



GOBIERNO DE ESPAÑA

MINISTERIO DE EMPLEO Y SEGURIDAD SOCIAL

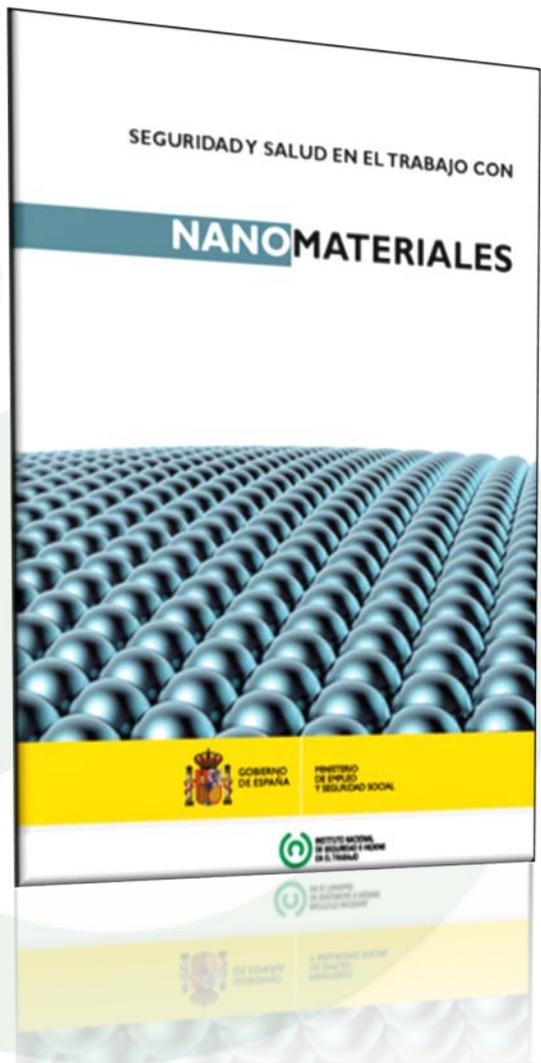


INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO



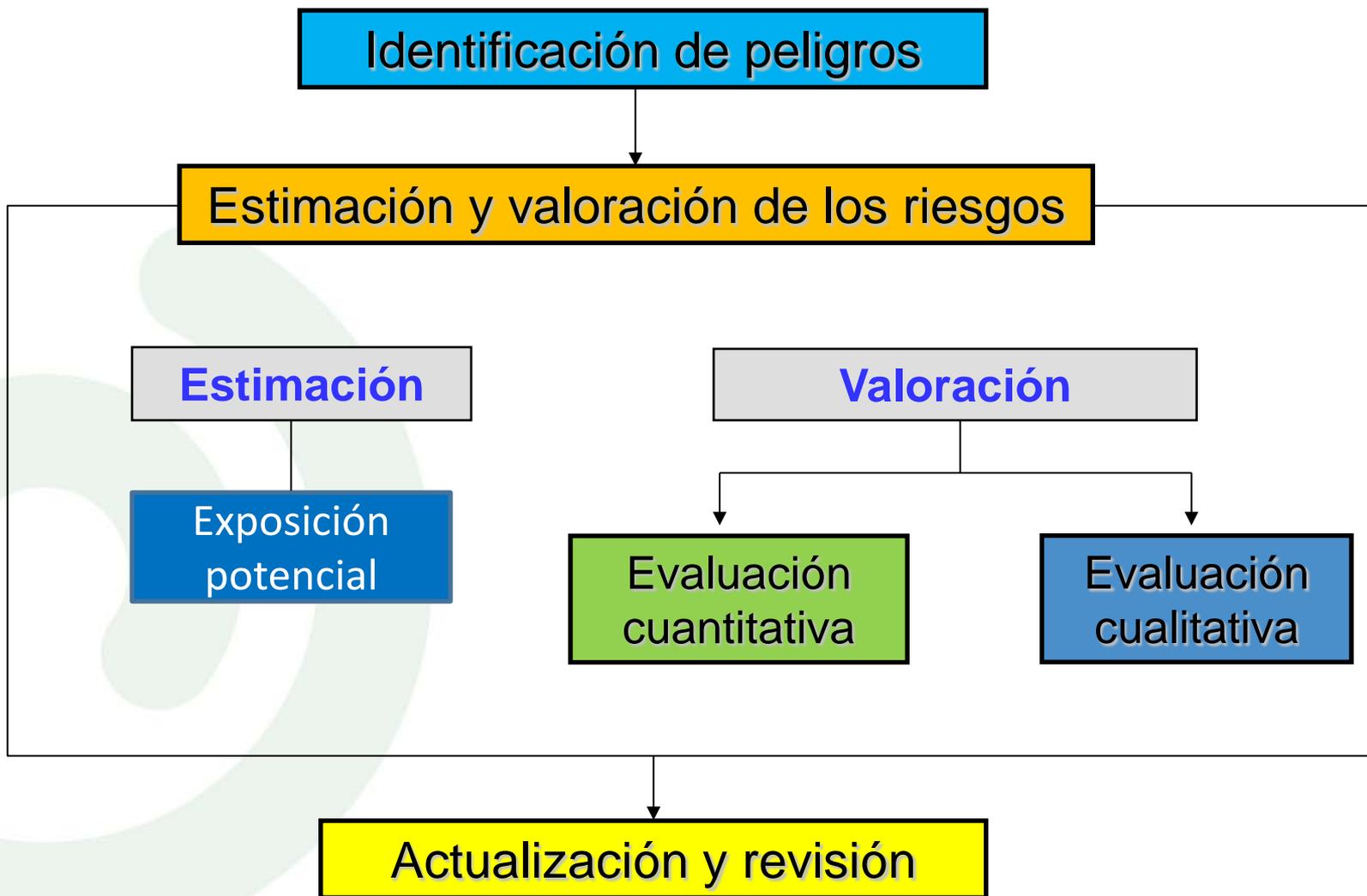
SEGURIDAD Y SALUD EN EL TRABAJO CON

NANOMATERIALES



Valores límite y evaluación de la exposición

VIRGINIA GÁLVEZ PEREZ
CNNT-INSHT





Identificación
de peligros

Estimación y
valoración de
riesgos

Actualización y
revisión de la
evaluación

Información sobre el nanomaterial

- clasificación de la forma nano,
- distribución de tamaño en número de partículas,
- superficie específica,
- información morfológica (forma y tamaño),
- modificación en superficie de los nanomateriales,
- biopersistencia, solubilidad en agua o medios biológicos,
- datos sobre capacidad de emisión de polvo del producto y
- datos sobre inflamabilidad.



