Sustitución.

En esta etapa el objetivo sería reemplazar el nanomaterial inicialmente seleccionado por otro con menor nivel de peligro y que también garantice las necesidades industriales del proceso. Si bien parece poco probable que esto pueda realizarse de una forma fácil, sí podría actuarse sobre la reducción de la probabilidad de exposición, por ejemplo, sustituyendo el formato de presentación inicial del nanomaterial (p.e. polvo) por otro formato menos peligroso (p.e. si es factible, los formatos de peletizados, dispersiones o pastas de NOAA deben utilizarse en sustitución de las presentaciones en polvo) o inmovilizando el NOAA en medios líquidos o sólidos.

2.- (T) - Medidas técnicas y controles de ingeniería.

Con este tipo de medidas de control se intenta proteger a los trabajadores eliminando las condiciones peligrosas que puedan provocar los NOAA. Se trata generalmente de medidas costosas y pasivas, pero si las anteriores medidas no son factibles, constituyen sin lugar a dudas la alternativa más deseable para proteger a los trabajadores (p.e. cerramientos con y sin aspiración, sistemas de extracción localizada, etc). Aunque la evidencia disponible sobre la efectividad de las mismas es aun limitada, los resultados positivos actualmente disponibles favorecen su implantación.

Siempre que sea factible, todas las operaciones donde pueda existir una liberación potencial de NOAA a la atmósfera de trabajo (p.e. la producción de NOAA en fase gaseosa, las operaciones de secado y pulverización, la utilización de presentaciones pulverulentas), deberían realizarse en instalaciones cerradas o en instalaciones donde el personal pueda estar aislado del proceso (por ejemplo, en una cabina).

Si no resultara posible, los procesos en los que exista la posibilidad de formación de polvo deberían dotarse de sistemas de captación eficiente y de ventilación por extracción localizada. Existen en el mercado una amplia oferta de este tipo de sistemas que incluyen, entre otros, las campanas de extracción, las cabinas de gases y los extractores de polvo. La selección del sistema más apropiado en cada caso, dependerá de los resultados de la evaluación de riesgos y de la factibilidad de su implantación. El aire extraído por estos sistemas no debería ser recirculado al mismo local u otros sin una filtración previa de alta eficiencia (HEPA). Además la limpieza y mantenimiento periódico de todas estas instalaciones resulta crítico para garantizar el grado de protección requerido.

Otras medidas de ingeniería no directamente asociadas a la ventilación (p.e. el transporte neumático de polvos, etc) también pueden utilizarse como medidas efectivas para el control del riesgo.

La reingeniería del proceso de trabajo y las medidas técnicas implantadas también pueden utilizarse para reducir el riesgo de exposición dérmica de los trabajadores, fundamentalmente el contacto directo con los nanomateriales o indirecto por salpicaduras o inmersión de los miembros inferiores.

La evaluación periódica de la eficacia de los controles de ingeniería (medición del flujo de aire, eficacia de la filtración, etc.) resulta esencial para demostrar que los niveles de riesgo se mantienen en el tiempo, en el nivel establecido. Esta evaluación puede utilizarse siguiendo el mismo enfoque de evaluación de riesgos presentado en el capítulo 4.

En la tabla 5.1 se presentan algunos ejemplos de aplicación de las diferentes tecnologías de control, en procesos y tareas de diversos sectores industriales. Además, para la selección de la tipología de medida a implantar en cada caso, puede resultar práctico el diagrama de decisión de la figura 5.1. Para información adicional utilizar las referencias de la ACGIH y NIOSH que se listan en el Anexo 5.

Proceso/Tarea	Control de ingeniería	Industria
Emisiones fugitivas de reactor	Cerramiento	Nanotecnología
Recolección de productos	Caja de guantes	Nanotecnología
Limpieza de reactor	Ventilación por extracción localizada/Extractor de humos	Nanotecnología
Pesaje a pequeña escala	Campana extractora (químicos)	Nanotecnología
	Cabina de seguridad biológica	Nanotecnología y laboratorios
	Caja de guantes	Farmacéutica
	Campana extractora tipo Nanohood	Farmacéutica
	Campana con cortina de aire	Nanotecnología e Investigación
Descarga de producto / Llenado de bolsas	Campana de descarga	Sílice y farmacéutica
	Línea continua	Farmacéutica
	Sellado inflable	Farmacéutica
Vaciado de contenedores/bolsas	Estación de descarga de sacos	Sílice
Pesaje a gran escala / manipulación	Cabina ventilada	Farmacéutica
Mecanizado de nanocomposites	Alta velocidad – Bajo volumen	Carpintería
	Supresión en húmedo	Nanotecnología
Cambio de filtro de aire	<i>Bag in-bag out</i>	Farmacéutica

Tabla 5.1.- Ejemplos de aplicación de las diferentes tecnologías de control, en procesos y tareas de diversos sectores industriales (NIOSH 2014)

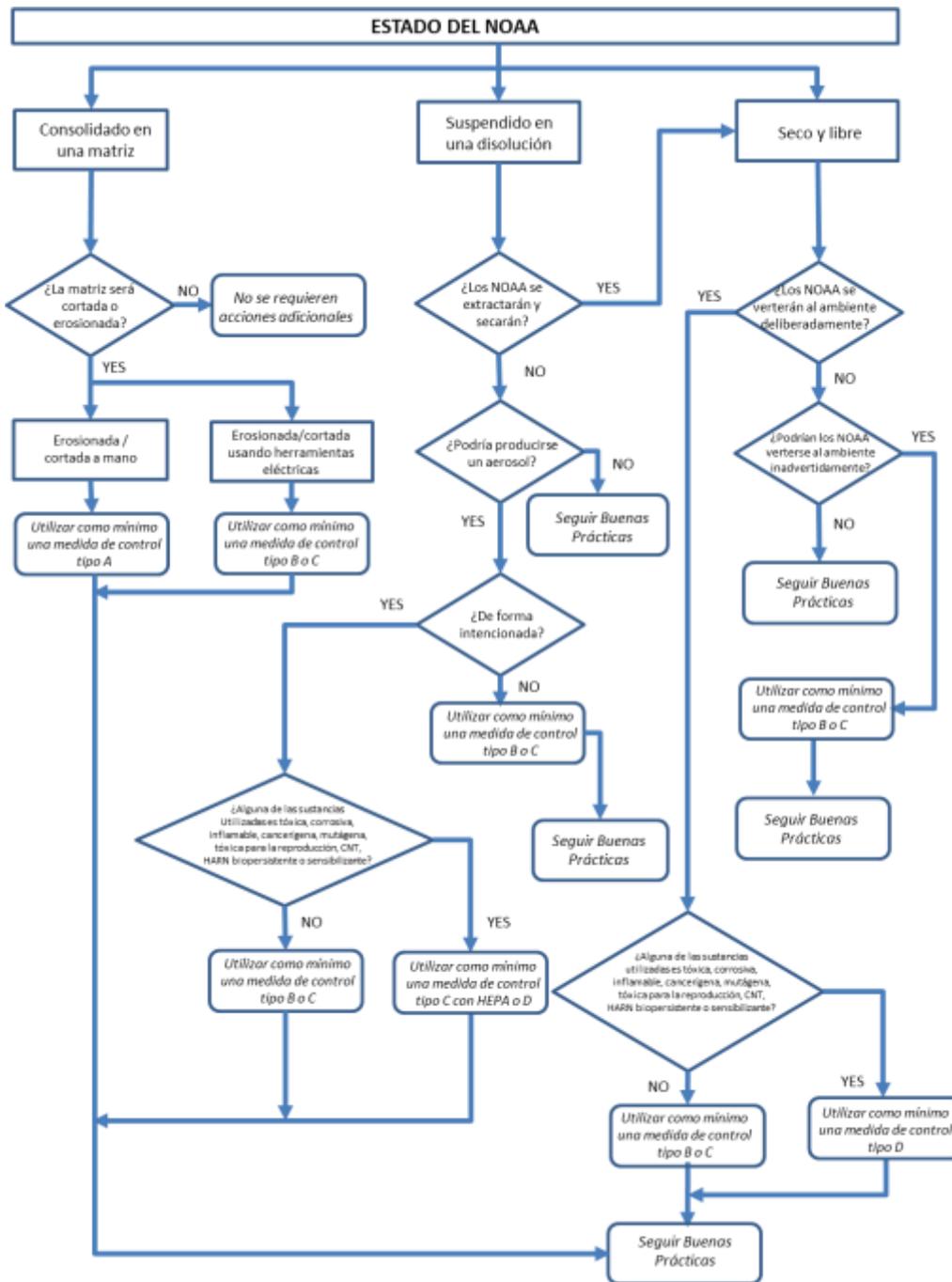


Figura 5.1.- Diagrama de flujo para la selección de las medidas de control de ingeniería (UKNSPG 2012). Las tipologías son las siguientes: A) Canopy de captura, con descarga a un lugar seguro en el exterior (lo ideal). La filtración HEPA se utilizará en caso de recirculación al puesto de trabajo; B) Cerramiento parcial con filtración HEPA y recirculación al puesto de trabajo; C) Cerramiento parcial con descarga a un lugar seguro en el exterior, p.e. una campana de humos o un cerramiento parcial diseñado a medida; D) Cerramiento total con filtración HEPA y descarga a un lugar seguro en el exterior.

NIOSH proporciona las siguientes recomendaciones para los controles de ingeniería de los NOAA:

- Si la eliminación y sustitución no son factibles para reducir el nivel de peligro, deberían implementarse controles de ingeniería tales como p.e. ventilación por extracción localizada, medidas de confinamiento y aplicación de agua u otro producto para la supresión de polvo.
- Los controles de ingeniería son probablemente la estrategia de control más eficaz para los nanomateriales. Los controles comunes usados en la industria de la nanotecnología incluyen campanas de extracción, cabinas de seguridad biológica, cajas de guantes, bolsas de guantes, sistemas de volteo de bolsas y cabinas de flujo laminar. Cada uno de estos controles debería ser cuidadosamente diseñado y correctamente operado para ser eficaz
- También deberían desarrollarse programas de mantenimiento preventivo para asegurar que los controles de ingeniería continúan operando en las condiciones de diseño.
- Los controles de ingeniería sin ventilación (por ejemplo, resguardos y barreras, tratamiento de materiales o aditivos), cubren una gama de controles que deberían utilizarse conjuntamente con las medidas de ventilación para proporcionar un mayor nivel de protección a los trabajadores. Muchos dispositivos desarrollados para la industria farmacéutica, incluyendo los sistemas de contención, pueden resultar eficaces para la industria nanotecnológica (p.e. para el embolsado y empaquetado, etc.) (Ver tabla 5.1).
- Los aerosoles de agua pueden reducir las concentraciones de polvo respirable generado a partir de procesos tales como mecanizado (por ejemplo, corte, molienda). En este caso, las máquinas y herramientas, así como el material que está siendo cortado o conformado, deberían ser compatibles con el agua. Si se usa otro fluido diferente del agua, se debería prestar atención a que el fluido que se aplica no cree un peligro adicional para la salud de los trabajadores.
- Una lista de control que recoja la información básica del proceso (por ejemplo, capacidad, ubicación y uso) y los parámetros de funcionamiento y mantenimiento, de las medidas de control puede optimizar y mejorar el control de la exposición existente.

3.- (O) - Medidas organizativas y de gestión.

Los controles administrativos se utilizan cuando las medidas de control precedentes (S, T), o bien no resultan factibles o tampoco completamente efectivas para controlar adecuadamente la exposición y reducir el nivel de riesgo al nivel especificado como aceptable.

Fundamentalmente este tipo de medidas incluyen actuaciones sobre la organización y los métodos de trabajo. Generalmente se trata de controles redundantes que funcionan en paralelo con las medidas de ingeniería y los EPIs.

Material	Proceso	Control usado	Exposición sin control	Exposición con control	OEL relevante a granel	Ref.	Comentarios
CNT (Fibroso)	Mezcla de composites	Cerramiento	172,9-193,6 f/ml	0,018 – 0,05 f/ml		Han (2008)	
Óxido de zinc (Insoluble)	Pulverización de sol-gel	Ventilación Local de Extracción (VLE)	225.000 p/cm ³	7.200-12.000 p/cm ³		Mohlmann (2009)	
Óxido de manganeso (Insoluble)	Limpieza de reactor	VLE	3,6mg/m ³	0,15mg/m ³	0,2mg/m ³	Methner (2008)	Re: OEL ACGIH TLV para Mn (respirable)
Óxido de cobalto (Insoluble)	Limpieza de reactor	VLE	0,71mg/m ³	0,041mg/m ³	0,05 mg/m ³	Methner (2008)	Re: OEL ES nacional australiano, UK WEL y ACGIH TLV (respirable)
Óxido de plata	Limpieza de reactor	VLE	6,7mg/m ³	1,7mg/m ³	0,1mg/m ³	Methner (2008)	Re: OEL ES nacional australiano, UK WEL y ACGIH TLV
Óxido de plata (soluble)****	Limpieza de reactor	VLE	6,7mg/m ³	1,7mg/m ³	0,01mg/m ³	Methner (2008)	Re: OEL para óxido de plata soluble.ES nacional australiano, UK WEL y ACGIH TLV
Nanomaterial (tipo no informado - asumido insoluble)	Fabricación en fase gas	Cerramiento		0,188mg/m ³	3mg/m ³	Demou (2008)	Re: OEL defecto ACGIH para polvo irritante (respirable)
Nanomaterial (tipo no informado - asumido insoluble)	Fabricación en fase gas	Cerramiento		59.100 partículas/cm ³		Demou (2008)	Nivel promediado Sobre turno de 10 horas es aproximadamente 33.000 partículas/cm ³
Nanomaterial (insoluble y soluble, muchos tipos)	Producción de nanopartículas mediante spray pirolisis de llama	Campana con extracción		0,037mg/m ³	3mg/m ³	Demou (2009)	Re: OEL Predeterminado para insolubles.ACGIH para polvo irritante (respirable)
Nanomaterial (insoluble y soluble, muchos tipos)	Producción de nanopartículas mediante spray pirolisis de llama	Campana con extracción		10.000-20.000 partículas/cm ³		Demou (2009)	Máximo incremento sobre el fondo de 103 900 partículas/cm ³
Nanoalúmina	Trasvase / transferencia de nanomaterialess	Campana con extracción (Varios)		1.575-13.260 partículas/cm ³		Tsai (2009)	Medidas en la zona de respiración

Tabla 5.2.- Eficiencia de las medidas de control de ingeniería implantadas (según ISO/TS 19201-1)

En el primer caso puede actuarse sobre: a) la reducción - del número de trabajadores expuestos o el tiempo de exposición de los mismos -, b) la limitación de acceso a las áreas / equipos de proceso donde se utilizan nanomateriales, a personas exclusivamente autorizadas, c) la rotación de los trabajadores en el puesto de trabajo y d) la planificación de las operaciones con NOAA para limitar tiempos de exposición, etc.

En el segundo caso, la elaboración, implantación, mantenimiento al día y revisión de los procedimientos e instrucciones de trabajo seguro del sistema de gestión de prevención, constituyen un aspecto clave para la protección de los trabajadores (ver capítulo 6). Tales documentos deberían describir la forma más adecuada de realizar los trabajos u operaciones identificadas como críticas en relación a la potencial exposición a NOAA (evaluación de riesgos), con objeto de minimizar la exposición de los trabajadores. A tal fin incluirán la identificación de los riesgos, las medidas de protección a utilizar en cada caso y el método operativo, considerando no únicamente el funcionamiento normal de las instalaciones, sino también las situaciones de reglaje, mantenimiento y limpieza y, si es el caso, las potenciales situaciones de emergencia (incendios, explosiones, derrames, emisiones no controladas, etc).

Si realmente se persigue la máxima efectividad de las medidas organizativas y de gestión, se requiere prestar la máxima atención a las acciones de información, formación y entrenamiento de los trabajadores que operan en los procesos que utilizan nanomateriales.

Los controles administrativos y programas de PPE pueden ser menos costosos de establecer, pero, a largo plazo pueden ser muy costosos de mantener. Estos métodos para proteger a los trabajadores han demostrado ser menos efectivos que otras medidas y exigirán un esfuerzo considerable por parte de los trabajadores afectados.

Respecto a la vigilancia de la salud, la evidencia científica y médica es insuficiente para recomendar una revisión médica específica de los trabajadores potencialmente expuestos a los NOAA (Protocolo de vigilancia de la salud). Sin embargo, esta falta de pruebas no se opone a un reconocimiento médico específico por aquellos empresarios interesados en tomar precauciones adicionales, más allá de las medidas de higiene industrial existentes.

En 2009 NIOSH elaboró un documento con recomendaciones basadas en la investigación disponible más rigurosa con objeto de proporcionar una guía provisional en este ámbito. El documento señalaba que si las nanopartículas estaban compuestas de un material químico o a granel para los que existían recomendaciones para la vigilancia de la salud, estas mismas recomendaciones podrían también ser aplicables para los trabajadores expuestos a las nanopartículas artificiales.

Como la investigación sobre los peligros de los NOAA continúa avanzando, una vigilancia tecnológica de los datos disponibles resulta fundamental para determinar si se justifica o no un reconocimiento médico específico para los trabajadores. Entre tanto, NIOSH recomienda tomar medidas de precaución para controlar la exposición a NOAA, llevar a cabo la vigilancia de riesgos como base para la implantación de controles y continuar con el uso de los enfoques de vigilancia médica establecidos.

En una reciente publicación, NIOSH recomienda la implementación de las siguientes buenas prácticas en el ámbito de los controles administrativos:

1. Educar a los trabajadores sobre el manejo seguro de los NOAA para reducir al mínimo la probabilidad de exposición por inhalación y contacto dérmico.
2. Proporcionar información sobre las propiedades peligrosas de los materiales que se manipulan, con instrucciones precisas para prevenir la exposición.
3. Obtener las fichas de datos de seguridad (MSDS) de los nanomateriales utilizados en la empresa y revisar la información con los trabajadores que puedan entrar en contacto con ellos. Dada la ausencia de información completa sobre la seguridad de muchos nanomateriales, generalmente la MSDS original no puede proporcionar una orientación adecuada y debería ser evaluada, y en su caso completada, por el departamento de seguridad y salud de la empresa.
4. Evitar la manipulación de los nanomateriales al aire, en estado de partículas libres.
5. Para reducir la posibilidad de emisiones de nanomateriales, considerar siempre que sea posible la sustitución de materiales en polvo por suspensiones líquidas.
6. Almacenar y gestionar todos los residuos de nanomateriales de conformidad con las reglamentaciones aplicables.
7. Limpiar los derrames de nanomateriales de inmediato y de acuerdo con procedimientos escritos. Se utilizarán EPIs apropiados durante la ejecución de las tareas de limpieza.
8. Proporcionar medidas de control adicionales para asegurarse de que los NOAA no se transportan fuera del área de trabajo (por ejemplo, áreas buffer, instalaciones de descontaminación, etc).
9. Fomentar entre los trabajadores el aseo (lavado) de las manos antes de comer, fumar o abandonar el lugar de trabajo.
10. Cuando existe potencial para la contaminación del personal o de un área, proporcionar instalaciones para ducha y cambio de ropa con objeto de evitar la contaminación accidental de otras áreas (o del propio domicilio), causada por la transferencia de los NOAA depositados sobre la piel o la ropa de trabajo.
11. Prohibir el consumo de alimentos o bebidas en áreas de trabajo donde se manipulan nanomateriales.
12. Asegurar que las áreas de trabajo y el equipo involucrado se limpian al final de cada turno de trabajo, como mínimo, utilizando, bien una aspiradora con filtro HEPA o métodos de limpieza húmeda, donde el uso de líquido no cree riesgos de seguridad adicionales. Tanto el barrido en seco (utilizando p.e. una escoba) como mediante aire comprimido, no deberían utilizarse para la limpieza de las áreas de trabajo. La limpieza debería llevarse a cabo evitando el contacto del trabajador con los residuos.

13. Siempre que sea posible, almacenar los nanomateriales dispersables, ya sean suspensiones líquidas o polvos, en recipientes cerrados, herméticamente sellados.
14. Realizar una supervisión médica y una higiene industrial periódica para asegurar que las prácticas de trabajo y los controles de ingeniería son eficaces.

4.- (P) Equipos de Protección Individual (EPIs).

La protección individual (p.e. ropa de protección, máscaras para protección respiratoria, guantes, etc) es la última opción disponible y también una opción complementaria a las anteriores medidas de control de la exposición. Su decisión de uso estará condicionada a la evaluación de riesgos. Al igual que se ha señalado anteriormente, en este caso también la información, formación y entrenamiento de los trabajadores en la utilización, inspección y mantenimiento de los EPIs, resulta clave para garantizar la eficacia y el nivel de protección deseado. Por ello, tales actividades deberían contemplarse en el sistema de gestión de seguridad y salud de la empresa.

Dado que los riesgos laborales asociados con los NOAA derivan de la potencial exposición de los trabajadores por inhalación y vía dérmica, un resumen de las opciones disponibles para la protección personal es el siguiente:

Protección respiratoria.

Los EPIs de protección respiratoria incluyen diferentes tipos de máscaras (filtrantes básicas, completas, semi-máscaras) y equipos con suministro de aire. La información sobre la selección y uso de EPIs es limitada¹⁹. De acuerdo con el estado del arte, las máscaras de filtración de partículas han demostrado una protección adecuada frente a los NOAA y por lo tanto pueden ser un elemento importante en la estrategia de control del riesgo en la empresa, especialmente si el control de las emisiones en la fuente no es sencillo. Los EPIs con eficiencia de filtración FFP3 proporcionan la protección requerida frente a los NOAA.

Un elemento crítico en la eficacia de protección de estos equipos radica en el ajuste facial de los mismos. Una selección o montaje incorrecto, o un uso inadecuado del EPI, pueden dejar sin efecto la protección. Por ello, antes de su utilización, los trabajadores deberían verificar el ajuste facial para asegurar la utilización correcta del EPI. Y para ello, como se ha señalado anteriormente, la formación y entrenamiento de los trabajadores en los EPIs de protección frente a NOAA es básica.

¹⁹ La información sobre la selección y uso de EPIs es limitada¹⁹. Pueden encontrarse información relevante en el HSE del Reino Unido (p.e documento HSG53, http://www.hseni.gov.uk/hsg53_respiratory_protective_equipment_at_work.pdf), el proyecto europeo Nanosafe2 (<http://www.nanosafe.org/scripts/home/publigen/content/templates/show.asp?L=EN&P=55&vTicker=alleza>) o recientemente en NIOSH (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-102/>).

Protección dérmica.

El proyecto Nanosafe 2²⁰ realizó diferentes ensayos con ropa de protección, demostrando que los textiles no tejidos (e.g. Tyvek ©) parecen ser mucho más eficientes (materiales herméticos) contra la penetración de nanopartículas, recomendando evitar el uso de ropa protectora fabricada con tejidos de algodón.

En relación a los guantes de protección, el mismo proyecto demostró que no hubo penetración de nanopartículas a través de la gama de guantes ensayados, si bien se señala, que este resultado no prejuzga la eficiencia de los guantes frente a las dispersiones coloidales líquidas de nanopartículas. En conclusión, el proyecto recomendaba el uso de dos capas de guantes (nitrilo), recomendación que también ha sido apoyada por otras publicaciones del estado del arte, ampliando la gama de materiales barrera también al látex y el neopreno.

No obstante, proyectos posteriores han demostrado que, por ejemplo, los quantum dots penetran la piel hasta la dermis, que los pliegues de la piel pueden facilitar la penetración de los NOAA o que los folículos pilosos facilitan la acumulación de los NOAA.

Además, la utilización redundante de los guantes de protección recomendados por el estado del arte (nitrilo, látex o neopreno), no siempre es coherente con los requisitos de protección mecánica que deben proporcionar en ciertas operaciones. La rotura dejaría sin efecto la protección exigible. Por ello, en estos casos se sugiere como una solución adecuada la combinación redundante de guantes con barrera mecánica y barrera química.

NIOSH recomienda las siguientes buenas prácticas en relación con los EPIs:

- Dado que se han encontrado nanopartículas que penetran en la piel, cuando se trabaja con nanomateriales se deberían utilizar elementos de protección tales como ropa específica de trabajo, guantes, etc. Además, también deberían seguirse las buenas prácticas de higiene en la utilización de los EPIs.
- Deberían utilizarse guantes de neopreno, nitrilo u otros guantes resistentes a productos químicos y cambiarse con frecuencia o siempre que estén visiblemente desgastados, rotos o contaminados.
- En ausencia de controles de ingeniería eficaces, durante la instalación o mantenimiento de estos, en tareas de corta duración que hacen poco prácticos los controles ingeniería o durante las emergencias, se debería utilizar protección respiratoria personal para reducir las exposiciones de los trabajadores a niveles aceptables
- Los equipos de protección respiratoria deberían utilizarse en el lugar de trabajo como parte de un amplio programa de protección respiratoria. Este programa debería incluir procedimientos operativos normalizados escritos, supervisión del puesto de trabajo, una selección de los EPIs basada en la evaluación de riesgos, pruebas de capacitación del usuario, procedimientos para el ajuste, la limpieza, desinfección, mantenimiento y

²⁰ <http://www.nanosafe.org/scripts/home/publigen/content/templates/show.asp?L=EN&P=55&vTicker=alleza>

almacenamiento de equipos de protección reutilizables, inspección de los equipos de protección y evaluación del programa, cualificación médica del usuario y la utilización de EPIs certificados (CE).

6. LA GESTIÓN DE LOS NANO-RIESGOS EN LA EMPRESA: PRIMEROS PASOS

En la actual situación de incertidumbre por la insuficiencia o inconsistencia del conocimiento disponible sobre los nanorriesgos, se ha promovido la aplicación del principio de precaución para prevenir la exposición. En aplicación de este principio, la exposición en el puesto de trabajo debería reducirse al nivel más bajo factible, aplicando para ello la jerarquía de medidas de control, de acuerdo con la legislación laboral aplicable (LPRL y normativa específica de aplicación) y con las orientaciones metodológicas que puedan proporcionar las guías de buenas prácticas elaboradas por organizaciones de reconocido prestigio en el ámbito de la seguridad y salud en el trabajo. El principio ALARA también debería tenerse en cuenta para prevenir la exposición.

De acuerdo con la Directiva 89/391/CEE (LPRL en España), la prevención de riesgos laborales es responsabilidad del empresario. En situaciones en que la eliminación del riesgo o la sustitución por una sustancia menos peligrosa no son posibles, la jerarquía de medidas de control da prioridad a la reducción del riesgo en su origen. Las medidas de gestión de riesgos pueden incluir medidas de ingeniería, tales como el control de procesos (por ejemplo, varios grados de contención, la aplicación de procesos de trabajo donde los nanomateriales se utilizan en solución y no en forma de polvo), la ventilación y extracción localizada y las medidas de control de emisiones (por ejemplo, filtración); medidas organizativas (p.e. la reducción del número de trabajadores expuestos o del tiempo de exposición, etc.) y, como último recurso, la utilización de los equipos de protección individual (EPIs).

Por otra parte, la vigilancia tecnológica sobre el estado del arte de la toxicología de los nanomateriales es fundamental para poder disponer de una información actualizada sobre los riesgos de los mismos. Por ejemplo, nuevas informaciones toxicológicas podrían incrementar o reducir el nivel de riesgo de un nanomaterial utilizado en la empresa, conduciendo a la modificación de la estrategia de gestión del riesgo de la compañía.

Desde el punto de vista de gestión de la SST, la evaluación de riesgos es el primer paso para la implantación de una gestión efectiva de los nano-riesgos. En este sentido existe una amplia batería de guías y recomendaciones de carácter general así como algunas buenas prácticas. También pueden encontrarse herramientas de evaluación, que por lo general se apoyan en el enfoque de las bandas de control. En el anexo 5 de la presente guía puede localizarse información adicional al respecto y, en particular, referirse a la publicación de la EU-OSHA E-Facts núm. 72 sobre la gestión de los nanomateriales en el puesto de trabajo y las medidas de prevención, disponible sólo en inglés.²¹

²¹ <https://osha.europa.eu/en/publications/e-facts/e-fact-72-tools-for-the-management-of-nanomaterials-in-the-workplace-and-prevention-measures>

En el ámbito de los sistemas de gestión, TÜV Rheinland (TÜV) desarrolló el enfoque CENARIOS²² y recientemente, el proyecto europeo FP7-SCAFFOLD²³ está produciendo un enfoque convergente con la OHSAS 18001/ISO31000/prISO45001, apoyado en un novedoso toolkit para su implantación piloto en construcción y su ampliación posterior a otros sectores industriales europeos.

En la tabla 6.1 se presenta una lista de chequeo - basada en OSHAS 18001 – que proporciona una primera visión simplificada sobre los elementos de gestión novedosos a considerar en la implantación de la gestión de los nanorriesgos en la empresa.

²² http://www.tuev-sued.de/uploads/images/1219824286015340810363/CENARIOS_Zertifiziergrundlage_e.pdf

²³ www.scaffold.eu-vri.eu/

Requisitos OHSAS 18001 y nuevos elementos de gestión a ser integrados por el sistema de gestión	S/N	Comentarios
4.1. REQUISITOS GENERALES		
El sistema de gestión de SST incluye la gestión de riesgos derivados de los MNMs.	<input type="checkbox"/>	
4.2. POLÍTICA DE SST		
La política de SST tiene en cuenta los riesgos derivados de los MNMs	<input type="checkbox"/>	
4.3. PLANIFICACIÓN		
Se han establecido nuevos elementos para la planificación de la gestión de riesgos derivados de los MNMs.	<input type="checkbox"/>	
4.3.1 Identificación de peligros, evaluación de riesgos y determinación de controles		
Se han implementado nuevos y apropiados sistemas de evaluación del riesgo de MNMs, incluyendo la gestión de los cambios. Se han establecido nuevos controles para los MNMs y/o adaptado los existentes	<input type="checkbox"/>	
4.3.2 Requisitos legales y otros requisitos		
Se han considerado nuevos requisitos legales de SST u otros requisitos. Se garantiza la actualización continua de la información con respecto a los MNMs para la extracción de futuros requisitos.	<input type="checkbox"/>	
4.3.3 Objetivos y programas		
Se han considerado nuevos objetivos de SST relacionados con los MNMs para establecer programas con el fin de cumplimentar tales objetivos.	<input type="checkbox"/>	
4.4. IMPLANTACIÓN Y OPERACIÓN		
Se han considerado nuevos elementos de gestión del riesgo de los MNMs para la implantación y operación del sistema de gestión	<input type="checkbox"/>	
4.4.1 Recursos, funciones, responsabilidad y toma de conciencia		
Se han establecido nuevos roles, recursos y autoridades para la gestión del riesgo de los MNMs o se han adaptado los existentes al nuevo escenario con MNMs.	<input type="checkbox"/>	
4.4.2 Competencia, formación y conocimiento		
Se han definido nuevas formaciones, competencias y conocimientos específicos en MNMs (riesgos, medidas de control,...)	<input type="checkbox"/>	
4.4.3 Comunicación, participación y consulta		
Se han establecido nuevas comunicaciones tanto internas como externas relacionadas con MNMs, incluyendo a las visitas y contratas. Se ha considerado la participación de los trabajadores y contratas en relación a la SST.	<input type="checkbox"/>	
4.4.4 Documentación		
Se han documentado nuevos procesos, nuevas instrucciones, nuevos aspectos legales y otros aspectos de interés en cuanto a la SST .relacionada con los MNMs	<input type="checkbox"/>	
4.4.5 Control de documentos		
Se han integrado nuevos documentos de SST relacionados con los MNMs en el sistema de gestión general de la empresa.	<input type="checkbox"/>	
4.4.6 Control operacional		
Se han implementado nuevos controles operacionales para la gestión del riesgo de los MNMs (Acreditaciones, permisos de trabajo, procedimientos de trabajo, listas de chequeo de operación, mantenimiento y limpieza, manuales de operación, etc)	<input type="checkbox"/>	
4.4.7 Preparación y respuesta frente a emergencias		
Se han definido nuevos escenarios de emergencia relacionados con los MNMs y se han considerado en el Plan de Emergencia	<input type="checkbox"/>	
4.5. VERIFICACIÓN		
Se han establecido nuevos elementos específicos relacionados con los MNMs para la verificación del desempeño del sistema de gestión de la SST	<input type="checkbox"/>	
4.5.1 Medición y seguimiento del desempeño		
Se han definido nuevos elementos para la medición y seguimiento en relación con la SST de los MNMs	<input type="checkbox"/>	
4.5.2 Evaluación del cumplimiento legal		
Se han considerado nuevos requisitos legales u otros requisitos relacionados con los MNMs, en la evaluación del cumplimiento de las actividades establecidas.	<input type="checkbox"/>	
4.5.3 Investigación de Incidentes, accidentes, no-conformidades, acciones correctivas y preventivas		
Se han investigado nuevos incidentes/accidentes relacionados con MNMs. Se han considerado el tratamiento de las no-conformidades y la definición de acciones correctivas/preventivas relacionadas con los MNMs.	<input type="checkbox"/>	
4.5.4 Control de los registros		
Se han establecido nuevos registros (o modificado los existentes) para demostrar la conformidad en la gestión del riesgos de MNMs, especialmente los relacionados con aspectos legales.	<input type="checkbox"/>	
4.5.5 Auditoría interna		
Se han implementados nuevos elementos del gestión del riesgo de MNMs a tener en cuenta en los procesos de auditoría.	<input type="checkbox"/>	
4.6. REVISIÓN POR LA DIRECCIÓN		
Se han implementado nuevos elementos de gestión del riesgo de los MNMs, a ser considerados en el proceso de revisión general del sistema de gestión de la SST para asegurar su continua aplicabilidad, adecuación y efectividad,	<input type="checkbox"/>	

Tabla 6.1.- Lista de chequeo simplificada para el diagnóstico de la implantación de la gestión de los riesgos derivados de los nanomateriales en un sistema de gestión OHSAS 18001.

7. SITUACION ACTUAL DE LA REGLAMENTACIÓN Y NORMALIZACIÓN

7.1 EL MARCO REGLAMENTARIO GENERAL

La regulación de la seguridad química en la UE es una estructura basada en dos pilares. El primero es el marco legal para la colocación de los productos químicos en el mercado, y el segundo, en nuestro caso, se crea a partir una batería específica de requisitos, de seguridad y salud en el trabajo.

De acuerdo con la información proporcionada por la Comunicación de la Comisión sobre los aspectos regulatorios de los nanomateriales, estos, como sustancias químicas que son deben cumplir los requisitos aplicables del REACH (Registro, Evaluación y Autorización de Sustancias Químicas; Reglamento CE, 1907/2006). Aunque no existen disposiciones de REACH que se refieran explícitamente a los nanomateriales, se incluyen bajo la definición de sustancia.

Con arreglo al Reglamento REACH²⁴ las sustancias químicas importadas o fabricadas en la UE deben, en la mayoría de los casos, estar registradas en la ECHA, con lo que se demuestra que su uso es seguro. El expediente de registro o la sustancia pueden ser objeto de evaluación. Dependiendo de sus características, cualquier sustancia puede verse sometida a los procedimientos de autorización o de restricción.

