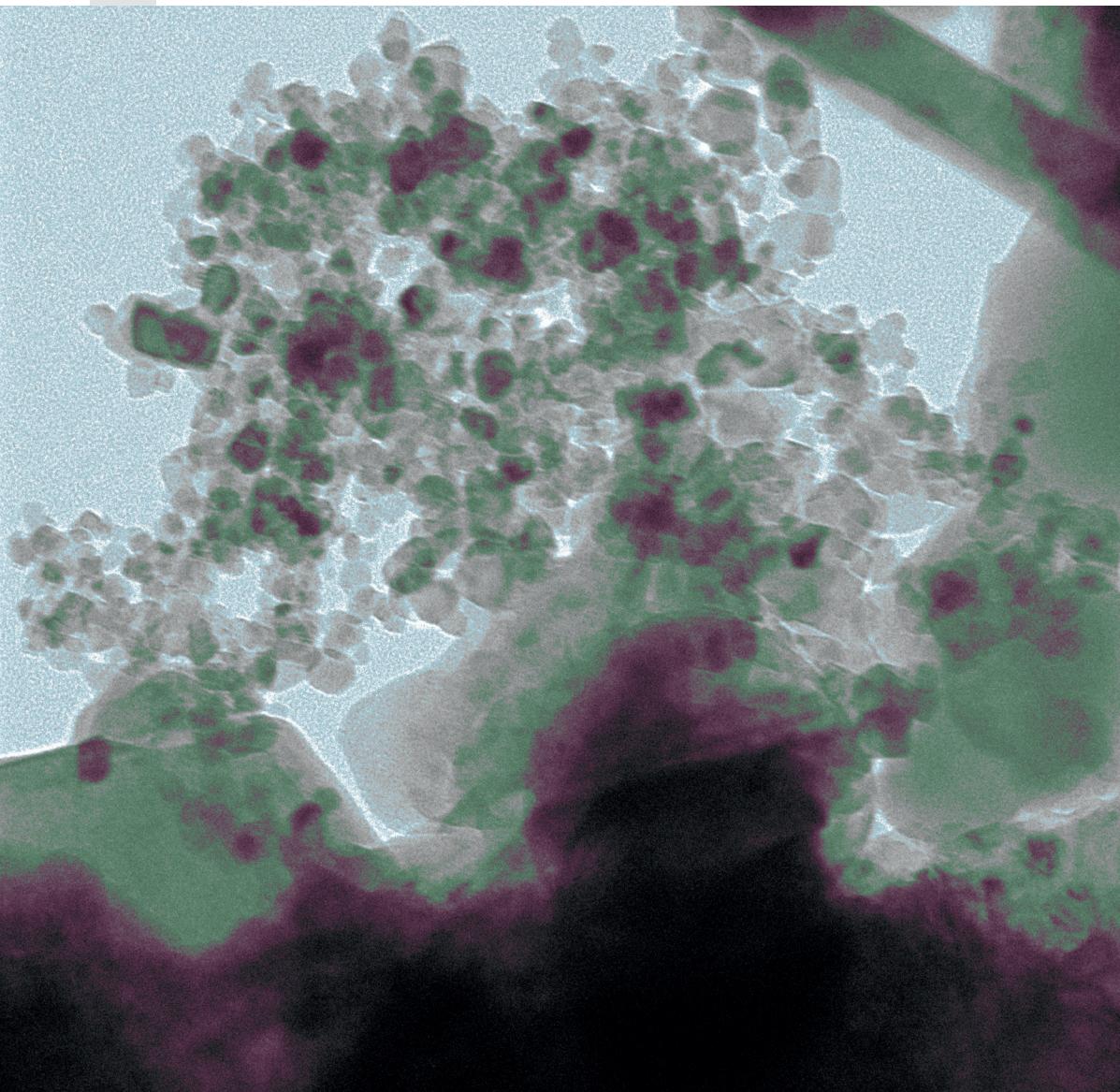




GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE TRABAJO
Y ECONOMÍA SOCIAL

insst
Instituto Nacional de
Seguridad y Salud en el Trabajo



Evaluación de la exposición laboral a nanomateriales: 1- Dióxido de titanio

Título:

Evaluación de la exposición laboral a nanomateriales: 1- Dióxido de titanio

Autor:

Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O.A., M.P.

Elaborado por:

Agurtzane Zugasti Macazaga

Luz Marcos Rico

Colaboradores:

Jorge Concepción Rioja

Araceli Sánchez Jiménez

Celina Vaquero Moralejo (Fundación Tecnalia Research & Innovation)

Edita:

Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O. A., M.P.

C/ Torrelaguna, 73 - 28027 Madrid

Tel. 91 363 41 00, fax 91 363 43 27

www.insst.es

Composición:

Servicio de Ediciones y Publicaciones del INSST

Edición:

Madrid, abril 2021

NIPO (en línea): 118-21-004-0

Hipervínculos:

El INSST no es responsable ni garantiza la exactitud de la información en los sitios web que no son de su propiedad. Asimismo la inclusión de un hipervínculo no implica aprobación por parte del INSST del sitio web, del propietario del mismo o de cualquier contenido específico al que aquél redirija.

Agradecimientos:

El INSST agradece a la Fundación Tecnalia Research & Innovation por colaborar en este estudio y aportar medios técnicos y humanos que han facilitado la realización del mismo.