Identificación de peligros

Estimación y valoración de riesgos

Actualización y revisión de la evaluación

Estimación de los riesgos

- procesos, tareas
- cantidades manipuladas,
- estado físico de los nanomateriales,
- trabajadores expuestos,
- posibles vías de entrada,
- frecuencia de la probable exposición,
- concentraciones y tiempo de exposición,
- medidas de control existentes.





EXPOSICIÓN A NANOMATERIALES



Fabricación del nanomaterial

Incorporación del nanomaterial al producto

Utilización de productos con nanomateriales

Eliminación de residuos

Operaciones de mantenimiento



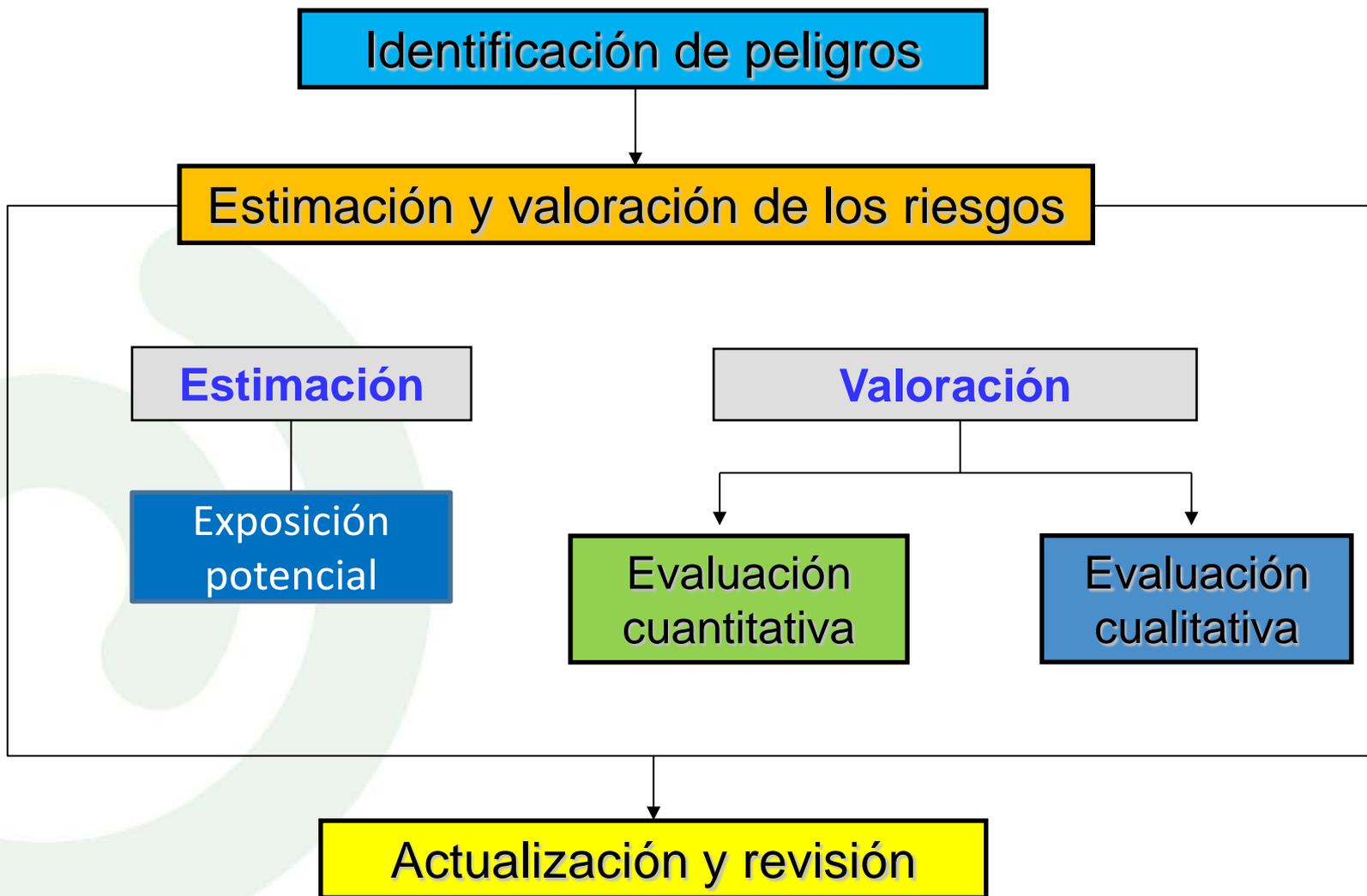
RIESGOS ASOCIADOS A LOS NANOMATERIALES



Para la salud: toxicidad



Para la seguridad: incendios y explosiones





Evaluación cualitativa



- **CB NANOTOOL 2.0**
- **STOFFENMANAGER NANO 1.0**
- **ANSES**
- **GUÍA HOLANDA**
- **NANOSAFER**
- **GUÍA COMISIÓN EUROPEA**
- **ISO/TS 12901-2:2014**



CB NANOTOOL 2.0

www.controlbanding.net

NTP 877



Evaluación del riesgo por exposición a nanopartículas mediante el uso de metodologías simplificadas

Risk level assessment of nanoparticle exposure by control banding
Evaluación del riesgo de exposición a nanopartículas utilizando el enfoque de "control banding"

Redactor: Calle Tanamo Escalzo
Licenciada en Química
CENTRO NACIONAL DE NUEVAS TECNOLOGÍAS

Aunque el uso de las nanotecnologías es cada vez más frecuente, se dispone aún de pocos datos relativos a su toxicidad para los humanos. Por el momento no se han establecido niveles de exposición profesional específicamente aplicables a las nanopartículas, por lo que es difícil llevar a cabo evaluaciones cuantitativas. Este NTP propone un método de evaluación de tipo cualitativo similar al utilizado en la evaluación de los riesgos relacionados con los agentes químicos.