REACH se aplica también a las sustancias en las que todas o algunas de sus formas son nanomateriales. Muchas sustancias existen en distintas formas (como sólidos, suspensiones, polvos, nanomateriales, etc.). En el marco de REACH, pueden contemplarse diversas formas dentro de un registro único de sustancia. Sin embargo, el solicitante del registro debe garantizar la seguridad de todas las formas incluidas y facilitar la información adecuada para tratar las diversas formas en los registros, incluida la evaluación de la seguridad química y sus conclusiones (por ejemplo, mediante distintas clasificaciones, si procede).

Los requisitos de información de REACH en materia de registro se aplican al tonelaje total de la sustancia, incluidas todas sus formas. No es obligatorio realizar pruebas específicas para cada una de las distintas formas, ni precisar la manera en que dichas formas distintas se han abordado en los registros del REACH, aunque la estructura de los expedientes de REACH lo permite y la ECHA lo fomenta en su asesoramiento técnico. Muchas sustancias existen tanto a granel como en nanoformas. Las nanoformas pueden considerarse formas de la misma sustancia o sustancias distintas. En este último caso, se plantea la cuestión de si se consideran sustancias «nuevas» y si estarían sujetas a registro inmediato.

El Reglamento sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas (Reglamento «CLP» en sus siglas inglesas)²⁵ establece la obligación de notificar a la ECHA las sustancias en

²⁴ Reglamento (CE) nº 1907/2006, de 18 de diciembre de 2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), DO L 336 de 29.5.2007, p. 3.

²⁵ Reglamento (CE) nº 1272/2008, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, DO L 353 de 31.12.2008.

las formas en que se introducen en el mercado, incluidos los nanomateriales, que deben cumplir los criterios de clasificación como peligrosas, independientemente de su cantidad.

Por consiguiente, y teniendo en cuenta la información disponible sobre el progreso técnico, incluidos los proyectos de aplicación de REACH sobre los nanomateriales y la experiencia con los registros actuales, la Comisión Europea evaluará en la próxima revisión de REACH las opciones normativas pertinentes, en especial las posibles modificaciones de los anexos de REACH, con el fin de garantizar una mayor claridad sobre cómo se tratan los nanomateriales y se demuestra su seguridad en los registros²⁶. En términos globales, la Comisión Europea sigue convencida de que REACH constituye el mejor marco posible para la gestión del riesgo de los nanomateriales en caso de que se permitan como sustancias o mezclas, aunque se ha demostrado que son necesarios más requisitos específicos para los nanomateriales en este marco. La Comisión Europea prevé modificaciones en algunos de los anexos de REACH y anima a la ECHA a elaborar directrices para el registro después de 2013.

Con respecto a los aspectos de seguridad y salud en el trabajo, los requisitos generales se especifican en la Directiva del Consejo 89/391/CE (LPRL en España). El objetivo de esta Directiva marco es garantizar un alto nivel de protección de los trabajadores en el trabajo - incluyendo los que están expuestos a los nanomateriales, mediante la prevención de los riesgos, la implantación de medidas de protección, la información, la consulta, la participación y la formación de los trabajadores y de sus representantes.

Por otro lado, la Directiva 98/24/CE del Consejo sobre la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos en el trabajo, describe los requisitos mínimos para la protección contra los riesgos para su seguridad y salud derivados, o que puedan derivarse, de los efectos de agentes químicos presentes en el lugar de trabajo o como resultado de cualquier trabajo con agentes químicos.

En el ámbito de la normalización, la Comisión Europea, de conformidad con la Directiva 98/34/CE, lanzó un mandato formal de normalización a los organismos europeos de normalización CEN / CENELEC (Mandato M/409), para la realización de un programa de normalización que tuviera en cuenta las propiedades específicas de la nanotecnología y de los nanomateriales. Este mandato expresaba el deseo de la Comisión Europea de acelerar el proceso de normalización de la nanotecnología en general. Posteriormente, en 2010, el CEN, CENELEC y ETSI aceptaron un nuevo mandato (M/461) solicitando la creación de normas en este ámbito.

Las contribuciones de los investigadores y de los proyectos de investigación son claves para el progreso en un campo de normalización tan innovador. El clúster europeo de nanoseguridad (*EU-Nanosafety Cluster*) es una iniciativa de la DG RTD NMP que agrupa a los proyectos europeos financiados por el Sexto y Séptimo Programas Marco de investigación (FP6 y FP7) en temáticas relacionadas con la nanoseguridad, tales como la toxicología, ecotoxicología,

²⁶ COM(2012) 572 final, 3.10.2012, Segunda revisión de la normativa sobre los nanomateriales

evaluación de la exposición, mecanismos de interacción, evaluación de riesgos y normalización.

Hasta la fecha, un total de cincuenta de proyectos de investigación, algunos ya terminados y otros actualmente en marcha, han sido financiados por la UE representando una inversión total de 137 M€: 13 proyectos y 31 M€ en FP6 y 34 proyectos y 106 M€ en FP7.

A través del website del EU-NSC²⁷ se puede enlazar con los websites de estos proyectos así como descargar el Compendium 2014 que resume en fichas cada uno de los proyectos.

Estos proyectos, junto con otro importante número de proyectos apoyados por los recursos del gobierno de los estados miembros de la UE y de los Estados asociados del 7PM, y otros proyectos que abordan la seguridad como objetivo secundario, representan aportes valiosos para el progreso de la normalización en el ámbito de la nanoseguridad.

7.2 LA NORMALIZACIÓN EN NANOTECNOLOGÍAS

En el ámbito de la normalización en nanotecnologías, los comités de referencia son: a nivel internacional el ISO/TC 229 – Nanotecnologías, sin lugar a dudas el más activo, a nivel europeo el CEN TC352 – Nanotecnologías y finalmente, a nivel nacional, el grupo de trabajo de AENOR AEN/GT15 – Nanotecnología es la referencia en España.

7.2.1.- ISO/TC 229 – Nanotecnologías

Este comité se creó en 2005 y su ámbito de aplicación es la normalización en el campo de las nanotecnologías, incluyendo la elaboración de normas sobre terminología y nomenclatura; metrología e instrumentación, incluidas las especificaciones para los materiales de referencia, métodos de prueba; modelización y simulaciones, la salud basada en la ciencia, la seguridad y las prácticas ambientales. La secretaría la ostenta actualmente *British Standard Institution* (BSI), siendo su presidente el Dr Simon Holland y el secretario Mr David Michael²⁸.

El comité se estructura en los siguientes grupos de trabajo:

- ✓ ISO/TC 229/JWG 1: Terminología y nomenclatura
- ✓ ISO/TC 229/JWG 2: Medición y caracterización
- ✓ ISO/TC 229/TG 2: Consumidores y dimensión social de las nanotecnologías
- ✓ ISO/TC 229/TG 3: Nanotecnologías y sostenibilidad
- ✓ ISO/TC229/WG3: Aspectos de salud, seguridad y medio ambiente de las nanotecnologías
- ✓ ISO/TC 229/WG 4: Especificaciones de materiales

²⁷ <http://www.nanosafetycluster.eu/>

²⁸ david.michael@bsigroup.com

El número total de normas ISO publicadas por este comité es de 36 (Julio 2014), de las cuales algunos refieren directamente a la temática de seguridad y salud en el trabajo. No obstante muchas de las normas y documentos de normalización publicados proporcionan indirectamente información valiosa para la gestión de riesgos.

Los principales documentos de normalización publicados hasta la fecha en relación a la seguridad y salud en el trabajo son:

- 1 ISO/TR 12885:2008 Nanotechnologies -- Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies
- 2 ISO/TS 12901-1:2012 Nanotechnologies -- Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 1: Principles and approaches
- 3 ISO/TS 12901-2:2014 Nanotechnologies -- Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 2: Use of the control banding approach.
- 4 ISO/TR 13121:2011 Nanotechnologies -- Nanomaterial risk evaluation
- 5 ISO/TR 13329:2012 Nanomaterials -- Preparation of material safety data sheet (MSDS).

Como proyecto de norma actualmente en marcha en este ámbito se encuentra:

- 1 ISO/AWI TR 18637 General framework for the development of occupational exposure limits for nano-objects and their aggregates and agglomerates

Para más información sobre el trabajo de normalización del ISO TC 229, consultar el Anexo 4.

7.2.2.- CEN/TC 352 – Nanotecnologías

Este comité se creó en 2006 y su ámbito de aplicación es la normalización en el campo de las nanotecnologías, incluyendo la elaboración de normas para la clasificación, terminología y nomenclatura; metrología, medición y caracterización (incluidos los procedimientos de calibración), la salud, la seguridad y las cuestiones ambientales, productos y procesos nanotecnológicos, así como aspectos comerciales y de otras partes interesadas. La secretaría la ostenta actualmente AFNOR, siendo su presidente Mr J.M. Aublant y el secretario Mr P. Conner.

El comité se estructura en los siguientes grupos de trabajo: CEN/TC 352/WG1 - Medición, caracterización y evaluación del comportamiento, CEN/TC 352/WG2 - Aspectos comerciales y de otras partes interesadas, CEN/TC 352/WG3 Aspectos de salud, seguridad y medio ambiente.

Para más información sobre el trabajo de normalización del CEN TC 352, consultar el Anexo 4.

7.2.3.- AENOR AEN/GT15 - Nanotecnología

El grupo AEN/GT15 asegura los enlaces con los comités de normalización señalados anteriormente (ISO 229 y CEN 352). La secretaría la ostenta AENOR, siendo su presidente el Dr A. Prieto, del Centro Nacional de Metrología. El GT despliega varios grupos de trabajo:

- ✓ GT1 Terminología y nomenclatura
- ✓ GT2 Medición y caracterización
- ✓ GT3 Salud, seguridad y medio ambiente
- ✓ GT4 Especificaciones de materiales
- ✓ GT5 Análisis físico-químico de superficies

El AEN/GT15 ha posibilitado la versión española de la norma:

- 1 UNE-ISO/TR 12885:2010 IN. Nanotecnologías. Prácticas de seguridad y salud en lugares de trabajo relacionados con las nanotecnologías.

Para más información sobre el trabajo de normalización del grupo AEN/GT15, consultar el Anexo 4.

8. IMPLANTANDO DE FORMA PRÁCTICA LA GUÍA: LOS ESTUDIOS DE CASO

En la actualidad, la evaluación del riesgo por exposición ambiental y dérmica a nanomateriales no resulta una tarea fácil por estar sujeta a múltiples incertidumbres relacionadas, tanto con la toxicidad del propio nanomaterial, la selección de la métrica a utilizar, la complejidad de la instrumentación involucrada, las interferencias del fondo ubicuo o la ausencia de armonización en cuanto a los procedimientos de medida y las técnicas analíticas a emplear, entre otras.

En este contexto, la siguiente colección de estudios de caso intenta traducir en un formato práctico los resultados obtenidos en las actividades de I+D desarrolladas por el proyecto EHS – Advance en la aplicación práctica de la Guía EHS Ocupacional, al objeto de proporcionar guía en la evaluación de la exposición ocupacional, ambiental y dérmica, a uno de los nanomateriales más conocidos: el dióxido de titanio nanoparticulado (nano TiO₂). Los estudios combinan propuestas de metodologías de evaluación cualitativas y cuantitativas así como técnicas de medición de emisión y exposición, tanto en tiempo real como integradas (muestreo personal).

Los tres estudios de caso proporcionan una secuencia lógica de potenciales escenarios de exposición:

- Estudio de caso 1.- Fabricación de tabletas perforadas de nano TiO₂, en la planta productiva de la empresa BOSTLAN SA de Mungia (Bizkaia)
- Estudio de caso 2.- Arriostrado de tabletas perforadas de nano TiO₂, en el centro tecnológico IK4-TEKNIKER de Eibar (Gipúzkoa)
- Estudio de caso 3.- Fabricación de acero con nano TiO₂, en la planta de producción de la empresa GERDAU en Reinosa (Cantabria).

Con objeto de no repetir información y hacer más agradable la lectura de la guía, se documenta en toda su extensión el estudio de caso 1 referido a BOSTLAN SA y, en los otros dos estudios restantes (IK4-TEKNIKER y GERDAU Reinosa), se extrae aquella información relevante y diferenciada que complementa el trabajo ya realizado en el estudio de caso 1.

El nano TiO₂ ha sido uno de los nanomateriales más estudiados durante la última década y aún hoy en día continúa siendo foco de una importante investigación en curso. Por ello, las incertidumbres metodológicas anteriormente señaladas se reducen drásticamente en estos estudios de caso, al poder disponer de una batería de recursos para la evaluación de la exposición, difícilmente localizable para otra tipología de nanomaterial. Entre los recursos disponibles destaca la propuesta de estrategia de medición desarrollada por NIOSH (2011). Si bien los datos disponibles en la literatura científica sobre la aplicación práctica de esta metodología son realmente escasos, esta sistemática se ha utilizado como base de la estrategia de evaluación cuantitativa de la exposición a nano TiO₂ por inhalación en los tres estudios de caso.

Para la evaluación cualitativa de la exposición a nano TiO₂ por inhalación, los estudios de caso siguen la propuesta desarrollada por la norma ISO 12901-2 para el enfoque de las Bandas de Control. Esta herramienta puede ser realmente útil para realizar una evaluación preliminar rápida y poco costosa, en aquellas situaciones donde la incertidumbre no deja otra opción de evaluación o para ahorrar recursos y costes, algo realmente crítico en las PYMES.

Los tres estudios de caso tratan de reproducir situaciones reales de la industria, pero presentan limitaciones significativas relacionadas con la aún incipiente utilización de los nanomateriales en los procesos industriales. Así, aunque todos los escenarios de exposición se desarrollan en instalaciones industriales reales, las operaciones evaluadas no se corresponden con tareas rutinarias de los actuales procesos industriales, sino que responden a tareas de demostraciones discretas y específicamente desarrolladas en las instalaciones para la experimentación del proyecto EHS-Advance. Ello ha condicionado significativamente las estrategias de medición, cuyos procedimientos operativos han tenido que adaptarse y limitarse a tiempos de fabricación (y muestreo) muy cortos.

Los resultados que se presentan a continuación sobre escenarios de exposición a nano TiO₂ poseen carácter experimental y están sujetos a muchas de las numerosas incertidumbres metodológicas ya señaladas y que actualmente envuelven la evaluación de la exposición a nanomateriales. Los resultados se encuentran aún lejos de la robustez que proporcionan a los higienistas industriales referencias relevantes como las normas EN 481, EN 689 o la guía del INSHT sobre agentes químicos, pero en cualquier caso, proporcionan información preliminar útil para abordar la evaluación de la exposición a nano TiO₂ en los puestos de trabajo.

La evaluación de la exposición a nanomateriales está aún en estado embrionario. Muchas de las técnicas de muestreo, medición y analíticas utilizadas en los estudios de caso son complejas y costosas y difícilmente aplicables a la rutina diaria de la evaluación y control de la exposición llevada a cabo por los profesionales de la higiene industrial. Por tanto, es un momento donde la experiencia profesional del propio higienista, unida a una vigilancia tecnológica sobre la evolución del estado del arte en la materia, constituyen elementos básicos para la prevención, evaluación y control de los riesgos laborales en aquellos puestos de trabajo donde se fabrican o manipulan nanomateriales.

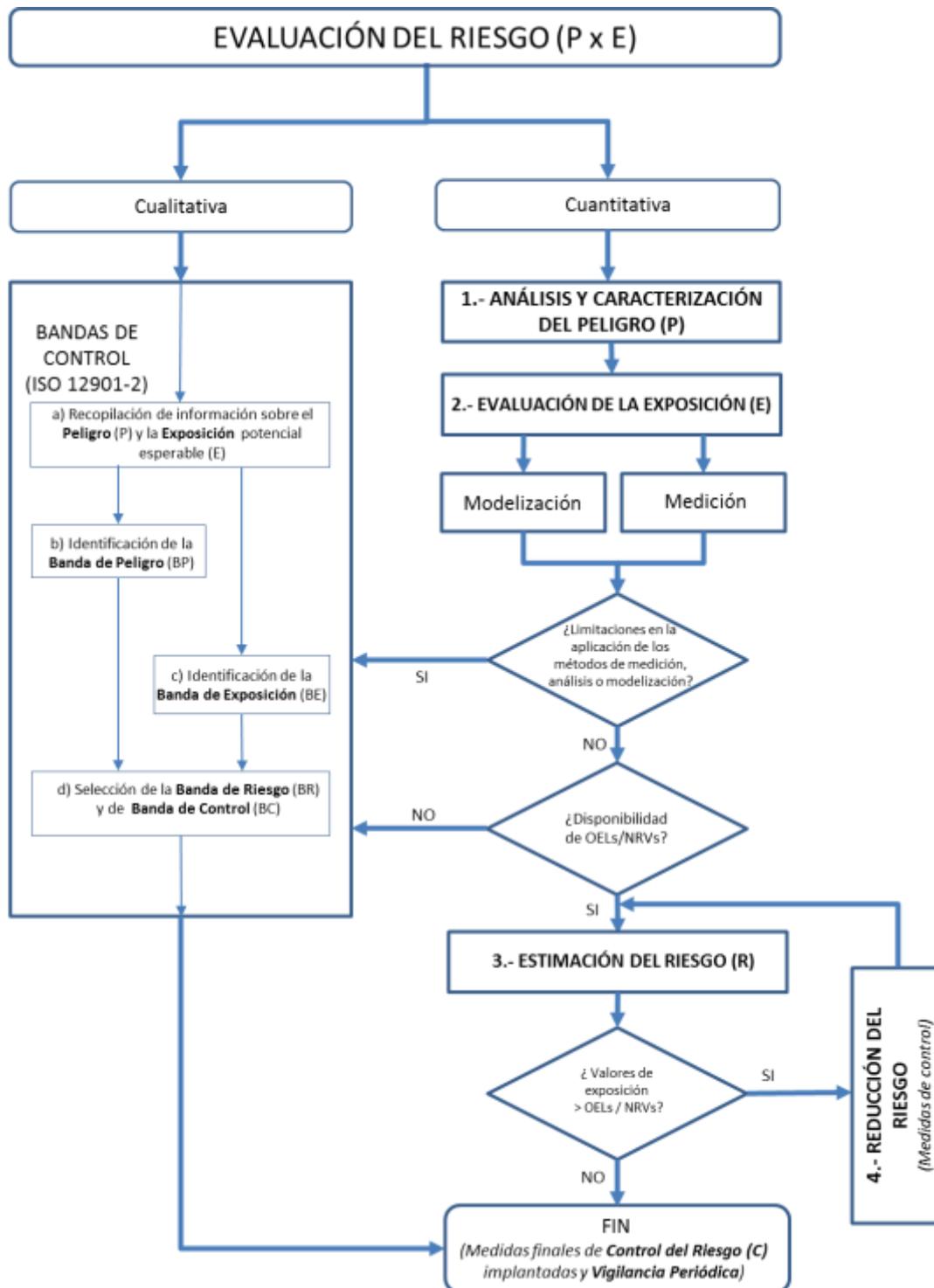


Figura 8.0.- Propuesta para la evaluación de riesgos por exposición por inhalación a NOAA.

8.1. ESTUDIO DE CASO 1: EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN OCUPACIONAL - AMBIENTAL Y DÉRMICA - A NANOTiO₂, EN UN ESCENARIO DE FABRICACIÓN DE TABLETAS DE NANO TiO₂ PERFORADAS DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE LA EMPRESA BOSTLAN, SA SITUADA EN MUNGIA, BIZKAIA.

8.1.1. Objetivo

El objetivo del presente estudio de caso es verificar la aplicabilidad práctica de la Guía Ocupacional elaborada por el proyecto EHS-Advance en un escenario industrial del sector químico, en la empresa BOSTLAN SA de Mungia (Bizkaia).

8.1.2 Alcance

El presente estudio aplica a la evaluación del riesgo potencial por exposición ocupacional a nano TiO₂, por vías inhalatoria y dérmica, de los trabajadores de la empresa BOSTLAN SA, empleados en las tareas de fabricación de un lote de tabletas perforadas de TiO₂ nanoparticulado.

La empresa BOSTLAN SA no fabrica este tipo de producto por lo que los escenarios de exposición fueron operativos únicamente ese día y durante el tiempo de producción del lote de tabletas (aproximadamente 2 horas en total).

El escenario de exposición despliega tres operaciones básicas:

- 1.- Operación 1 (O1) - Pesaje de nano-TiO₂: Pesaje de la cantidad de nano -TiO₂ destinada a la fabricación de cada tableta.
- 2.- Operación 2 (O2) - Fabricación de tabletas de TiO₂: Fabricación unitaria de tabletas por prensado mecánico en frío del nanoTiO₂.
- 3.- Operación 3 (O3) - Fabricación de tabletas perforadas de nano-TiO₂: Taladrado central de las tabletas, incluido el empaquetado.

8.1.3 PASO 0: La caracterización del escenario de exposición

Los escenarios de exposición ocupacional a nano TiO₂ del presente estudio de caso se desarrollan en la planta de producción de la empresa BOSTLAN SA situada en la localidad de Mungia, Bizkaia.

Los datos de identificación son:

BOSTLAN, SA
 Polígono Industrial Trobika s/n
 48100 - Mungia
 Bizkaia- Spain
 Tel: (+34) 946 744 213
 Fax: (+34) 946 744 240
 www.bostlan.com



Encuadre de la empresa, procesos productivos y productos

BOSTLAN SA fue creada en 1984 con el objeto de fabricar y comercializar productos auxiliares para la fundición. En un primer momento, los destinatarios de estos productos fueron las fundiciones de hierro y acero moldeado, y desde 1986, la empresa fabrica tabletas aleantes para la industria del aluminio, fundamentalmente de primera y segunda fusión, siendo actualmente la primera línea de negocio y con la que ha llegado a ser uno de los principales fabricantes de este tipo de producto a nivel mundial.

La planta de producción seleccionada se localiza en Mungia, cerca de Bilbao. BOSTLAN SA fabrica diversos productos para la fundición entre los que destacan las tabletas y minitables aleantes para la industria del aluminio. Ambas presentaciones son de forma cilíndrica y se obtienen por mezclado y compactado en frío de diferentes metales en polvo (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti) y contienen aproximadamente un 75% del elemento de aleación. Las primeras tienen un diámetro de 90 mm de diámetro y están generalmente disponibles en unidades de 500 g a 1 Kg de metal. Las segundas son de 30/40 mm de diámetro, con pesos entre 50 y 250 g. Todas las etapas del proceso (dosificación, mezclado, prensado, etc) están controladas por ordenador presentando un alto grado de automatización.

Desde 1984 la empresa fabrica aglomerantes y endurecedores para moldes y machos de fundición y desde 1986 polvos de manganeso y cromo (> 99 % de metal), con una distribución granulométrica controlada y en diversos formatos de presentación que son utilizados, tanto para uso interno como para otros usos como inyección, soldadura, etc. BOSTLA SA comercializa también pinturas y refractarios para las fundiciones de hierro y acero inoxidable.

La empresa dispone una certificación ISO 9001 que cubre el diseño y la fabricación de tabletas y briquetas para la industria del aluminio, el diseño y la fabricación de aglomerantes y endurecedores para moldes y machos de fundición y la distribución de los productos auxiliares para la fundición. La empresa dispone igualmente de certificaciones con el mismo alcance para ISO 14001 en gestión medioambiental y OHSAS 18001 en seguridad laboral, que han sido renovadas el presente año (2014). El número de trabajadores de la planta de Mungia es de 40.

El escenario de exposición

El escenario de exposición considerado en este estudio de caso es la fabricación de tabletas perforadas de nano-TiO₂. El escenario se desarrolla en las instalaciones industriales de BOSTLAN SA, pero no responde a tareas rutinarias de los actuales procesos industriales, si no que incorpora tareas de demostración discretas y específicamente ejecutadas para la experimentación del proyecto EHS-Advance. El escenario integra tres operaciones/puestos de trabajo básicos:

1.- Pesaje de nano-TiO₂ (O1). El pesaje de la cantidad de TiO₂ necesaria para la fabricación de una unidad (tableta) se realiza en una báscula electrónica instalada en un puesto habilitado al efecto. La carga de nano TiO₂ en el recipiente de pesaje, se realiza con una paleta manual y se facilita instalando el saco con la materia prima a la misma altura, sobre un bidón metálico. Un palet situado junto al puesto de trabajo permite el almacenamiento intermedio de los sacos de materia prima (nano TiO₂). El operario utiliza una media de aproximadamente 50 segundos para cada pesada. Las medidas se han realizado durante 11 pesadas de material.



Figura 8.1.1.- Pesaje de TiO₂ para la fabricación unitaria de tabletas (Operación 1, O1)

2.- Fabricación de tabletas de TiO₂ (O2). Para la fabricación de las tabletas mediante compactación en frío del nano-TiO₂ en polvo, se ha habilitado en marcha manual una de las prensas de fabricación de eje vertical, situada junto al puesto de pesaje del nano TiO₂ en polvo. El accionamiento de la prensa, la carga manual del TiO₂ en polvo, las manipulaciones en máquina durante los sucesivos ciclos de prensado de cada tableta y la extracción manual final de la tableta son realizadas por un mismo operario.

Se han realizado mediciones de emisión y exposición a nano TiO₂ durante el prensado de 12 tabletas. La fabricación de cada tableta requiere entre 2 y 4 minutos y exige varios ciclos de prensado, así como manipulaciones intermedias (ver tabla 8.1). La prensa dispone de una aspiración localizada que conduce el polvo hacia el interior de la máquina (velocidad de aspiración de 0,23 m/s en boca de prensa).

3.- Fabricación de tabletas perforadas de nano-TiO₂ (O3). La fabricación de las tabletas perforadas se realiza a partir de las tabletas fabricadas en prensa, mediante perforación central con un taladro de eje vertical. Cada operación de taladrado requiere aproximadamente de 10 a 20 segundos. En ocasiones la tableta se rompe durante la operación y el operario limpia el polvo de TiO₂. Se han realizado mediciones durante el taladrado de 32 pastillas de nano TiO₂. A continuación, las tabletas perforadas son cuidadosamente envueltas con papel aluminizado en paquetes de 5 y almacenadas en caja. Se han realizado medidas durante la confección de cinco paquetes de tabletas.

Las operaciones de pesaje y fabricación de tabletas de nano TiO₂ (O1 y O2) se realizan en la nave industrial de fabricación, donde conviven con la producción rutinaria de otra tipología de tabletas; mientras que la fabricación de las tabletas perforadas y el empaquetado (O3) tienen lugar en un cuarto de mantenimiento cercano a las instalaciones principales de producción.

Las tres operaciones descritas involucran la participación de dos operarios. Durante la fabricación de las tabletas, el primer trabajador realiza las tareas de la operación O1 (Pesaje) y el segundo operario las tareas de la operación O2 (Prensa). Una vez finalizada la fabricación de las tabletas, el operario de prensa (O2) se desplaza al cuarto de mantenimiento para realizar las tareas de la operación O3 (taladrado y empaquetado).

La evaluación de riesgos por exposición nano TiO₂ por vías inhalatoria y dérmica se ha realizado de conformidad con la propuesta metodológica desplegada en la figura 8.0. Un resumen de las características de las operaciones y tareas realizadas en el escenario de la empresa BOSTLAN SA se presenta en la tabla 8.1.1.

8.1.4. La evaluación de riesgos cualitativa

a) PASO 1: Recopilando información

Ver apartado 12.1.5 de la evaluación cuantitativa.

b) PASO 2: Identificando la Banda de Peligro (BP)

La asignación de la Banda de Peligro se realiza utilizando el flujograma de la figura 8.2, en función de la información disponible sobre el nano TiO_2 y por comparación de los datos existentes del NOAA con los criterios establecidos en las tabla 8.1 y 8.2. En el caso del nano TiO_2 , la información toxicológica existente permite la asignación de una BP moderado al nanomaterial, es decir una Banda de Peligro C (BP C).



Figura 8.1.2.- Fabricación de tabletas de TiO_2 . (Operación 2, O2). Detalles de la alimentación manual de nano TiO_2 a la prensa de eje vertical, ciclo de prensado y tableta de nano TiO_2 resultante al final del ciclo de máquina.



Figura 8.1.3.- Fabricación de tabletas perforadas de TiO₂. (Operación 3, O3). De izquierda a derecha, tareas de taladrado y empaquetado en grupos de cinco tabletas.

ESCENARIO DE EXPOSICIÓN		BOSTLAN, SA: FABRICACIÓN DE TABLETAS PERFORADAS DE nano-TiO ₂							
NOAA		TiO ₂ (AEROXIDE® TiO ₂ P 25, Evonik) en sacos de 10 kg.							
Nº	Operaciones / Puestos de trabajo	Número de trabajadores expuestos	Equipos de trabajo	Tareas evaluadas	Medidas de control del riesgo implantadas				
					Ingeniería	Organizativas y de gestión	EPIS	Observaciones	
1	Pesaje de TiO ₂ en polvo	1	Bascula de pesaje, paleta de carga, recipiente de pesaje/transporte	Apertura de saco de TiO ₂ (10 kg) Extraer TiO ₂ del saco con pala Verter TiO ₂ en recipiente de báscula Ajustar peso y retornar TiO ₂ sobrante nuevamente al saco Llevar recipiente pesado a posición de prensa Retornar a posición de pesaje con recipiente vacío	Ventilación natural de la nave de fabricación				Los tres escenarios de exposición se desarrollan en las instalaciones industriales de BOSTLAN pero no responden a tareas rutinarias de los actuales procesos industriales, si no que incorporan tareas de demostración discretas y específicamente desarrolladas en las instalaciones para la experimentación del proyecto EHS-Advance.
2	Fabricación de tabletas de TiO ₂	1	Prensa automática de eje vertical funcionando en marcha manual, pincel, recipiente de pesaje/transporte	Recepción de recipiente pesado Alimentación manual de TiO ₂ al troquel de la prensa Prensado Verter con mano o pincel polvo de TiO ₂ expulsado por prensa, nuevamente al troquel de prensa Desmenuzado de tabletas no conformes en el troquel de prensa Extracción de la tableta prensada de TiO ₂ Almacenamiento intermedio en caja Accionamiento manual de la prensa Transporte de caja con tabletas hacia posición de taladrado	Ventilación natural de la nave de fabricación, sistema de extracción localizada de la prensa (0,23 m/s)	Planificación y gestión de los riesgos derivados de las operaciones desarrolladas en los escenarios con nano TiO ₂ a través del sistema de gestión OHSAS 18001 implantado en la planta de producción.	Mascara Moldex FFP3, doble guante de nitrilo y buzo desechable de protección química Tyvek		
3	Fabricación de las tabletas perforadas de TiO ₂	1	Taladro eléctrico de eje vertical	Alimentación de tabletas de TiO ₂ al taladro Taladrado de tabletas Retirada de la tableta taladrada Empaquetado (Envoltura + caja)	Ventilación natural del local				

Tabla 8.1.1.- Escenario de exposición en BOSTLAN, SA

c) PASO 3: Identificando la Banda de Exposición (BE)

La Banda de Exposición (BE) caracteriza el potencial del nano TiO₂ para pasar al aire en condiciones normales de proceso u operación, con independencia de cualquier medida de control implantada. De acuerdo con las características del escenario de exposición de BOSTLAN SA y con las operaciones involucradas, el árbol de decisión de la figura 8.4 se ha resuelto como sigue:

- Nano TiO₂ en presentación polvo
- Escenarios de uso y manipulación
- Cantidad de TiO₂ > 1 kg
- Bajo potencial de generación de polvo del proceso, dado que las operaciones de pesaje, prensado.

Con estos datos, la banda de exposición asignada al escenario de uso y manipulación del nano TiO₂ es la número 3 (BE 3).

d) PASO 4: Seleccionando la Banda de Control (BC)

Conociendo las categorías de las bandas de peligro y exposición (BP y BE) y utilizando la matriz de decisión de la tabla 8.3, se determina la banda de control:

- Banda de Peligro: C
- Banda de Exposición: 3

Con esta información, la matriz de la tabla 8.3 propone una Banda de Control 3 (BC 3) referida a la implantación de ventilación cerrada (cabina ventilada, campana extractora, reactor cerrado con apertura regular). Teniendo en cuenta las condiciones de operación evaluadas (Pesaje, alimentación y retirada de prensa, taladrado y empaquetado manuales), la traslación de esta recomendación (BC 3) a un futuro escenario de uso y manipulación de TiO₂ en el proceso productivo de BOSTLAN SA, podría resolverse como sigue:

a) Pesaje de TiO₂: Para alimentación manual de TiO₂ a la prensa, instalación de cabina ventilada o similar para pesaje, con extracción y filtro HEPA y conducto de salida por encima de la cubierta.

b) Prensado de TiO₂: Cerramientos laterales, trasero y frontal de la posición de prensa (metacrilato) con instalación de extracción (se puede incrementar el caudal de extracción de la instalación existente). La instalación de filtro HEPA y del conducto de evacuación puede ser compartida con la posición de pesaje anterior, dada su proximidad. Para alimentación manual, el cierre frontal elevable estará enclavado con el ciclo de funcionamiento de la prensa.

c) Taladrado de tabletas / empaquetado: Idénticas recomendaciones que para la operación de pesaje de TiO₂.

No obstante, si se implementa el sistema de alimentación automática para la alimentación de TiO_2 a la prensa, se eliminaría la posición de pesaje. En este caso se recomienda revisar el actual sistema de silos, conducciones y sistemas de captación y depuración de partículas de planta, tanto para implantar una filtración HEPA en la prensa como para minimizar los potenciales puntos de emisión/exposición a nano TiO_2 en el propio sistema de alimentación y control de emisiones.

Utilizando la matriz de riesgo de la tabla 8.4 antes y después de implantar las medidas de control señaladas, pasaríamos de un nivel inicial de Riesgo Medio a un nivel de Riesgo Bajo.

e) PASO 5: Definiendo las medidas de vigilancia periódica

Ver apartado 8.1.5 de la evaluación cuantitativa.

f) PASO 6: Documentando los resultados

Ver apartado 8.1.5 de la evaluación cuantitativa.

8.1.5.- La evaluación de riesgos cuantitativa

a) PASO 1: Analizando y caracterizando el peligro: el nano TiO_2

Background

El dióxido de titanio – TiO_2 - (CAS 13463-67-7), es un polvo sólido, blanco, inodoro, cristalino, no combustible, con varias formas naturales polimórficas (p.e. rutilo, anatasa) y de amplia utilización como agente blanqueante y deshidratante en productos comerciales tales como cosméticos, pinturas y barnices, plásticos, papel y alimentos. El TiO_2 se produce y manipula en los puestos de trabajo en varias fracciones de tamaño de partícula, incluyendo las fracciones fina y ultrafina. A menudo los fabricantes distinguen entre TiO_2 de grado pigmento y de grado ultrafino. En el primer caso, el tamaño del cristal primario se encuentra en el rango 150 - 300 nm y el área superficial entre 6 y 60 m^2/g . El grado ultrafino típico (nanométrico) presenta tamaños de cristal entre 10 y 150 nm y valores de área superficial entre 50 y 200 m^2/g . El TiO_2 de grado pigmento tiene color blanco mientras que el ultrafino es transparente. En contraste con la forma a granel (>100 nm) que se considera químicamente inerte, la forma nanométrica (ultrafina) puede actuar como fotocatalizador. En este sentido existe una amplia gama de aplicaciones que explotan las propiedades del TiO_2 nanométrico en pinturas, tratamientos de agua, productos de construcción, vidrios, cremas, dispositivos semiconductores, etc.