Catálogo de publicaciones de la Administración General del Estado:

<http://cpage.mpr.gob.es>

**Catálogo de publicaciones del INSST:**

<https://www.insst.es/catalogo-de-publicaciones>

Evaluación de la exposición laboral a nanomateriales:

1- Dióxido de titanio

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	7
2 OBJETIVOS	9
3 DESCRIPCIÓN DE LA SITUACIÓN DE TRABAJO	9
4 METODOLOGÍAS CUALITATIVAS	11
4.1 Método	11
4.1.1 CB Nanotool 2.0	11
4.1.2 Stoffenmanager Nano 1.0	13
4.1.3 ISO/TS 12901-2:2014	15
4.2 Resultados	15
4.3 Discusión	18
5 METODOLOGÍAS CUANTITATIVAS	19
5.1 Método	19
5.2 Resultados	21
5.2.1 Equipos de lectura directa portátiles	21
5.2.1.1 Estudio de la respuesta de los equipos CPC 3007	21
5.2.1.2 Concentración en número de partículas	21
5.2.1.3 Distribución de tamaño de partículas	22
5.2.1.4 Diámetro de partícula medio	25
5.2.1.5 Área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar	25
5.2.2 Toma de muestra y análisis	26
6 CONCLUSIONES	30
BIBLIOGRAFÍA	32

Abreviaturas

as	<i>At source</i> (fuente)
BG	<i>Background</i> (nivel de fondo)
CPC	<i>Condensation Particle Counter</i> (Contador de partículas por condensación)
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva)
FDS	Ficha de Datos de Seguridad
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Mass Spectrometry</i> (Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente)
MPS	<i>Mini Particle Sizer</i> (Clasificador mini de partículas)
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
OCDE	Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico
OPS	<i>Optical Particle Sizer</i> (Clasificador óptico de partículas)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopía electrónica de barrido)
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopía electrónica de transmisión)

1 INTRODUCCIÓN

Los nanomateriales son materiales que se caracterizan por tener al menos una de las dimensiones externas en la nanoescala, denominándose nano-objetos, o bien la estructura interna o la superficial en dicha escala, designándose materiales nanoestructurados. Los nano-objetos reciben diferentes nombres dependiendo del número de las dimensiones externas que tengan en la escala nanométrica: en caso de tener una, se conocen como nanoplacas, por ejemplo, el grafeno; si tienen dos, se denominan de forma general nanofibras, como pueden ser los nanotubos de carbono; y, si disponen de tres, se designan como nanopartículas, por ejemplo, las nanopartículas de plata [1].

Estos nuevos materiales se caracterizan por tener propiedades únicas y diferentes a las del mismo material en escala micrométrica, lo que hace que generen un gran interés a nivel industrial. Presentan numerosas aplicaciones en diversos sectores de actividad, entre otros: construcción, medicina, automoción, energía o cosmética.

La manipulación de los nanomateriales o de los productos que los contengan puede conllevar la liberación de partículas nanométricas al ambiente y, por tanto, generar una potencial exposición para los trabajadores. Por tanto, al igual que cualquier agente químico y de acuerdo con el Real Decreto 374/2001 sobre la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo, se deben evaluar los riesgos para su salud y seguridad originados por los nanomateriales. Para ello, pueden utilizarse metodologías que permitan evaluar la exposición por inhalación a los mismos, como son las metodologías cualitativas y las cuantitativas.

Los métodos cualitativos son una herramienta complementaria a los métodos cuantitativos. Resultan de interés en los casos en los que el agente químico no tiene establecido un valor límite ambiental como ocurre con los nanomateriales en España. Estos métodos se basan en recopilar los datos relativos a las características fisicoquímicas del agente químico y a la potencial exposición al mismo, para obtener bandas de control que llevan asociadas diferentes medidas de control. Un aspecto a considerar en la aplicación de este tipo de metodologías es que para muchos nanomateriales no se dispone de la información toxicológica específica y tampoco de los datos necesarios para determinar la banda de exposición, por lo que los resultados tienden a ser conservadores, asignando niveles de riesgo superiores. Por ello, resulta necesario validar estos métodos con las metodologías cuantitativas [2,3,4].

Actualmente, se dispone de varios métodos cualitativos específicos para gestionar los posibles riesgos derivados de la exposición a nanomateriales. Entre ellos presentan diferencias en la estructura, campo de aplicación y en la asignación de las bandas de peligro y de exposición. Una información más detallada de algunos de estos métodos puede encontrarse en la publicación "Seguridad y Salud en el Trabajo con Nanomateriales" [5].

En cuanto a las metodologías cuantitativas, como bien es conocido, se basan en la determinación de la concentración del agente químico en el lugar de trabajo. Estas mediciones pueden tener diferentes objetivos como pueden ser la determinación de la exposición, la identificación de fuentes de emisión de partículas nanométricas, la evaluación de la efectividad de las medidas de control implementadas o la verificación de la conformidad con los valores límite de exposición profesional de acuerdo con la norma UNE - EN 689:2019 [6]. En el caso de los nanomateriales, este último objetivo no puede llevarse a cabo debido a que en España no se dispone de límites de exposición profesional aplicables a los mismos.

Un aspecto a considerar cuando se realicen las mediciones de nanomateriales es que todavía no se ha llegado a un acuerdo sobre cuál es la métrica más adecuada para determinar las exposiciones a los mismos. Por lo tanto, se recomienda que se realicen en diferentes métricas, como número, distribución del tamaño, área superficial y masa de las partículas.

Asimismo, otra característica a tener en cuenta es que las partículas individuales (primarias) de los nanomateriales tienden a unirse unas con otras dando lugar a aglomerados y agregados de tamaño superior a 100 nm. Por ello, se aconseja que las mediciones de las exposiciones a nanomateriales no solamente se realicen en la escala nanométrica sino que se amplíe el intervalo de tamaño hasta 10 µm [7,8].