Las NTP son guías de buenas prácticas. Sus indicaciones no son obligatorias salvo que estén recogidas en una disposición normativa vigente. A efectos de valorar la pertinencia de las recomendaciones contenidas en una NTP concreta es conveniente tener en cuenta su fecha de adopción.

1. INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es un campo multidisciplinar que se ha ido desarrollando de manera exponencial especialmente en la última década. Las extraordinarias propiedades de las partículas en el rango nanométrico dan lugar a múltiples aplicaciones, algunas ya en el mercado y otras en fase de desarrollo, de modo que ya se habla de la segunda revolución industrial. Dichas aplicaciones revolucionarias podrán suponer un gran beneficio para la sociedad en general, en campos tan diversos como la electrónica o la medicina.

Sin embargo, la rápida aplicación de las nanotecnologías y los nuevos materiales a los que han dado lugar han ocasionado que aún se tenga un conocimiento incompleto con respecto a los daños para la seguridad y salud que pueden suponer estos materiales, pero parece claro que, en general, las nanopartículas son más tóxicas que el mismo material a mayor tamaño de partícula. En concreto, los estudios realizados al alveolo ponen de manifiesto la importancia del área superficial en la toxicología de las nanopartículas.

Esta situación pone en duda la validez del enfoque clásico, consistente en considerar las concentraciones personales en masa por unidad de volumen (µg/m³) para cada uno de las fracciones (Inhalable, torácica y respirable) definidas por la norma de muestras de aerosoles UNE-EN 481(1) para la evaluación de este riesgo.

En cualquier caso, es complicado obtener datos que permitan evaluar la exposición personal de los trabajadores debido a que el volumen de los equipos comerciales actualmente disponibles impide el muestreo personal y a la dificultad de discriminación entre las nanopartículas de fondo y aquellas procedentes realmente de la exposición laboral.

En términos generales, la higiene industrial controla las exposiciones de los trabajadores comparando las medidas de las concentraciones de contaminantes en

la zona de respiración del trabajador con un valor límite ambiental (VLA).

Para poder realizar esta tipo de evaluación es necesario que:

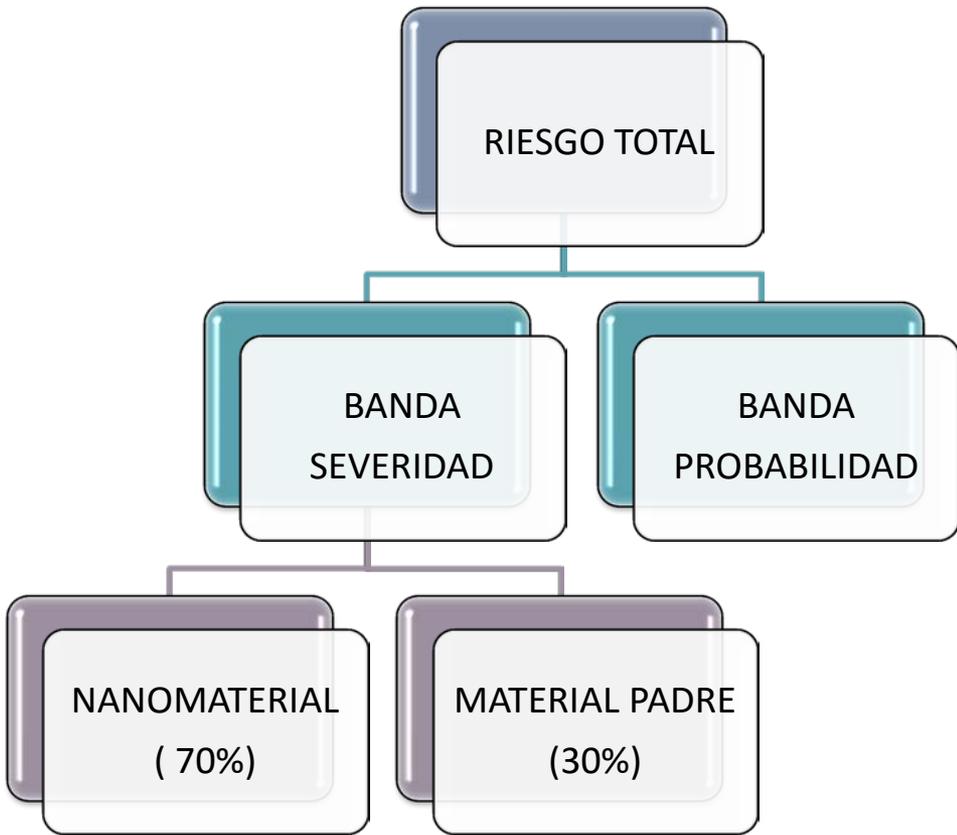
1. Exista un índice para definir adecuadamente la exposición.
2. La medida que se obtenga de este índice sea representativa de lo que está respirando el trabajador.
3. Se disponga de métodos analíticos capaces de medir ese índice de exposición.
4. Se conozcan niveles a los que dichas partículas tienen efectos para la salud.

Los equipos de medida existentes hasta ahora en el mercado para medición sistemática de nanopartículas son muy voluminosos, lo que impide realizar un muestreo personal.