Hay evidencia de que el TiO_2 nanométrico es considerablemente más tóxico que el TiO_2 de tamaño micro. Sus efectos críticos se relacionan con efectos inflamatorios locales en los

pulmones después de inhalaciones repetidas. Los estudios de exposición dérmica han mostrado escasa evidencia sobre la penetración del nano TiO₂ en la piel, pero sin embargo, puede haber un riesgo asociado con su aplicación sobre zonas dañadas de la misma. A pesar del incremento de producción de este nanomaterial a nivel mundial, no existen aún datos epidemiológicos.

El IARC²⁹ (2010) clasificó el TiO₂ como “posible carcinógeno para los humanos” (Grupo 2B). NIOSH (2011) ha determinado que el TiO₂ ultrafino es un potencial carcinógeno ocupacional, si bien existe insuficiente evidencia disponible para clasificar el TiO₂ fino como tal. NIOSH recomienda unos límites de exposición ambientales de 2,4 mg/m³ para el TiO₂ de fracción fina y de 0,3 mg/m³ para las partículas ultrafinas (incluyendo los nanomateriales), como valores de concentraciones medias ponderadas en el tiempo (TWA) para hasta 10 h/día durante una semana laboral de 40 horas. Recientemente FIOH (2014) ha propuesto un nuevo OEL de 0,1 mg/m³ para el nano TiO₂.

El nano TiO₂ del estudio de caso

El nanomaterial escogido para este estudio de caso es el dióxido de titanio nano- particulado (nano TiO₂), fabricado por la empresa EVONIK con el proceso AEROSIL[®] (hidrólisis de llama), bajo la denominación comercial AEROXIDE[®] TiO₂ P 25.

Este producto es un dióxido de titanio altamente dispersado, con una composición cristalográfica de un 80% de anatasa y 20% de rutilo y un diámetro medio de partícula primaria de aproximadamente 21 nm. En el AEROXIDE[®] TiO₂ P 25 en polvo, las partículas primarias no están presentes en forma aislada, sino fundamentalmente como agregados o aglomerados y el diámetro medio de las partículas resultantes, se sitúa típicamente en el rango de escala cercano a la micra y muy por encima de los 100 nm. El producto se entrega al cliente ensacado en 10 kg. En el Anexo 12.1, se presenta la ficha de seguridad para Europa proporcionada por el fabricante.

b) PASO 2: Evaluando la exposición

La evaluación de la exposición se ha realizado por medición. Las mediciones llevadas a cabo en este estudio de caso han tenido dos objetivos fundamentales:

- a) Caracterizar los aerosoles de nano TiO₂ en fuente y el aerosol de fondo, durante la realización de las operaciones de pesaje y de fabricación de tabletas y de tabletas perforadas.

²⁹ <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsGroupOrder.pdf>

- b) Medir el nivel de exposición, ambiental y dérmica a nano TiO_2 , de los dos trabajadores involucrados en las operaciones descritas, para su comparación con el valor de referencia para nano TiO_2 de IFA (concentración en número) y el OEL de NIOSH (mg/m^3).

Instrumentación y estrategias de muestreo para la caracterización de los aerosoles de nano TiO_2 en fuente

Para la caracterización tanto de los aerosoles emitidos en fuente como del aerosol de fondo se ha utilizado instrumentación on-line de medición directa que se resume en la tabla 12.1.3. Los equipos 1 a 4 fueron conectados en rack, para garantizar la captura simultánea del aerosol en mismo punto fijo de muestreo.

La estrategia seguida ha sido la que despliega NANOGEM, con un enfoque jerárquico y progresivo en tres niveles:

PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BOSTLAN							
Nº	Operación	Modo de Operación	Tareas	Inhalación	Dérmica	Ingestión	Otras
1	Pesaje	Normal	Apertura de saco de TiO ₂ (10 kg)	M	B		
			Extraer TiO ₂ del saco con pala	A	M		
			Verter TiO ₂ en recipiente de báscula	A	B		
			Ajustar peso y retornar TiO ₂ sobrante nuevamente al saco	A	M		
			Llevar recipiente pesado a posición de prensa	B	B		
			Retornar a posición de pesaje con recipiente vacío	B	B		
		No convencional	Retirada de sacos vacíos	M	B		
			Limpieza de báscula	M	M		
			Mantenimiento y/o reglaje del sistema de pesaje	M	M		
		Emergencia	Derrame de polvo de TiO ₂ al suelo de la nave.	A	M		
2	Prensado	Normal	Recepción de recipiente pesado	B	B		
			Alimentación manual de TiO ₂ al troquel de la prensa	A	M		
			Prensado	A	B		
			Verter con mano o pincel polvo de TiO ₂ expulsado por prensa, nuevamente al troquel de prensa	A	M		
			Desmenuzando de tabletas no conformes en el troquel de prensa	A	M		
			Extracción de la tableta prensada de TiO ₂	B	B		
			Almacenamiento intermedio en caja	B	B		
			Accionamiento manual de la prensa	B	B		
			Transporte de caja con tabletas hacia posición de taladrado	B	B		
		No convencional	Limpieza de prensa	M	M		
			Mantenimiento y/o reglaje de prensa	M	M		
		Emergencia	Derrame de TiO ₂ al suelo de la nave (polvo y/o tableta de TiO ₂)	M	M		
		3	Taladrado	Normal	Alimentación de tabletas de TiO ₂ al taladro	B	B
Taladrado de tabletas	A				B		
Retirada de la tableta taladrada	B				B		
Empaquetado (Envoltura + caja)	B				B		
No convencional	Limpieza del taladro			M	M		
	Mantenimiento y/o reglaje del taladro			M	M		
Emergencia	Derrame de tabletas de TiO ₂ al suelo de la nave.			B	M		

Tabla 8.1.2. Preliminary Hazard Analysis – BOSTAN, SA. Los niveles de peligro altos (en rojo) se asocian con la manipulación del TiO₂ en polvo y con tareas que implican alta energía (taladrado). (A = Alto, M= Medio, B = Bajo).

- Nivel 1: Recopilación de información, focalizado en la inspección del escenario y la recopilación de datos, para demostrar si se utilizan nanomateriales en el lugar de trabajo y si estos pueden ser liberados en los procesos industriales.

- Nivel 2: Evaluación básica, que incluye mediciones simplificadas sobre la concentración de partículas en el aerosol del puesto de trabajo, generalmente con equipos portátiles on-line (CPC, OPC) y que intenta determinar exposiciones potenciales, mediante la detección de niveles de concentración del aerosol en fuente significativamente superiores en comparación con el nivel de fondo. Tales situaciones se evalúan a posteriori en el nivel 3.

- Nivel 3: Evaluación de expertos. En este último nivel las medidas se orientan a proporcionar una evidencia tangible sobre la presencia o ausencia del NOAA en la atmósfera del lugar de trabajo. Este nivel combina la utilización de instrumentación avanzada on-line (SMPS, ELPI, etc.) y la recolección de muestras del aerosol para su análisis posterior (SEM, TEM, ICP-AES, TXRF, etc.). También incluye la determinación del aerosol de fondo, ya sea a) mediante la medición simultánea del mismo en una ubicación de campo lejano representativa o b) mediante mediciones consecutivas, antes de poner en marcha y tras finalizar las operaciones del proceso investigado.

En BOSTLAN SA, debido a la imposibilidad de repetir las mediciones por tratarse de un lote de fabricación único y corto, planificado para un día concreto, se desplegó directamente el Nivel 3.

Nº	Equipo de muestreo, modelo y fabricante	Métrica (on-line)	Rango de medida (Diámetro aerodinámico de partícula en nm)	Observaciones
1	CPC 3775 (TSI)	Concentración total en número de partículas	4 -> 3000	Integrados en un rack para la medición simultánea en un punto fijo, próximo a la fuente de emisión
2	ELPI+ (Dekati)	Concentración total en número de partículas y Distribución del tamaño del aerosol (Concentración en número por canales)	6 - 10000	
3	OPS (TSI)	Concentración total en número de partículas y Distribución de tamaños	300 - 10000	
4	Aerotrak 9000 (TSI)	Área superficial de partículas depositada en los pulmones	10 -1000	
5	CPC 3007 (TSI)	Concentración total en número de partículas	10 -> 1000	

Tabla 8.1.3- Instrumentación para monitorización on-line de aerosoles desplegada en BOSTLAN SA

En la figura 8.1.5 se esquematizan los puntos de medida y la situación del inlet del rack de equipos de medición on-line (CPC, ELPI+, OPS, Aerotrak), para la caracterización de los aerosoles en fuente.

En primer lugar, las mediciones se realizaron en la operación de Pesaje (O1), durante un tiempo aproximado de 98 minutos, situando el punto de medida (inlet del rack) próximo a la balanza. A continuación se realizaron mediciones durante 50 minutos en la operación de fabricación de tabletas (O2), situando el inlet junto a la prensa. Durante ambas operaciones, el equipo de medida del aerosol de fondo (TSI CPC 3007) se situó a unos 8 metros de la zona de trabajo (junto a una máquina empaquetadora, a una altura sobre la solera de 1 m).

A continuación se trasladó el rack de equipos de medida on-line hasta el taller de mantenimiento, anexo a la nave industrial de fabricación. En este local se realizó la producción de tabletas perforadas y el empaquetado (O3), situando los puntos de medición del aerosol fuente en la proximidad del taladro vertical en el primer caso y de la zona de empaquetado en el segundo. Durante la realización de estas tareas el equipo de medida del aerosol de fondo (TSI CPC 3007) se situó en el interior del local de mantenimiento, en el extremo opuesto a la ubicación del taladro, a unos 6 metros de distancia.

Instrumentación y estrategias de muestreo para la medición de la exposición a nano TiO₂ por inhalación

Para la toma de muestras en la zona de respiración de los trabajadores, se utilizaron diferentes tipos de muestreadores personales conectados a bombas de muestreo de caudal regulable, que fueron portados por los dos trabajadores que desarrollaron las operaciones de fabricación de las tabletas (Operario 1 y operario 2). La instrumentación desplegada se resume en la tabla 8.1.4 y figura 8.1.4.

Con este equipamiento instrumental se recogieron siete muestras de la zona de respiración de los trabajadores para posterior análisis off-line gravimétrico, químico (ICP-MS) y por microscopía electrónica SEM, tal y como recoge la tabla 8.1.5.

La estrategia de medición de la exposición seguida en este estudio de caso se ha basado en la propuesta metodológica publicada por NIOSH en su boletín núm. 63 (2011). La figura 8.1.6, esquematiza la estrategia propuesta por NIOSH para la evaluación de la exposición a TiO₂ en aquellos ambientes de trabajo donde la distribución ambiental de tamaño de partícula de TiO₂ (fina y ultrafina) se desconoce y/o donde otros aerosoles de fondo presentes en el ambiente de trabajo pueden interferir en la interpretación de los resultados del muestreo.

La estrategia integra varios métodos:

- *Método NIOSH 0600: Partículas sin otra regulación, respirable.* Muestreo del aerosol con un muestreador con punto de corte de 4 µm. El dispositivo de muestreo está compuesto por un ciclón de nylon, casete con filtro de PVC de 5 µm y bomba de muestreo personal a caudal 2,2 l/min. El análisis gravimétrico de la fracción másica de polvo respirable contenida en el filtro se realiza por pesada con una balanza de sensibilidad 0,001 mg.
- *Método NIOSH 7300: Elementos (ICP).* Determinación de la concentración en elementos metálicos capturados de un aerosol sobre filtro de ésteres de celulosa de 0,8 µm o PVC de 5 µm - titanio del TiO₂ en nuestro caso - por espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente. Dadas las bajísimas concentraciones recogidas en los filtros, este equipamiento fue sustituido en el presente estudio de caso por un ICP-MS que proporciona mayor sensibilidad de medición.
- *Microscopía electrónica SEM equipada con EDX* para la identificación, contaje y análisis de NOAA de TiO₂.

N ^o	Dispositivo. mod. y fabricante	Soporte	Bomba	Q (l/min)	T (min)	V (l)	Métrica	Operación evaluada	T	Ref. M.
1	Impactor PEM – MSP	Filtro MCE	de Buck basic 12	10	147	1470	Partículas < 2,5 µm	O1 (Pesaje)	1	MI-1
2	Naneum Aero PS300 ³⁰	Específicos	Aircheck SKC	5	147	735	Partículas 1 a 300 nm	O1 (Pesaje)	1	MI-2
3	Ciclón SKC + casete portafiltro	Filtro MCE	de Gyliau	2,2	149	327,8	Fracción respirable NIOSH 0600	O2 (Prensa)	2	MI-3
4	Ciclón SKC + casete portafiltro	Filtro MCE	de SKC Deluxe	2,2	150	330	Fracción respirable NIOSH 0600	O2 (Prensa)	2	MI-4
5	Impactor PEM - MSP	Filtro MCE	de Buck basic 12	10	22	220	Partículas < 2,5 µm	O3 (Taladrado y empaquetado)	3	MI-5
6	Ciclón SKC + casete portafiltro	Filtro MCE	de Gyliau	2,2	33	72,6	Fracción respirable NIOSH 0600	O3 (Taladrado y empaquetado)	3	MI-6
7	Ciclón SKC + casete portafiltro	Filtro MCE	de SKC Deluxe	2,2	33	72,6	Fracción respirable NIOSH 0600	O3 (Taladrado y empaquetado)	3	MI-7

Tabla 8.1.4 Instrumentación de monitorización personal desplegada, características e implementación en el estudio de caso (T = trabajador portador del equipo de muestro personal).

³⁰ Recientemente desarrollado por el proyecto europeo NANODEVICE (<http://www.nano-device.eu/>)



Figura 8.1.4.- De izquierda a derecha y de arriba hacia abajo: 1) Detalle de la instrumentación del operario 1 (Pesaje), portando el Naneum Aero PS300 (rojo), un dispositivo de nueva generación para la captura de partículas en el rango nanométrico (1 – 300 nm) y el impactor PEM (negro) para la captura de partículas de aerosol inferiores a 2,5 μm , destinadas para análisis gravimétrico e ICP-MS ; 2) Rack de instrumentación para la medición on-line de las características del aerosol en fuente, situado entre el puesto de pesaje (O1) a la derecha y el de prensado (O2) a la izquierda; 3) Detalle de la instrumentación del operario 2 (Prensa), portando dos ciclones SKC para la captura de la fracción respirable del aerosol, destinada al análisis gravimétrico, ICP-MS y SEM.

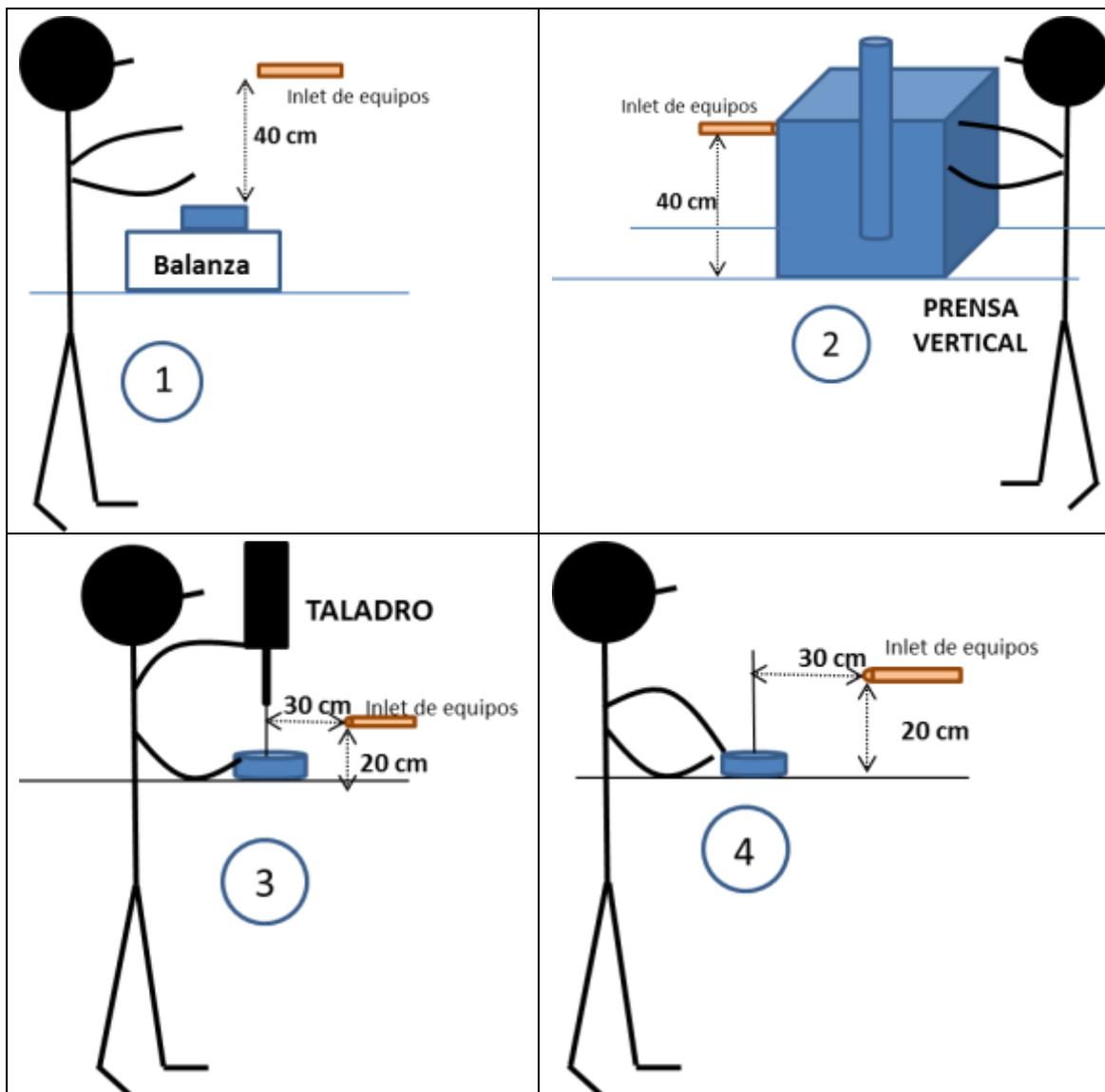


Figura 8.1.5.- Muestreo de punto fijo para la caracterización de los aerosoles en fuente. Situación del inlet del rack de equipos de medición on-line (CPC, Aerotrack, ELPI+, OPS) para las diferentes operaciones muestreadas: 1) Pesaje de nano TiO_2 , 2) Fabricación de tabletas de nano TiO_2 (Prensa) y 3) y 4) Fabricación de tabletas perforadas de nano TiO_2 (Taladrado + empaquetado)

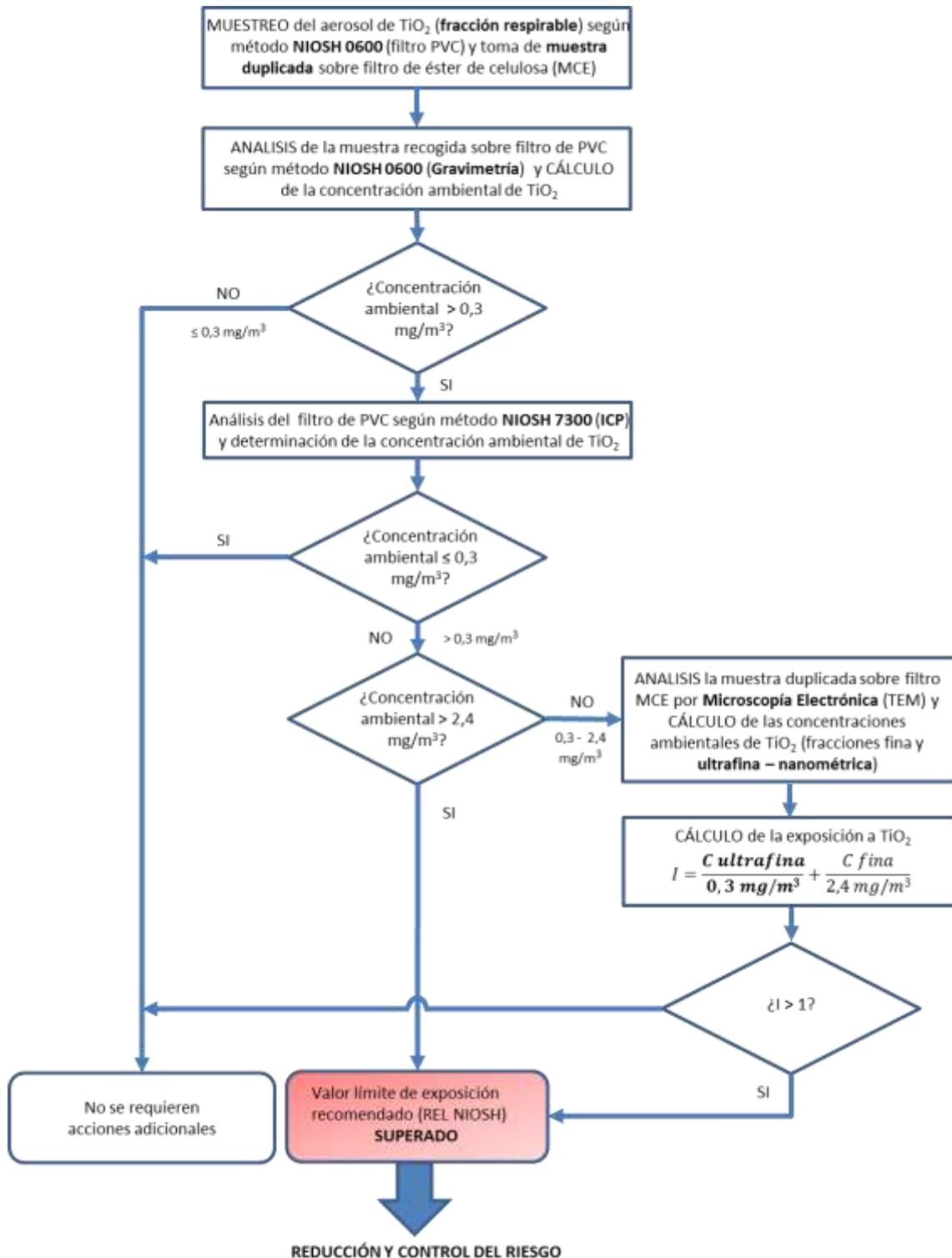


Figura 8.1.6.- Metodología propuesta por NIOSH (Boletín 63, 2011) para la evaluación de la exposición ocupacional por inhalación a las fracciones fina y ultrafina (nanopartículas) de TiO₂

Instrumentación y estrategias de muestreo para la medición de la exposición dérmica a nano TiO₂

La medida de la exposición dérmica se ha inspirado en la norma ISO/TR 14294 (2011) y el método NIOSH 9100 ‘Lead in Surface Wipe Samples’, utilizando toallitas (“wipe”) para recoger la posible contaminación de las manos del operario, tras la retirada del doble par de guantes utilizado en las tareas de fabricación. Se recogieron dos muestras correspondientes a los dos operarios para su posterior análisis por ICP-MS, tal y como se resume en la tabla 8.1.5. Para evitar potenciales contaminaciones de las muestras, se ha seguido un procedimiento interno de TECNALIA.

Nº	Dispositivo. mod. y fabricante	Trabajador	Operación	Método de muestreo	Técnica analítica	Ref. muestra
1	Toallita Wipe™ (Lynx Products).	Lead 1	O1 (Pesaje)	Inspirado en ISO/TR 14294 (2011) y NIOSH 9100	ICP-MS	MD-1
2	Toallita Wipe™ (Lynx Products).	Lead 2	O2 (Pesaje) + O3 (Taladrado y empaquetado)			MD-2

Tabla 8.1.5.- Muestreo de exposición dérmica

Técnicas analíticas

Las técnicas analíticas utilizadas para el análisis de las muestras capturadas por los muestreadores personales se resumen en la tabla siguiente:

Ref. muestra	Técnica analítica
MI-1	Gravimetría (NIOSH 0600), ICP-MS (sustituye NIOSH 7300)
MI-2	
MI-3	
MI-5	
MI-7	
MI-4	Microscopía electrónica SEM
MI-6	

Tabla 8.1.6 Técnicas analíticas utilizadas para el análisis de muestras (inhalación)

En el caso de las toallitas recogidas de cada operador para la evaluación de la exposición dérmica, se calcinaron y llevaron a cenizas para su posterior análisis en ICP-MS con el mismo equipamiento y procedimiento analítico seguido c las muestras recogidas para inhalación.

La instrumentación básica utilizada en el análisis de muestras fue:

- Balanza OHAUS- Analytical Plus
- Microscopio electrónico SEM de barrido JEOL JSM 7000-F, trabajando a 10 kV, con una corriente de haz de entorno a 0.1 nA.
- ICP-MS THERMO, espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma acoplado inductivamente (Q-ICP-MS) modelo XSeries 2, equipado con una interfase Xt, antorcha apantallada y nebulizador concéntrico.

Resultados de las mediciones

a) Caracterización de los aerosoles en fuente y del aerosol de fondo

Los mediciones realizadas con los equipos de medida on-line sugieren que durante la realización de las operaciones evaluadas [pesada de nano TiO₂, fabricación de tabletas (prensado), y perforado de tabletas (taladrado + empaquetado)] se produce una emisión de partículas de tamaño superior a 100 nm, con una moda aproximada de 1 µm (ver figura 12.1.9). Estos resultados son coherentes con el análisis SEM de las muestras recogidas, que muestran la evidencia de agregados de nano-TiO₂ en el rango entre 1-10 µm.

La concentración total de partículas (TPC) medida con el equipo TSI CPC 3007 en el fondo lejano es elevada, especialmente en la nave de fabricación, presentando oscilaciones significativas entre 20.000 y casi 85.000 partículas/cm³. Durante el desarrollo de las mediciones se observa una influencia significativa sobre este aerosol de fondo, de fuentes ligadas a otras actividades diferentes a las evaluadas, tales como p.e. el paso de carretillas o el funcionamiento de maquinaria de fabricación (ver figura 8.1.7).

Los datos de la señal TPC en fuente proporcionados por los instrumentos TSI CPC3775 y ELPI+, muestran valores semejantes a los medidos en el fondo lejano y sugieren que no se produce un incremento significativo en el número de partículas respecto del aerosol de fondo, debido a la realización de las operaciones evaluadas (ver figura 8.1.8).

No obstante, se ha realizado un análisis en detalle de la concentración de partículas por canales significativos del ELPI+, considerando dos rangos de tamaño: 1) Partículas entre 6 y 380 nm y 2) Partículas entre 643 y 10.000 nm. El análisis muestra que la concentración de partículas en el segundo rango –partículas “grandes” - experimenta picos de concentración puntuales, asociados a la realización de las operaciones evaluadas, lo que sugiere una emisión de partículas en dicho rango (ver figura 8.1.9).

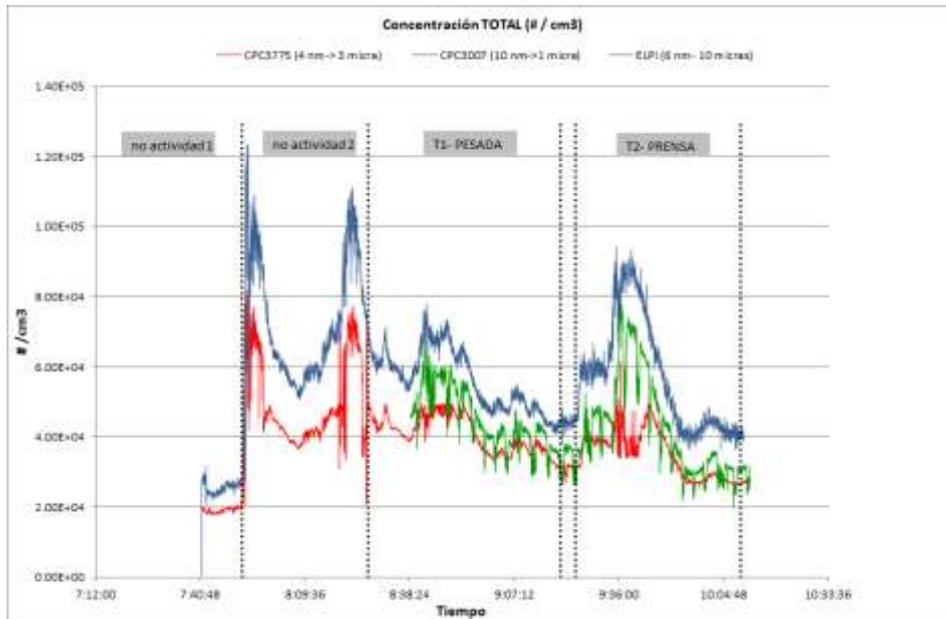


Figura 8.1.7 Evolución de la concentración total de partículas (partículas/cm³) medida simultáneamente con los equipos de monitorización en continuo TSI CPC 3775 (4 nm->3 μm), Dekati ELPI+ (6 nm- 10 μm) y TSI CPC 3007 (10nm->1 μm). Los dos primeros equipos registran las señales del aerosol en fuente (punto fijo cercano a las operaciones) y el TSI CPC 3007 el aerosol de fondo (punto fijo situado en campo lejano, a 5 m de distancia del anterior).

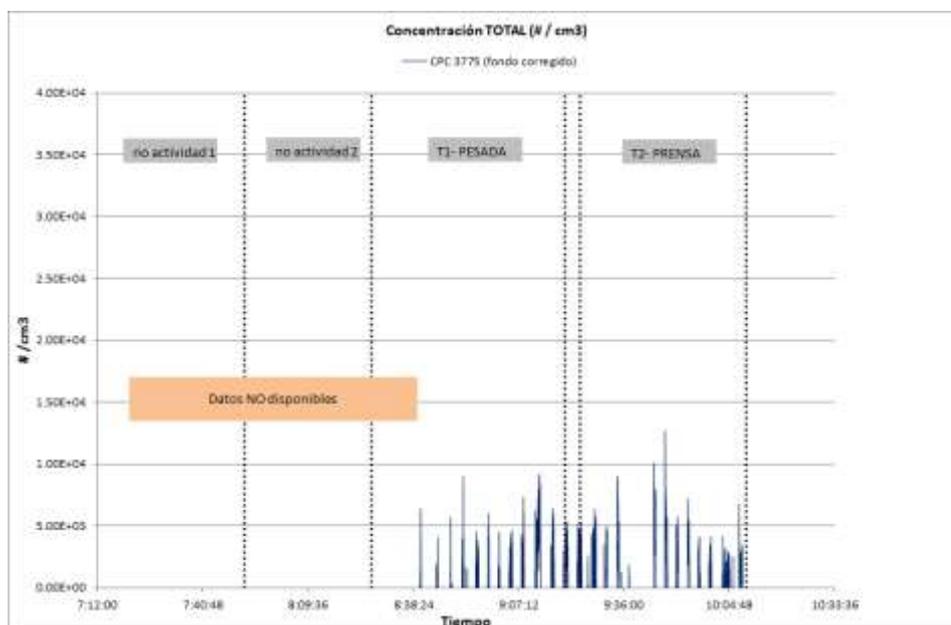


Figura 8.1.8 Concentración total neta de partículas en el aerosol de fuente (partículas/cm³), obtenida por diferencia entre las mediciones de concentración proporcionadas por el TSI CPC 3775 instalado en fuente (4 nm->3 μm) y el TSI CPC 3007 (10nm->1 μm) que registra el aerosol de fondo. Los datos anteriores a las 8:40 h no están disponibles dado que no se recogieron datos del aerosol de fondo con el TSI CPC 3007.

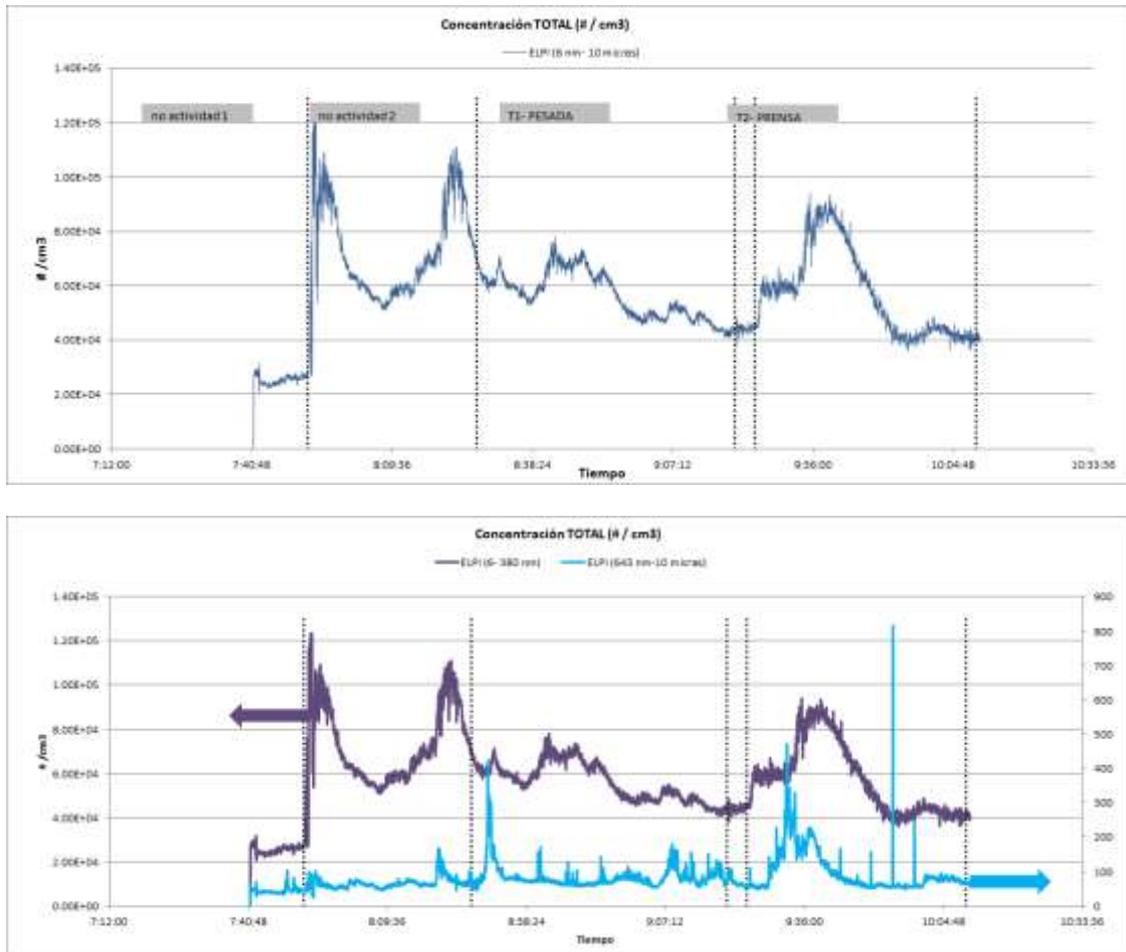


Figura 8.1.9 Concentración total de partículas (TCP) medida por el equipo Dekati ELPI+. En la figura superior se representa la señal TCP referida a todo el rango de medición del equipo (6 nm- 10 µm) y, en la figura inferior, se separa en dos intervalos de medición significativos: 6-380 nm y 643 nm-10 µm. Obsérvese la similitud de la señal integrada (figura superior) y de la correspondiente al rango de partículas pequeñas (6 – 380 nm), así como el camuflaje de la señal emitida por la fuentes en la señal integrada y su discriminación positiva en la serie correspondiente a los canales de partículas “más grandes” (643 nm – 10 µm).

b) Evaluación de la exposición (Inhalación)

En la tabla 12.1.7 se presentan los datos de exposición medidos en las tres operaciones muestreadas en BOSTLAN SA.