Además de los nanomateriales objeto de estudio, en los lugares de trabajo puede haber otras partículas de tamaño nanométrico que deben tenerse en cuenta cuando se realicen las mediciones. Estas partículas nanométricas pueden tener su origen en procesos naturales, por ejemplo, las partículas arrastradas por el viento, o generarse como subproducto no intencionado de un proceso industrial, por ejemplo, los humos de soldadura o los productos de combustión.

Las mediciones de las exposiciones a nanomateriales se pueden realizar con equipos de lectura directa que proporcionan datos en el momento de la medida. Estos equipos se clasifican, en general, en dos grupos: uno, los equipos portátiles (e.g. CPC, DiSCmini), fáciles de usar, de tamaño y peso reducido y de coste no muy elevado, y el otro, los equipos no portátiles (e.g. ELPI, SMPS), de mayor complejidad de uso, tamaño y peso y de coste más elevado que los anteriores. Teniendo en cuenta las características de cada uno de los grupos, los equipos portátiles resultan una buena opción en las mediciones de rutina, mientras que los equipos de mayor complejidad de uso están orientados a la investigación.

Asimismo, las mediciones se pueden realizar con diferentes muestreadores en los que las partículas se recogen en un soporte y, posteriormente, se determinan mediante análisis químico o por microscopía electrónica de barrido (SEM) o de transmisión (TEM), junto con la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX). Además de los muestreadores que se han diseñado de forma específica para recoger las partículas de tamaño nanométrico (e.g. MPS), se utilizan muestreadores que habitualmente se usan para determinar las exposiciones a agentes químicos en forma de materia particulada (e.g. ciclón).

Considerando las características de los posibles equipos de medición a utilizar por los técnicos de prevención, al igual que lo indicado en diferentes documentos [8,9], el estudio de investigación que se describe a continuación demuestra que el uso conjunto de los equipos de lectura directa portátiles y los muestreadores permite determinar si existe una posible emisión/exposición a los nanomateriales en el lugar de trabajo. Por tanto, permite, entre otros objetivos, evaluar la exposición por inhalación a los mismos.

2 OBJETIVOS

La evaluación de la exposición laboral a nanomateriales se debe realizar de manera diferente a la habitual para los agentes químicos, debido, entre otras razones, a la falta de valores límite ambientales específicos para los mismos en España. Por ello, y con el objeto de facilitar esta actuación a los técnicos de prevención, se presenta una colección de documentos basados en estudios de investigación realizados sobre la evaluación de la exposición laboral a distintos nanomateriales en diferentes situaciones de trabajo. En los estudios, las mediciones de las exposiciones se realizan con equipos de lectura directa portátiles y diversos muestreadores.

Los estudios presentan los siguientes objetivos:

- conocer el comportamiento de los equipos de lectura directa portátiles y muestreadores en varios escenarios (distintos procesos, posible presencia de fuentes secundarias de partículas nanométricas, etc.) en los que se manipulan nanomateriales de diferentes formas;
- determinar los niveles de exposición a los nanomateriales;
- evaluar el riesgo de exposición por inhalación a los nanomateriales;
- evaluar la eficacia de las medidas de control implementadas; y
- validar las metodologías cualitativas aplicables a los nanomateriales con las metodologías cuantitativas, comparando los resultados de ambas en distintas situaciones de trabajo.

3 DESCRIPCIÓN DE LA SITUACIÓN DE TRABAJO

La situación de trabajo, objeto de estudio, consiste en la incorporación de polvo de dióxido de titanio (TiO_2) de tamaño nanométrico en matrices fotocatalíticas, que se realiza en un laboratorio de investigación. Para ello, en primer lugar se pesa el mortero en el recipiente a utilizar posteriormente para mezclar y amasar los componentes. A continuación, se pesa el TiO_2 de tamaño nanométrico en un recipiente de menor tamaño que el anterior y se transfiere al recipiente en el que se encuentra el mortero. Posteriormente, se mezclan los dos componentes en seco, se amasa con agua utilizando una amasadora y se moldea. En la Figura 1 pueden verse las imágenes que corresponden a cada una de estas tareas.

En los ensayos se utilizan dos tipos de TiO_2 , Aerioxide® TiO_2 P25, que se han denominado Tipo 1 y Tipo 2, cuyo tamaño medio de partícula primaria es de 15 nm y 20 nm, respectivamente.

Figura 1. Tareas realizadas en los ensayos: (T1- Pesar mortero), (T2- Pesar TiO_2 nanométrico), (T3- Mezclar materiales en seco), (T4- Amasar con agua) y (T5- Moldear).



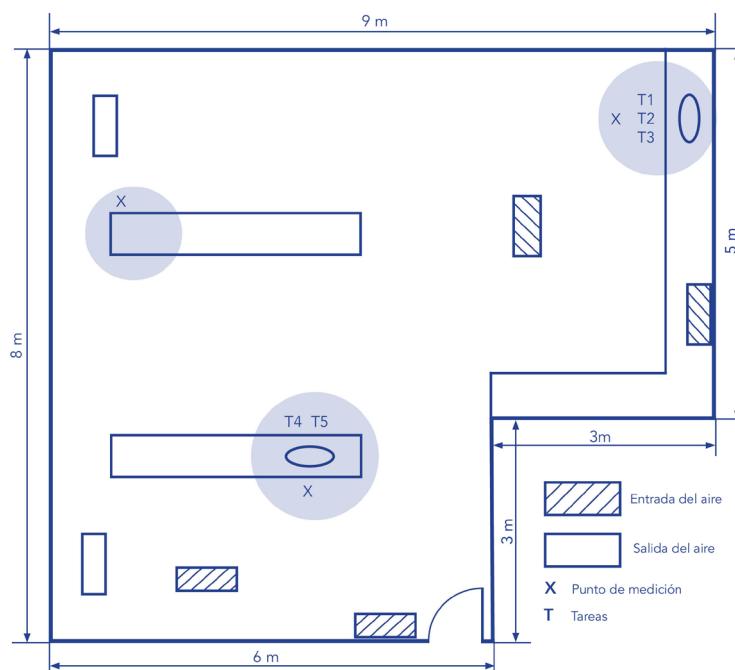
En la Tabla 1 pueden observarse las formulaciones de los morteros preparados en los cuatro ensayos que se llevan a cabo.