No se ha decidido aún, si lo adecuado sería un índice en forma de concentración máxica, numérica o de área superficial. No obstante, los límites de exposición publicados, entre otros motivos porque son difíciles de establecer ya que en general no se conocen los niveles para los cuales las nanopartículas tienen efectos sobre la salud, especialmente para materiales sintéticos dado que no hay suficientes estudios epidemiológicos ni toxicológicos, y que aparecen nuevos nanomateriales continuamente en el mercado.

Los equipos de medida actuales además de no resultar adecuados para el muestreo personal, como ya se ha señalado, tampoco permiten discriminar entre las partículas ultrafinas de fondo y las generadas por el proceso industrial. Todos estos aspectos hacen la dificultad de realizar una evaluación basada en el modelo higiénico clásico.

Por ello el uso de metodologías de "control banding" (CB) o metodologías simplificadas de evaluación del riesgo puede ser una alternativa adecuada. Las primeras metodologías de este tipo fueron aplicadas en el campo de la higiene en la industria farmacéutica y microbiológica.





CB NANOTOOL 2.0: BANDA SEVERIDAD

Características del nanomaterial (70%)

- Química superficial (10)
- Forma de la partícula (10)
- Diámetro de la partícula (10)
- Solubilidad (10)
- Carcinogenicidad (6)
- Toxicidad para la reproducción (6)
- Mutagenicidad (6)
- Toxicidad dérmica (6)
- Capacidad para producir asma (6)

Características del material padre (30%)

- Toxicidad (10)
- Carcinogenicidad (4)
- Toxicidad para la reproducción (4)
- Mutagenicidad (4)
- Toxicidad dérmica (4)
- Capacidad para producir asma (4)

CB NANOTOOL 2.0: BANDA PROBABILIDAD

Probabilidad

- Cantidad estimada durante la tarea
- Pulverulencia / capacidad de formar nieblas
- Número de trabajadores con exposición similar
- Frecuencia de las operaciones
- Duración de la operación



CB NANOTOOL 2.0

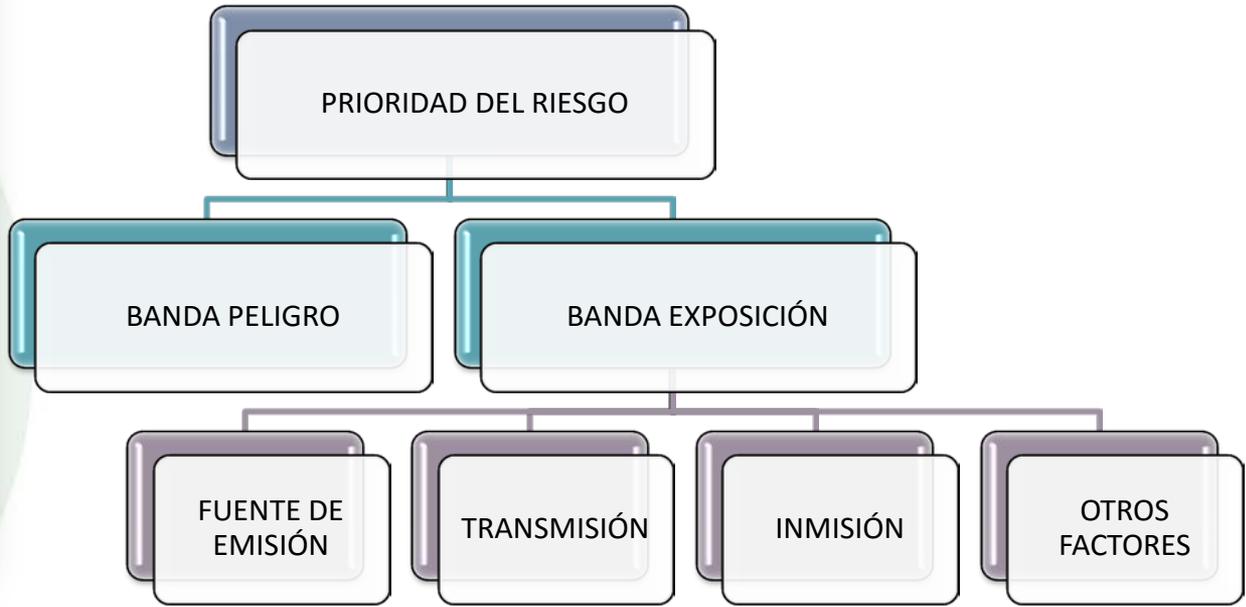
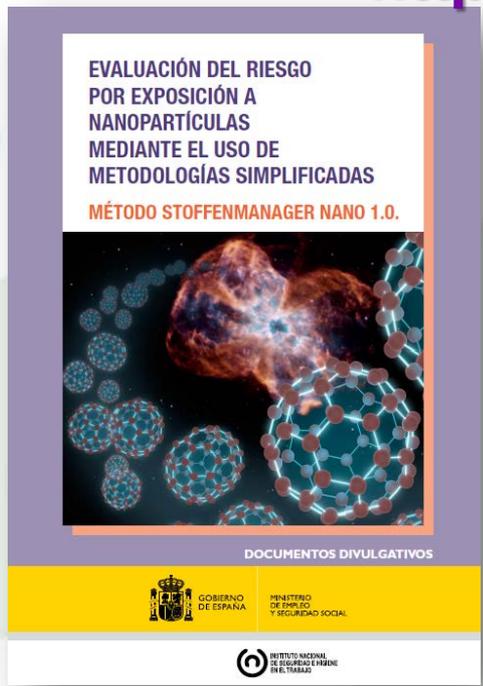
MATRIZ NIVEL DE RIESGO