Operación /PT	Período de trabajo	Exposición (mg/m ³)	Duración del muestreo (h)
O1.- Pesaje de TiO ₂	8:00 – 9:38	0,04	1,63
O2.- Fabricación de tabletas de TiO ₂	8:00 – 9:38	0,02	1,63
O3.- Fabricación de tabletas perforadas	11:06 – 11:32	0,30	0,43

Tabla 8.1.7.- Resultados de la medición de la exposición (Inhalación)

La microscopía SEM confirma la evidencia de aglomerados de nano-TiO₂ entre 1 y 10 micras en la zona de respiración del operador cuyo tamaño oscila entre 5-10 μm aproximadamente. Además, las muestras analizadas evidencian la presencia de otros metales correspondientes al aerosol de fondo como Mn (fundamentalmente), Zr, Zn y de Al y K.

El valor de la exposición media ponderada para 8 horas puede representarse matemáticamente como (EN 689):

$$\frac{\sum c_i t_i}{T}$$

Donde

c_i es la concentración de la exposición laboral de la operación/tarea “i”

t_i es el tiempo de exposición asociado la operación/tarea “i” en horas

T es la duración de la jornada de trabajo en horas

Dado que las tareas evaluadas no representan tareas rutinarias de la empresa, sino tareas discretas expresamente desarrolladas para la experimentación del proyecto EHS-Advance, para el cálculo de la exposición media ponderada para 8 h se han considerado como ejemplo seis supuestos:

1. El operario 1 realiza diariamente la operación 1 con la duración muestreada (1,63 h) y el resto del día desarrolla otras operaciones sin exposición a nanoTiO₂ (6,37 h).

2. El operario 2 realiza diariamente las operaciones 2 y 3 con la duración muestreada (1,63 y 0,43 h) y el resto del día desarrolla otras operaciones sin exposición a nanoTiO₂.(5,94 h).
3. Un operario realiza las operaciones 1 a 3 con la duración muestreada (1,63, 1,63 y 0,43) y el resto del día desarrolla otras operaciones sin exposición a nanoTiO₂.(4,31 h).
4. El operario 1 realiza la operación 1 durante toda la jornada laboral (7,5 h de trabajo , 0,5 h de descanso sin exposición).
5. El operario 2 realiza las operaciones 2 y 3 durante toda la jornada laboral (7,5 h de trabajo y 0,5 h de descanso sin exposición).
6. Un operario realiza las operaciones 1 a 3 durante toda la jornada laboral (7,5 h de trabajo y 0,5 h de descanso sin exposición).

Los ejemplos siguientes (tabla 8.1.8), únicamente pretenden ilustrar las formas de calcular los valores de exposición media ponderada en el tiempo para 8 h de trabajo.

Supuesto práctico	Pesaje (O1)		Fabricación tabletas (O2)		Tabletas perforadas (O3)		Sin exposición	Exposición ponderada
	c ₁ (mg/m ³)	t ₁ (h)	c ₂ (mg/m ³)	t ₂ (h)	c ₃ (mg/m ³)	t ₃ (h)	t ₄ (h)	E (8 h) (mg/m ³)
1	0,04	1,63	0,02	0,00	0,30	0,00	6,37	0,01
2	0,04	0,00	0,02	1,63	0,30	0,43	5,94	0,02
3	0,04	1,63	0,02	1,63	0,30	0,43	4,31	0,03
4	0,04	7,5	0,02	0,00	0,30	0,00	0,50	0,04
5	0,04	0,00	0,02	5,93	0,30	1,57	0,50	0,07
6	0,04	3,31	0,02	3,31	0,30	0,88	0,50	0,06

Tabla 8.1.8 Exposiciones medias ponderadas para 8 h. de trabajo de acuerdo a los seis supuestos enunciados. Los ejemplos de la tabla únicamente pretenden ilustrar el método y los resultados del cálculo.

c) Evaluación de la exposición dérmica

En cuanto a la exposición dérmica, tal y como se resume en la tabla siguiente, las concentraciones en las muestras analizadas están en ambos casos por debajo de 0,0001 mg de TiO₂/cm₂, lo que representa niveles de exposición para toda la jornada laboral inferiores a 0.0005 mg/cm²/día.

Operación /PT	Período de trabajo	Exposición (mg/cm ² /día)	Duración del muestreo (h)
O1.- Pesaje de TiO ₂ (Operario 1)	8:00 – 9:38	< 0.0004	1,63
O2.- Fabricación de tabletas de TiO ₂	8:00 – 9:38	< 0.0005	2,06
y O3.- Fabricación de tabletas perforadas (Operario 2)	11:06 – 11:32		

Tabla 8.1.9.- Resultados de la evaluación de la exposición dérmica

c) PASO 3: Estimando el riesgo

Niveles límite de exposición ocupacional (OEL) y valores de referencia para el TiO₂ (Inhalación) y comparación con los valores límite

En la tabla 8.1.10 se resumen los límites de exposición y valores de referencia para la exposición a TiO₂ por inhalación seleccionados por este estudio de caso (Tabla 8.1.9).

NIOSH recomienda unos límites de exposición ambientales de 2,4 mg/m³ para el TiO₂ de fracción fina y de 0,3 mg/m³ para las partículas ultrafinas (incluyendo los nanomateriales), como valores de concentraciones medias ponderadas en el tiempo (TWA) para hasta 10 h/día durante una semana laboral de 40 horas. FIOH recientemente (2014) ha recomendado un valor límite para el TiO₂ nanoparticulado de de 0,1 mg/m³.

Por su parte DGUV-IFA (2009) recomienda para los nanomateriales de clase 3 (granular biopersistente, en el rango 1-100 nm, con densidad < 6.000 kg/m³) donde encuadra el TiO₂ un nivel de referencia (NRV - TWA) de 40.000 (partículas/cm³).

Nanomaterial	Métrica	OEL (TWA) (mg/m ³)	NRV (TWA) (partículas/cm ³)	Referencia
Dióxido de titanio ultrafino	Masa	0,3		NIOSH (2011)
Dióxido de titanio nanoparticulado	Masa	0,1		FIOH (2014)
TiO ₂ , como nanomaterial clase 3, granular biopersistente, en el rango 1-100 nm, con densidad < 6.000 kg/m ³	Número de partículas		40.000	DGUV – IFA (2009)

Tabla 8.1.10.- Niveles de exposición ocupacional (OEL) y valores de referencia (NRV) para el nano TiO₂ por inhalación.

a) Comparación con el OEL de NIOSH (2011)

De acuerdo con el diagrama de decisión de la figura 8.1.6 y los datos de la tabla 8.1.11, los valores de exposición determinados para los seis supuestos prácticos no superan en ningún caso el límite establecido por NIOSH para nanoTiO₂, (0,3 mg/m³), por lo cual no se requerirían acciones adicionales.

Calculando el índice de exposición (IE) para los diferentes supuestos (EN 689) :

IE —

siendo

IE el índice de exposición a la sustancia

E la exposición medida y ponderada a 8 h de trabajo.

VL el valor límite (VL), OEL (TWA) para el nano TiO₂ (NIOSH 2011)

Se obtienen los datos de la tabla 8.1.11.

Supuesto práctico	Exposición ponderada (E, 8 h) (mg/m ³)	OEL (NIOSH 2011) (mg/m ³)	Índice de exposición (IE)	Nivel de riesgo (NR)	Propuesta de intervalo para las mediciones periódicas (EN 689) (semanas)
1	0,01	0,30	<< 0,1	Bajo	Las medidas periódicas pueden omitirse si se puede demostrar que el IE es representativo de las condiciones a largo plazo
2	0,02	0,30	0,1	Bajo	
3	0,03	0,30	0,1	Bajo	
4	0,04	0,30	0,1	Bajo	
5	0,07	0,30	0,2	Medio	64
6	0,06	0,30	0,2	Medio	64

Tabla 8.1.11. Comparación con los valores límite y niveles de riesgo

Como ejemplo de criterio de riesgo, en ausencia de robustez estadística de las actuales mediciones, se ha establecido una primera propuesta muy conservadora, haciendo referencia al principio de precaución (Tabla 8.1.12), bien entendido que la empresa podrá establecer el criterio de riesgo que estime más oportuno para gestionar la exposición a nano TiO₂.

Situación	Nivel de Riesgo (NR)
IE ≤ 0,1	Bajo
0,1 < IE ≤ 0,5 VL	Medio
IE > 0,5 VL	Alto

Tabla 8.1.12.-Criterios ejemplo de asignación de niveles de riesgos de exposición por inhalación

b) Comparación con el NRV de DGUV - IFA (2009)

La metodología DGUV-IFA compara la concentración neta del aerosol medido en fuente (TSI CPC 3775) con el NRV propuesto para el nano-TiO₂ de 40.000 partículas/cm³. Para obtener la concentración neta se resta a la concentración total de partículas (partículas/cm³) medida en fuente (TSI CPC 3775), la concentración correspondiente al aerosol de fondo (TSI CPC 3007).

Como ejemplo de aplicación se ha considerado el valor promedio total de partículas muestreado en las operaciones 1 y 2 (O1 y O2). La concentración neta obtenida durante el tiempo de muestreo presenta valores que oscilan entre 0 y 13.400 partículas/cm³, siempre por debajo del NRV de 40.000 partículas/cm³. Sin embargo, en este caso, las fluctuaciones medidas en el aerosol de fuente no están ligadas a la realización de las operaciones evaluadas (O1 y O2), sino que se originan por cambios en la concentración de partículas del aerosol de fondo, relacionadas con los procesos de fabricación, carretillas automotoras, etc. Ello hace que la comparación entre el valor neto de concentración de partículas en fuente y el correspondiente NRV no tenga ningún significado real y por tanto su aplicación no resulte adecuada

c) Comparación con límites de exposición dérmica

Actualmente no existen valores límites para la exposición dérmica a nano TiO₂. No obstante, el modelo EASE para sustancias peligrosas (HSE 1999) propone cuatro bandas de exposición dérmica, siendo la más baja, la referida a valores entre 0,0 y 0,1 mg/cm²/día. Conforme este modelo, los valores medidos en este trabajo (< 0,0005 mg/m²/día, tabla 12.1.9) estarían clasificados en esta banda inferior.

Tratamiento estadístico de los datos

Dado el carácter experimental y exclusivamente demostrador del presente estudio de caso, no es posible un tratamiento estadístico robusto de los datos tal y como se sugiere en la normativa de aplicación. Para ello sería necesario un programa de monitorización periódica de la exposición que permitiera recopilar datos en el tiempo para su posterior tratamiento y explotación.

d) **PASO 4: Reduciendo y controlando el riesgo**

De conformidad con la sistemática establecida por NIOSH y el OEL establecido para el nanoTiO₂, no sería necesaria ninguna medida adicional de control del riesgo para los seis supuestos de caso considerados. En cualquier caso, dadas las incertidumbres aún existentes en la gestión de los riesgos asociados con la exposición a NOAA, se recomienda la utilización de los EPIs adecuados (máscara FFP3, ropa Tyvek y doble guante de nitrilo) cuando se realicen operaciones donde se utilice nano TiO₂.

Para realizar la vigilancia periódica de la exposición en los puestos de trabajo, el intervalo máximo de tiempo entre mediciones puede calcularse a partir de la propuesta de la norma EN 689. Los resultados se muestran en la tabla 8.1.13.

Situación	Intervalo de tiempo en semanas
CE ≤ 0,1 (además se puede demostrar que el valor es representativo de las condiciones a largo plazo)	Las medidas periódicas pueden omitirse
CE < 0,25 VL	64
0,25 < CE ≤ 0,5 VL	32
CE > 0,5 VL	16

Tabla 8.1.13.- Criterios para el establecimiento de la vigilancia periódica

e) **PASO 5.- Documentando la evaluación**

La evaluación inicial, las evaluaciones periódicas y cualquier revisión de la evaluación deberán documentarse, de conformidad con los requisitos reglamentarios aplicables. El presente documento de estudio de caso, documenta el proceso de evaluación cualitativa y cuantitativa seguido en el escenario de BOSTLAN SA.

8.1.6 Conclusiones

El presente estudio de caso ha evaluado la exposición ocupacional a nano TiO₂, por vías inhalatoria y dérmica, en dos trabajadores de la empresa BOSTLAN SA, empleados en las tareas de fabricación de un lote de tabletas perforadas de TiO₂ nanoparticulado. La empresa BOSTLAN SA no fabrica este tipo de producto por lo que el escenario de exposición fue operativo únicamente durante el tiempo de producción del lote de tabletas (aproximadamente 2 horas en total). Se evaluaron tres operaciones: 1) Pesaje de nano-TiO₂, 2) Fabricación de tabletas de nano TiO₂ por prensado en frío y 3) Producción de tabletas de nano TiO₂ perforadas (incluyendo el empaquetado).

Evaluación cualitativa.

La evaluación cualitativa para determinar el nivel de riesgo por inhalación a nano TiO₂, conducida mediante el método de las Bandas de Control (ISO/TS 12901-2), ha asignado una Banda de Peligro C y una Banda de Exposición 3 a los escenarios de exposición y finalmente una Banda de Control 3 (CB 3), nivel de riesgo medio, que conllevaría el confinamiento de la fuente y la extracción del aerosol producido.

Evaluación cuantitativa.

Exposición por inhalación. Los medidas realizadas con los equipos de medida on-line sugieren que durante la realización de las operaciones evaluadas, pesada de nano TiO₂, fabricación de tabletas (prensado), y perforado de tabletas (taladrado + empaquetado) se produce una emisión de partículas de tamaño superior a 100 nm, con una moda aproximada en 1 µm. Estos resultados son coherentes con el análisis SEM de las muestras recogidas que muestran la evidencia de agregados de nano-TiO₂ en el rango entre 1-10 µ.

En la condiciones evaluadas y para los períodos muestreados en los puestos de trabajo, los valores de exposición por inhalación a nano TiO₂ se han situado entre 0,02 y 0,3 mg/m³, correspondiendo este último valor a la operación de taladrado de las tabletas.

Dado que el valor de exposición ocupacional a nano TiO₂ por inhalación utilizado como límite es de 0,3 mg/m³ para una exposición media ponderada de hasta 10 h por día durante 40 h a la semana (TWA, NIOSH 2011). Con objeto de comparar el valor medido y el límite ocupacional, se han calculado seis escenarios potenciales de exposición en los que los trabajadores de BOSTLAN SA pudieran estar expuestos durante las 8 h de trabajo diarias. Siguiendo la metodología NIOSH, en ninguno de los seis escenarios considerados se superaría el valor límite de exposición (OEL).

Exposición dérmica. Actualmente no existen valores límite para la exposición dérmica a nano TiO₂. No obstante, el modelo EASE para sustancias peligrosas (HSE 1999) propone cuatro bandas de exposición dérmica, siendo la más baja, la referida a valores entre 0,0 y 0,1 mg/cm²/día. Conforme a este modelo, los valores de exposición determinados en este estudio de caso (< 0.0005 mg/cm²/día), en las condiciones muestreadas en los puestos de trabajo, estarían clasificados dentro de esta banda inferior.

8.1.7 Recomendaciones

El escenario y las operaciones evaluadas con nano TiO₂ en las instalaciones industriales de BOSTLAN SA, no responden a tareas rutinarias desarrolladas por los actuales procesos industriales de la empresa, si no que hace referencia a tres operaciones de demostración discretas y específicamente ejecutadas para la experimentación del proyecto EHS-Advance.

A fecha de hoy, los resultados de la evaluación del riesgo de exposición a nano TiO₂ presentan inconsistencias según se aborde su evaluación cualitativa o cuantitativa. En el presente estudio de caso, el enfoque cualitativo de las Bandas de Control resulta más intuitivo y sencillo de aplicar, pero también mucho más conservador que el enfoque basado en mediciones, por lo que, a nuestro entender, conduce a sobre-estimaciones en las medidas de reducción y control del riesgo a implantar - y consecuentemente en el presupuesto económico a movilizar para su implantación - que no serían necesarias en las condiciones de operación evaluadas.

En cualquier caso, haciendo énfasis en las incertidumbres aún existentes en el ámbito de la seguridad de los NOAA, un enfoque preventivo basado en minimizar al máximo posible la exposición de los trabajadores, constituye el elemento clave de la estrategia de gestión del riesgo. En este sentido, las recomendaciones que se proponen a continuación, serían útiles para trasladar las lecciones aprendidas en este estudio de caso a un futuro escenario de uso y manipulación real continuada de TiO₂ en el proceso productivo de BOSTLAN SA.

1.- Organización y gestión de la PRL.

El sistema de gestión de PRL implantado en BOSTLAN SA bajo la especificación OHSAS 18001, debería constituir el elemento clave para la implantación de la gestión de los nano-riesgos en la empresa. Ello se llevaría a cabo mediante la integración de elementos específicos y en ocasiones novedosos referidos a la gestión de los nano-riesgos, dentro de la arquitectura actual del sistema implantado en la empresa. En este sentido, algunos elementos del sistema a actualizar de forma prioritaria serían:

- La evaluación de riesgos, como herramienta básica para la determinación de prioridades en la gestión de los nano-riesgos y su planificación.
- La información, formación y entrenamiento de los trabajadores que operan en los procesos que utilizan nano TiO₂.

Y también:

- La elaboración de procedimientos e instrucciones de trabajo seguro en aquellos trabajos u operaciones identificadas como críticas en relación a la potencial exposición a nano TiO₂ (ver evaluación de riesgos).
- La gestión de los Equipos de Protección Individual destinados a la protección frente a la exposición a nano TiO₂.
- La vigilancia de la salud de los trabajadores expuestos a nano TiO₂
- La vigilancia tecnológica sobre el estado del arte de la toxicología y la gestión del riesgo de exposición a nano TiO₂, ya que nuevas informaciones podrían incrementar o reducir el nivel de riesgo, conduciendo a la modificación de la estrategia de gestión de la compañía.

2.- Equipos de Protección Individual (EPIs)

De acuerdo con los resultados obtenidos en la evaluación cuantitativa del riesgo de exposición, los controles de ingeniería y de gestión implementados serían suficientes para garantizar la protección del trabajador. No obstante, en el contexto de incertidumbre actualmente existente se deja abierta a la empresa la recomendación general de utilización de los siguientes EPIs, en tareas que incluyan la exposición, por inhalación y dérmica, a nano TiO₂:

- Ropa de protección fabricada con textiles no tejidos (e.g. Tyvek ©), evitando el uso de ropa fabricada con telas de algodón.
- Doble capa de guantes de nitrilo o guante de protección mecánica + guante de nitrilo, según sea el caso.
- Máscaras de protección respiratoria de eficacia FFP3

Un elemento crítico a considerar en la eficacia de la protección proporcionada por estos equipos radica en el ajuste facial de los mismos. Una selección o montaje incorrecto o un uso inadecuado del EPI pueden dejar la protección sin efecto.

3.- Medidas de ingeniería

De acuerdo con los resultados de la evaluación cualitativa, en las condiciones evaluadas (Pesaje, alimentación y retirada de prensa, taladrado y empaquetado manuales):

- Pesaje de TiO₂: Para alimentación manual de TiO₂ a la prensa, instalación de cabina ventilada o similar para pesaje, con extracción y filtro HEPA y conducto de salida por encima de la cubierta.
- Prensado de TiO₂: Cerramientos laterales, trasero y frontal de la posición de prensa (metacrilato) con instalación de extracción (se puede incrementar el caudal de extracción de la instalación existente). La instalación de filtro HEPA y del conducto de evacuación puede ser compartida con la posición de pesaje anterior, dada su proximidad. Para alimentación manual, el cierre frontal elevable estará enclavado con el ciclo de funcionamiento de la prensa.
- Taladrado de tabletas / empaquetado: Idénticas recomendaciones que para la operación de pesaje de TiO₂.

No obstante, si se implementa el sistema de alimentación automática para la alimentación de TiO₂ a la prensa, se eliminaría la posición de pesaje. En este caso se recomienda revisar el actual sistema de silos, conducciones y sistemas de captación y depuración de partículas de planta, tanto para implantar una filtración HEPA en la prensa como para minimizar los potenciales puntos de emisión/exposición a nano TiO₂ en el propio sistema de alimentación y control de emisiones.

4.- Buenas prácticas

En una reciente publicación, NIOSH recomienda la implementación de las siguientes prácticas de trabajo en el ámbito de los controles de gestión, que pueden personalizarse directamente al ámbito del uso y manipulación del nano TiO₂ en BOSTLAN SA:

1. Educar a los trabajadores sobre el manejo seguro de los NOAA para reducir al mínimo la probabilidad de exposición por inhalación y contacto dérmico.
2. Proporcionar información sobre las propiedades peligrosas de los materiales que se manipulan, con instrucciones precisas para prevenir la exposición.
3. Obtener las fichas de datos de seguridad (MSDS) de los nanomateriales utilizados en la empresa y revisar la información con los trabajadores que puedan entrar en contacto con ellos. Dada la ausencia de información completa sobre la seguridad de muchos nanomateriales, generalmente la MSDS original no puede proporcionar una orientación adecuada y debería ser evaluada, y en su caso completada, por el departamento de seguridad y salud de la empresa.
4. Evitar la manipulación de los nanomateriales al aire, en estado de partículas libres.
5. Para reducir la posibilidad de emisiones de nanomateriales, considerar siempre que sea posible la sustitución de materiales en polvo por suspensiones líquidas.
6. Almacenar y gestionar todos los residuos de nanomateriales de conformidad con las reglamentaciones aplicables.
7. Limpiar los derrames de nanomateriales de inmediato y de acuerdo con procedimientos escritos. Se utilizarán EPIs apropiados durante la ejecución de las tareas de limpieza.
8. Proporcionar medidas de control adicionales para asegurarse de que los NOAA no se transportan fuera del área de trabajo (por ejemplo, áreas buffer, instalaciones de descontaminación, etc).
9. Fomentar entre los trabajadores el aseo (lavado) de las manos antes de comer, fumar o abandonar el lugar de trabajo.
10. Cuando existe potencial para la contaminación del personal o de un área, proporcionar instalaciones para ducha y cambio de ropa con objeto de evitar la contaminación accidental de otras áreas (o del propio domicilio), causada por la transferencia de los NOAA depositados sobre la piel o la ropa de trabajo.
11. Prohibir el consumo de alimentos o bebidas en áreas de trabajo donde se manipulan nanomateriales.
12. Asegurar que las áreas de trabajo y el equipo involucrado se limpian al final de cada turno de trabajo, como mínimo, utilizando, bien una aspiradora con filtro HEPA o métodos de limpieza húmeda, donde el uso de líquido no cree riesgos de seguridad adicionales. Tanto el barrido en seco (utilizando p.e. una escoba) como mediante aire comprimido, no

deberían utilizarse para la limpieza de las áreas de trabajo. La limpieza debería llevarse a cabo evitando el contacto del trabajador con los residuos.

13. Siempre que sea posible, almacenar los nanomateriales dispersables, ya sean suspensiones líquidas o polvos, en recipientes cerrados, herméticamente sellados.
14. Realizar una supervisión médica y una higiene industrial periódica para asegurar que las prácticas de trabajo y los controles de ingeniería son eficaces.

8.1.8 Referencias

ASBACH C. et al. (2012) NANOGEM: Standard Operation Procedures. Federal Ministry of Education and Research.

BAU, S. (2012). Laboratory performance evaluation of the aero PS300 personal sampler for fractionating of manufactured nanoparticles. SENN 2012.

HSE (1999) The Assessment of Workplace Exposure to Substances Hazardous to Health The EASE Model, Version 2 for Windows, UK HSE, Bootle, Liverpool (UK)

HUGHSON (2005). An occupational hygiene assessment of dermal inorganic lead exposures in primary and intermediate user industries; IOM Research report TM/04/06, January 2005.

HERAG (2007) HERAG Fact Sheet 01. Assessment of occupational dermal exposure and dermal absorption for metals and inorganic metal compound. EBRC, 2007.

ISHT (2013) Guía técnica de agentes químicos presentes en el lugar de trabajo. 168 pp.

ISO/TS 11937:2012 Nanotechnologies. Nanoscale titanium dioxide in powder form. Characteristics and measurement

ISO/TS 12901-1:2012 Nanotechnologies . Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 1: Principles and approaches

ISO/TS 12901-2:2014 Nanotechnologies. Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 2: Use of the control banding approach.

ISO/TR 14294:2011 Workplace atmospheres. Measurement of dermal exposure -- Principles and methods.

ISO/TR 27628:2007 Workplace atmospheres -- Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols -- Inhalation exposure characterization and assessment

ISO 28439:2011 Workplace atmospheres. Characterization of ultrafine aerosols/nanoaerosols. Determination of the size distribution and number concentration using differential electrical mobility analysing systems.

NIOSH (1994) Method 9100 LEAD in Surface Wipe Samples

NIOSH (1998) Method 0600 Particulates not otherwise regulated, respirable.

NIOSH (2003) Method 7300 Elements (ICP-AES).

NIOSH 2009. Approaches to Safe Nanotechnology

NIOSH (2011) Occupational Exposure to Titanium Dioxide. Current intelligence bulletin 63.

UNE-EN 481:1995 Atmósferas en los puestos de trabajo. Definición de las fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles.

UNE-EN 482:2012 Exposición en el lugar de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos de medida de los agentes químicos.

UNE-EN 689:1996 Atmósferas en el lugar de trabajo. Directrices para la evaluación de la exposición por inhalación de agentes químicos para la comparación con los valores límite y estrategia de la medición.

8.2.- FICHA DE SEGURIDAD AEROXIDE® TIO2 P 25

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD (EC 1907/2006)			
AEROXIDE® TIO2 P 25			
Núm. de material	132843	Versión	3.16 / REG_EU
Especificación		Fecha de revisión	31.08.2012
VA-Nr		Fecha de impresión	20.08.2014
		Página	1 / 7



1. IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA O EL PREPARADO Y DE LA SOCIEDAD O EMPRESA

Información del Producto

Nombre comercial: AEROXIDE® TIO2 P 25

Compañía: Evonik Industries AG
Inorganic Materials
Produktsicherheit IM-PT-PS
Postfach 1345
D-63403 Hanau

Teléfono: +49 (0)6181 59-4787
Telefax: +49 (0)6181 59-4205
Dirección del correo de electrónico: sds-im@evonik.com
Teléfono de emergencia: +49 (0)7623-919191

Empleo de la Sustancia / Preparación: Vehículo catalizador
Estabilizador

N° de registro REACH: Si existe se especifica en el Cap. 3

2. IDENTIFICACION DE LOS PELIGROS

Clasificación conforme al reglamento (CE) No. 1272/2008 [CLP].

Observaciones: Ninguna mezcla o sustancia peligrosa conforme al Reglamento (CE) No. 1272/2008.

Etiquetado GHS

Observaciones: Conforme al Reglamento UE-CLP (1272/2008) no sujeto al marcado

Clasificación conforme a la Directiva 67/548/CE o la Directiva 1999/45/CE

No es una sustancia o una preparación peligrosa según la Directiva de la CE 67/548/CEE o 1999/45/CE.

Otros Peligros

Conforme a los criterios del Reglamento REACH, ninguna sustancia PBT-, vPvB.

3. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES

Información sobre los componentes / Componentes peligrosos conforme al Reglamento EU-CLP (CE) N° 1272/2008

* Dióxido de titanio			
No. CAS	13463-67-7	No. CE	236-675-5

Información sobre los componentes / Componentes peligrosos conforme a la Directiva 67/548/CE o la Directiva 1999/45/CE

* Dióxido de titanio			
No. CAS	13463-67-7	No. CE	236-675-5

EHS/04/01/001/01/08.2012 03.08

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD (EC 1907/2006)
AEROXIDE® TiO2 P 25

Núm. de material	Versión	3.15 / REG_EU
Especificación 132843	Fecha de revisión	31.08.2012
VA-Nr	Fecha de impresión	20.08.2014
	Página	2 / 7



Textos de las frases H, véase capítulo 16
 Para el texto de las frases de riesgo véase el capítulo 16

4. PRIMEROS AUXILIOS
Inhalación

En caso de liberación de polvo del producto:
 Posibles molestias: tos, estomudar
 Trásíadese a los afectados al aire fresco.

Contacto con la piel

Lavar con abundante agua y jabón.

Contacto con los ojos

Posibles molestias por causa de cuerpos extraños.
 Con el párpado abierto, lavar a fondo, con mucha agua.
 En caso de molestias persistentes: Presencia del oculista.

Ingestión

Lavar la boca con agua y después beber agua abundante.
 Tras ingestión de grandes cantidades de la sustancia / en caso de malestar, consultar a un médico.

Principales síntomas y efectos, agudos y retardados
Síntomas

ninguno conocido

Peligros

ninguno conocido

Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

Sin riesgos que requieran medidas especiales de primeros auxilios.

5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS
Medios de extinción adecuados

todos los agentes de extinción son adecuados

Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

ninguno conocido

Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

El agua de extinción no debe llegar a las alcantarillas, al subsuelo ni a las aguas.
 Proveer suficientes dispositivos de retención del agua de extinción.
 Los restos del incendio así como el agua de extinción contaminada, deben eliminarse según las normas locales en vigor.

6. MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL
Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia

Llevar equipo de protección individual.

Precauciones para la protección del medio ambiente

No debe llegar a aguas residuales tierra aguas agua subterránea canalización.

Métodos y material de contención y de limpieza

Recoger o aspirando el derrame y ponerlo en un contenedor adecuado para la eliminación.
 Evitese la formación de polvo.

EU-0498118/12/11.08.2012 (03)

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD (EC 1907/2006)
AEROXIDE® TiO2 P 25

Núm. de material	Versión	3.16 / REG_EU
Especificación 132843	Fecha de revisión	31.08.2012
VA-Nr	Fecha de Impresión	20.08.2014
	Página	3 / 7


7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO
Manipulación

Precauciones para una manipulación segura
En determinados casos aspiración del objeto.

Indicaciones para la protección contra incendio y explosión
Evitese la acumulación de cargas electrostáticas.

Almacenamiento

Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades
Conservar en un lugar seco.

8. CONTROLES DE LA EXPOSICIÓN/PROTECCIÓN PERSONAL
Parámetros de control
Protección personal
Protección respiratoria

No se requiere equipo especial de protección.
Si aparece polvo: Máscara contra el polvo con filtro de partículas P2

Protección de las manos

Llevar guantes de protección fabricados con los siguientes materiales: caucho nitrílico (NBR), goma butílica, PVC.
Las especificaciones del espesor del material y del tiempo de ruptura no pueden aplicarse para sólidos / polvos no disueltos.

Protección de los ojos

Gafas protectoras con cubiertas laterales
Si aparece polvo: gafas de rejilla

Protección de la piel y del cuerpo

No se requiere equipo especial de protección.
protección preventiva de la piel
Al concluir el trabajo se debe proceder a la limpieza y cuidados de la piel.

Medidas de higiene

No comer, ni beber, ni fumar durante su utilización. Antes de las pausas y al concluir el trabajo lavarse las manos y/o el rostro.
Se debe evitar ensuciarse los vestidos con el producto. La ropa sucia debe lavarse tras su uso.

Medidas de protección

Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad.
En caso de que exista la posibilidad de contacto con la piel o con los ojos, utilizar el equipo protector indicado para manos, ojos y para el cuerpo en general.
Una vez excedidos los valores límite específicos, en el puesto de trabajo y/o liberadas grandes cantidades (derrames, vertidos, polvo), utilizar el equipo respiratorio indicado.

9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS
Aspecto

Estado físico	polvo
Color	blanco
Olor	inodoro
Estado físico de agregación	sólido

EUROCHEM 10011/11.08.2012 03.04

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD (EC 1907/2006)
AEROXIDE® TiO2 P 25

Núm. de material	Version	3.16 / REG_EU
Especificación	Fecha de revisión	31.08.2012
VA-Nr	Fecha de impresión	20.08.2014
	Página	4 / 7


Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

pH	3,5 - 4,5	(40 g / l)	(20 °C)
Temperatura de fusión/eng	aprox. 1840 °C		
Temperatura de ebullición/eng	no aplicable		
Punto de ignición	no aplicable		
Inflamabilidad (sólido, gas)	no aplicable		
Temperatura de ignición	no aplicable		
Autoinflamabilidad	no aplicable		
Descomposición térmica	> 2000 °C		
Límite de explosión, inferior	no aplicable		
Límite de explosión, superior	no aplicable		
Energía mínima de ignición	no aplicable		
Presión de vapor	no aplicable		
Densidad	aprox. 4,1 g/cm3	(20 °C)	
Densidad de masa esponsorada	aprox. 130 g / l	Método: DIN / ISO 787/11	
Hidrosolubilidad	Insoluble		
Coefficiente de reparto (n-octanol/agua)	no aplicable		
Viscosidad, dinámica	no aplicable		

10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Productos de descomposición peligrosos	ninguno conocido
--	------------------

11. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

Toxicidad aguda por vía oral	DL50 rata: > 10000 mg/kg Método: bibliografía (test límite)
Toxicidad dérmica aguda	DL50 conejo: >= 10000 mg/kg Método: bibliografía
Iritación de la piel	conejo / bibliografía no irritante
Iritación ocular	conejo / bibliografía

EU-0000010010/01/2012 03/14

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD (EC 1907/2006)
AEROXIDE® TiO2 P 25

Núm. de material	Versión	3.16 / REG_EU
Especificación	Fecha de revisión	31.08.2012
VA-Nr	Fecha de impresión	20.06.2014
	Página	6 / 7



	no irritante
Sensibilización	test de optimación cobaya: no sensibilizante Método: bibliografía test Patch : no sensibilizante Método: bibliografía
Toxicidad genética in vitro	microorganismos, cultivos celulares no muestran ningún efecto mutagénico o genotóxico bibliografía
Toxicidad genética in vivo	microorganismos, cultivos celulares no muestran ningún efecto mutagénico o genotóxico bibliografía
Carcinogenicidad	Oral rata, ratón: 103 sem. ningún indicio de efecto cancerígeno, bibliografía. estudio del forraje Inhalativo rata: 2 años Método: bibliografía elevada incidencia de tumores pulmonares La discusión científica sobre el efecto tumorigeno de las partículas inorgánicas difícilmente solubles (polvos finos) - tales como dióxido de titanio - no ha terminado aún. Son muchos los toxicólogos de inhalación que opinan que la formación de tumores observada en los experimentos hechos en ratas, resulta de un mecanismo específico de la especie al sobrecargar los pulmones de la rata (fenómeno Overload). En la exposición del ser humano no se han presentado hallazgos correspondientes hasta ahora. Habría que decir, que la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), en el mes de febrero de 2006 evaluó los presentes estudios en ratas como testimonio suficiente de la carcinogenicidad del dióxido de titanio en los experimentos hechos en animales. Según la IARC, en el hombre no se tienen indicios suficientes del efecto cancerígeno de dióxido de titanio. Sin embargo, del esquema de evaluación de la IARC resulta la evaluación total del dióxido de titanio como "posiblemente cancerígeno para el hombre" (grupo 2B). Inhalativo (ratón): 2 años ningún indicio de efecto cancerígeno, bibliografía.
Experiencia humana	Hasta ahora, en los estudios epidemiológicos - además de los efectos del polvo generales - no se han encontrado indicios algunos acerca de una relación entre la exposición del dióxido de titanio y las afecciones de las vías respiratorias.