Tabla 1. Formulaciones de los morteros preparados en los ensayos.

Nº lote	Mortero (g)	TiO ₂ nanométrico	
		Tipo	% en la mezcla final
Lote 1 (control)	650	-	-
Lote 2	"	Tipo 1	2 %
Lote 3	"	Tipo 1	3 %
Lote 4	"	Tipo 2	5 %

Las tareas se realizan en un laboratorio de formulación de morteros que consiste en una sala cerrada con ventilación y condiciones de temperatura y humedad controladas. Durante los ensayos, las condiciones ambientales son 21 °C y 69 % de humedad relativa. Para la ventilación, la sala dispone de cuatro rejillas de entrada del aire y dos de salida. La Figura 2 muestra un esquema del laboratorio en el que se indican la ubicación de cada una de las tareas, los puntos de medición y las entradas y salidas del aire.

Figura 2. Esquema del laboratorio.



Por otro lado, la persona que realiza las distintas tareas está equipada con bata de laboratorio de algodón, mascarilla FFP3, guantes de nitrilo y gafas de montura universal.

4 METODOLOGÍAS CUALITATIVAS

4.1 Método

En el presente estudio se aplican los métodos cualitativos CB Nanotool 2.0 [10], y Stoffenmanager Nano 1.0 [11] y las indicaciones descritas en la especificación técnica ISO/TS 12901-2:2014 [12] a la tarea de pesar el dióxido de titanio nanométrico. Es importante resaltar que la recogida de información relacionada con la situación de trabajo a analizar debe realizarse de forma exhaustiva. Para ello, en este estudio se utiliza el formulario “Nanomateriales en los lugares de trabajo. Recogida de información y medición de la exposición” [13] que permite recoger la información contextual de la situación de trabajo así como los datos relativos a las mediciones.

4.1.1 CB Nanotool 2.0

Este método proporciona información sobre las medidas de control a adoptar en función de las puntuaciones obtenidas en las bandas de severidad del peligro y probabilidad de la exposición. La banda de severidad se calcula a partir de las propiedades fisicoquímicas del nanomaterial y de las características toxicológicas del material tanto en escala nanométrica como en superiores. Por otro lado, la banda de probabilidad considera factores que se basan en el potencial de liberarse los nanomateriales al aire. Este método está diseñado para actividades a pequeña escala, como ocurre en el ámbito de la investigación, en las que se manipulan pequeñas cantidades de nanomateriales.

En la Tabla 2 se indican los factores a considerar y los valores aplicados en este estudio para el cálculo de las bandas de severidad y probabilidad en la situación de trabajo analizada. Algunos de estos datos, se han obtenido a partir de la Ficha de Datos de Seguridad [14] del producto utilizado, Aerioxide® TiO₂ P25.

En relación con el parámetro del valor límite ambiental, se considera el valor propuesto por INSST [15] para la fracción inhalable (10 mg/m³). Asimismo, se ha tenido en cuenta el límite de exposición recomendado por NIOSH [16] para el TiO₂ ultrafino (0,3 mg/m³) debido a que la distribución de tamaño de partículas de la fracción respirable se aproxima más a la generada en los procesos con nanomateriales que la fracción inhalable. No obstante, en ambos casos, la aplicación asigna una puntuación de cero para este factor debido a que los valores son superiores a 100 µg/m³.

Por otro lado, la pulverulencia del nanomaterial es el factor de mayor puntuación para el cálculo de la banda de probabilidad. Para medir la capacidad de emisión de polvo de los materiales, se emplean distintos métodos que tratan de simular diferentes procesos de emisión de polvo que pueden darse en los lugares de trabajo. Así, en el denominado método del tambor rotatorio, el material se coloca dentro de un tambor que gira y hace que el material caiga repetidamente. En el método de caída continua, el material se deja caer en vertical de forma continua a un determinado caudal, mientras que, en el método del agitador vortex, el material se somete a una aerosolización más energética que en los métodos anteriores. En estos métodos, el parámetro que se determina es la fracción mísica del polvo inhalable y respirable (mg/kg). En el caso de los nanomateriales, además de la determinación de la fracción en masa, es importante conocer la concentración del número de partículas y la distribución del tamaño de las mismas [17]. Recientemente, se han publicado diversas normas [18] que describen diferentes métodos para caracterizar la pulverulencia del

material nanométrico en términos de pulverulencia de la fracción relacionada con la salud en masa (mg/kg), índice de pulverulencia basado en número de partículas e índice de emisión basado en número de partículas.

En la bibliografía [19] pueden encontrarse algunos datos de la pulverulencia (por ejemplo, fracción inhalable y respirable), en mg/kg, para el dióxido de titanio nanométrico determinados mediante los métodos del tambor rotatorio y del agitador vortex. Sin embargo, no se han encontrado datos correspondientes al método de caída continua que trata de simular procesos en los que se genera polvo debido a la caída continua del material como puede ser la pesada [20] del dióxido de titanio nanométrico. Por ello, en la aplicación del CB Nanotool 2.0 se indica que se desconoce este valor.

Tabla 2. CB Nanotool 2.0: factores y valores considerados para el cálculo de las bandas de severidad del peligro y probabilidad de la exposición.