		PROBABILIDAD			
		EXTREMADAMENTE IMPROBABLE (0-25)	POCO PROBABLE (26-50)	PROBABLE (51-75)	MUY PROBABLE (76-100)
SEVERIDAD	MUY ALTA (76-100)	CONTENCIÓN	CONTENCIÓN	BUSCAR AYUDA ESPECIALIZADA	BUSCAR AYUDA ESPECIALIZADA
	ALTA (51-75)	EXTRACCIÓN LOCALIZADA	EXTRACCIÓN LOCALIZADA	CONTENCIÓN	BUSCAR AYUDA ESPECIALIZADA
	MEDIA (26-50)	VENTILACIÓN GENERAL	VENTILACIÓN GENERAL	EXTRACCIÓN LOCALIZADA	CONTENCIÓN
	BAJA (0-25)	VENTILACIÓN GENERAL	VENTILACIÓN GENERAL	VENTILACIÓN GENERAL	EXTRACCIÓN LOCALIZADA



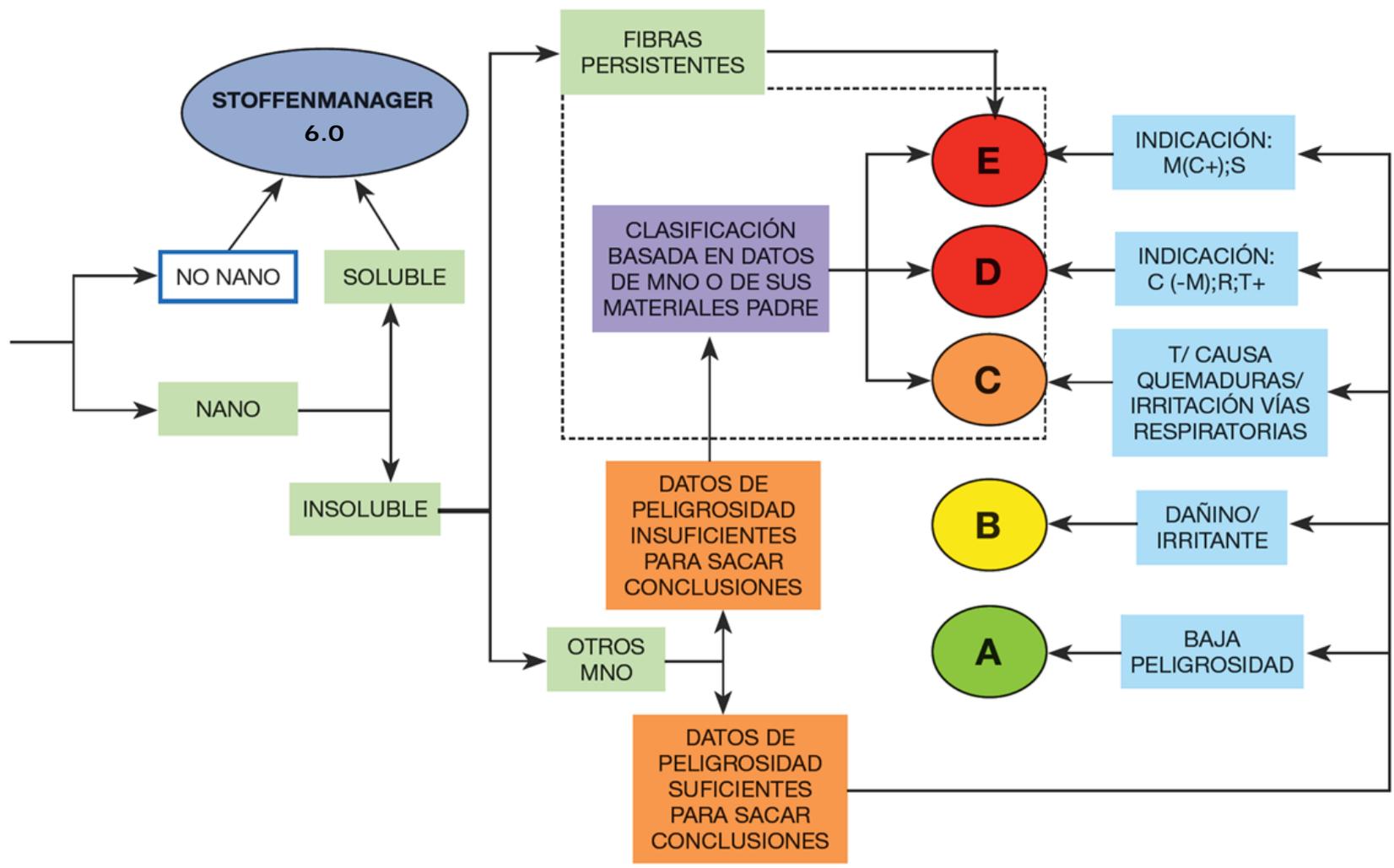
STOFFENMANAGER. NANO

<https://nano.stoffenmanager.nl/>



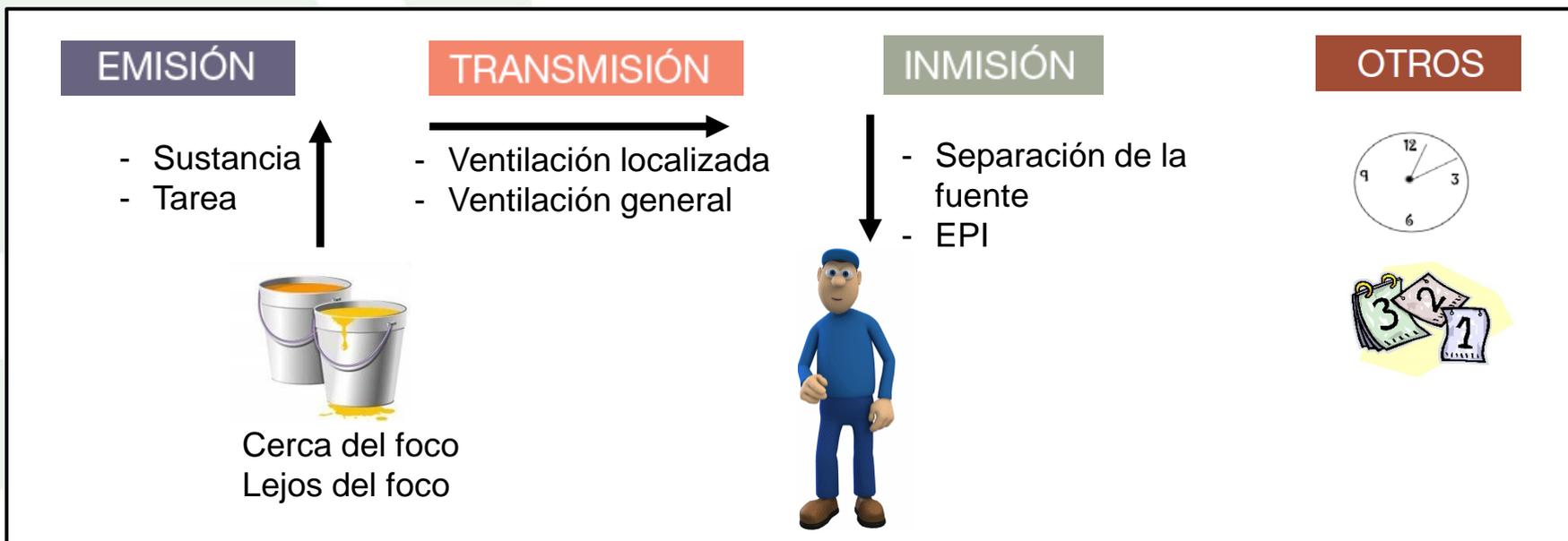
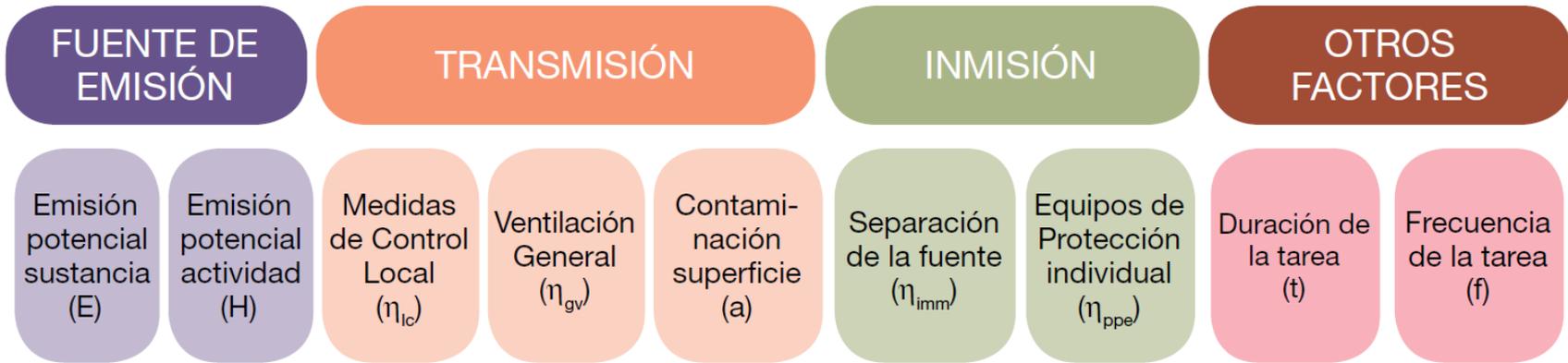