12. INFORMACIÓN ECOLÓGICA
Efectos ecotoxicológicos

Toxicidad para los peces	CL50 Fundulus heteroclitus: > 1000 mg/l / 96 h Método: bibliografía
Toxicidad para dafnia	CED Daphnia magna: 1000 mg/l / 48 h Método: bibliografía

EU-049511(01)/31.08.2012 06:34

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD (EC 1907/2006)		
AEROXIDE® TiO2 P 25		
Núm. de material	Versión	3.16 / REG_EU
Especificación	Fecha de revisión	31.08.2012
VA-Nr	Fecha de impresión	20.08.2014
	Página	8 / 7



Toxicidad para las bacterias CED *Pseudomonas fluorescens*: 10000 mg/l / 24 h
 Método: DEV, DIN 38412, T. 8 (modificado).

Resultados de la valoración PBT

Conforme a los criterios del Reglamento REACH, ninguna sustancia PBT-, vPvB.

13. CONSIDERACIONES SOBRE LA ELIMINACIÓN

Producto

Eliminar de acuerdo con las normativas locales.

Envases no purificados

Ofertar el material de empaquetado enjuagado a instalaciones de reciclaje locales.
 Otros países: se deben tener en cuenta las disposiciones nacionales.

Número de identificación del residuo

Para este producto no puede fijarse ningún número de código de desperdicios en conformidad con el índice de desperdicios europeo, ya que primeramente el uso previsto por el consumidor permite una asignación.

El número del código de desperdicios se fija en conformidad con el índice de desperdicios europeo (decisión de la UE sobre el índice de desperdicios 2000/532/CE) según acuerdo con los eliminadores / fabricantes / la Autoridad.

14. INFORMACIÓN RELATIVA AL TRANSPORTE

Transporte/informaciones adicionales

Producto no peligroso según los criterios de la reglamentación del transporte.

15. INFORMACIÓN REGLAMENTARIA

Legislación nacional

16. OTRA INFORMACIÓN

Textos de las frases R

Textos de las frases H

Información adicional

Los cambios desde la última versión serán destacados en la margen. Esta versión reemplaza todas las versiones anteriores.

La información proporcionada en esta Ficha de Datos de Seguridad, es la más correcta de que disponemos a la fecha de su publicación. La información suministrada, está concebida solamente como una guía para la seguridad en el manejo, uso, procesado, almacenamiento, transporte, eliminación y descarga, y no debe ser considerada como una garantía o especificación de calidad. La información se refiere únicamente al material especificado, y no puede ser válida para dicho material, usado en combinación con otros materiales o en cualquier proceso, a menos que sea indicado en el texto.

REG-000001-001/13-08-2014-08-28

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD (EC 1907/2006)
AEROXIDE® TiO2 P 25

Núm. de material	Version	3.16 / REG_EU
Especificación	Fecha de revisión	31.08.2012
VA-Nr	Fecha de impresión	20.06.2014
	Página	7 / 7


Leyenda

ADR	European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road
ADN	European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Inland Waterways
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATP	Adaptation to Technical Progress
BCF	Bioconcentration Factor
BetrStoffV	German Ordinance on Industrial Safety and Health
o. o.	closed cup (geschlossenes Gefäß)
CAS	Chemical Abstract Services
CEBIO	European Committee of Organic Surfactants and their Intermediates
ChemG	German Chemicals Act
CMR	Carcinogenic/Mutagenic/toxic for Reproduction
DIN	German Institute for Standardization
DNEL	Derived No Effect Level
EINECS	European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
GefStoffV	German Ordinance on Hazardous Substances
GGVSEB	German ordinance for road, rail and inland waterway transportation of dangerous goods
GGVSee	German ordinance for sea transportation of dangerous goods
GLP	Good Laboratory Practice
GMO	Genetic Modified Organism
IATA DGR	International Air Transport Association - Dangerous Goods Regulations
ICAO-TI	International Civil Aviation Organisation - Technical Instructions
IMDG Code	International Maritime Dangerous Goods Code
ISO	International Organization For Standardization
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level
LOEL	Lowest Observed Effect Level
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration
NOEL	No Observed Effect Level
o. o.	open cup (offenes Gefäß)
OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development
OEL	Occupational Exposure Limit
PBT	Persistent, Bioaccumulative, Toxic
PEC	Predicted Effect Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
RID	Regulations concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Rail
TA	Technical Instructions (German Ordinance)
TPR	Third Party Representative (Art. 4)
TRGS	Technical Rules for Hazardous Substances (German Regulations)
VCI	German "Verband der Chemischen Industrie e. V."
vPvB	Very Persistent, Very Bioaccumulative
VOC	Volatile Organic Compounds
VwVwS	German Administrative Regulation on the Classification of Substances Hazardous to Waters into Water Hazard Classes
WGK	German Water Hazard Class
WHO	World Health Organization

001206/01/0010/21.06.2012 00:04

8.3 ESTUDIO DE CASO 2: EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN OCUPACIONAL - AMBIENTAL Y DÉRMICA - A NANO TiO_2 , EN UN ESCENARIO DE FABRICACIÓN DE ARRIOSTRADOS DE TABLETAS DE NANO TiO_2 EN EL CENTRO TECNOLÓGICO IK4-TEKNIKER, SITUADO EN EIBAR, GIPUZKOA.

IK4 - TEKNIKER
 Calle Iñaki Goenaga, 5
 20600 Eibar - Gipuzkoa, Spain
 Tel: +34 943.20.67.44 / 943.25.69.00
 Fax: +34 943.20.27.57
<http://www.tekniker.es>



El presente estudio de caso evalúa la exposición ocupacional a nano TiO_2 , por vías inhalatoria y dérmica, de un trabajador de la empresa IK4-TEKNIKER, empleado en la tarea de fabricación de riostras de tabletas perforadas de nano TiO_2 , previamente producidas en BOSTLAN SA (Estudio de caso 1).

A continuación se resumen y documentan los principales resultados obtenidos. Para ampliar información metodológica sobre el desarrollo de la evaluación, referirse al estudio de caso núm. 1 desarrollado en BOSTLAN SA.

8.3.1 El escenario de exposición

El escenario de exposición se localiza en un laboratorio de investigación dotado de climatización y campana de laboratorio, donde se evaluó una única operación: la fabricación de riostras de nano TiO_2 (Figuras 8.2.1 y 8.2.2).

La fabricación de riostras comprende un conjunto de tareas unitarias dirigidas a la producción de arriostros de 12 tabletas de nano- TiO_2 , tales como: medición y corte de un trozo de cuerda, anudado inicial, enristrado de la tableta de nano- TiO_2 ; introducción de trozo de cartón protector, anudado final. Estas tareas se repiten hasta conseguir la riostra de 12 elementos. Se fabricaron 5 riostras. Las tareas fueron realizadas por un único operario que utilizó unos 12 minutos en completar cada una de las riostras. Un resumen de las características de las operaciones y tareas realizadas en el escenario de la empresa IK4-TEKNIKER se presenta en la tabla 12.2.1.

La empresa IK4-TEKNIKER no fabrica este tipo de producto por lo que el escenario de exposición y las tareas asociadas fueron operativas únicamente durante el tiempo de producción del lote de tabletas (aproximadamente 2 horas en total).

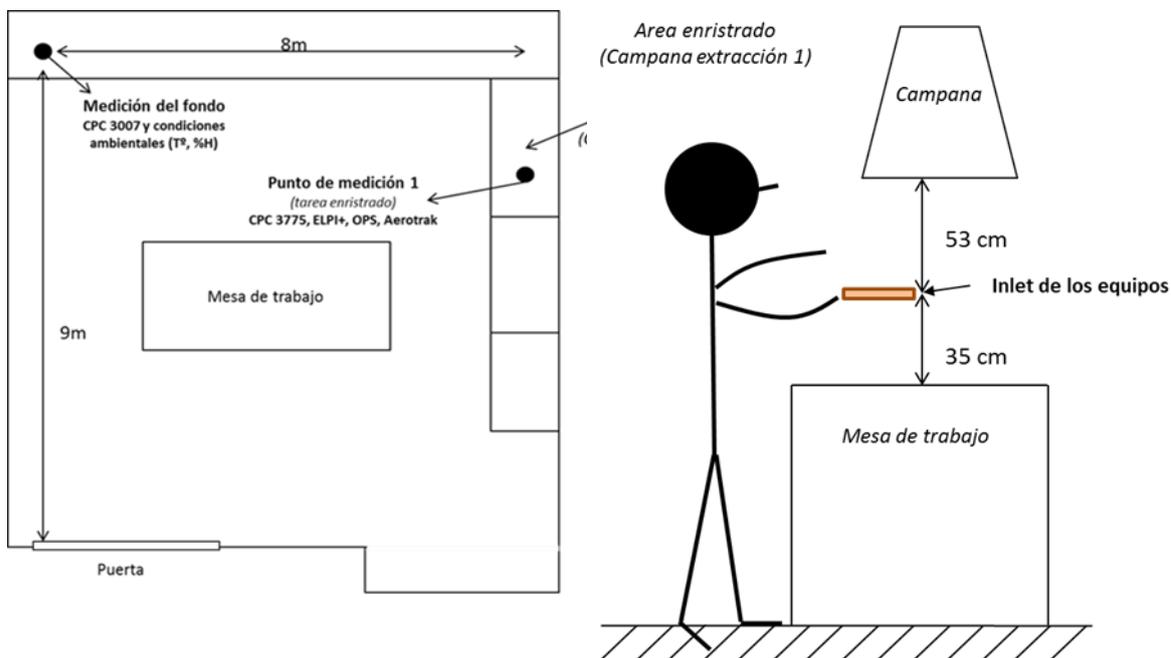


Figura 8.2.1.- Muestreo de punto fijo para la caracterización de los aerosoles en fuente. Situación del inlet del rack de equipos de medición on-line (CPC, Aerotrak, ELPI+, OPS) para las diferentes tareas muestreadas.

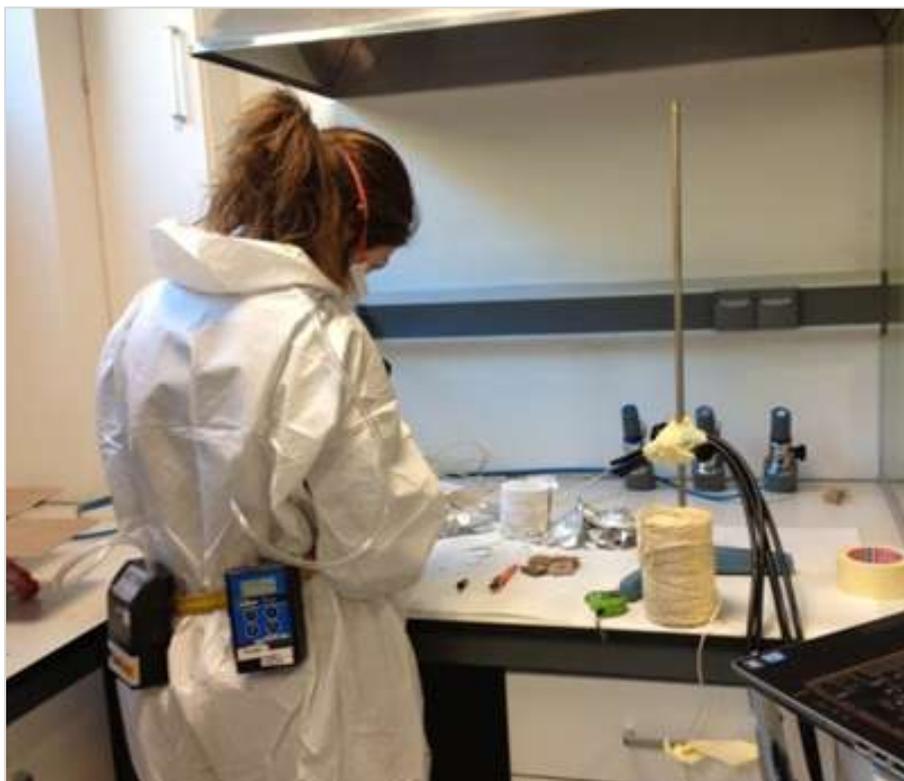


Figura 8.2.2.- Enristrado de tabletas de nano-TiO₂ perforadas bajo campana de laboratorio.

ESCENARIO DE EXPOSICIÓN		IK4-TEKNIKER: ARRIOSTRADO DE TABLETAS DE nano-TiO ₂ (Laboratorio)						
NOAA		TiO ₂ (AEROXIDE® TiO ₂ P 25, Evonik) en sacos de 10 kg.		Medidas de control del riesgo implantadas				
Nº	Operaciones / Puestos de trabajo	Número de trabajadores expuestos	Equipos de trabajo	Tareas evaluadas	Ingeniería	Organizativas y de gestión	EPIs	Observaciones
	Arriostrado de tabletas de nano-TiO ₂ (12 tabletas por ristra, 5 ristras)	1	Cuerda, tijera, cartón, tabletas de TiO ₂ perforadas, caja de transporte	Medición de cuerda y corte Anudado en cuerda Introducción de la tableta de TiO ₂ Introducción de cartón de protección Segundo anudado Colocación en caja para transporte	Sistema de ventilación automática general. Campana de extracción localizada en la mesa donde se realiza la tarea (0,02-0,8 m/s a la altura de la tarea)	Planificación y gestión de los riesgos derivados de las operaciones desarrolladas en el escenario con nano TiO ₂ a través del sistema de gestión de seguridad y salud en el trabajo implantado en el centro tecnológico.	Máscara Moldex FFP3, doble guante de nitrilo y buzo desechable de protección química Tyvek	Las tareas realizadas no corresponde a actividades rutinarias de la empresa, si no que se trata de tareas de demostración discretas y específicamente desarrolladas en las instalaciones para la experimentación del proyecto EHS-Advance.

Tabla 8.2.1.- Escenario de exposición en IK4-TEKNIKER, Eibar (Gipuzkoa)

TAREAS REALIZADAS EN IK4-TEKNIKER							
Nº	Operación	Modo de Operación	Tareas	Inhalación	Dérmica	Ingestión	Otras
1	Arriostrado de tabletas de TiO ₂ perforadas	Normal	Medición de cuerda y corte	B	B		
			Anudado en cuerda	B	B		
			Introducción de la tableta de TiO ₂	M	M		
			Introducción de cartón de protección	B	B		
			Segundo anudado	B	B		
			Colocación en caja para transporte	B	B		
	No convencional	Limpieza de mesa de trabajo	M	M			
Emergencia	Derrame de TiO ₂ al suelo del laboratorio por rotura de tableta	M	M				

Tabla 8.2.2. Preliminary Hazard Analysis – IK4-TEKNIKER. Los niveles de peligro medio (en naranja) se asocian con la potencial emisión de aerosoles de TiO₂. (A = Alto, M= Medio, B = Bajo).

8.3.2 La evaluación cualitativa

La evaluación cualitativa conducida mediante el método de las Bandas de Control (ISO/TS 12901-2) para determinar el nivel de riesgo por inhalación a nano TiO₂, ha asignado una Banda de Peligro C y una Banda de Exposición 3 a los escenarios de exposición y finalmente una Banda de Control 3 (CB 3), nivel de riesgo medio, que conllevaría la utilización de una cabina de laboratorio, coherente con el escenario actual.

8.3.3 La evaluación cuantitativa

Exposición por inhalación.

Los resultados de las mediciones realizadas sugieren que durante la realización de la operación de enriestrado se produce una emisión de partículas de nano TiO₂ en el rango de 300 nm a 10 μm (Figuras 8.2.3 y 8.2.4). La microscopía SEM confirma la evidencia de aglomerados de nano-TiO₂ en la zona de respiración del operador, cuyo tamaño oscila aproximadamente entre unos 300 nm y varias micras (Figura 8.2.5).

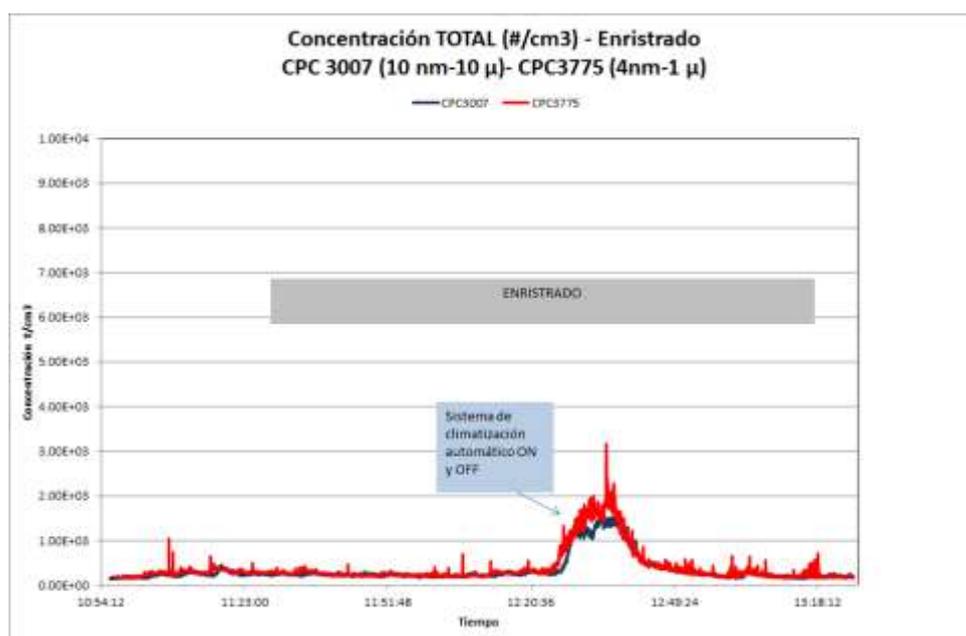


Figura 8.2.3. Evolución de la concentración total de partículas (partículas/cm³) en el tiempo, medida en fuente con el TSI CPC 3775 (4 nm->3 μm) y en fondo lejano con el CPC3007 (10nm->1 μm). Se puede observar que ambos equipos miden una concentración total de partículas de entre 100 y 2000 partículas/cm³ y que el equipo de medida en fuente no observa un incremento de concentración (respecto del de fondo) debido a la operación de enriestrado. En un momento del transcurso de la operación (a las 12: 21 AM), ambos equipos observan un incremento paralelo de concentración que coincide con la puesta en marcha automática (y posterior parada) del equipo de climatización automática del laboratorio. Estos datos sugieren que, en el rango medido por los CPCs, no se produce un incremento significativo de la concentración de número de partículas debido a la realización de las tareas evaluadas.

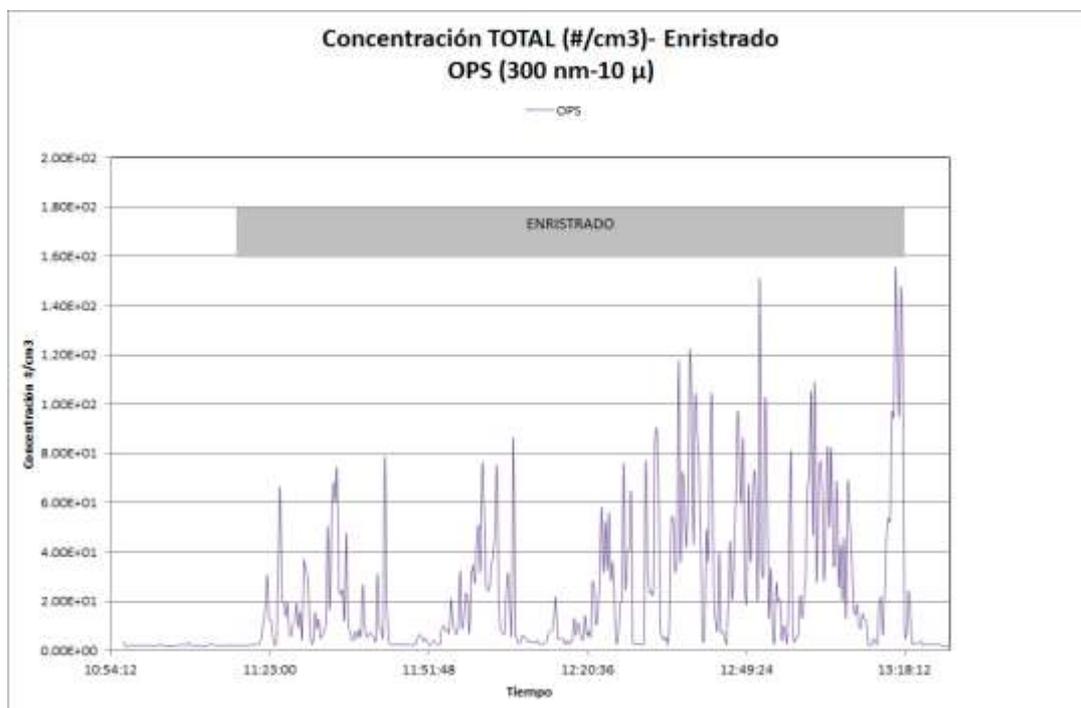


Figura 8.2.4 Concentración total de partículas (partículas/cm³) medida por el OPS (0,3-10 μm) durante la realización de la operación de enristrado. Se observa que la concentración inicial de partículas antes de comenzar las tareas es muy baja, con un promedio de 11 partículas/cm³. Al iniciarse la tarea de enristrado se observa la aparición de picos de concentración (aumento de la concentración total de partículas) que alcanzan máximos de 150 partículas/cm³. Estos datos sugieren que durante la realización de la tarea se producen emisiones de partículas “grandes” en el rango de medida del OPS (0,3-10 μm).

En las condiciones evaluadas y para el período muestreado en el puesto de trabajo, el valor de exposición por inhalación determinado ha sido de 0,04 mg/m³.

El valor de exposición ocupacional a nano TiO₂ por inhalación utilizado como límite es de 0,3 mg/m³ (TWA, NIOSH 2011), para una exposición media ponderada de hasta 10 h por día durante 40 h a la semana. Con objeto de comparar el valor medido y el límite ocupacional, se ha calculado un escenario potencial de exposición donde la trabajadora de IK4-TEKNIKER estaría expuesta al valor señalado, pero durante las 8 h de trabajo diarias (dejando 30 minutos de la jornada laboral). El valor de exposición promediado calculado para el nuevo escenario de IK4-TEKNIKER - aproximadamente 0,04 mg/m³ - quedaría muy lejos del valor límite de exposición TWA de NIOSH.

Exposición dérmica. Actualmente no existen valores límite para la exposición dérmica a nano TiO₂. No obstante, el modelo EASE para sustancias peligrosas (HSE 1999) propone cuatro bandas de exposición dérmica, siendo la más baja, la referida a valores entre 0,0 y 0,1

mg/cm²/día. Conforme a este modelo, el valor de exposición determinado en este estudio de caso (< 0.0004 mg/cm²/día), en las condiciones muestreadas en el puesto de trabajo, estarían clasificados en esta banda inferior.

8.3.4.- Recomendaciones

El capítulo de recomendaciones en el presente estudio de caso sería similar al proporcionado en el estudio de caso 1 (BOSTLAN SA), a excepción de las medidas de ingeniería derivadas de la evaluación cualitativa (Bandas de control).

Las medidas actuales de ingeniería de control implantadas en el laboratorio son coherentes con el escenario propuesto de uso y manipulación de TiO₂. La instalación de filtros HEPA previos a la emisión del aerosol captado por la cabina de laboratorio a la atmósfera exterior y al sistema de climatización del laboratorio (si existe recirculación del flujo captado a otras dependencias), sería un elemento de ingeniería de control adicional a considerar.

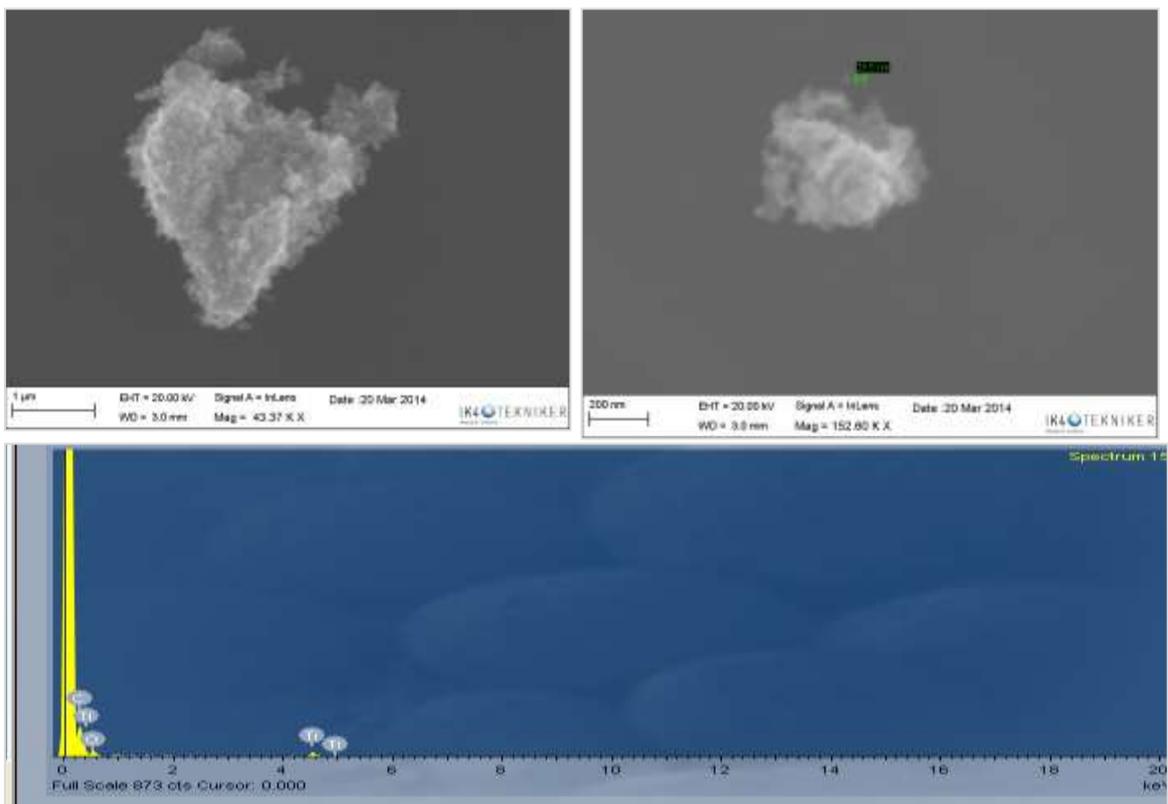


Figura 8.2.5 Fotografías SEM (y EDX) de la muestra recogida en la zona de respiración del trabajador durante la operación de enristrado. Se evidencia la presencia de aglomerados de nano-TiO₂ entre 300 nm y varias micras. En la foto SEM de la derecha se ha podido observar una partícula de nano-TiO₂, de aproximadamente 28 nm que parece haberse separado del aglomerado.

8.4. ESTUDIO DE CASO 3: EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN OCUPACIONAL AMBIENTAL A NANOTiO₂, EN UN ESCENARIO DE FABRICACIÓN DE ACERO CON CONTENIDO EN NANO TiO₂, EN LA PLANTA PRODUCTIVA DE LA EMPRESA GERDAU, SITUADA EN REINOSA, CANTABRIA

El presente estudio de caso evalúa la exposición ocupacional a nano TiO₂, por vía inhalatoria, de tres trabajadores de la empresa GERDAU Reinosa, empleados en las tareas de fabricación de un lingote de acero con nano TiO₂. La seguridad es uno de los pilares de la política de Gerdau.

La Asociación Mundial del Acero ha concedido un reconocimiento especial a Gerdau por su programa de seguridad. Ejemplos de este compromiso son la hora de seguridad, análisis de tareas críticas, evaluación de riesgos, etc. La planta de Reinosa tiene el certificado OHSAS. 18001 de Seguridad y Salud Laboral.

A continuación se resumen y documentan los principales resultados obtenidos en GERDAU Reinosa. Para ampliar información metodológica sobre el desarrollo de la evaluación, referirse al estudio de caso num. 1 desarrollado en BOSTLAN SA.

GERDAU Reinosa
 Paseo de Alejandro Calonge, s/n
 39200 Reinosa (Cantabria)
 Tel. +34 942 775127
 Fax. +34 942 775284
<http://www.gerdau.es/contenido/332/reinosa.aspx>



8.4.1 El escenario de exposición

El escenario de exposición considerado en este estudio de caso es la fabricación de acero con nano-TiO₂ en una lingotera. La empresa GERDAU Reinosa no fabrica este tipo de producto por lo que el escenario de exposición fue operativo únicamente durante el tiempo de producción del lingote con nano TiO₂ (aproximadamente 2 horas en total).

Las operaciones básicas relacionadas con el escenario de exposición son las siguientes (ver figura 8.3.1):

- 1.- Desde el HEA de afino, la grúa de colada traslada la cuchara hasta el foso de colada y la posiciona inicialmente junto al burladero, en cabecera y al lado izquierdo del foso.
- 2.- Los dos cuchareros preparan el sistema neumático para la apertura de la buza. El responsable de relevo, situado en la parte final del foso, dirige al gruista para posicionar la cuchara sobre los bebederos.

- 3.- El gruista posiciona la cuchara en tres puntos diferentes, de acuerdo con la situación de los tres bebederos. Una vez situada la cuchara sobre el primer bebedero, el cucharero acciona la apertura de la buza (botonera) y cuela el primer grupo de lingoteras (8) (Figura 8.3.5). El tiempo empleado para esta operación es de unos 10 minutos. Los lingotes se cuelan por la base y el caldo asciende progresivamente hacia el borde superior de la lingotera cuya boca está cerrada por una tapa perforada (Figura 8.3.6).
- 4.- La operación anterior se repite con los otros dos bebederos. El tiempo total de colada se sitúa entre 30 y 40 minutos, con unos 35 minutos de media.
- 5.- En la cuchara queda un sobrante de 0,5 a 1 t de caldo que el gruista vierte en una artesa.
- 6.- A continuación el cucharero limpia la buza con una lanza de oxígeno y la cuchara se traslada a la nave de cucharas para su limpieza (con los cuchareros).

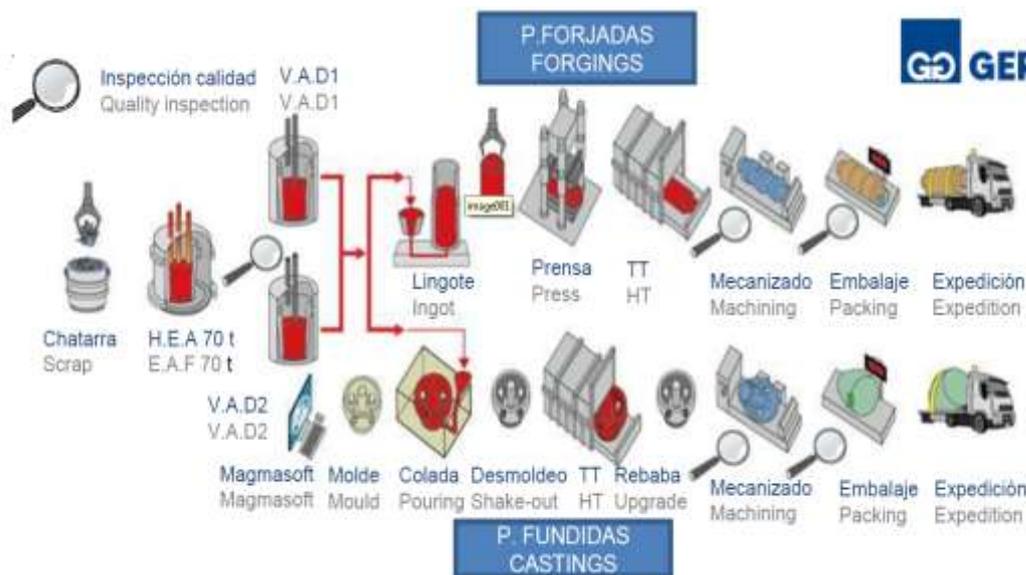


Figura 8.3.1. Procesos de producción de la planta del grupo GERDAU en Reinoso (Cantabria)

- 7.- El proceso de solidificación del acero en las lingoteras dura aproximadamente 2 horas. A medida que transcurre este tiempo, la radiación térmica producida por las lingoteras se incrementa (Figura 8.3.5).

Para el estudio de caso se seleccionó el foso de colada del carro 2 (Figura 8.3.2), que aloja lingoteras cuyo borde superior queda a ras de la solera. La lingotera seleccionada para la prueba era de sección cuadrada (600 x 600 mm en boca) y una altura aproximada de 2 m. El centro geométrico de la boca se situó a 1.200 mm del borde del foso de colada. El hueco entre la lingotera y la pared del foso es de unos 800 mm.

En la lingotera se alojaron varios arriostrados de tabletas de nano TiO_2 . Las riostras se colgaron en el interior de la lingotera mediante un soporte metálico en cruz situado en el borde superior de la misma. La cantidad de nano TiO_2 utilizado en la lingotera fue de unos 30 kg, aproximadamente el 1 % (lingotera de unos 3.000 kg).

En la operación de colada a lingoteras hay cuatro personas: dos cuchareros y un responsable de relevo (RU) situados junto al foso de colada y, en un plano superior, el conductor de la grúa de colada.

Se evaluaron los puestos de cucharero, montador y gruista de la acería de la planta GERDAU Reinoso, en dos situaciones: 1) En una primera colada sin nano TiO_2 en la lingotera seleccionada y 2) en una segunda colada con el nanomaterial instalado en la lingotera (30 kg de nano TiO_2). La tarea de incorporación de las riostras de TiO_2 en la lingotera seleccionada de la segunda colada, no fue evaluada (Figura 8.3.3).



Figura 8.3.2.- Escenario de exposición en la acería de GERDAU Reinoso. Se observa el foso de colada donde se situarán las lingoteras y la pasarela a media altura (5 m) donde se instaló el sistema de muestreo del aerosol no confinado producido por las lingoteras.