BANDA DE SEVERIDAD			
Material escala nanométrica		Material escala no nano	
Factor	Valor	Factor	Valor
Reactividad superficial	Desconocida	Valor límite ambiental	10 mg/m ³
Forma de la partícula	Compacta o esférica	Cancerígeno	No
Diámetro de la partícula	20 nm	Peligroso para la reproducción	No
Solubilidad	Insoluble	Mutágeno	No
Cancerígeno	Desconocido	Peligroso por vía dérmica	No
Peligroso para la reproducción	Desconocido	Asmágeno	No
Mutágeno	Desconocido		
Peligroso por vía dérmica	Desconocido		
Asmágeno	Desconocido		

BANDA DE PROBABILIDAD	
Factor	Valor
Cantidad de nanomaterial utilizada durante la tarea	>100 mg
Pulverulencia	Desconocida
Número de trabajadores expuestos	1
Frecuencia de la tarea	Diaria
Duración de la tarea	~ 1 hora

4.1.2 Stoffenmanager Nano 1.0

Este método proporciona información sobre la prioridad del riesgo asociado a la situación de trabajo estudiada. Para ello, en primer lugar, se estima la banda de peligro en la que se sigue un enfoque escalonado, considerando la solubilidad, la forma y las propiedades toxicológicas del nanomaterial. Cuando esta última información es insuficiente, se recurre a la del mismo material a escala no nanométrica. Una vez que se determina la banda de peligro, se calcula la banda de exposición basándose en un modelo de exposición, por inhalación, que considera la potencial emisión del nanomaterial, las medidas de control adoptadas para evitar la transmisión y el uso de equipos de protección individual. El método proporciona dos valores de priorización del riesgo: uno, en función de la exposición debida a la tarea realizada y el otro, ponderado en el tiempo en el que se considera, además de los factores relacionados con la exposición, la duración y frecuencia de la tarea. Asimismo, esta aplicación facilita al usuario una lista de posibles medidas de control que pueden implementarse para disminuir la exposición y por tanto, el riesgo. El Stoffenmanager Nano 1.0 puede aplicarse en situaciones de trabajo a pequeña escala, por ejemplo, en investigación y, también, en ámbitos industriales a mayor escala.

En la Tabla 3 se recogen los factores a considerar y los valores que se utilizan en la aplicación para el cálculo de las bandas de peligro y de exposición en la situación de trabajo estudiada.

En el caso de que se desconozcan las propiedades toxicológicas del nanomaterial, el Stoffenmanager Nano 1.0 permite seleccionar el TiO₂ entre un listado de nanomateriales, ampliamente utilizados y parcialmente caracterizados, en los que el material a mayor escala no es cancerígeno, mutágeno o tóxico para la reproducción. Posteriormente, asigna la banda de peligro, C o D, en función del diámetro de partícula primaria.

Al igual que en el CB Nanotool 2.0, el Stoffenmanager Nano 1.0 considera la pulverulencia como uno de los factores que contribuyen al cálculo de la banda de exposición. Como se ha indicado anteriormente, no se dispone de valores de pulverulencia para la tarea estudiada, por lo que en la aplicación se indica que se desconoce y, por defecto, se asigna la categoría máxima.

En relación con el parámetro de las medidas de control en la fuente se analizan dos posibles situaciones. En la primera, se consideran las condiciones de trabajo en las que no se dispone de medidas de control, mientras que, en la segunda, se indica que se dispone de un sistema de contención de la fuente con extracción localizada, como pueden ser, entre otros, las vitrinas de gases o las cabinas de flujo de aire laminar.

Tabla 3. Stoffenmanager Nano 1.0: factores y valores considerados para el cálculo de las bandas de peligro y exposición.

BANDA DE PELIGRO	
Factor	Valor
Solubilidad en agua	Insoluble
El producto contiene fibras	No
Información toxicológica del nanomaterial	Desconocida
Tipo de nanopartícula	TiO ₂
Diámetro de partícula primaria	20 nm

BANDA DE EXPOSICIÓN	
Factor	Valor
Aspecto del producto	Polvo
Concentración del nanocomponente en el producto	100 %
Pulverulencia	Desconocida
Contenido de humedad	Producto seco (< 5 %)
Tipo de tarea	Manipulación de productos en pequeña escala (hasta 100 g)
Duración de la tarea	~ 1 hora
Frecuencia de la tarea	Diaria
Tarea en la zona respiratoria	Sí
Limpieza regular de la zona de trabajo	Sí
Inspección y mantenimiento de equipos	Sí
Volumen del local	185 m ³
Ventilación de la zona de trabajo	Mecánica y/o natural
Medidas de control en la fuente	No/ Contención con extracción localizada
Uso de equipos de protección individual	FFP3

4.1.3 ISO/TS 12901-2:2014

Esta metodología facilita información sobre las medidas de control a adoptar en función de las bandas de peligro y exposición. La banda de peligro se calcula de forma similar al método Stoffenmanager Nano 1.0, mientras que para la banda de exposición se considera el tipo de proceso u operación con el nanomaterial. En la Tabla 4 se indican los factores a considerar y los valores que se utilizan para el cálculo de las bandas de peligro y de exposición en la situación de trabajo estudiada.

Tabla 4. ISO/TS 12901-2: 2014: factores y valores considerados para el cálculo de las bandas de peligro y exposición.

BANDA DE PELIGRO	
Factor	Valor
Solubilidad en agua	Insoluble
Fibra	No
Datos toxicológicos del nanomaterial	No
Datos toxicológicos del material escala no nanométrica	FDS ¹⁴
Diámetro de partícula primaria	20 nm

BANDA DE EXPOSICIÓN	
Factor	Valor
Manipulación en forma de polvo	
Cantidad de NM > 1 g	EB2
Bajo potencial de generación de polvo	

EB2: Banda de exposición 2.