Peligro





Exposición





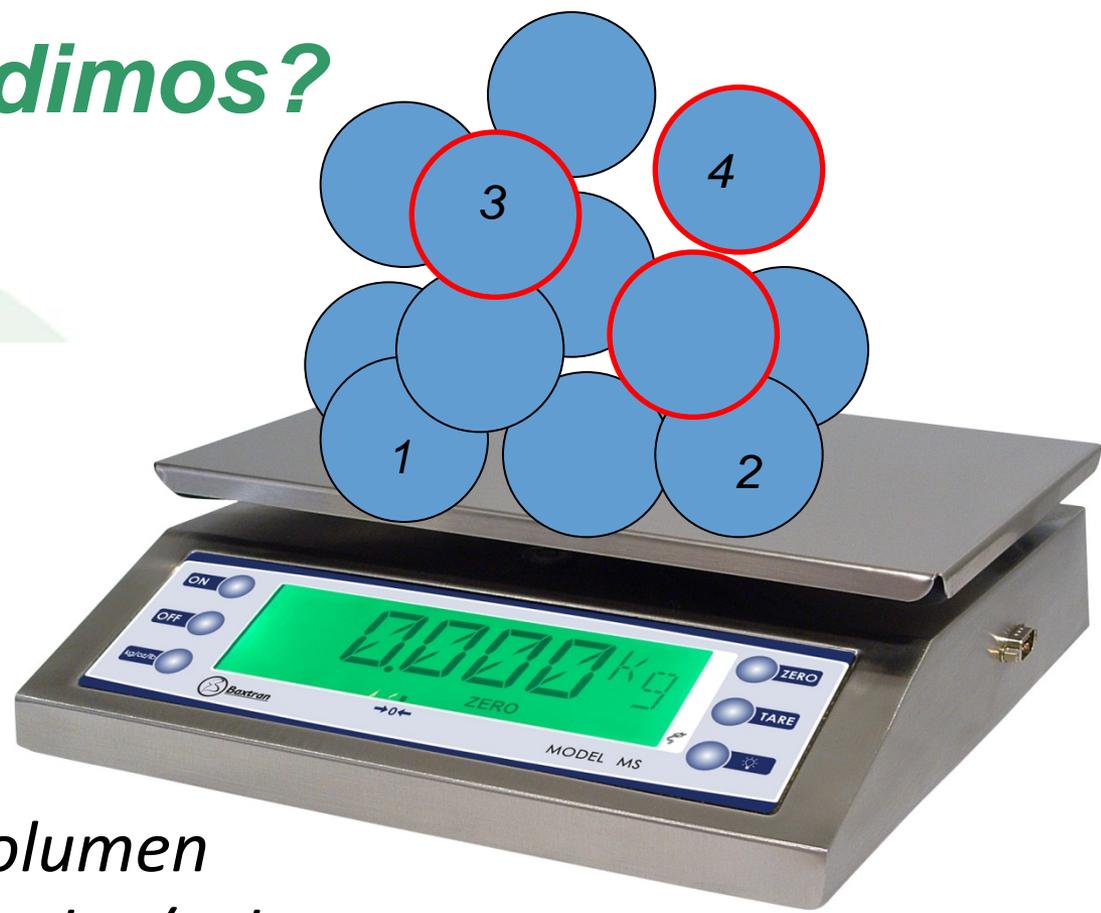
STOFFENMANAGER. NANO

MATRIZ PRIORIDAD RIESGO

Peligro / Exposición	A	B	C	D	E
1	3	3	3	2	1
2	3	3	2	2	1
3	3	2	2	1	1
4	2	1	1	1	1



¿qué medimos?



masa/volumen

nº partículas/volumen

área superficial/volumen



¿con qué medimos?



Equipos de lectura directa



Mediciones indirectas (toma de muestra y análisis)



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO



SEGURIDAD Y SALUD EN EL TRABAJO CON

NANOMATERIALES

EQUIPOS PORTÁTILES DE LECTURA DIRECTA



Contador de partículas
por condensación (CPC)



Cargador por difusión (DC)



Contador de partículas
óptico (OPC)



Equipo	Parámetro de medida	Fundamento	Tamaño de partícula ¹	Intervalo de medida
Contador de partículas por condensación (CPC, <i>Condensation Particle Counter</i>)	Número de partículas	Se condensa vapor sobresaturado sobre las partículas muestreadas que crecen rápidamente y se pueden detectar utilizando métodos ópticos.	10 nm – 1000 nm	0 - 100 000 partículas/cm ³
Cargador por difusión ² (DC, <i>Diffusion Charger</i>)	Área superficial	El aire muestreado se ioniza al pasar a través de un ionizador en corona y los iones positivos se unen a las partículas. Las partículas cargadas se recogen en el filtro de un electrómetro donde se mide la corriente eléctrica.	10 nm – 1000 nm	0 - 10 000 μm ² /cm ³
Contador de partículas óptico (OPC, <i>Optical Particle Counter</i>)	Distribución de tamaño en número	La radiación láser incide en las partículas, el fotodetector detecta la luz dispersada y la convierte en señal eléctrica.	300 nm –> 5000 nm con varios canales	0 - 3000 partículas/cm ³

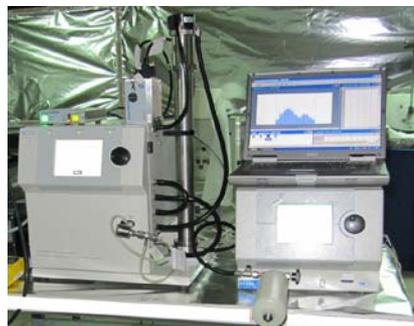


OTROS EQUIPOS DE LECTURA DIRECTA

Aplicaciones

Trabajos de investigación

Caracterización más exhaustiva



Separador de barrido de las partículas por movilidad (SMPS)



Impactador eléctrico de baja presión (ELPI)



Microbalanza oscilante de elemento cónico (TEOM)



Equipo	Parámetro de medida	Fundamento	Parámetro calculado
Separador de barrido de las partículas por movilidad (SMPS, <i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>)	Distribución de tamaño en número	Las partículas se cargan mediante una fuente radioactiva o de rayos X de menor energía, se separan en un campo eléctrico en función de su movilidad eléctrica ¹ y se cuenta el número de partículas en cada intervalo de tamaño mediante un CPC. El intervalo de aplicación es para partículas de 3 nm a 800 nm.	Masa y área superficial
Impactador eléctrico de baja presión (ELPI, <i>Electric Low Pressure Impactor</i>)	Área superficial	Las partículas se cargan en un cargador iónico unipolar y se muestrean mediante un impactador de cascada de baja presión, en el que cada etapa está aislada eléctricamente, permitiendo la medición de la carga acumulada con el tiempo.	Masa y número
Microbalanza oscilante de elemento cónico (TEOM, <i>Tapered Element Oscillating Microbalance</i>)	Masa	Cuantifica la masa de partículas en función de la frecuencia de oscilación que experimenta la microbalanza con la cantidad de partículas recogidas en un filtro localizado en el elemento cónico.	



TOMA DE MUESTRA Y ANÁLISIS

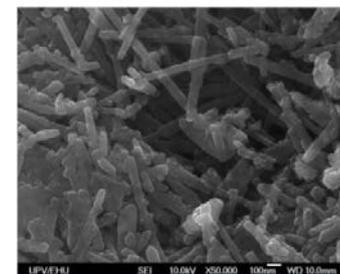
Aplicaciones

Caracterización física y química

Caracterización en masa mediante análisis

Microscopía electrónica de alta resolución (TEM, SEM)

+ EDX Composición elemental



Nanofibras de SiO₂

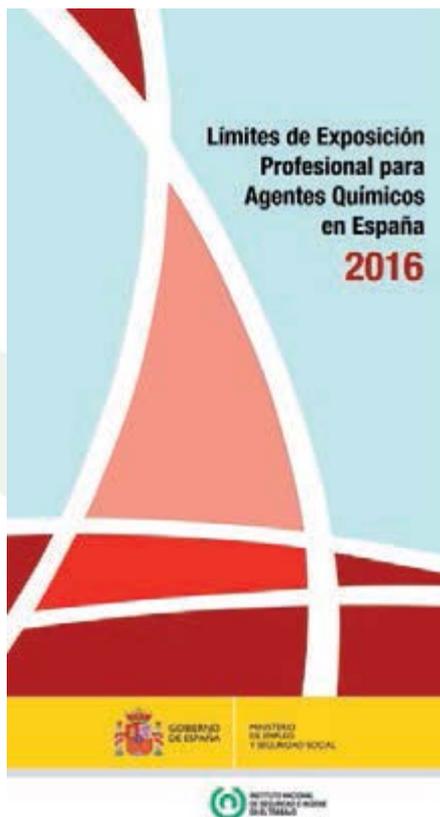
Fotografía realizada en la Universidad del País Vasco