8.4.2.- La evaluación cualitativa

La evaluación cualitativa conducida mediante el método de las Bandas de Control (ISO/TS 12901-2) para determinar el nivel de riesgo por inhalación a nano TiO₂, ha asignado una Banda de Peligro C y una Banda de Exposición 2 a los escenarios de exposición y finalmente una Banda de Control 3 (CB 3), nivel de riesgo medio, que conllevaría el confinamiento de la fuente y la extracción del aerosol producido.

La traslación de esta recomendación (CB-3) a un futuro escenario de uso y manipulación de TiO₂ en el proceso productivo de GERDAU no resulta factible en estos términos, teniendo en cuenta los procesos de producción actuales. En este sentido, si se planea una producción masiva de lingotes con nano TiO₂, sería necesaria una nueva evaluación de riesgos y en tal situación, mientras se diseña un proceso de producción seguro, limitar la exposición al máximo posible y utilizar los procedimientos de gestión y EPIs adecuados, pueden resultar soluciones transitorias adecuadas.



Foto 8.3.3 Detalles de la colocación de las cuatro riostras de tabletas de TiO₂ en el interior de la lingotera y cierre final de la boca de la lingotera con la tapa, una vez terminada la operación.

8.4.3 Evaluación cuantitativa

En las condiciones evaluadas (una única lingotera con nano TiO₂), los resultados del análisis de las muestras recogidas en la zona de respiración de los operarios muestra que la concentración de nano TiO₂ está siempre por debajo de 0,005 mg/m³, tanto en la colada control (sin nano-TiO₂) como en la colada con las ristas de nano-TiO₂.

Los valores se encuentran en el límite detección y el cálculo de exposiciones ponderadas no resulta significativo ya que, en cualquier caso, siempre estarían muy alejadas del valor de exposición ocupacional a nano TiO₂ por inhalación establecido como límite por NIOSH (0,3 mg/m³ TWA), para una exposición media ponderada de hasta 10 h por día durante 40 h a la semana.

8.4.4 Recomendaciones

El escenario y las operaciones evaluadas con nano TiO₂ en las instalaciones industriales de GERDAU Reinosa, no responden a tareas rutinarias desarrolladas por los actuales procesos industriales de la empresa, si no que hace referencia a operaciones de demostración discretas y específicamente ejecutadas para la experimentación del proyecto EHS-Advance.

ESCENARIO DE EXPOSICIÓN				GERDAU: FABRICACIÓN DE ACERO CON NANO-TiO ₂				
NOAA				TiO ₂ (AEROXIDE® TiO ₂ P 25, Evonik) en sacos de 10 kg.				
Nº	Operaciones / Puestos de trabajo	Número de trabajadores expuestos	Equipos de trabajo	Tareas evaluadas	Medidas de control del riesgo implantadas			
					Ingeniería	Organizativas y de gestión	EPIs	Observaciones
1	Colada sin nano TiO ₂	4	Grúa de colada, cuchara 65 t, carro de colada, lingoteras, lanza de oxígeno, artesa	Traslado de la cuchara has ta el foso de colada	Ventilación natural de la nave de fabricación	Planificación y gestión de los riesgos derivados de las operaciones desarrolladas en los escenarios con nano TiO ₂ a través del sistema de gestión OHSAS 18001 implantado en la planta de producción.	Casco, chaqueta y guantes de protección térmica aluminizadas, calzado de seguridad, máscaras de polvo sencillas, gafas/pantalla de seguridad.	El escenario de exposición se desarrolla en las instalaciones industriales de la acería. Ambas coladas responden a tareas rutinarias de los actuales procesos industriales. Únicamente la incorporación de las riostras de TiO ₂ en una de las lingoteras de la segunda colada, constituye una tarea de demostración discreta y específicamente desarrollada para la experimentación del proyecto EHS-Advance.
				Preparación del sistema neumático de apertura de buza				
				Posicionamiento de cuchara sobre bebederos				
				Colada a lingoteras				
				Vertido de caldo sobrante a artesa				
				Limpieza de buza con lanza de oxígeno				
2	Colada con TiO ₂ (una lingotera del foso preparada al efecto)	4	Grúa de colada, cuchara 65 t, carro de colada, lingoteras, lanza de oxígeno, artesa	Traslado de la cuchara has ta el foso de colada	Ventilación natural de la nave de fabricación	Planificación y gestión de los riesgos derivados de las operaciones desarrolladas en los escenarios con nano TiO ₂ a través del sistema de gestión OHSAS 18001 implantado en la planta de producción.	Casco, chaqueta y guantes de protección térmica aluminizadas, calzado de seguridad, máscaras de polvo sencillas, gafas/pantalla de seguridad.	El escenario de exposición se desarrolla en las instalaciones industriales de la acería. Ambas coladas responden a tareas rutinarias de los actuales procesos industriales. Únicamente la incorporación de las riostras de TiO ₂ en una de las lingoteras de la segunda colada, constituye una tarea de demostración discreta y específicamente desarrollada para la experimentación del proyecto EHS-Advance.
				Preparación del sistema neumático de apertura de buza				
				Posicionamiento d ecuchara sobre bebederos				
				Colada a lingoteras				
				Vertido de caldo sobrante a artesa				
				Limpieza de buza con lanza de oxígeno				

Tabla 8.3.1.- Escenario de exposición en GERDAU Reinosa

PROCESO DE PRODUCCIÓN DE GERDAU							
Nº	Operación	Modo de Operación	Tareas	Inhalación	Dérmica	Ingestión	Otras
1	Colada sin nano TiO ₂	Normal	Traslado de la cuchara has ta el foso de colada				
			Preparación del sistema neumático de apertura de buza				
			Posicionamiento de cuchara sobre bebederos				
			Colada a lingoteras				
			Limpieza de buza con lanza de oxígeno				
			Vertido de caldo sobrante a artesa				
		No convencional	Limpieza de lingotera				
			Mantenimiento y/o reglaje del sistema de pesaje				
		Emergencia	Derrame de caldo de acero al suelo de la nave.				
2	Colada con nano TiO ₂	Normal	Traslado de la cuchara has ta el foso de colada	B	B		
			Preparación del sistema neumático de apertura de buza	B	B		
			Posicionamiento de cuchara sobre bebederos	B	B		
			Colada a lingoteras	M	B		
			Limpieza de buza con lanza de oxígeno	B	B		
			Vertido de caldo sobrante a artesa	B	B		
		No convencional	Limpieza de lingotera	M	M		
		Emergencia	Derrame de caldo de acero con TiO ₂ al suelo de la nave	B	B		

Tabla 8.3.2. Preliminary Hazard Analysis – GERDAU. Los niveles de peligro medio (en naranja) se asocian con la potencial emisión de aerosoles de TiO₂. (A = Alto, M= Medio, B = Bajo).

En este sentido, el capítulo de recomendaciones en el presente estudio de caso sería similar al proporcionado en el estudio de caso 1 (BOSTLAN SA), a excepción de las medidas de ingeniería derivadas de la evaluación cualitativa (Bandas de control).

Como ya se ha señalado anteriormente, la traslación de la recomendación proporcionada por el método de las Bandas de Control (confinamiento de la fuente y la extracción del aerosol producido) a un futuro escenario de uso y manipulación de TiO_2 en el proceso productivo de GERDAU Reinosa, no resulta factible en estos términos, teniendo en cuenta los procesos de producción actuales.

En este sentido, si se planea una producción masiva de lingotes con nano TiO_2 , sería necesaria una nueva evaluación de riesgos y en tal situación, mientras se diseña un proceso de producción seguro, limitar la exposición al máximo posible y utilizar los procedimientos de gestión y EPIs adecuados, pueden resultar soluciones transitorias adecuadas.



Figura 8.3.4.- Colada del acero desde la cuchara al grupo de lingoteras situadas en el foso de colada.



Figura 8.3.5.- Emisión fugitiva no confinada de aerosoles procedentes de las lingoteras al comienzo del ciclo de enfriamiento del acero colado. El sistema de captación de aerosoles ambientales (toma muestras + bomba) se instaló en la pasarela superior que se observa a la izquierda de la fotografía, en la vertical de la lingotera que contenía las riostras de tabletas de TiO_2 , a unos 5 m de altura sobre el nivel del foso de colada.



Figura 8.3.6.- Detalle de la boca de la lingotera que contenía las riostras de TiO_2 una vez colado el acero.

A1. TERMINOLOGÍA Y DEFINICIONES

Aerosol (ISO 15900:2009): sistema de partículas sólidas o líquidas suspendidas en un gas.

Agente químico (RD 374/2001): todo elemento o compuesto químico, por sí solo o mezclado, tal como se presenta en estado natural o es producido, utilizado o vertido, incluido el vertido como residuo, en una actividad laboral, se haya elaborado o no de modo intencional y se haya comercializado o no.

Agente químico peligroso (RD 374/2001): agente químico que puede representar un riesgo para la seguridad y salud de los trabajadores debido a sus propiedades fisicoquímicas, químicas o toxicológicas y a la forma en que se utiliza o se halla presente en el lugar de trabajo. Se consideran incluidos en esta definición, en particular: a) los agentes químicos que cumplan los criterios para su clasificación como sustancias o preparados peligrosos y b) los agentes químicos que dispongan de un Valor Límite Ambiental.

Aglomerado (ISO/TS 27687:2008): colección de partículas débilmente ligadas o agregados o mezclas de los dos, donde el área superficial externa resultante es similar a la suma de las áreas superficiales de los componentes individuales. NOTA 1: Las fuerzas que mantienen un aglomerado junto son fuerzas débiles, por ejemplo, las fuerzas de van der Waals, o simple entrelazado físico. NOTA 2: Los aglomerados también se denominan partículas secundarias y las partículas fuentes originales se denominan partículas primarias.

Agregado (ISO/TS 27687:2008): partícula que comprende partículas fuertemente unidas o soldadas donde el área superficial externa resultante puede ser significativamente menor que la suma de las áreas superficiales calculadas de los componentes individuales. NOTA 1: Las fuerzas que mantienen un agregado unido son fuerzas fuertes, por ejemplo, los enlaces covalentes, o aquellas que resultan de sinterización o entrelazado físico complejo. NOTA 2: Los agregados también se denominan partículas secundarias y las partículas fuente originales se denominan partículas primarias).

Exposición (ISO 12901-1:2011): contacto con un agente químico, físico o biológico al ingerir, respirar o tocar la piel o los ojos. (Nota: La exposición puede ser a corto plazo (exposición aguda), de duración intermedia o a largo plazo (exposición crónica).

Exposición a un agente químico (RD 374/2001): presencia de un agente químico en el lugar de trabajo que implica el contacto de éste con el trabajador, normalmente, por inhalación o por vía dérmica.

Material a granel (ISO 12901-2): material de la misma naturaleza química que la NOAA, en una escala no nano.

Material nanoestructurado (ISO/TS 80.004-1): material que tiene estructura interna o superficial en la nanoescala. NOTE, Si la/s dimensión/es externa/s están en la nanoescala, se recomienda el término nano-objeto.

Material nanoporoso (ISO/TS 80004-4): material sólido con nanoporos. NOTA 1: El material que rodea los poros puede ser amorfo, cristalino, o una mezcla de ambos. NOTE 2: Las definiciones de nanoespuma sólida (donde la mayor parte del volumen está cubierto por los poros) y de material nanoporoso (también están cubiertos materiales con una fracción pequeña de poros) se solapan.

Nano – aerosol (ISO/TS 80004-4): nanodispersión fluida con matriz gaseosa y al menos una o más nanofases sólidas o líquidas (incluyendo nano- objetos).

Nanobarra (ISO/TS 80004-2): nanofibra sólida.

Nanocable (ISO/TS 80004-2): nanofibra o nanobarra eléctricamente conductora o semi-conductora.

Nanocápsula (ISO/TS 80.004-7): nano - objeto con más de una capa de pared químicamente o estructuralmente distinta que encierran un núcleo hueco o sólido y que está diseñado como un portador. NOTA: Un término relacionado " cápsula nanoestructurada" se define en la norma ISO / TS 80004-4.

Nanociencia (ISO/TS 80004-1:2010): el estudio, el descubrimiento y comprensión de la materia en la nanoescala, donde pueden surgir propiedades y fenómenos dependientes del tamaño y de la estructura, distintos de los asociados a los átomos o moléculas individuales o con los materiales a granel.

Nanocinta (ISO/TS 80004-2): nanotape.

Nanocomposite (ISO/TS 80004-4): sólido que comprende una mezcla de dos o más materiales de fases separadas, siendo una o más nanofase. NOTA 1: Se excluyen las nanofases gaseosas [que están cubiertas por material nanoporoso]. NOTA 2: Los materiales con fases nanoescala formados por precipitación por sí sola no se consideran materiales nanocomposites.

Nanodispersión fluida (ISO/TS 80.004-4): material heterogéneo en el que se dispersan nano-objetos o una nanofase en una fase fluida continua de composición diferente. NOTA: las nanodispersiones fluidas cubren i) nanosuspensiones (matriz líquida y nanofase sólida), ii) nano- emulsiones (matriz líquida y nanofase líquida) , iii) nanoespumas líquidas (3.5.3) (matriz líquida y nanofase gaseosa), o iv) nano - aerosoles (partículas o gotas en gases).

Nanoescala (Escala nanométrica) (ISO/TS 80004-1): rango de tamaño de aproximadamente 1 a 100 nm. NOTA 1: Las propiedades que no son extrapolaciones de un tamaño más grande, serán exhibidas típicamente, aunque no exclusivamente, en este rango de tamaño. Para estas propiedades los límites de tamaño se consideran aproximados. NOTA 2: El límite más bajo en esta definición (aproximadamente 1 nm) se introduce para evitar que simples y pequeños grupos de átomos sean designados como nano-objetos o elementos de nanoestructuras, que pueden estar implícitas por la ausencia de un límite inferior.

Nanoesfera (ISO/TS 80004-2): nano -objeto esférico. Para estructuras huecas se prefiere el término nanocápsula.

Nanofabricación (ISO/TS 80004-8): conjunto de actividades, para la fabricación de forma intencionada de dispositivos en la nanoescala, con fines comerciales.

Nanofibra (ISO/TS 27687:2008): nano-objeto con dos dimensiones externas similares en la escala nanométrica y cuya tercera dimensión es significativamente mayor. NOTA 1: Una nanofibra puede ser flexible o rígida. NOTA 2: Las dos dimensiones externas similares se consideran que difieren en tamaño en menos de tres veces y la dimensión externa significativamente mayor se considera que difiere de las otros dos en más de tres veces. NOTA 3: La dimensión externa mayor no está necesariamente en la escala nanométrica.

Nanomaterial (ISO/TS 80004-1): material con cualquier dimensión exterior en la nanoescala o que tenga la estructura interna o estructura superficial en la nanoescala. NOTA 1: Este término genérico cubre los nano - objetos y los materiales nanoestructurados. EJEMPLO: Los ejemplos incluyen materiales nanocristalinos, polvo nanoparticulado, materiales con precipitados a nanoescala, películas a nanoescala, material de nano-poroso, emulsiones a nanoescala y materiales con texturas superficiales a nanoescala en la superficie. Los productos finales que contienen nanomateriales (por ejemplo, neumáticos, equipos electrónicos, DVDs recubiertos) no son en sí mismos nanomateriales.

Nano-objeto (ISO/TS 80004-1): material con una, dos o tres dimensiones externas en la escala nanométrica. NOTA: Término genérico para todos los objetos discretos a nanoescala.

Nano-objeto de ingeniería (ISO/TS 80004-1:2010): nano-objeto diseñado para un propósito o función específica.

Nano-objeto fabricado (ISO/TS 80004-1:2010): nano-objeto producido intencionadamente con fines comerciales para tener propiedades o composición específica.

Nano-objeto incidental (ISO/TS 80004-1:2010): nano - objeto generado como un subproducto no intencionado de un proceso. NOTA: El proceso incluye los procesos de fabricación, bio - tecnológicos u otros procesos.

Nanopartícula (ISO/TS 27687:2008): nano-objeto con las tres dimensiones en la escala nanométrica. NOTA: Si las longitudes de los ejes mayor y menor del nano-objeto difieren significativamente - por lo general en más de tres veces-, se utilizarán los términos nanobarra o nanoplaca en lugar del término nanopartícula .

Nanopartícula núcleo-capa (ISO/TS 80004-4): **nanopartícula** que consiste en un núcleo y una/s capa/s shell(s), donde todas las dimensiones exteriores están en la nanoescala.

Nanoplaca (ISO/TS 27687): nano-objeto con una dimensión externa en la escala nanométrica y las otras dos dimensiones externas significativamente mayores. NOTA 1: La dimensión externa más pequeña es el espesor de la nanoplaca. NOTA 2: Las dos dimensiones significativamente mayores se consideran que difieren de la dimensión a nanoescala en más de tres veces. NOTA 3: Las dimensiones externas mayores no están necesariamente en la escala nanométrica.

Nano-polvo (ISO/TS 80004-2): colección de nano-objetos y agregados y aglomerados sólidos cuyas partículas primarias están en la nanoescala.

Nanotecnología (ISO/TS 80004-1:2010) : la aplicación del conocimiento científico para manipular y controlar la materia en la nanoescala para hacer uso de las propiedades y fenómenos dependientes del tamaño y la estructura, distintos de los asociados a los átomos o moléculas individuales o con materiales a granel. NOTA: manipular y controlar incluye la síntesis del material.

Nanotoxicología (ISO/TS 80004-5): la aplicación de la toxicología a los nanomateriales.

Nanotubo (ISO/TS 80004-2): nanofibra hueca.

Nanotubo de carbono (ISO/TS 80004-3): nanotubo compuesto por carbono. NOTA: los nanotubos de carbono por lo general consisten en capas de grafeno curvadas, incluyendo nanotubos de carbono de pared simple y nanotubos de carbono de paredes múltiples.

NOAA (ISO/TS 12901-2): Nano-objetos sus agregados y aglomerados de tamaño mayor de 100 μ .

NOAA (ISO/TS 12901-2:2013): abreviatura de NaNoobjeto y sus Agregados y Aglomerados.

Partícula (ISO 14644-6:2007 e ISO/TS 27687:2008): pieza diminuta de materia con límites físicos definidos. NOTA 1: Un límite físico también puede ser descrito como una interfaz. NOTA 2: Una partícula se puede mover como una unidad. NOTA 3: Esta definición general aplica a los nano-objetos.

Partícula primaria (ISO/TS 80004-2): componente integral identificable de una partícula más grande que conserva su composición de partícula original, y que no está ella misma compuesta de partículas más pequeñas. NOTA 1: La partícula más grande se denomina un agregado o aglomerado y se podría llamar una partícula secundaria. NOTA 2: La partícula más grande tendrá dos o más partículas primarias que pueden tener composiciones independientes. NOTA 3: Una partícula primaria no es una partícula discreta.

Peligro (ISO 12901-1:2011): conjunto de propiedades inherentes a un agente químico, físico o biológico, mezcla de agentes o de un proceso que implica agentes que, en condiciones de producción, uso o vertido, son capaces de causar efectos adversos a los organismos o el medio ambiente.

Peligro (RD 374/2001): la capacidad intrínseca de un agente químico para causar daño.

Polvo nanoestructurado (ISO/TS 80004-4): polvo que comprende aglomerados o agregados nanoestructurados, u otras partículas de material nanoestructurado. NOTA: El término polvo se utiliza en el sentido de un conjunto de partículas discretas (según la norma ISO 3252; "polvo": conjunto de partículas discretas por lo general de menos de 1 mm en tamaño).

Propiedad a nanoescala (ISO/TS 80004-1:2010): característica mensurable emergente predominantemente en un nano -objeto o región a nanoescala. NOTA: Una región se define por un límite que representa una discontinuidad en las propiedades.

Proceso de nanofabricación (ISO/TS 80004-1): conjunto de actividades para intencionadamente sintetizar, generar o controlar nanomateriales o las etapas de fabricación en la nanoescala, para la fabricación reproducible y a escala comercial.

Quantum dot (ISO/TS 80004-2): nanocristal semiconductor que exhibe propiedades dependientes del tamaño debido a los efectos de confinamiento cuántico en los estados electrónicos.

Riesgo (ISO 12901-1:2011): probabilidad de ocurrencia (que pueda ocurrir) de un efecto perjudicial sobre los seres humanos o el medio ambiente, derivado de la exposición a un agente químico, físico o biológico.

Riesgo (RD 374/2001): la posibilidad de que un trabajador sufra un determinado daño derivado de la exposición a agentes químicos. Para calificar un riesgo desde el punto de vista de su gravedad, se valorarán conjuntamente la probabilidad de que se produzca el daño y la severidad del mismo.

Valores Límite Ambientales (RD 374/2001): valores límite de referencia para las concentraciones de los agentes químicos en la zona de respiración de un trabajador. Se distinguen dos tipos de Valores Límite Ambientales:

- a) **Valor Límite Ambiental para la Exposición Diaria**: valor límite de la concentración media, medida o calculada de forma ponderada con respecto al tiempo para la jornada laboral real y referida a una jornada estándar de 8 horas diarias.
- b) **Valor Límite Ambiental para Exposiciones de Corta Duración**: valor límite de la concentración media, medida o calculada para cualquier periodo de 15 minutos a lo largo de la jornada laboral, excepto para aquellos agentes químicos para los que se especifique un periodo de referencia inferior.

Valor Límite Biológico (RD 374/2001): el límite de la concentración, en el medio biológico adecuado, del agente químico o de uno de sus metabolitos o de otro indicador biológico directa o indirectamente relacionado con los efectos de la exposición del trabajador al agente en cuestión.

Vigilancia de la salud (RD 374/2001): el examen de cada trabajador para determinar su estado de salud, en relación con la exposición a agentes químicos específicos en el trabajo.

A2.- CATEGORÍAS DE NANOMATERIALES: VISION GENERAL UE (2012)

A.2.1.- Grupo 1: Nanomateriales inorgánicos no metálicos

A.2.1.1 Sílice amorfa sintética (dióxido de silicio, SiO₂, CE 231-545-4)

Existen en el mercado varias formas comercializadas de sílice amorfa sintética, incluyendo sílice precipitada, gel de sílice, sílice coloidal o soles de sílice y sílice pirogénica. La mayoría de las formas se utilizan ya sea en forma de dispersiones estables de partículas no aglomeradas de SiO₂ (sílice coloidal) o como partículas aglomeradas o agregadas (otras formas de sílice). La sílice amorfa sintética ha estado en uso desde 1920.

Las sílices coloidales se presentan como dispersiones estabilizadas, en su mayoría de partículas esféricas de SiO₂ no aglomeradas. Los principales usos son en la industria del papel (proporcionando propiedades antideslizantes, como agentes de retención y en los revestimientos de papel de inyección de tinta; mejora de la manipulación del papel reciclado); como lodos para aplanado químico-mecánico (CMP) (p.e. para agentes de pulido de obleas de Si utilizadas en la producción de chips para ordenadores); en revestimientos, pinturas, tintas y adhesivos (para aumentar la fuerza, resistencia al rayado y a la abrasión); en la fundición de precisión metálica y refractarios (p.e., moldes para fundición alrededor de originales de cera); industria alimentaria (por ejemplo, como una ayuda para clarificar el vino, la cerveza, los zumos de frutas, etc.); en plásticos a granel y materiales compuestos; fotografía; tratamiento de superficies metálicas; catálisis; textil, cuero, y la industria de la construcción (p.e. aislamientos térmicos y acústicos).

La sílice precipitada se presenta como partículas primarias de alrededor de 5-100 nm, que se agregan y aglomeran en el producto final. Su principal utilización industrial es el refuerzo de productos elastoméricos, principalmente neumáticos para automoción, calzado, artículos de goma y revestimiento de cables. La sílice precipitada también se utiliza en las baterías; como agente de antibloqueo en films termoplásticos; como sílice portadora para líquidos y semilíquidos y como antiaglomerante en alimentos en polvo; en productos de cuidado de la salud, tales como pastas de dientes, detergentes y cosméticos, y como agente mateante en pinturas y barnices; en la industria del papel, como material de relleno avanzado en papel de periódico y en papeles recubiertos especiales para inyección de tinta y la impresión térmica directa, para mejorar la absorción de la tinta y finalmente en los productos agrícolas.

Los geles de sílice sintéticos son productos del proceso de polimerización de la sílice coloidal fina y tienen una estructura similar a la sílice precipitada. Los geles de sílice se venden en diversos tipos de geles (hidrogel, aerogel, xerogel, etc.). Se utilizan en muchos productos de alimentación y salud (por ejemplo, para eliminar selectivamente ciertas proteínas y polifenoles que precipitan en frío). También se usan en la industria alimentaria como antiaglutinante y como portador de vitaminas y como ayuda para la formación de comprimidos en los productos farmacéuticos; en cosmética, p.e. en polvos faciales, como acondicionador de flujo y para la absorción de aceite. Los geles de sílice también sirven como agentes de secado, protegiendo una amplia variedad de productos durante el envío y almacenamiento. También se utilizan en pinturas, catalizadores, revestimientos de papel, etc.

La sílice pirogénica se fabrica mediante un proceso de hidrólisis a alta temperatura desarrollado a comienzos de la década de los 40. Se compone de partículas primarias - de tamaño típicamente entre 5 y 100 nm - aglomeradas y agregadas. Los agregados por lo general son de tamaño entre 100 nm y 350 nm. Los agregados forman aglomerados típicamente en el intervalo de desde 150 nm hasta los varios cientos de μm . La sílice pirogénica se utiliza en aplicaciones de cauchos de silicona; como un agente de refuerzo y tixotrópico en plásticos, recubrimientos de gel, selladores y adhesivos; cosméticos y pastas de dientes; en recubrimientos y tintas de impresión; como agente antiestático en flujos libres de piensos para animales y polvos higroscópicos; y portador de principios activos. También se utiliza como un agente antiespumante en la fabricación de papel, el café y el té descafeinado, procesado de aves y mariscos y refino de petróleo.

La sustancia dióxido de silicio (sílice amorfa sintética) ha sido registrada bajo especificación REACH. Según las explicaciones del expediente de registro, que hace referencia a la sílice amorfa, pirogénica y precipitada, parece claro que no se refiere exclusivamente a la nanoforma. La sustancia no ha sido clasificada como peligrosa por el registrador.

Los datos experimentales con animales muestran que la sílice amorfa sintética, a dosis muy altas, puede inducir inflamación, citotoxicidad y daño tisular en los pulmones (en su mayoría reversibles). Sin embargo, con dosis más bajas no se observa un efecto tóxico en los animales.

La sílice amorfa sintética (partículas primarias en el rango de tamaño de 1 a 100 nm) debe distinguirse de la sílice cristalina respirable (partículas primarias en su mayoría por encima de los 100 nm). Al contrario que la sílice amorfa sintética, la sílice cristalina es bien conocida por producir silicosis, una enfermedad pulmonar crónica grave, observada en particular en trabajadores que han inhalado partículas de sílice cristalina.

La exposición a sílice amorfa sintética en lugar de trabajo puede tener lugar durante la producción y uso, en el mecanizado de materiales y con los residuos, y depende del procedimiento de trabajo seguido y de las medidas de gestión del riesgo aplicadas en cada caso. La exposición de los seres humanos y el medio ambiente en las etapas de uso / consumo y residuos varía según la aplicación. La exposición de los seres humanos puede ser importante cuando la sílice amorfa se ingiere en los alimentos, o en cosméticos y aplicaciones farmacéuticas. Una fuente importante de la exposición del medio ambiente es el desgaste de los neumáticos.

A.2.1.2.- Sustancias similares a la sílice amorfa sintética

Hay varias sustancias que son similares en características y aplicaciones a la sílice amorfa sintética. Algunos ejemplos son las sales de ácido silícico, microsíllica, sílice fundida y formas polimerizadas de sílice biogénica (diatomeas).

A.2.1.3.- Dióxido de titanio (TiO₂, CE 236-675-5)

El polvo de dióxido de titanio existe tanto a granel como en nanoforma, así como en diversas modificaciones cristalinas, incluyendo el rutilo y la anatasa. En su forma a granel, se ha utilizado ampliamente desde hace casi un siglo como el principal pigmento de color blanco (máxima reflectividad en torno a un tamaño de partícula de 300 nm). El dióxido de titanio es también un filtro UV efectivo. El TiO₂ en nanoforma - como partícula de alrededor de 50 nm - es transparente, lo que proporciona una ventaja estética para uso en protectores solares (en su mayoría rutilo). La nanoforma de TiO₂ como anatasa tiene propiedades eléctricas y fotocatalíticas, así como antimicrobianas específicas. La nanoforma de anatasa se documenta más reactiva que la forma a granel.

El dióxido de titanio sustancia ha sido registrado bajo especificación REACH. Según la industria, el registro cubre todas las formas de dióxido de titanio, incluyendo tanto la forma a granel como la nanoforma, pero sin ninguna diferenciación específica. La sustancia no se ha clasificado como peligrosa por el registrador.

La mitad de la producción global de TiO₂ se utiliza en la industria del cuidado personal y un aparte significativa en protectores solares. Las propiedades de filtración UV también se utilizan en recubrimientos para plásticos y metales, barnices para conservación de la madera, en las fibras textiles y en films para envasado. Otro uso principal son los catalizadores. Las propiedades fotocatalíticas y antimicrobianas se utilizan en productos autolimpiables (por ejemplo en ventanas, cemento, mortero, tejas, textiles para su uso en hospitales) y en sistemas de purificación de aire. El uso en recubrimientos tribológicos evita los depósitos en los motores y mejora la eficiencia del combustible. Las nanopartículas de TiO₂ se utilizan también para aumentar la resistencia al rayado de los revestimientos y en la producción de componentes electrónicos e impresiones dentales. El TiO₂ también se puede utilizar en células solares sensibilizadas al color, aunque la eficiencia es actualmente más baja que las tradicionales células solares de silicio.

Los resultados de estudios experimentales en animales a dosis altas, muestran respuestas pulmonares inflamogénicas, oxidativas y genotóxicas. La exposición crónica también tiene el potencial para promover el desarrollo de tumores. El dióxido de titanio fue clasificado en 2006 por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) como un carcinógeno IARC - Grupo 2B (posible carcinógeno para los humanos).

La exposición en el lugar de trabajo puede tener lugar en su producción y utilización, en el mecanizado de materiales y con los residuos, y depende del procedimiento de trabajo seguido y de las medidas de gestión del riesgo aplicadas en cada caso. La exposición de los seres humanos y el medio ambiente en la fase de utilización varía según la aplicación. Puede ser alta, en particular en aplicaciones de cosméticos. En otras aplicaciones en las que las nanopartículas están embebidas en una matriz o se utilizan en sistemas cerrados, la exposición se estima baja, especialmente si se refiere a la exposición a corto plazo. Existe un debate en curso sobre si la

lixiviación (por ejemplo de pinturas al aire libre o de emisiones en la etapa de residuos) podría dar lugar a la exposición a cantidades significativas de nanopartículas.

A.2.1.4.- Óxido de zinc (ZnO , CE 215-222-5)

Al igual que dióxido de titanio, el óxido de zinc en polvo existe a granel y en nanoforma . Su nanoforma es incolora y efectiva como filtro UV, con un espectro diferente al del dióxido de titanio. También tiene propiedades antimicrobianas (aunque menos intensas que el TiO₂) y se puede utilizar como un agente activo en productos autolimpiables.

La sustancia óxido de zinc ha sido registrada bajo especificación REACH. Sin embargo, el registro es inespecífico para la nanoforma, aunque algunas referencias podrían interpretarse como una referencia a la misma. La sustancia ha sido clasificada como peligrosa (Aquatic Chronic 1) con la siguiente Indicación de peligro (GHS): H410: Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Al igual que la forma a granel de ZnO, las nanopartículas de ZnO muestran en los estudios *in vitro* una relativa alta toxicidad para las células de diferentes tejidos y organismos. Para la mayoría de tipos de células, el valor relevante se encuentra en la gama de 10-20 g /ml . Existen limitados estudios *in vivo* sobre nanopartículas de ZnO que indican respuestas inflamatorias pulmonares graves, pero temporales. Los efectos para la nanoescala y para las partículas finas parecen ser muy similares. Las partículas finas de óxido de zinc (por ejemplo en humos de soldadura) pueden causar la fiebre de los humos metálicos.

Los usos principales del nano ZnO son como filtro UV en cosméticos (donde compite con el óxido de zinc a granel, pero con la ventaja de ser transparente), en barnices (como filtro UV y agente autolimpiante), en cerámica y electrónica. La nanoforma de ZnO también se utiliza con el caucho, para la mejora la tenacidad y la resistencia a la abrasión (por ejemplo, reducir el desgaste en los neumáticos), prevenir la exposición a los rayos UV y la degradación bacteriana y así prolongar el tiempo de vida de los productos de caucho. Un uso emergente son los nanocables de óxido de zinc para nanoláseres UV. También se han señalado utilidades en pantallas de cristal líquido y células solares.

La exposición en el lugar de trabajo puede tener lugar en su producción y utilización, en el mecanizado de materiales y con los residuos, y depende del procedimiento de trabajo seguido y de las medidas de gestión del riesgo aplicadas en cada caso. La exposición de los seres humanos y el medio ambiente en la fase de utilización varía según la aplicación. Puede ser alta, en particular en aplicaciones de cosméticos. En otras aplicaciones en las que las nanopartículas están embebidas en una matriz o se utilizan en sistemas cerrados, la exposición se estima baja, especialmente si se refiere a la exposición a corto plazo. Existe un debate en curso sobre si la lixiviación (por ejemplo de pinturas al aire libre o de emisiones en la etapa de residuos) podría dar lugar a la exposición a cantidades significativas de nanopartículas.

A.2.1.5.- El óxido de aluminio (Al_2O_3 , CE 215-691-6)

Las nanopartículas de óxido de aluminio se utilizan ampliamente como cargas en polímeros y neumáticos y para incrementar la resistencia al rayado y la abrasión en los recubrimientos.

La sustancia óxido de aluminio ha sido registrada bajo especificación REACH. Sin embargo, el registro es inespecífico para la nanoforma, aunque algunas referencias podrían interpretarse como una referencia a la misma. No se ha clasificado como peligrosa.

Las nanopartículas de óxido de aluminio muestran un bajo nivel de toxicidad, aunque se han observado respuestas inflamatorias pulmonares a dosis muy altas.

Los nanopolvos y dispersiones de Al_2O_3 se utilizan en revestimientos resistentes a las ralladuras y a la abrasión (por ejemplo, para herramientas de corte y molienda, exteriores de automóviles, gafas de seguridad y ventanas resistentes a las ralladuras en los escáneres de códigos de barras, suelos); como partículas abrasivas en lechadas para el pulido de semiconductores y componentes ópticos de precisión, en el recubrimiento de las bombillas y tubos fluorescentes, como retardante de llama, como material de relleno para polímeros y neumáticos, en los revestimientos de papeles de inyección de tinta de alta calidad, en los catalizadores, incluyendo la estructura de soporte en los convertidores catalíticos de automóviles, en los materiales refractarios y como membranas de filtración cerámicas. La nanoforma de alúmina también se puede utilizar para la fabricación de cuerpos cerámicos transparentes para lámparas de alta presión.