4.2 Resultados

Una vez establecidas las bandas de Severidad/Peligro y Probabilidad/Exposición resultantes de los métodos utilizados, se calcula, para cada uno de ellos, la medida de control a adoptar o la prioridad del riesgo asociada. En la Tabla 5 se indican los valores asignados a cada banda y el resultado de la combinación de ellas así como la medida de control a adoptar.

En el método CB Nanotool 2.0, al aplicar las correspondientes bandas de severidad y probabilidad, se obtiene un nivel de riesgo 2 que implica el uso de vitrina de gases o extracción localizada como medida de control a implementar.

Por otro lado, en el método Stoffenmanager Nano 1.0 se calcula la prioridad del riesgo para la situación de trabajo estudiada y para el supuesto en el que se dispusiera de un sistema de contención de la fuente con extracción localizada. El tamaño de partícula primaria del TiO₂ utilizado en el estudio es menor de 50 nm, por lo que la aplicación le asigna la banda de peligro D y, por tanto, la prioridad del riesgo será alta o media dependiendo del valor de la banda de exposición. Para esta última banda, el método proporciona dos valores: uno, ponderado en la tarea, en el que solamente se consideran los factores relacionados con la exposición debido a la tarea realizada, y otro, ponderado en el tiempo, en el que se tiene en

cuenta, además de la intensidad de la exposición durante la tarea, la duración y frecuencia de la misma. Como puede observarse en la tabla 5, en el caso de no disponer de medidas de control, la exposición ponderada en la tarea es alta mientras que la ponderada en el tiempo es media. Al combinar estos valores con los de la banda de peligro se obtienen las dos prioridades del riesgo: ponderada en tarea, alta, valor uno, y ponderada en el tiempo, media, valor dos. En caso de que se adopte un sistema de contención de la fuente con extracción localizada como medida de control, la exposición resultante es media, por lo que la prioridad del riesgo tanto ponderado en tarea como en tiempo será media.

Cuando se aplica la metodología descrita en la norma ISO/TS 12901-2:2014, es de señalar que, ante la falta de datos toxicológicos del dióxido de titanio nanométrico, la banda de peligro se determina a partir de la información del mismo material en escala no nanométrica que se facilita en la ficha de datos de seguridad [14].

La asignación de la banda de peligro del nanomaterial se basa en la clasificación del material no nanométrico de acuerdo con el Reglamento sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas^a. En este caso, la banda de peligro del nanomaterial corresponde a un nivel superior al asignado al material en escala no nanométrica. Asimismo, otro factor que se considera en este método es el tamaño de partícula del nanomaterial. En el estudio, el diámetro de partícula primaria es inferior a 50 nm, por lo que la banda de peligro aumenta en un nivel. Por tanto, teniendo en cuenta estos dos factores, la asignación de la banda de peligro a partir de la información del material en escala no nanométrica y el diámetro de partícula primaria, la banda de peligro resultante para el dióxido de titanio nanométrico es de categoría C.

Al combinar las bandas de peligro y de exposición resultantes, se obtiene la banda de control 3 que conlleva como medida de control asociada el uso de sistemas cerrados de ventilación (cabina ventilada, vitrina de gases o reactor cerrado con apertura regular).

^a A partir del 1 de octubre de 2021, será de aplicación el Reglamento UE 2020/217 [21], por el que el TiO₂ en forma de polvo que contenga el 1 % o más de partículas con un diámetro aerodinámico ≤ 10 µm se clasifica como carcinógeno de categoría 2 por inhalación.

Tabla 5. Resultados de la aplicación de los métodos cualitativos.

Método	Severidad/ Peligro	Probabilidad/Exposición	Nivel de Riesgo/ Prioridad del Riesgo	Medida a adoptar		
CB Nanotool 2.0	Media (45 puntos)	Probable (67,5 puntos)	Nivel de Riesgo 2	Uso de vitrina de gases o extracción localizada		
ISO/TS 12901-2:2014	C	Banda de Exposición 2	Banda de Control 3	Sistema cerrado con ventilación (cabina ventilada, vitrina de gases o reactor cerrado con apertura regular)		
Stoffenmanager Nano 1.0 ⁽¹⁾	D	Ponderada en la tarea 3	Ponderada en el tiempo 2	Ponderada en la tarea I	Ponderado en el tiempo II	**
Stoffenmanager Nano 1.0 ⁽²⁾	D	Ponderada en la tarea 2	Ponderada en el tiempo 2	Ponderada en la tarea II	Ponderado en el tiempo II	**

⁽¹⁾ El método se aplica a las condiciones de trabajo (no hay medidas de control implementadas).

⁽²⁾ El método se aplica considerando que se dispone de contención con extracción localizada como medida de control.

** El método no proporciona la medida de control a adoptar sino la prioridad del riesgo ponderado en la tarea y ponderado en el tiempo.

CB Nanotool 2.0:

Severidad: Media (26 - 50).
Probabilidad: Probable (51 - 75).

Stoffenmanager Nano 1.0:

Peligro: D (muy alta).
Exposición: 2 (media), 3 (alta).
Prioridad del riesgo: II (media), I (alta).

ISO/TS 12901-2:2014:

Peligro: C (moderado).
Exposición: Banda de Exposición 2 (media).

4.3 Discusión

Como resultado de la aplicación de los tres métodos cualitativos a la situación de trabajo estudiada, la Tabla 5 muestra las medidas de control que propone cada método para la tarea de pesada del dióxido de titanio nanométrico. Como se ha indicado anteriormente, el Stoffenmanager Nano 1.0 proporciona la prioridad del riesgo ponderado en la tarea y ponderado en el tiempo. Como puede verse en la tabla 5, cuando se considera la contención con extracción localizada como medida de control, la prioridad del riesgo ponderado en la tarea pasa de ser alta a media. Por tanto, considerando los tres métodos cualitativos aplicados a la situación de trabajo, puede concluirse que la medida de control a implementar es el uso de sistemas cerrados (contención de la fuente) con extracción localizada como pueden ser las vitrinas de gases de pesada.