Muestreadores con punto de corte ~ 100



Caudales de muestreo elevados

Análisis gravimétrico o por técnicas instrumentales (ICP-AES, ICP-MS)



VALORES LÍMITE EN ESPAÑA

- No hay LEP para los nanomateriales
- Los del material de la misma composición química en escala micro no son aplicables

RECOMMENDED EXPOSURE LIMIT (REL) *National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)*



NIOSH (2011)

- Fino:
2,4 mg/m³
- Ultrafino (<100nm):
0,3 mg/m³

NIOSH (2013)

0,001 mg/m³



Definitions/Notations — 71

Values appearing in parentheses in the Adopted TLV® section are to be used during the period in which a proposed change for that value or notation appears on the NIC.

Particulate Matter/Particle Size

For solid and liquid particulate matter, TLVs® are expressed in terms of "total" particulate matter, except where the terms inhalable, thoracic, or respirable particulate mass are used. The intent of ACGIH® is to replace all "total" particulate TLVs® with inhalable, thoracic, or respirable particulate mass TLVs®. Side-by-side sampling using "total" and inhalable, thoracic, or respirable sampling techniques is encouraged to aid in the replacement of current "total" particulate TLVs®. See Appendix C: Particle Size-Selective Sampling Criteria for Airborne Particulate Matter, for the definitions of inhalable, thoracic, and respirable particulate mass.

TLV®-CS

Nanomaterials

Nanomaterials are objects that are 100 nm or smaller in one or more dimension. Substances composed of nanomaterials, even when agglomerated, may have greater or different toxicity than the same substance in fine or sometimes called "bulk" form. When supported by the literature, ACGIH® may differentiate TLVs® for nanomaterials.



European Commission

Employment, Social Affairs & Inclusion

Health and Safety at work – The Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL)

SCOEL Recommendations

Click on the SUM number to see the relevant document

SUM	Name	CAS	Year of adoption	Comments added
184	n-butyl acetate	123-86-4		Ongoing
	Sec-butyl acetate	105-46-4		
	Isobutyl acetate	110-19-0		
185	Titanium dioxide	13463-67-7		Ongoing
	Anatase Titanium dioxide	1317-70-0		
	Rutile Titanium dioxide	1317-80-2		
186	Carbon nanotubes	308068-56-6		Ongoing
187	tert-butyl acetate	540-88-9		Ongoing
188	Hexachlorobenzene	118-74-1		Ongoing
189	1,3-Propane sultone	1120-71-4	2013	



BENCHMARK EXPOSURE LEVELS (BEL)

British Standard Institution (BSI)

NANOMATERIAL	BENCHMARK EXPOSURE LEVELS
Insoluble	0,066 x WEL ¹ 20.000 partículas/cm ³
Soluble	0,5 x WEL
CMAR ²	0,1 x WEL
Fibroso	0,01 fibras/cm ³

¹ WEL: *workplace exposure level*

² CMAR: *cancerígeno, mutágeno, asmágeno, tóxico para la reproducción*



RECOMMENDED BENCHMARK LEVELS (RBL)

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)

NANOMATERIAL	RECOMMENDED BENCHMARK LEVELS
Metales, óxidos metálicos y otros materiales en polvo biopersistentes de densidad > 6.000 kg/m ³	20.000 partículas/cm ³
Materiales en polvo biopersistentes de densidad < 6.000 kg/m ³	40.000 partículas/cm ³
Nanotubos de carbono	0,01 fibras/cm ³
Partículas líquidas ultrafinas	MAK ^a o AGW ^b

^a MAK- Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (Concentración máxima en lugares de trabajo).

^b AGW- Arbeitsplatzgrenzwerte (Límite de exposición profesional).



NANO REFERENCE VALUES (NRVs) *Social and Economic Council of the Netherlands (SER)*

NANOMATERIALES	NANO REFERENCE VALUE (NRV)	EJEMPLOS
Granulares biopersistentes de densidad > 6.000 kg/m ³	20.000 partículas/cm ³	Ag, Au, CeO ₂
Granulares y fibrosos biopersistentes de densidad < 6.000 kg/m ³	40.000 partículas/cm ³	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiO ₂ , ZnO, negro de humo, nanoarcilla, C ₆₀
Nanofibras rígidas y biopersistentes para las cuales no se descartan efectos similares a los del amianto	0,01 fibras/cm ³	SWCNT, MWCNT, fibras de óxidos metálicos
Granulares no biopersistentes	Límite de exposición profesional en escala no nanométrica	Lípidos, NaCl



Evaluación cuantitativa

MEDICIÓN

- Equipos voluminosos para muestreo personal (representatividad).
- Partículas ultrafinas de fondo.

VALORES LÍMITE

- No se conocen los niveles con efectos para la salud.
- Se suelen establecer por categorías.
- Falta definir el índice más adecuado:
 - ¿masa/volumen?
 - ¿nº partículas/volumen?
 - ¿área superficial/volumen?



¿para qué medimos?

Aplicaciones

Localizar fuentes de emisión

Determinar niveles de
concentración

Comprobar eficacia de
medidas preventivas



GOBIERNO DE ESPAÑA

MINISTERIO DE EMPLEO Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO



SEGURIDAD Y SALUD EN EL TRABAJO CON NANOMATERIALES

MUCHAS GRACIAS POR SU ATENCIÓN