La exposición en el lugar de trabajo puede tener lugar en su producción y utilización, en el mecanizado de materiales y con los residuos, y depende del procedimiento de trabajo seguido y de las medidas de gestión del riesgo aplicadas en cada caso. La exposición de los seres humanos y el medio ambiente en la fase de uso se estima que es más bien baja, ya que el óxido de aluminio está embebido en su mayoría en una matriz y la mayor parte de las aplicaciones no parecen conllevar una emisión prevista. Sin embargo, podría haber alguna exposición, por ejemplo, por desgaste de herramientas en los neumáticos. Existe un debate en curso sobre si las emisiones en la etapa de residuos podrían conllevar la exposición a cantidades significativas de nanopartículas.

A.2.1.6.- Hidróxidos de aluminio y oxo-hidróxidos de aluminio

También hay diferentes nanopartículas de hidróxidos de aluminio (por ejemplo bayerita y gibbsita) y oxo-hidróxidos de aluminio (por ejemplo boehmita y diáspora). El hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ en forma de polvo se utiliza como retardante de llama y como relleno en moquetas, cauchos, plásticos y espumas plásticas. También se utiliza en pastas de dientes y cosméticos. Los hidróxidos de aluminio se usan a menudo en las industrias de colorantes y plásticos como espesantes y sustancias de relleno y como agentes que reducen la adherencia y aumentan la resistencia al rayado. Además, sirven para mejorar la saturación de color en pinturas y barnices.

A.2.1.7.- Óxidos de hierro: Trióxido de dihierro (óxido férrico, hematites, Fe_2O_3 , CE 215-168 - 2) y tetraóxido de trihierro (óxido ferroso - férrico, magnetita, Fe_3O_4 , CE 215-277-5)

Hay varios tipos de nanoformas de óxidos de hierro siendo las más comunes la nanoforma de hematites (óxido férrico, Fe_2O_3) y la de magnetita (óxido ferroso – férrico, Fe_3O_4).

Ambas sustancias han sido registradas bajo especificación REACH. Sin embargo, los registros son inespecíficos para las nanoformas, aunque algunas referencias podrían interpretarse como una referencia a las mismas. El óxido férrico no se ha clasificado como peligroso y el óxido ferroso-férrico ha sido parcialmente clasificado como peligroso, con la siguiente indicación de peligro (GHS): H251: Se calienta espontáneamente; puede inflamarse.

Las nanopartículas de óxido de hierro muestran un bajo nivel de toxicidad, aunque se han observado en algunos estudios la producción de factores inflamatorios.

Las nanopartículas de óxido férrico se utilizan en aplicaciones de pigmento (por ejemplo, en la industria de automoción o en cosméticos), ya que ofrece tonos limpios de varios colores, pero con alta transparencia y sin dejar de ofrecer protección contra los rayos UV. Las partículas de magnetita se han utilizado durante mucho tiempo para el almacenamiento de datos en cintas magnéticas, unidades de disco duro, etc. Hay una tendencia a usar partículas más pequeñas, incluyendo nanopartículas para estos usos. Otro uso de nanopartículas de magnetita son los ferrofluidos, que son suspensiones coloidales estables de nanopartículas magnéticas en un portador líquido. Los ferrofluidos se utilizan, por ejemplo, en componentes electrónicos como altavoces y discos duros (que previenen la penetración de partículas en el disco duro), o en los amortiguadores en la industria de automoción. Otras aplicaciones emergentes de nanopartículas de óxido de hierro están en la medicina. Después de fijar selectivamente las nanopartículas a las células tumorales, las células se pueden destruir de forma selectiva mediante la aplicación de energía electromagnética. Medicamentos y agentes de diagnóstico fijados a nanopartículas magnéticas podrían ser transportados selectivamente a objetivos en el cuerpo. Otros usos de las nanopartículas de óxido de hierro incluyen medios de pulido, catalizadores, componentes de pilas de combustible, sensores de oxígeno, cerámica y dispositivos optoelectrónicos, remediación de suelo y aguas subterráneas y finalmente tratamiento de aguas.

La exposición en el lugar de trabajo puede tener lugar en su producción y utilización, en el mecanizado de materiales y con los residuos, y depende del procedimiento de trabajo seguido y de las medidas de gestión del riesgo aplicadas en cada caso. Salvo en aplicaciones médicas y cosméticos, la exposición de los seres humanos y el medio ambiente en la fase de uso se estima que es más bien baja, ya que el óxido de hierro está embebido en su mayoría en una matriz y la mayor parte de las aplicaciones no parecen conllevar una emisión prevista. Existe un debate en curso sobre si las emisiones en la etapa de residuos podrían conllevar la exposición a cantidades significativas de nanopartículas. Exposiciones específicas también podrían plantearse en aplicaciones para la recuperación del suelo y las aguas subterráneas, así como en el tratamiento de aguas.

A.2.1.8.- Dióxido de cerio (CeO₂, CE 215-150-4)

El CeO₂ es un óxido de tierras raras con propiedades ópticas específicas. La sustancia dióxido de cerio ha sido registrada bajo especificación REACH. El solicitante del registro ha indicado que la sustancia tiene un nanoforma y ha proporcionado información separada sobre la misma. Ninguna forma se ha clasificado como peligrosa.

Para ciertas líneas celulares y dosis elevadas, se ha observado *in vitro* respuestas inflamatorias a las nanopartículas de dióxido de cerio.

Las películas nanoestructuradas de CeO_{2-x} se utilizan para aplicaciones en dispositivos ópticos, electro-ópticos, microelectrónicos y optoelectrónicos. También como material de pulido para las superficies de cristal y las obleas de silicio, para el acabado de fotomáscaras y unidades de disco, como material anticorrosivo, por ejemplo, en placas de pintura, acero y otros metales arquitectónicos exteriores, y en pilas de combustible. Otra aplicación importante es como aditivo para el combustible diesel catalítico, ya que reduce las emisiones tóxicas y aumenta la eficiencia del combustible.

La exposición en el lugar de trabajo puede tener lugar en su producción y utilización, en el mecanizado de materiales y con los residuos, y depende del procedimiento de trabajo seguido y de las medidas de gestión del riesgo aplicadas en cada caso. Salvo en aplicaciones como aditivo para el combustible, la exposición a los seres humanos y el medio ambiente en la fase de uso se estima que es más bien baja. Existe un debate en curso sobre si las emisiones en la etapa de residuos podrían conllevar la exposición a cantidades significativas de nanopartículas.

A.2.1.9.- Dióxido de circonio (ZrO₂, CE 215-227-2)

Los materiales cerámicos fabricados por sinterización de nano-óxido de circonio (ZrO₂) en polvo tienen una serie de propiedades únicas, incluyendo algunas formas con muy alta resistencia a la fractura.

La sustancia dióxido de circonio sustancia ha sido registrada bajo especificación REACH. Sin embargo, el registro es inespecífico para la nanoforma. No se ha clasificado como peligrosa.

A altas dosis, los test *in vitro* mostraron estrés en las células epiteliales de pulmón humano.

La aplicación más importante del ZrO₂, con cerca del 50%, es en conectores ópticos, seguida de las pilas de combustible, baterías de iones litio, catalizadores y membranas cerámicas. Otras aplicaciones en desarrollo se encuentran en las cerámicas estructurales y electrónicas, empastes dentales, prótesis, lámparas fluorescentes y como agente de pulido.

La exposición en el lugar de trabajo puede tener lugar en su producción y utilización, en el mecanizado de materiales y con los residuos, y depende del procedimiento de trabajo seguido y de las medidas de gestión del riesgo aplicadas en cada caso. La exposición a los seres humanos y el medio ambiente en la fase de uso se estima que es baja, ya que en la mayoría de las aplicaciones se fija en una matriz. Una excepción es la aplicación en implantes biomédicos, donde su desgaste puede conducir a la generación de nano-residuos. Una de las ventajas de

los implantes de cerámica es la menor liberación de partículas de desgaste en comparación con los componentes de polímero o de metal. Existe un debate en curso sobre si las emisiones en la etapa de residuos podrían conllevar la exposición a cantidades significativas de nanopartículas.

A.2.1.10.- Otros nanomateriales dentro de la categoría de óxidos

Otros nanomateriales en el mercado dentro de la categoría de óxidos incluyen titanato de bario, sulfato de bario, titanato de estroncio, carbonato de estroncio, óxido de indio y estaño (ITO) y óxido de antimonio y estaño (ATO).

Los polvos de titanato de bario son la materia prima básica para la producción de capas dieléctricas de cerámica a baja temperatura para los condensadores cerámicos multicapa (MLCC). El óxido de estaño e indio es un material semiconductor utilizado como material de película delgada para la producción de electrodos transparentes en pantallas de cristal líquido, pantallas táctiles, LEDs orgánicos, células solares de película delgada, sensores semiconductores, etc. Debido a su reflectividad a la radiación IR, se utiliza a menudo como recubrimiento de aislamiento térmico en el vidrio de ventana. Sus propiedades anti-estáticas hacen que sea, además, adecuado, por ejemplo, para el embalaje y el almacenamiento de componentes electrónicos sensibles. Sin embargo, el drástico incremento de los precios del ITO en los últimos años debido a la escasez de producción de indio a escala global, ha intensificado la investigación de alternativas. Los óxidos de estaño y antimonio tienen propiedades similares de reflectividad de la radiación IR.

Entre todos estos materiales, sólo las sustancias sulfato de bario y carbonato de estroncio han sido registradas bajo especificación REACH (ambas inespecíficas para los nanomateriales). No se han clasificado como peligrosos. También hay otros óxidos similares, pero con menor información disponible sobre el grado de comercialización de los mismos.

Para otros óxidos que han sido registrados bajo especificación REACH, hay información de la existencia de nanoformas, y también, cierta información contenida en el expediente de registro, podría interpretarse como una referencia a las mismas. Estas sustancias incluyen el trióxido de dibismuto, monóxido de níquel y óxido de diplata. También hay información sobre la existencia de otras nanoformas de óxidos, por ejemplo, una amplia gama de óxidos de tierras raras. En todo caso, la mayor parte de estas sustancias se comercializan sólo a menor escala.

A.2.1.11.- Carbonato de calcio (CaCO₃, CE 207-439-9)

La mayor parte del carbonato de calcio molido en fino es generalmente de un tamaño de partícula por encima de 100 nm. Sin embargo, hay también nanoformas de este material, aunque es difícil obtener una visión completa de la utilización de la nanoforma. Parece ser que el carbonato de calcio ultrafino se utiliza como un relleno avanzado en sellantes y plásticos para marcos de ventanas. Los carbonatos de calcio molidos en fino se utilizan ampliamente

como cargas en papel, plásticos, pinturas y revestimientos, adhesivos y sellantes. También se utilizan como aditivo alimentario (E 170). Sin embargo, en los últimos casos, la mayor parte del material utilizado parece tener un tamaño de partícula por encima de los 100 nm.

La sustancia carbonato de calcio ha sido registrada bajo especificación REACH. El solicitante del registro ha indicado que la sustancia tiene un nanoforma y ha proporcionado información separada sobre la misma. El carbonato de calcio, incluyendo su nanoforma, no ha sido clasificado como peligroso.

A.2.1.12.- Otros nanomateriales inorgánicos no metálicos fuera de la categoría de óxidos

Las sustancias de esta categoría que tienen nanoformas incluyen, por ejemplo, nitruro de aluminio, nitruro de silicio, nitruro de titanio, carbonitruro de titanio, carburo de tungsteno y sulfuro de tungsteno.

Entre estas sustancias, sólo la sustancia carburo de tungsteno ha sido registrada bajo especificación REACH. Sin embargo, el registro es inespecífico para la nanoforma. No se ha clasificado como peligroso.

El nitruro de aluminio se utiliza en la industria electrónica, con diversos tamaños de partícula, incluyendo nanopartículas. Los polvos de nitruro de titanio, con un tamaño de partícula de nano a micrómetros, se usan como aditivo en la producción de materiales sinterizados resistentes al desgaste. Además, se añaden a los plásticos, particularmente al PET. Las nanopartículas de TiN mejoran las propiedades térmicas del material y permiten aumentar el rendimiento de la producción de las botellas de PET. La nanoforma ha sido evaluada y autorizada como un material de contacto en alimentación. Los ensayos *in vitro* muestran efectos citotóxicos a dosis altas. El carburo de tungsteno se utiliza principalmente para el endurecimiento de las superficies de las herramientas de corte, para optimizar el desgaste y la resistencia a la temperatura. Las nanopartículas de carburo de tungsteno están en la barrera para la producción a gran escala. Además, el sulfuro de tungsteno parece ser un lubricante prometedor para condiciones severas.

A.2.2.- Grupo 2: Metales y aleaciones metálicas

A.2.2.1.- Oro (Au, CE 231-165-9)

En 2010, la producción mundial de dispersiones coloidales de oro correspondió a un peso equivalente de 3,5 kilogramos de oro. Las nanopartículas de oro se utilizan sobre todo en aplicaciones médicas, en particular, en el diagnóstico in-vitro. Otras aplicaciones incluyen catalizadores, óptica, células solares, tintas para la electrónica impresa, sensores y revestimientos de superficies.

Entre los pocos estudios disponibles, los resultados sobre la toxicidad de las nanopartículas de oro parecen ser un tanto contradictorios pero hay indicios de respuestas inflamatorias (en

particular para los tamaños de partícula más pequeños). Las nanopartículas de oro tienden a acumularse tras la exposición en el hígado (pero también en otros órganos).

La exposición en el lugar de trabajo puede tener lugar en su producción y utilización, en el mecanizado de materiales y con los residuos, y depende del procedimiento de trabajo seguido y de las medidas de gestión del riesgo aplicadas en cada caso. La exposición a los seres humanos y el medio ambiente en la fase de uso puede ser sustancial en ciertas aplicaciones biomédicas. En la mayor parte del resto, se estima que es relativamente baja debido a que las nanopartículas están embebidas en una matriz. Existe un debate en curso sobre si las emisiones en la etapa de residuos podrían conllevar la exposición a cantidades significativas de nanopartículas.

A.2.2.2.- Plata (Ag, CE 231-131-3)

La plata nanoparticulada fue producida por primera vez en 1880. Fue utilizada durante mucho tiempo en aplicaciones de películas fotográficas. Hoy en día, se utiliza sobre todo en aplicaciones antimicrobianas, donde se necesita una alta liberación de iones de plata (en otras aplicaciones, se utilizan sales de plata o plata granel).

La sustancia plata ha sido registrada bajo especificación REACH. A pesar de disponer de referencias sobre pruebas relativas con las nanoformas, hay una declaración explícita de que la nanoforma no está cubierta por el expediente. El polvo de plata ha sido clasificado como peligroso (Acuática crónica 1 y Acuática Aguda 1) con las siguientes Indicaciones de peligro (GHS): H410: Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos y H400: Muy tóxico para la vida acuática.

Las nanopartículas de plata muestran diversos efectos adversos para la salud en altas dosis. A dosis muy altas, pueden provocar edemas pulmonares y manchas marrones en la piel y órganos del cuerpo (argiria). Hay indicios de que las nanopartículas de plata pueden penetrar la piel, convertirse en sistémicamente disponibles después de la exposición y tender a acumularse en el hígado (pero también en otros órganos). La plata es conocida como un metal altamente ecotóxico, en particular para el medio ambiente acuático. Esto parece estar ligado a la toxicidad de los iones plata. Sin embargo, hay estudios que muestran mayores efectos de las nanopartículas de plata que los que podrían esperarse de la presencia única de iones. También hay preocupación sobre el posible desarrollo de resistencia a los antimicrobianos debido a un mayor uso de la nanoplata, así como de los posibles efectos adversos en los procesos de tratamiento de aguas residuales. La Comisión Europea ha publicado recientemente un mandato al SCENIHR para evaluar la seguridad, la salud y los efectos ambientales de la nanoplata y su papel en la resistencia a los antimicrobianos.

La utilización de la nanoplata para usos antimicrobianos se estima en un 10 % del uso total de este nanomaterial. Estos usos incluyen textiles antimicrobianos para hospitales, apósitos para heridas y ropa deportiva anti-olor, colchones, calcetines o ropa interior. Hay también usos declarados en juguetes, electrodomésticos, refrigeradores y lavadoras, cosméticos, estuches

para lentes de contacto, etc. Una cantidad mucho menor también se aplica en recubrimientos antimicrobianos no textiles. Otros usos de la nanoplata en pequeñas cantidades incluyen tintas para impresoras de inyección de tinta, electrónica impresa, catalizadores, energía fotovoltaica, pantallas y pilas de combustible.

La exposición en el lugar de trabajo puede tener lugar en su producción y utilización, en el mecanizado de materiales y con los residuos, y depende del procedimiento de trabajo seguido y de las medidas de gestión del riesgo aplicadas en cada caso. La exposición de los seres humanos y el medio ambiente en la fase de uso puede ser significativa para las aplicaciones antimicrobianas. Para otras aplicaciones se considera que es baja debido a que las nanopartículas están embebidas en una matriz. Existe un debate en curso sobre si las emisiones en la etapa de residuos podrían conllevar la exposición a cantidades significativas de nanopartículas.

A.2.2.3.- Otras nanopartículas metálicas

Las nanopartículas de aleación platino - paladio se utilizan principalmente en electrónica (producción de condensadores cerámicos multicapa). Otros usos también incluyen la catálisis (incluyendo la depuración de gases de combustión) y las tecnologías energéticas. Las aplicaciones en medicina y en el almacenamiento de datos están actualmente en debate.

Los nanopulvos de cobre (básicamente de tamaños superiores a 100 nm) se utilizan en electrónica y, en menor grado, en tintas. Las nanopartículas de cobre son altamente tóxicas para el medio ambiente acuático.

Las nanopartículas de hierro se utilizan sobre todo en cintas de grabación magnética (partículas de ferrita acicular), aunque este uso está en declive.

Las nanopartículas de titanio se utilizan cada vez más como un compuesto de aleación de materiales ligeros dentro de la industria aeroespacial y cada vez más en el sector de la automoción y como material para implantes médicos.

También hay otras nanopartículas metálicas (por ejemplo, níquel, cobalto, aluminio, zinc, manganeso, molibdeno, tungsteno, lantano, litio) que se utilizan en cantidades más pequeñas, por ejemplo en electrónica, aunque no siempre está claro en qué medida las partículas están por debajo de 100 nm. Las nanopartículas de rodio se han utilizado en catálisis.

A.2.3.- Grupo 3: Nanomateriales con base de carbono

A.2.3.1.- Fullerenos

El fullereno es uno de los cuatro tipos de formas naturales de carbono y presentan una morfología de esfera hueca. Los fullerenos son similares en estructura al grafito, que comprende una lámina de anillos hexagonales de carbono, pero también contienen anillos pentagonales o heptagonales que permiten la formación de las estructuras 3D. Uno de los fullerenos más conocido es el C₆₀, conocido como fullereno Buckminster o bola de Bucky

(*Buckyball*). La molécula más simple con 60 átomos de carbono es esférica con un diámetro de alrededor de 0,71 nm. Los fullerenos son materiales químicamente estables e insolubles en soluciones acuosas.

Los estudios realizados hasta ahora sugieren respuestas oxidantes en los pulmones (inflamación, citotoxicidad y daño tisular) . Existen estudios ecotoxicológicos limitados que indican la posible toxicidad acuática. Sin embargo, algunos de los resultados también puede ser debidos a los disolventes utilizados.

A pesar de actividades significativas de I+D, el mercado actual de los fullerenos y sus derivados se supone que relativamente pequeño, incluidos los aditivos para polímeros utilizados en los equipos de deportes como raquetas de tenis y pelotas de golf (fuerza), cosméticos (color oscuro, cremas anti-envejecimiento para la piel), en pilas de combustible, ánodos de baterías de litio, componentes de las células solares, gafas de protección, etc. También hay investigaciones importantes en aplicaciones médicas.

La exposición en el lugar de trabajo puede tener lugar en su producción y utilización, en el mecanizado de materiales y con los residuos, y depende del procedimiento de trabajo seguido y de las medidas de gestión del riesgo aplicadas en cada caso. La exposición de los seres humanos y el medio ambiente en la fase de uso puede ser significativa, en particular para los cosméticos y aplicaciones biomédicas. Para otras aplicaciones, se considera que es baja debido a que las nanopartículas están embebidas en una matriz. Existe un debate en curso sobre si las emisiones en la etapa de residuos podría conllevar la exposición a cantidades significativas de nanopartículas.

A.2.3.2.- Nanotubos (CNT) y nanofibras de carbono (CNF)

Los CNT son alótropos de carbono con estructura cilíndrica, compuestos por capas de grafeno curvadas. Incluyen dos categorías básicas: los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT). Los CNT exhiben una serie de propiedades nuevas, tales como la extraordinaria resistencia, la conductividad eléctrica y térmica, ... que los hacen potencialmente útiles en muchas aplicaciones industriales de electrónica, los materiales avanzados, energía, etc.

Los nanotubos de carbono (CNT) son tubos que constan de una o más hojas concéntricas de átomos de carbono dispuestos en la misma forma que los átomos de carbono en el grafito ordinario. En el caso de los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), el diámetro del tubo es cercano al nm. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) consisten en varios de estos tubos unos sobre otros. Dependiendo de la estructura del tubo, pueden exhibir una elevada conductividad térmica y eléctrica y una alta relación resistencia-peso.

Los MWCNT han sido registrados bajo especificación REACH. El solicitante del registro ha indicado que la sustancia es un nanomaterial. No se ha clasificado como peligroso. También hay otro registro de MWCNT como grafito. El solicitante del registro también ha indicado que

la sustancia es un nanomaterial. Ha sido clasificada como peligrosa con las siguientes frases de riesgo (SGA): H319: Provoca irritación ocular grave y H335: Puede irritar las vías respiratorias.

En algunos estudios, se observó toxicidad pulmonar (inflamación, citotoxicidad y daño en los tejidos) después de la exposición a CNT. Hay indicios de que existen variaciones entre los diferentes tipos de nanotubos de carbono; los SWCNT se han mostrado más tóxicos que los MWCNT, y los de longitud más larga (> 20µm), resultaron en una mayor patogenicidad. Algunos estudios en animales detectaron que las modificaciones específicas de los CNT mostraron efectos similares a los del amianto. Algunos de los efectos observados también pueden ser catalizados por contaminaciones metálicas.

El uso más extendido de los CNT (< 20 nm) es como producto para impartir conductividad eléctrica a los materiales plásticos, por ejemplo, en los componentes de las unidades de disco o en líneas de combustible fabricadas en plástico para automóviles y defensas (recubrimientos electrostáticos). Otros usos incluyen aditivos para polímeros, pinturas y recubrimientos, pilas de combustible, electrodos, electrolitos y las membranas en baterías, especialmente en las baterías de litio en miniatura. Hay una importante cantidad de investigación y desarrollo de nuevas aplicaciones que podría ampliar el uso de silicio en la electrónica.

Existe un fuerte incremento del uso de nanofibras (espesores entre 20 y 100 nm) en las baterías de iones de litio que es, con mucho, la aplicación más importante. Otros usos incluyen las pilas de combustible, tejidos para la filtración o en compuestos plásticos para las tuberías que transportan combustible.

La exposición en el lugar de trabajo puede tener lugar en su producción y utilización, en el mecanizado de materiales y con los residuos, y depende del procedimiento de trabajo seguido y de las medidas de gestión del riesgo aplicadas en cada caso. Las mediciones de la CNT en el aire en los lugares de trabajo, en empresas de investigación e industriales, han mostrado en algunos casos una posible exposición de los trabajadores. Los niveles más altos de la CNT en aire se encontraron, en particular, donde tenían lugar procesos tales como extrusión y corte de bolsas que contienen estos nanomateriales y aserrado en seco de materiales compuestos que contienen nanomateriales. La exposición de los seres humanos y el medio ambiente en la fase de uso se considera que es baja debido a que los CNT están embebidos en una matriz en la mayoría de los usos. Existe un debate en curso sobre si las emisiones en la etapa de residuos podría conllevar la exposición a cantidades significativas de nanopartículas. Los impactos sobre el reciclaje están también bajo investigación.

A.2.3.3.- Negro de humo (CE 215-609-9)

El negro de humo es un polvo negro que consiste en carbono amorfo en un grado del 80-95%. Se fabrica por combustión incompleta controlada de hidrocarburos. Hay varios grados con diferentes tamaños de partícula primaria, la mayoría de ellos entre 1 y 100 nm (más de 95% de la producción mundial). Sin embargo, también hay grados con tamaños de partículas primarias

de hasta 500 nm. En los materiales industriales, las partículas primarias son normalmente agregados o aglomerados.

La sustancia negro de humo ha sido registrada bajo especificación REACH. En uno de los tres expedientes de registro ha sido clasificado como nanomaterial. También en uno de los tres expedientes ha sido clasificado como peligroso (Carc. 2) con la siguiente Indicación de peligro (GHS): H351: Se sospecha que provoca cáncer; Vía de exposición: Inhalación. En los otros dos expedientes, no ha sido clasificado.

En base a los resultados de los estudios experimentales, la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) de la Organización Mundial de la Salud (OMS) clasifica el negro de humo como un posible carcinógeno para los seres humanos.

Desde el punto de vista epidemiológico, IARC consideró que la evidencia epidemiológica disponible era inconsistente y, por tanto, concluyó que no había pruebas suficientes a partir de estudios epidemiológicos para demostrar que el negro de humo causaba cáncer en los seres humanos.

Varios autores detectaron inflamación, citotoxicidad y daño tisular inducido en los pulmones como consecuencia de la exposición a negro de humo. También se han encontrado algunos efectos cardiovasculares, como consecuencia de la exposición.

Como material de relleno, el negro de humo incrementa sustancialmente la resistencia mecánica al desgaste del caucho. Alrededor del 73 % de la producción mundial se destina a los neumáticos y el otro 19 % a otros productos de caucho. Otras aplicaciones incluyen pigmentos (toners, tintas de impresora) y cargas antiestáticas para los envases de plástico. También hay otros usos documentados como el rimel, sustrato para flores, papel decorativo y fibras, y para la fabricación de electrodos y escobillas de carbono.

La exposición en el lugar de trabajo puede tener lugar en la producción (por ejemplo, en la fabricación de caucho y neumáticos), uso, de la abrasión y de los residuos, y depende del procedimiento de trabajo y de las medidas de gestión del riesgo aplicadas. La exposición de los seres humanos y el medio ambiente en la fase de utilización varía según la aplicación, pero puede ser importante, por ejemplo, la exposición ambiental debida al desgaste de los neumáticos. Existe un debate en curso sobre si las emisiones en la etapa de residuos podrían conllevar la exposición a cantidades significativas de nanopartículas. Los impactos sobre el reciclaje están también bajo investigación.

A.2.3.4.- Copos de grafeno

Los copos de grafeno consisten en láminas de grafito de una sola capa y se han convertido en un tema de investigación relevante desde 2004.

Los copos de grafeno son un semi-metal o semiconductor-gap cero. Tienen una muy alta movilidad electrónica a temperatura ambiente, una alta opacidad y un número importante de otras propiedades que los convierten en un material prometedor para una serie de

aplicaciones, a pesar de que el desarrollo del mercado se encuentra todavía en una etapa temprana. Las aplicaciones potenciales son sensores, transistores de grafeno, circuitos integrados, dispositivos electrocrómicos, electrodos conductores transparentes, células solares y de combustible, materiales antimicrobianos, materiales específicos para los aviones (por ejemplo, protección frente al rayo, prevención de la adhesión de hielo, resistencia a la radiación) y la industria del automóvil (por ejemplo, la prevención de la acumulación de electricidad estática en conducciones de combustible).

La exposición de los seres humanos y el medio ambiente se estima que es más bien baja, ya que el material se embebe normalmente en una matriz en las aplicaciones anteriormente señaladas. El comportamiento de los copos de grafeno en la etapa de fin de vida es aún desconocido.

A.2.4.- Grupo 4: Nanopolímeros y dendrímeros

Hay muchos nanomateriales utilizados como ingredientes en los polímeros y que ya se han descrito en anteriores apartados. Pero además, hay nanopartículas poliméricas específicas, tales como nanotubos, nanofibras, nanopelículas y nanoestructuras. Los polímeros no están sujetos al registro REACH.

Los dendrímeros son un grupo diferenciado con estructuras poliméricas específicas. La mayoría de estas sustancias se encuentran en una etapa inicial de desarrollo de mercado y sus aplicaciones están todavía en fase de investigación y desarrollo.

Las nanopartículas poliméricas son unidades poliméricas a nanoescala, como las nanopartículas de polialcibencenopolidieno (PAB-PDM). Se utilizan, por ejemplo, en los sistemas de liberación de fármacos o como material de relleno en materiales compuestos.

Los nanotubos de polímeros, nanohilos y nanobarras tienen aplicaciones potenciales en dispositivos electrónicos, magnéticos, ópticos, optoelectrónicos y micromecánica. Una de las tipologías de nanotubos poliméricos más prometedoras son los nanotubos de polianilina (PANI) que muestran una buena conductividad y se pueden utilizar en tejidos conductores.

Las fibras de poliglicidilmetaacrilato (PGMA) pueden utilizarse para formar tejidos y "fibras inteligentes", que cambian sus propiedades en función de las condiciones ambientales. Los textiles basados en fibras PGMA pueden cambiar, p.e. entre estados hidrófobo e hidrófilo, conductor y no conductor, entre propiedades ácidas y básicas y también puede cambiar de color.

La nanocelulosa (fibrillas y cristales) se puede utilizar como un material de refuerzo en materiales compuestos y para los implantes médicos.

Las películas de polímero nanoestructuradas son películas poliméricas finas a nanoescala que aparecen principalmente como películas de polialciltiofeno, películas de óxido de poliestireno - polietileno (PS - PEO) o vidrio acrílico (Poli(metil metacrilato) (PMMA). Se utilizan como recubrimientos en el sector biomédico y tienen el potencial para ser utilizadas también en

otros sectores. También hay otras nanopelículas, por ejemplo, basadas en estireno - etileno - butileno - estireno (SEBS).

Las nanoestructuras de poliacrilonitrilo (PAN) posibilitan su utilización en semiconductores, células solares, sensores y membranas en filtros. Sus propiedades eléctricas se basan en un intervalo de banda variable y controlable para el uso como semiconductores.

Los dendrímeros son estructuras moleculares arborescentes similares a los polímeros. Se caracterizan por una superficie específica alta y, cuando se dispersan, por una relación de masa - viscosidad no lineal. Son relativamente caros y no hay mucha información sobre el tamaño del mercado actual. Sus principales aplicaciones incluyen productos farmacéuticos, diodos emisores de luz y láseres, soportes de catalizadores, agentes de reticulación de revestimientos de resina curables por radiación, membranas semi - permeables, aditivos para polímeros y aplicaciones biotecnológicas.

A.2.5.- Grupo 5: Quantum dots

Los puntos cuánticos son pequeños conjuntos (ensamblados), entre 2 y 10 nm, de materiales semiconductores con nuevas propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y catalíticas. Los puntos cuánticos son semiconductores cuyas características electrónicas están estrechamente relacionadas con el tamaño y la forma del cristal individual. Normalmente contienen de 1.000 a 100.000 átomos y se consideran un intermedio entre una estructura sólida extendida y una entidad molecular simple. Los quantum dots semiconductores exhiben propiedades foto-electrónicas diferentes que se relacionan directamente con su tamaño. Las aplicaciones incluyen catálisis, dispositivos ópticos y sensores, imágenes médicas, etc.

Los puntos típicos están hechos de nanomateriales tales como seleniuro de cadmio, sulfuro de cadmio, arseniuro de indio y fosfuro de indio. Se aplican en cantidades más bien pequeñas en la informática, análisis biológicos, dispositivos fotovoltaicos, dispositivos emisores de luz y dispositivos fotodetectores.

A.2.6.- Grupo 6: Nanoarcillas

Las nanoarcillas son nanopartículas de silicatos minerales en capas, tales como montmorillonita, bentonita, caolinita, hectorita, y halosita. Las nanoarcillas pueden tener origen natural o bien ser intencionalmente fabricadas para tener propiedades específicas. Las nanoarcillas tienen usos, por ejemplo, como nanocompuestos poliméricos, en formulaciones de pinturas, tintas, grasas y cosméticos, como vehículo de administración de fármacos, en el tratamiento de aguas residuales y en neumáticos. Varias sustancias que también existen como nanoarcillas han sido registradas bajo especificación REACH. Sin embargo, los expedientes de registro son generalmente inespecíficos para las nanoarcillas. Por otra parte, según fuentes del sector, algunas de las nanoarcillas se producen en la naturaleza y por lo tanto están exentas de registro.

A.2.7.- Grupo 7: Nanocompuestos

Hay diversos tipos de materiales compuestos que incorporan nanomateriales. Estos materiales no se describen aquí por separado, pero se mencionan como posibles aplicaciones de las sustancias mencionadas en anteriores apartados.

A.2.8.- Grupo 8: Otros nanomateriales

Existe información disponible sobre el uso de compuestos de nitrógeno y fósforo en nanoforma como retardantes de llama en la industria textil y de polietercetona en nanoforma como recubrimientos antiadherentes de las cazuelas. Además, hay una serie de sustancias notificadas de conformidad con el Reglamento CLP y que han sido identificadas por el notificador como nanomateriales, y para las cuales puede encontrarse escasa información sobre los usos de la nanoforma. Estos materiales incluyen el dióxido de manganeso, pentóxido de vanadio, óxido de cobre, siloxanos y siliconas.

A3. CONSIDERACIONES PARA EL ESTABLECIMIENTO DE VALORES DE REFERENCIA (VR) PARA LOS NOAA (ISO/TS 12901-1)

En ausencia de VLA específicos para muchos tipos de NOAA, esta sección describe el proceso en relación con uno de estos enfoques que se ha promulgado en versión original por el *Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung* (IFA) de Alemania, para el establecimiento de valores de referencia (VR).

A.3.1.- Enfoque para partículas

Al establecer niveles de referencia para evaluar la eficacia de las medidas de protección, es fundamental señalar que no deben confundirse con los valores límite de exposición profesional basados en la salud (VLA), dado que prácticamente no existe razonamiento toxicológico para el establecimiento de estos niveles de referencia.

Cualquier propuesta pragmática para la evaluación de la eficacia de las medidas de protección contra la exposición NOAA debe tener en cuenta los siguientes requisitos.

- ✓ Como resultado de la falta de información sobre un producto, se debe adoptar un enfoque preventivo
- ✓ En ningún caso el valor límite de polvo general (actualmente figura en mg/m^3) puede excederse como un límite superior.
- ✓ El nivel de referencia recomendado propuesto debe permitir la vigilancia técnica simple. Cualquier otro método más complejo no se pueden utilizar en las operaciones de rutina.

Para obtener los niveles máximos de referencia hay que tener en cuenta las propiedades de los nanomateriales particulados.

El grupo de trabajo sobre nanomateriales de ingeniería de la OCDE acordó una lista priorizada de nanomateriales a abordar. Como ejemplo, la tabla A.3.1 muestra la concentración en número de partículas para la mayoría de estos materiales que es necesario alcanzar para una concentración en masa de $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$, con diámetros de 20, 50, 100 nm. El valor de $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$ constituye un orden de magnitud, por debajo de los valores límite de polvo utilizados en la actualidad.