5 METODOLOGÍAS CUANTITATIVAS

5.1 Método

La estrategia de medición utilizada en el estudio está basada en el documento publicado por la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico^b [9], que propone un enfoque escalonado armonizado para medir y evaluar la potencial emisión/exposición a nanomateriales en los lugares de trabajo. El método consta de tres etapas: recogida de la información contextual relacionada con la situación de trabajo, determinación de la exposición a nivel básico y determinación de la exposición a nivel detallado. En el estudio, se han empleado las dos primeras etapas, la recopilación de la información y la determinación de la exposición a nivel básico mediante equipos de lectura directa portátiles y muestras recogidas sobre filtros para su posterior análisis.

El objetivo del método empleado es determinar si hay una posible emisión/exposición a nanomateriales debido a la actividad realizada con los mismos. Para ello, las concentraciones medidas en la proximidad del foco de emisión, fuente (*at source, as*), se comparan con el valor de referencia adoptado que corresponde al nivel de fondo (*background*). Este último se determina en una zona lejana del foco de emisión en la que no se detecte la presencia de nanomateriales provenientes del mismo y en la que la contribución de las partículas de fondo sea similar a las encontradas en la zona de la fuente.

Un aspecto importante a considerar para obtener unos datos de calidad en las mediciones es que todos los equipos que se utilicen, tanto los de lectura directa como las bombas de muestreo, deben estar calibrados. Asimismo, se deben realizar todas las comprobaciones de funcionamiento, por ejemplo, el cero de los equipos o el caudal de muestreo, antes y después de realizar las mediciones.

En la Tabla 6 se muestran los equipos de lectura directa portátiles utilizados en el estudio. Los equipos CPC 3007 y OPS 3330 se colocan por duplicado en el foco de emisión y en el considerado fondo (a unos 2 metros de las tareas T4 y T5), mientras que el DiSCmini se sitúa en la fuente debido a que, en el momento de las mediciones, únicamente se dispone de un equipo. Para realizar las mediciones consideradas como fuente (*at source, as*), las entradas de los equipos se sitúan tan cerca del foco de emisión como es posible. Para ello, se usan tubos de conexión conductores excepto para el DiSCmini que se conecta con tubo de Tygon, siendo la longitud de los tubos aproximadamente de 50 cm.

Otro factor a tener en cuenta cuando se realizan mediciones es la velocidad del aire en los puntos de medida ya que pueden verse afectadas por la ventilación del lugar de trabajo. Para ello, en el estudio se utiliza una sonda de hilo caliente conectada al equipo Testo 480. La velocidad del aire en los diferentes puntos de medida, tanto en la fuente como en el fondo, resulta ser de 0,1 m/s, no viéndose afectada, la medida, por el sistema de ventilación del laboratorio.

Además de las mediciones con los equipos de lectura directa, se toman 4 pares de muestras para posterior análisis en el laboratorio. De cada par, una de las muestras se utiliza para cuantificar la masa de óxido de titanio mediante análisis químico por ICP-MS [22], mientras que la otra, se usa para la caracterización fisicoquímica mediante microscopía electrónica. Las muestras recogidas son personales y ambientales y, en el caso de estas últimas, se llevan

^b En el momento de realizar el estudio, la norma UNE - EN 17058:2018 [8] estaba en proceso de elaboración. No obstante, tanto la estrategia de medición como el criterio de decisión para determinar si la emisión/exposición a los nanomateriales es significativa son similares en ambas referencias.

a cabo en las zonas referenciadas como fuente y fondo. Asimismo, el día anterior a las mediciones se toman también muestras ambientales.

Tabla 6. Equipos de lectura directa utilizados.

Equipo	Rango de medida	Métrica	Localización
CPC 3007 	10 nm – 1 µm	Concentración total de partículas	Fuente Fondo
OPS 3330 	0,3 µm - 10 µm	Distribución de tamaño de partículas Concentración total de partículas	Fuente Fondo
DiSCmini 	20 nm - 700 nm	Concentración total de partículas Área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar Diámetro de partícula medio	Fuente

La Tabla 7 recoge la información de los muestreadores utilizados. Así, el muestreador GK 2,69 se usa para recoger la fracción respirable a un caudal de 4,2 l/min empleando filtros de PVC de 5 µm como elemento de retención. Las muestras para microscopía electrónica SEM se recogen mediante una cassette abierta de poliestireno a 2 l/min con filtro de policarbonato, mientras que las muestras para TEM se toman con el miniparticle sampler (MPS) a 0,5 l/min en rejilla. Los muestreadores mencionados se conectan a diferentes bombas de muestreo personal en las que la diferencia entre los caudales iniciales y posteriores a la toma de muestra es inferior al 5 %. La Tabla 8 recoge la información de las muestras tomadas.

Tabla 7. Muestreadores utilizados.

Muestreador	Caudal (l/min)	Determinación	Tipo de muestra
GK 2,69 	4,2	Masa de partículas	Ambiental Personal
Cassette abierta de poliestireno 	2	Microscopía electrónica SEM	Ambiental Personal
MPS 	0,5	Microscopía electrónica TEM	Ambiental Personal

Tabla 8. Muestras recogidas para posterior análisis.