Para partículas de 200 nm con una densidad de $19.320 \text{ kg}/\text{m}^3$, una concentración de 1.236 de estas partículas por cm^3 de aire daría lugar a una concentración en masa de $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$. La aplicación del valor de 20.000 partículas/ cm^3 , tal y como se indica en referencia de BSI para partículas con un tamaño de 200 nm, resultaría en una concentración másica de aproximadamente $1,6 \text{ mg}/\text{m}^3$. Esta concentración se sitúa en la región de los valores límite para polvo general - fracción de polvo respirable - y por lo tanto no se puede ver como una aplicación del principio de precaución.

Por el contrario, 20.000 partículas con un tamaño de 20 nm por cm^3 de aire corresponden a una concentración de masa de tan sólo $0,0016 \text{ mg}/\text{m}^3$. Esto sería sustancialmente inferior a

cualquier valor límite de polvo respirable. Al mismo tiempo, una concentración de 1.235.400 de estas partículas por cm^3 , con un tamaño de 20 nm, equivalente a $0,1 \text{ mg/m}^3$, sería fácilmente medible y podría reducirse considerablemente en la aplicación del principio de precaución mediante medidas técnicas de protección.

Densidad $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Densidad calculada en número de nanopartículas de dimensión:		
	20 nm $C_{NP} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	60 nm $C_{NP} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	100 nm $C_{NP} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
1,05	$22,74 \cdot 10^6$	$1,46 \cdot 10^6$	$181,90 \cdot 10^3$
1,35	$17,68 \cdot 10^6$	$1,13 \cdot 10^6$	$141,47 \cdot 10^3$
1,65	$14,47 \cdot 10^6$	$0,93 \cdot 10^6$	$115,75 \cdot 10^3$
4,24	$5,63 \cdot 10^6$	$0,36 \cdot 10^6$	$45,40 \cdot 10^3$
5,61	$4,26 \cdot 10^6$	$0,27 \cdot 10^6$	$34,04 \cdot 10^3$
7,30	$3,27 \cdot 10^6$	$0,21 \cdot 10^6$	$26,16 \cdot 10^3$
7,87	$3,03 \cdot 10^6$	$0,19 \cdot 10^6$	$24,26 \cdot 10^3$
10,49	$2,28 \cdot 10^6$	$0,15 \cdot 10^6$	$18,21 \cdot 10^3$
19,32	$1,24 \cdot 10^6$	$0,08 \cdot 10^6$	$9,89 \cdot 10^3$

Tabla A.3.1. - Densidad en número (concentración en número de partículas, calculada para la concentración de masa ejemplo de $0,1 \text{ mg/m}^3$)

Siendo C_{NP} la concentración en número de partículas requerida para lograr una concentración en masa de $0,1 \text{ mg/m}^3$ con nanopartículas del tamaño indicado, en nm.

La concentración en número de nano-partículas - C_{PN} - en el nivel de referencia se ha obtenido por la ecuación (1)

$$C_{NP} = c_m / m_{NP} \quad (1)$$

Donde

c_m es la concentración másica

m_{NP} es la masa de una nanopartícula simple, calculada según la ecuación 2

$$m_{NP} = \pi d^3 \rho / 6 \quad (2)$$

Donde³¹

π es la constante matemática 3,141592654 ...

d es el diámetro de las nanopartículas

ρ es la densidad de las nanopartículas

La tabla A.3.1 muestra que el rango de tamaño y densidad de más de más de un orden de magnitud resulta en un rango de la concentración del número de partículas de más de cinco órdenes de magnitud. Esto no puede ser cubierto por los instrumentos actuales, tales como CPC o SMPS, dadas las limitaciones en la gama de tamaños de partículas medida por estos instrumentos. Además, la concentración en la atmósfera de trabajo de los NOAA de interés puede ser difícil de distinguir de la concentración de partículas de fondo. El tamaño y la densidad de las nanopartículas se deben emplear como criterio de clasificación para la derivación del nivel de referencia recomendado.

A.3.2.- Método para fibras

Aplicando los mismos argumentos anteriores a las nano-fibras³² (por ejemplo, nano-barras y nano-tubos), la ecuación (2) tiene que ser modificada de acuerdo con la ecuación (4).

$$m_{NP} = \pi(d_e^2 - d_i^2)L\rho/4$$

Donde

m_{NP} es la masa de una nanofibra simple

L es la longitud de la fibra

d_e es el diámetro exterior de la fibra

d_i es el diámetro interior de la fibra ($d_i = 0$: nanobarra, $d_i \neq 0$: nanotubo)

π es la constante matemática 3,141592654 ...

ρ es la densidad de las nanopartículas³³

³¹ NOTA 1: Se utiliza como aproximación la densidad del material macroscópico a granel y se supone que las nanopartículas son nanopartículas esféricas con un diámetro, d .

³² NOTA 2: Los términos "nanofibra", "nanotubo" y "nanobarra" se utilizan aquí en el sentido de la especificación técnica ISO / TS 27687.

EJEMPLO: La tabla A.3.2 muestra la concentración en número de fibras que es necesaria para alcanzar una concentración en masa de $0,1 \text{ mg} / \text{m}^3$ para fibras con una longitud de $5 \text{ }\mu\text{m}$, con diferentes diámetros exteriores e interiores y densidades:

ρ (g/cm^3)	D_e (Nm)	D_i (Nm)	C_F (m^{-3})	C_F (cm^{-3})
2,26	0,5	0	$4,5 \cdot 10^{13}$	$4,5 \cdot 10^7$
	1		$1,1 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^7$
	2		$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^6$
	5		$5 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^5$
	0,5	0,4	$1,10 \cdot 10^{14}$	$1,10 \cdot 10^8$
	1	0,9	$8,7 \cdot 10^{13}$	$8,7 \cdot 10^7$
	2	1,9	$7,8 \cdot 10^{13}$	$7,8 \cdot 10^7$
	5	4,9	$7,3 \cdot 10^{13}$	$7,3 \cdot 10^7$
0,32	0,5		$3,18 \cdot 10^{14}$	$3,18 \cdot 10^8$
	1		$7,96 \cdot 10^{13}$	$7,96 \cdot 10^7$
	2		$2 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^7$
	5		$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^6$

Tabla A.3.2 – Concentración en número

siendo C_F : concentración en número de fibras necesarias para conseguir una concentración másica de $0,1 \text{ mg} / \text{m}^3$ con fibras de $5 \text{ }\mu\text{m}$ de longitud, diferentes densidades, diámetros exteriores y espesores de pared ($0,1 \text{ nm}$ y $0,6 \text{ nm}$, resp.); todos los valores se redondean.

³³ NOTA 2: Para definir la densidad de un nanotubo (pared simple), tal y como se considera aquí, la masa de la pared se divide por el volumen total del tubo. Otra definición diferente de la densidad puede referirse al tamaño de un aglomerado de tubos y sus respectivas masas que podría dar lugar a diferentes densidades. En cualquier caso, hay que aclarar la definición que se utiliza de densidad. Por lo tanto, en el ejemplo 2, para las nanofibras de carbono se utiliza la densidad del grafito ($2,26 \text{ g}/\text{cm}^3$) y para los MWCNTs un valor típico de $0,32 \text{ g}/\text{cm}^3$ (por simplicidad, los MWCNTs se asimilan a varillas con esa densidad).

Según la ecuación modificada (5):

$$C_F = c_m/m_{NF} \quad (5)$$

Donde

C_F es la concentración en número de fibras

c_m es la concentración másica

m_{NF} es la masa de una nanofibra simple

En contraste con estos resultados, la norma BS 6699-2 recomienda un valor de 104 fibras/m³ para NOAA fibrosos, con referencia al valor recomendado en el UK para el amianto (durante los trabajos deremediación), ya que los CNT biopersistentes satisfacen la definición de fibra de la OMS o tienen dimensiones similares y por tanto podrían producir efectos similares a las fibras de amianto.

Sin embargo, las mediciones en los lugares de trabajo han demostrado que pueden alcanzarse concentraciones de aproximadamente 1 µg/m³ de SWCNT. Como se muestra en el ejemplo anterior, 1 µg/m³ corresponde a aproximadamente a un valor de 10⁹ a 10¹¹ fibras/m³. Esto muestra una gran divergencia entre los posibles valores de referencia basados en el número o en la experiencia práctica.

La monitorización de un valor por encima de 10⁴ fibras/m³ en las plantas industriales se ve obstaculizada por la ausencia de métodos de muestreo de fiabilidad asegurada, sus correspondientes métodos de análisis así como los criterios para el recuento de las fibras y la determinación de la concentración.

En la práctica, los instrumentos en tiempo real, tales como el CPC, no serían adecuados para medir concentraciones tan bajas: 10⁴ fibras/m³ es equivalente a 10⁻² fibras/cm³, en comparación con el límite de detección típico que se sitúa en 10² fibras/cm³ para estos instrumentos. Además, los valores límite existentes para las fibras de amianto se refieren a fibras libres en la atmósfera de trabajo, mientras que una gran cantidad de CNT comercialmente disponibles, existen formando estructuras complejas. En este sentido, no existe ninguna regla o convención disponible para contabilizar tales estructuras. Por tanto, es urgente el desarrollo de métodos de análisis y de convenciones para la interpretación.

A4.- NORMALIZACIÓN EN NANOTECNOLOGÍAS

A4.1.- ISO/TC 229 – Nanotecnologías

La relación de documentos de normalización publicados hasta la fecha es la siguiente (Mayo 2014):

- 1 ISO/TS 10797:2012 Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using transmission electron microscopy
- 2 ISO/TS 10798:2011 Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis
- 3 ISO 10801:2010 Nanotechnologies -- Generation of metal nanoparticles for inhalation toxicity testing using the evaporation/condensation method
- 4 ISO 10808:2010 Nanotechnologies -- Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing
- 5 ISO/TS 10867:2010 Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy
- 6 ISO/TS 10868:2011 Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectroscopy
- 7 ISO/TR 10929:2012 Nanotechnologies -- Characterization of multiwall carbon nanotube (MWCNT) samples
- 8 ISO/TS 11251:2010 Nanotechnologies -- Characterization of volatile components in single-wall carbon nanotube samples using evolved gas analysis/gas chromatograph-mass spectrometry
- 9 ISO/TS 11308:2011 Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using thermogravimetric analysis
- 10 ISO/TR 11360:2010 Nanotechnologies -- Methodology for the classification and categorization of nanomaterials
- 11 ISO/TR 11811:2012 Nanotechnologies -- Guidance on methods for nano- and microtribology measurements
- 12 ISO/TS 11888:2011 Nanotechnologies -- Characterization of multiwall carbon nanotubes -- Mesoscopic shape factors
- 13 ISO/TS 11931:2012 Nanotechnologies -- Nanoscale calcium carbonate in powder form -- Characteristics and measurement
- 14 ISO/TS 11937:2012 Nanotechnologies -- Nanoscale titanium dioxide in powder form -- Characteristics and measurement
- 15 ISO/TS 12025:2012 Nanomaterials -- Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols
- 16 ISO/TR 12802:2010 Nanotechnologies -- Model taxonomic framework for use in developing vocabularies -- Core concepts
- 17 ISO/TS 12805:2011 Nanotechnologies -- Materials specifications -- Guidance on specifying nano-objects
- 18 ISO/TR 12885:2008 Nanotechnologies -- Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies

- 19 ISO/TS 12901-1:2012 Nanotechnologies -- Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 1: Principles and approaches
- 20 ISO/TS 12901-2:2014 Nanotechnologies -- Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 2: Use of the control banding approach.
- 21 ISO/TR 13014:2012 Nanotechnologies -- Guidance on physico-chemical characterization of engineered nanoscale materials for toxicologic assessment
- 22 ISO/TR 13014:2012/Cor 1:2012
- 23 ISO/TR 13121:2011 Nanotechnologies -- Nanomaterial risk evaluation
- 24 ISO/TS 13278:2011 Nanotechnologies -- Determination of elemental impurities in samples of carbon nanotubes using inductively coupled plasma mass spectrometry
- 25 ISO/TR 13329:2012 Nanomaterials -- Preparation of material safety data sheet (MSDS)
- 26 ISO/TS 13830:2013 Nanomaterials – Guidance on voluntary labelling for consumer products containing manufactured nano-objects-
- 27 ISO/TS 14101:2012 Surface characterization of gold nanoparticles for nanomaterial specific toxicity screening: FT-IR method
- 28 ISO/TR 14786:2014 Nanotechnologies – Considerations for the development of chemical nomenclature for selected nano-objects
- 29 ISO/TS 16195:2013 Nanotechnologies -- Guidance for developing representative test materials consisting of nano-objects in dry powder form
- 30 ISO/TR 16197:2014 Nanotechnologies – Compilation and description of toxicological screening methods for manufactured nanomaterials
- 31 ISO/TS 16550:2014 Nanotechnologies – Determination of silver nanoparticles potency by release of muramic acid from *Staphylococcus aureus*.
- 32 ISO/TS 17200:2013 Nanotechnology -- Nanoparticles in powder form -- Characteristics and measurements
- 33 ISO/TS 27687:2008 Nanotechnologies -- Terminology and definitions for nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplate
- 34 ISO 29701:2010 Nanotechnologies -- Endotoxin test on nanomaterial samples for *in vitro* systems -- Limulus amoebocyte lysate (LAL) test
- 35 IEC/TS 62622:2012 Artificial gratings used in nanotechnology -- Description and measurement of dimensional quality parameters
- 36 ISO/TS 80004-1:2010 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 1: Core terms
- 37 ISO/TS 80004-3:2010 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 3: Carbon nano-object
- 38 ISO/TS 80004-4:2011 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 4: Nanostructured materials
- 39 ISO/TS 80004-5:2011 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 5: Nano/bio interface
- 40 ISO/TS 80004-6:2013 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 6: Nano-object characterization
- 41 ISO/TS 80004-7:2011 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 7: Diagnostics and therapeutics for healthcare
- 42 ISO/TS 80004-8:2013 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 8: Nanomanufacturing processes

Los proyectos de norma actualmente en marcha son:

- 1 ISO/NP TR 16196 Nanotechnologies - Guidance on sample preparation methods and dosimetry considerations for manufactured nanomaterials
- 2 ISO/DTR 17302 Nanotechnologies -- Framework for identifying vocabulary development for nanotechnology applications in human healthcare
- 3 ISO/NP TS 17466 Use of UV-Vis absorption spectroscopy in the characterization of cadmium chalcogenide semiconductor -- Nanoparticles (Quantum dots)
- 4 ISO/NP TS 18110 Nanotechnologies -- Vocabularies for science, technology and innovation Indicators
- 5 ISO/AWI TR 18196 Nanotechnologies -- Measurement method matrix for nano-objects
- 6 ISO/AWI TR 18401 Nanotechnology -- Plain language guide to vocabulary
- 7 ISO/AWI TR 18637 General framework for the development of occupational exposure limits for nano-objects and their aggregates and agglomerates
- 8 ISO/AWI TS 18827 Nanotechnologies -- Comparing the toxic mechanism of synthesized zinc oxide nanomaterials by physicochemical characterization and reactive oxygen species properties
- 9 ISO/AWI 19006 Effects of nanoparticles on cell oxidative stress
- 10 ISO/AWI 19007 Effects of nanoparticles on cell viability
- 11 ISO/NP TR 19057 The use and suitability of *In Vitro* Tests and Methodologies to assess Nanomaterial Biodurability
- 12 ISO/NP TS 19337 Nanotechnologies -- Evaluation methods of the validity of nanomaterial working dispersions used for *in vitro* toxicity testing
- 13 ISO/NP TS 19590 Nanotechnologies – Detection and characterization using single-particle ICP-MS
- 14 ISO/NP TR 19601 Nanotechnologies – Nano-object aerosol generators for inhalation toxicity studies
- 15 ISO/NP TR 19716 Nanotechnologies – Characterization of Cellulose Nanocrystals – Particle Morphology, Purity and Surface properties.
- 16 ISO/NP TR 19733 Matrix of characterization and measurement methods for Graphene
- 17 IEC/CD TS 62607-2-1 Nanomanufacturing - key control characteristics for CNT film applications – Resistivity
- 18 ISO/TS 80004-1:2010/AWI Amd 1
- 19 IEC/NP TS 80004-2 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 2: Nano-objects: Nanoparticle, nanofibre and nanoplate
- 20 ISO/AWI TS 80004-9 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 9: Nano-enabled electrotechnical products and systems
- 21 ISO/AWI TS 80004-10 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 10: Nano-enabled photonic components and systems
- 22 ISO/WD TS 80004-11 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 11: Nanolayer, nanocoating, nanofilm, and related terms
- 23 ISO/WD TS 80004-12 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 12: Quantum phenomena in nanotechnology

- 24 ISO/NP 80004-13 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 13: Graphene and other two dimensional materials

A4.2.- CEN/TC 352 – Nanotecnologías

La relación de documentos de normalización publicados hasta la fecha refiere básicamente a la adopción de 5 normas ISO equivalentes:

- 1 CEN ISO/TR 11811:2012 Nanotechnologies - Guidance on methods for nano- and microtribology measurements (ISO/TR 11811:2012)
- 2 CEN ISO/TS 27687:2009 Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate (ISO/TS 27687:2008, Corrected version 2009-02-01)
- 3 EN ISO 10801:2010 Nanotechnologies - Generation of metal nanoparticles for inhalation toxicity testing using the evaporation/condensation method (ISO 10801:2010)
- 4 EN ISO 10808:2010 Nanotechnologies - Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing (ISO 10808:2010)
- 5 CEN ISO/TS 13830:2013 Nanotechnologies - Guidance on voluntary labelling for consumer products containing manufactured nano-objects (ISO/TS 13830:2013)
- 6 EN ISO 29701:2010 Nanotechnologies - Endotoxin test on nanomaterial samples for *in vitro* systems - Limulus ameobocyte lysate (LAL) test (ISO 29701:2010)

Actualmente se encuentran dentro del programa de trabajo del TC 352 son siguientes proyectos:

- 1 prCEN ISO/TS 80004-1 Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core terms
- 2 prCEN ISO/TS 80004-4 Nanotechnologies - Vocabulary - Part 4: Nanostructured materials
- 3 prCEN ISO/TS 80004-3 (WI=00352017) Nanotechnologies - Vocabulary - Part 3: Carbon nano-objects.

A4.3.- AENOR AEN/GT15 - Nanotecnología

El AEN/GT15 ha posibilitado la versión española de las normas:

- 12 UNE-ISO/TR 12885:2010 IN. Nanotecnologías. Prácticas de seguridad y salud en lugares de trabajo relacionados con las nanotecnologías.
- 13 UNE-CEN ISO/TS 27687:2010. Nanotecnologías. Terminología y definiciones para nano-objetos. Nanopartícula, nanofibra y nanoplaca. (ISO/TS 27687:2008)

A5. EJEMPLOS DE PTS SIMPLIFICADOS PARA PYMES

(EMPRESA)	REGISTRO DE NANOPRODUCTOS	Pag.
		1/1
		FORMATO
		D.09.05-01/00

Nº	DENOMINACIÓN	ZONA DE ALMACENAMIENTO	ZONA DE UTILIZACIÓN	FICHA DE SEGURIDAD	OBSERVACIONES

SISTEMÁTICA

El **Coordinador de Seguridad** incluye en el presente documento los nanomateriales - o productos que los contienen - utilizados en la empresa y dispone de copia archivada de todas las Fichas de Seguridad de los mismos. En caso de no disponibilidad de la ficha del fabricante y hasta que se encuentre disponible, el **Coordinador de Seguridad**, elaborará una ficha propia con el estado del arte. Cada **Departamento** usuario archiva las fichas de seguridad utilizadas en su área, que son comunicadas y accesibles a todo el personal afectado.

El **Responsable de Departamento** comunica por escrito al **Coordinador de Seguridad** la necesidad de un producto nuevo, nanomaterial o producto que lo contiene. Ambos realizan su elección teniendo en cuenta que debe elegirse el producto que siendo acorde con las necesidades, presente menores riesgos.

El **Responsable de Departamento** realiza la solicitud de compra al proveedor correspondiente solicitando la Ficha de Seguridad y, a la recepción del producto, comprueba visualmente el estado de los envases y del etiquetado. En caso de no conformidad, lo identifica como producto no conforme y lo separa del resto para su devolución al proveedor.

Tanto el almacenamiento como la utilización de los nanomateriales o de los productos que los contienen, se realiza en la empresa de conformidad con las Fichas de Seguridad y la reglamentación aplicable, teniendo en cuenta principalmente, las incompatibilidades y stock máximos, al objeto de reducir los riesgos medioambientales y de seguridad y salud en el trabajo.

A6. BIBLIOGRAFIA

ACGIH [2013]. Industrial ventilation: a manual of recommended practice for design. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

AENOR [1995] UNE-EN 481:1995 Atmósferas en los puestos de trabajo. Definición de las fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles.

AENOR [1996] UNE-EN 689:1996 Atmósferas en el lugar de trabajo. Directrices para la evaluación de la exposición por inhalación de agentes químicos para la comparación con los valores límite y estrategia de la medición.

AENOR [2001] UNE-CR 13841:2001 Atmósferas en el lugar de trabajo. Fundamento científico para describir la influencia del período de referencia en la presentación de los datos de una exposición.

AENOR [2003] UNE 81550:2003 Atmósferas en el lugar de trabajo. Determinación de materia particulada (fracción respirable) con contenido en sílice libre cristalina, en aire. Método gravimétrico/espectrofotometría de infrarrojos.

AENOR [2004] UNE-EN 14042:2004 Atmósferas en los lugares de trabajo. Directrices para la aplicación y uso de procedimientos para evaluar la exposición a agentes químicos y biológicos.

AENOR [2006] UNE 81752:2006 Atmósferas en el lugar de trabajo. Determinación de fibras de amianto y otras fibras en aire. Método del filtro de membrana/microscopía óptica de contraste de fases.

AENOR [2007] UNE-EN 15051:2007 Atmósferas en los lugares de trabajo. Medición del estado pulverulento de los materiales a granel. Requisitos y métodos de ensayo de referencia.

AENOR [2011] UNE-EN ISO 28439:2011 Atmósferas en los lugares de trabajo. Caracterización de aerosoles ultrafinos y nanoaerosoles. Determinación de la distribución de tamaños y de la concentración en número utilizando sistemas de análisis diferencial de la movilidad eléctrica.

AENOR [2012] UNE-EN 482:2012 Exposición en el lugar de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos de medida de los agentes químicos.

ASBACH C. et al. (2012) NANOGEM: Standard Operation Procedures. Federal Ministry of Education and Research.

BAU, S. (2012). Laboratory performance evaluation of the aero PS300 personal sampler for fractionating of manufactured nanoparticles. SENN 2012.

BAYER MATERIALSCIENCE [2010]. Occupational exposure limit (OEL) for Baytubes defined by Bayer MaterialScience. Leverkusen, Germany: Bayer MaterialScience.

BROUWER D [2010]. Exposure to manufactured nanoparticles in different workplaces. Toxicology 269(2):120–127.

- BROUWER DK, GIJSBERS JHJ, LURVINK MWM [2004]. Personal exposure to ultrafine particles in the workplace: exploring sampling techniques and strategies. *Ann Occup Hyg* 48(5):439–453.
- BROUWER D, BERGES M, VIRJI MA, FRANSMAN W, BELLO D, HODSON L, GABRIEL S, TIELEMANS E. (2012) Harmonization of Measurement Strategies for Exposure to Manufactured Nano-Objects; Report of a Workshop, *Ann. Occup. Hyg.* 2012: 1–9 .
- BSI [2007a]. Nanotechnologies, part 1: good practice guide for specifying manufactured nanomaterials. Reston, VA: British Standards Institution, Publication No. PD 6699-1:2007.
- BSI [2007b]. Nanotechnologies, part 2: guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials. Reston, VA: British Standards Institution Publication No. PD 6699-2:2007.
- BSI [2007c] OHSAS 18001:2007 Sistemas de gestión de la seguridad y salud en el trabajo. Requisitos.
- BSI [2008] 18002:2008 Sistemas de gestión de la seguridad y salud en el trabajo. Directrices para la implementación de OHSAS 18001:2007.
- CORNELISSEN R. et al (2011) Guidance on working safely with nanomateriales and nanoproducs.
- CONTI JA, KILLPACK K, GERRITZEN G, HUANG L, MIRCHEVA M, DELMAS M, HATHORN BH, APPELBAUM RP, HOLDEN PA [2008]. Health and safety practices in the nanomaterials workplace: results from an international survey. *Environ Sci Technol* 42(9):3155–3162.
- DUUREN-STUJUMAN, B., VINK, S., BROWER, D., KROESE, D., HEUSSEN, H, VERBIST, K., TIELEMANS, E., VAN NIFTRIK, M. and FRANSMAN, W. (2011) Stoffenmanager Nano: Description of the conceptual control banding model. TNO Report V9216, 45 pp.
- EASAC-JRC Report (2011). Impact of Engineered Nanomaterials on Health: Considerations for benefit-risk assessment.
- EC (1989) Directive 89/391/EEC of 12 June 1989 on the introduction of measures to encourage improvements in the safety and health of workers at work.
- EC (1998) Council Directive 98/24/EC of 7 April 1998 on the protection of the health and safety of workers from the risks related to chemical agents at work.
- EC (2006) Regulation No 1907/2006 - REACH of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) and establishing a European Chemicals Agency.
- EC (2012) 572; European Commission 2nd Regulatory Review on nanomaterials.
- ELDER A, GELEIN R, SILVA V, FEIKERT T, OPANASHUK L, CARTER J, POTTER R, MAYNARD A, ITO Y, FINKELSTEIN J, OBERDORSTER G [2006]. Translocation of inhaled ultrafine manganese oxide particles to the central nervous system. *Environ Health Perspect* 114(8):1172–1178.
- EU-OSHA [2009]. Literature review: workplace exposure to nanoparticles. Bilbao, Spain: European Agency for Safety and Health at Work, p. 89.

FNV, VNO, CNW (2011) Guidance Working Safely With Nanomaterials and Nanoproducts. The guide for employers and employee. May 2011.

GOLANSKI, L., GUILLOT, A., TARDIF, F. (2008) Are conventional protective devices such as fibrous filter media, respirator cartridges, protective clothing and gloves also efficient for nanoaerosols? Project Nanosafe.

HERAG (2007) HERAG Fact Sheet 01. Assessment of occupational dermal exposure and dermal absorption for metals and inorganic metal compound. EBRC, 2007.

HSE (1999) The Assessment of Workplace Exposure to Substances Hazardous to Health The EASE Model, Version 2 for Windows, UK HSE, Bootle, Liverpool (UK)

HSE [2004]. Nanoparticles: an occupational hygiene review. By Aitken RJ, Creely K S, Tran CL. London: Health and Safety Executive, Health & Safety Executive Publication No. RR 274.

HUGHSON (2005). An occupational hygiene assessment of dermal inorganic lead exposures in primary and intermediate user industries; IOM Research report TM/04/06, January 2005.

IFA [2009]. Criteria for assessment of the effectiveness of protective measures [<http://www.dguv.de/ifa/en/fac/nanopartikel/beurteilungsmassstaebe/index.jsp>].

International Commission on Radiological Protection (ICPR) (1994) Human respiratory tract model for radiological protection. ICPR Publication 66. Ed. Pergamon Press, Elmsford, NY.

ISHT (2013) Guía técnica de agentes químicos presentes en el lugar de trabajo. 168 pp.

ISO (2007) ISO/TR 27628:2007 Workplace atmospheres -- Ultrafine, nanoparticle and nanostructured aerosols -- Inhalation exposure characterization and assessment

ISO [2008a] ISO/TR 12885:2008 Nanotechnologies -- Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies

ISO [2008b] ISO/TS 27687:2008 Nanotechnologies -- Terminology and definitions for nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.

ISO [2010a] ISO/TS 80004-1:2010 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 1: Core terms

ISO [2010b] ISO/TS 80004-3:2010 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 3: Carbon nano-objects

ISO [2010c] ISO/TS 80004-1:2010 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 1: Core terms

ISO (2011a) ISO/TR 14294:2011 Workplace atmospheres. Measurement of dermal exposure -- Principles and methods.

ISO [2011b] ISO/TS 80004-4:2011 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 4: Nanostructured materials

ISO (2011c) ISO 28439:2011 Workplace atmospheres. Characterization of ultrafine aerosols/nanoaerosols. Determination of the size distribution and number concentration using differential electrical mobility analysing systems.

ISO (2012a) ISO/TS 11937:2012 Nanotechnologies. Nanoscale titanium dioxide in powder form. Characteristics and measurement

ISO [2012b] ISO/TS 12901-1:2012 Nanotechnologies -- Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 1: Principles and approaches.

ISO [2013] ISO/TS 80004-6:2013 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 6: Nano-object characterization.

ISO [2014] ISO/TS 12901-2:2014 Nanotechnologies – Guidelines for occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2: The use of the Control Banding approach in occupational risk management.

KIM SC, HARRINGTON MS, PUI DYH [2007]. Experimental study of nanoparticles penetrations through commercial filter media. *J Nanopart Res* 9:117–125.

KUHLBUSCH TAJ, ASBACH C, FISSAN H, GÖHLER D, STINTZ (2011) J. Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review, Part. *Fibre Toxicol.* 2011, 27; 8:22.

MAYNARD AD, WARHEIT DB, PHILBERT MA. (2011) The new toxicology of sophisticated materials: nanotoxicology and beyond. *Toxicol Sci.* Mar;120 Suppl 1:S109-29.

METHNER M, HODSON L, DAMES A, GERACI C [2010]. Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials—part B: results from 12 field studies. *J Occup Environ Hyg* 7(3):163–176.

NIOSH (1994) Method 9100 LEAD in Surface Wipe Samples

NIOSH [1997]. Control of dust from powder dye handling operations. Cincinnati: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention.

NIOSH (1998) Method 0600 Particulates not otherwise regulated, respirable.

NIOSH (2003) Method 7300 Elements (ICP-AES).

NIOSH [2004]. NIOSH respirator selection logic. Cincinnati, Ohio: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. (NIOSH) 2005–100.

NIOSH [2008]. Safe Nanotechnology in the Workplace DHHS (NIOSH) Publication 2008-112

NIOSH [2009a]. Approach to safe nanotechnology: managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2009–125.

NIOSH [2009b]. Qualitative risk characterization and management of occupational hazards: control banding (CB)—a literature review and critical analysis. Cincinnati, Ohio: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention,

National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2009–152.

NIOSH [2009c]. Approaches to Safe Nanotechnology, Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials DHHS (NIOSH) Publication 2009-125

NIOSH [2011]. Current intelligence bulletin 63: occupational exposure to titanium dioxide. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 201–160.

NIOSH [2013]. Current intelligence bulletin 65: occupational exposure to carbon nanotubes and nanofibers. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human.

NIOSH [2014]. Current Strategies for Engineering Controls in Nanomaterial Production and Downstream Handling Processes (NIOSH Pub. 2014-102).

NNI [no date]. Manufacturing at the nanoscale [<http://nano.gov/nanotech-101/what/manufacturing>]. Date accessed: October 18, 2012.

OECD [2009]. No 11: emission assessment for identification of sources and release of airborne manufactured nanomaterials in the workplace: compilation of existing guidance. Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development, ENV/JM/MONO (2009)16.

OECD (2010) Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 27.

PAIK SY, ZALK DM, SWUSTE P [2008]. Application of a pilot control banding tool for risk level assessment and control of nanoparticle exposures. *Ann Occup Hyg* 52(6):419–428.

PAMACHANDRAN G, OSTRAT M, EVANS D, METHNER M, O'SHAUGHNESSY P, D'ARCY J, GERACI C, STEVENSON, MAYNARD A, RICKABOUGH K [2011]. A strategy for assessing workplace exposures to nanomaterials. *J Occup Environ Hyg* 8:673–685.

PARK J, RAMACHANDRAN G, RAYNOR P, EBERLY L, OLSON G [2010]. Comparing exposure zones by different exposure metrics for nanoparticles using statistical parameters: contrast and precision. *Ann Occup Hyg* 54(7):799–812.

PARK J, RAMACHANDRAN G, RAYNOR P, KIM S [2011]. Estimation of surface area concentration of workplace incidental nanoparticles based on number and mass concentrations. *J Nanopart Res* 13(10):4897–4911.

PETERS TM, ELZEY S, JOHNSON R, PARK H, GRASSIAN VH, MAHER T, O'SHAUGHNESSY P [2009]. Air-borne monitoring to distinguishing engineered nanomaterials from incidental particles for environmental health and safety. *J Occup Environ Hyg* 6:73–81.

PUI DYH [1996]. Direct-reading instrument for workplace aerosol measurements: a review. *Analyst* 121:1215–1224.

PUZYN T, GAJEWICZ A, RASULEV B, DINADAYALANE T, URBASZEK P, LESZCZYNSKA D, LESZCZYNSKI J. (2012) Advancing risk assessment of engineered nanomaterials: Application of computational approaches. *Adv Drug Deliv Rev.* 2012, 64:1663-1693.

SCENIHR (2007) The appropriateness of the risk assessment methodology in accordance with the Technical Guidance Documents for new and existing substances for assessing the risks of nanomaterials. Report 2007.

SCHULTE P, GERACI C, ZUMWALDE R, HOOVER M, KUEMPEL E [2008]. Occupational risk management of engineered nanoparticles. *J Occup Environ Hyg* 5(4):239–249.

SCHULTE PA, MURASHOV V, ZUMWALDE R, KUEMPEL ED, GERACI CL. (2010) Occupational exposure limits for nanomaterials: State of the art. *J Nanopart Res* (2010) 12:1971–1987.

Second Implementation Report 2007-2009. Nanosciences and Nanotechnologies: An action plan for Europe 2005-2009.

SHAFER R, RENGASAMY S [2009]. Respiratory protection against airborne nanoparticles: a review. *J Nanopart Res* 11(7):1661–1672.

TECNALIA (2013) Manual práctico para la integración en la PYME de la gestión de riesgos derivados de la nanotecnología y de los nanomateriales (NanoBook2). Memoria final de proyecto, 135 pp.

TRS (2004) Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. London: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004.

UKNSPG (2012) Working safely with nanomaterials in research & development. UK-Nanosafety partnership Group, 44 pp.

VAN DUUREN- STUURMAN B, PELZER J, MOEHLMANN C, BERGES M, BARD D, WAKE D, MARK D, JANKOWSKA E, BROUWER D.) A Structured Observational Method to Assess Dermal Exposure to Manufactured Nanoparticles (MNPs): DREAM as an Initial Assessment Tool *Int J Occup Environ Health*, 16:397–403.

VAN BROEKHUIZEN P, VAN VEELLEN W, STREEKSTRA WH, SCHULTE P, REIJNDERS L. (2012) Exposure limits for nanoparticles: report of an international workshop on nano reference values. *Ann Occup Hyg.* (2012) 56(5):515-24.

VOGEL, U., SAVOLAINEN, K., WU, O., VAN TONGEREN, M., BROUWER, D. and BERGES, M. (2014) Handbook of nanosafety. Measurement, Exposure and Toxicology. Elsevier, 357 pp.



Parque Tecnológico de Bizkaia, ed.202 | 48170 Zamudio – Bizkaia | T.: 946002323
info@ehsadvance.com | www.ehsadvance.com