Nº muestra	Localización	ICP-MS	SEM	TEM
1	Ambiental (día previo)	X		
1s	Ambiental (día previo)		X	
2	Personal	X		
2s	Personal		X	X
3	Ambiental (fuente)	X		
3s	Ambiental (fuente)		X	X
4	Ambiental (fondo)	X		
4s	Ambiental (fondo)		X	

5.2 Resultados

5.2.1 Equipos de lectura directa portátiles

5.2.1.1 Estudio de la respuesta de los equipos CPC 3007

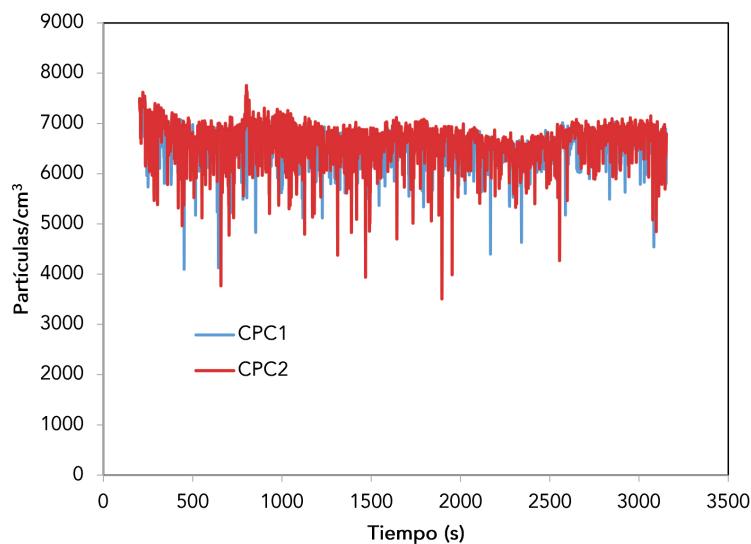
La norma UNE - EN 16897:2017 [23] indica que, en la determinación de la concentración en número de aerosoles ultrafinos y nanoaerosoles mediante el uso de contadores de partículas por condensación, se recomienda comparar la respuesta de un CPC frente a otro antes y después de una serie de medidas. Por ello, previo a realizar las mediciones en la situación de trabajo descrita, se realiza una comparación de la respuesta de los dos equipos CPC usados en el estudio. Las mediciones se llevan a cabo en un local en el que no se manipulan nanomateriales. Los resultados muestran que la concentración media en número de partículas es de 6628 partículas/cm³ y 6559 partículas/cm³ con unas desviaciones estándar de 386 y 300 partículas/cm³, respectivamente. La diferencia de valores entre los dos equipos se encuentra dentro de las especificaciones técnicas indicadas por el fabricante. En la Figura 3 puede observarse la concordancia entre los valores de los dos equipos CPC utilizados.

Asimismo, otro aspecto importante a tener en cuenta cuando se realizan mediciones de las exposiciones a nanomateriales es la posible presencia de fuentes secundarias de partículas nanométricas en el lugar de trabajo, debido a que pueden contribuir a un aumento de la concentración total del número de las mismas. En este caso, se comprueba que el uso de la amasadora no contribuye a un aumento de la concentración del número de partículas y, por tanto, no se considera una fuente secundaria de partículas nanométricas.

5.2.1.2 Concentración en número de partículas

La Figura 4 muestra las series temporales medidas de la concentración en número de partículas con los dos pares de equipos CPC y OPS situados en fuente y fondo, respectivamente. Como puede observarse, la respuesta de los dos CPC es similar en todas las tareas, es decir, el número de partículas medidas en la fuente es del mismo orden que las determinadas en el fondo. Sin embargo, el equipo OPS situado en la fuente registra aumentos bruscos de la concentración del número de partículas, en forma de picos, en momentos puntuales de las tareas T1- Pesar mortero, T2- Pesar TiO₂ nanométrico y T3- Mezclar materiales en seco, que no se observan en el OPS ubicado en el fondo.

Figura 3. Respuesta en número de partículas/cm³ de los equipos CPC.



La Tabla 9 muestra el valor medio de la concentración en número de partículas (media aritmética) y su desviación estándar (s) medida con cada uno de los equipos de lectura directa en cada tarea. Asimismo, en la tabla se incluye una columna con el valor denominado R que corresponde al criterio de decisión que permite determinar si en alguna de las tareas se producen emisiones significativas [9]. De acuerdo con el criterio de decisión propuesto por la OCDE [9], se considera que una emisión es significativa cuando la diferencia entre las concentraciones medias durante la tarea en la fuente y en el fondo es mayor que tres veces la desviación estándar de la concentración del fondo. Como puede observarse en la tabla, todos los valores de R son inferiores a la unidad, por lo que se puede concluir que ninguna de las tareas genera una emisión significativa de partículas en el rango de medida del equipo CPC (aproximadamente, partículas inferiores a 1 µm).

La Figura 5 muestra las series temporales de la concentración en número de partículas medidas con los equipos situados en la fuente (CPC, OPS y DiSCmini). Los datos reflejan que el DiSCmini proporciona valores superiores, alrededor de un 30 %, a los registrados por el CPC. Sin embargo, mientras que el CPC no aprecia cambios en las tareas T1, T2 y T3, el DiSCmini, al igual que el OPS, muestra aumentos bruscos en la concentración del número de partículas en dichas tareas, alcanzándose valores en el DiSCmini de hasta $1,9 \times 10^6$ partículas/cm³.

5.2.1.3 Distribución de tamaño de partículas

El equipo OPS, además de proporcionar la concentración en número de partículas, permite conocer la distribución del tamaño de las mismas. Durante todo el periodo de medida, el OPS situado en la fuente muestra que la mayoría de las partículas son inferiores a 300 nm. Sin embargo, en las tareas en las que se manipula el material en seco (T1, T2 y T3), los datos del OPS muestran un aumento del número de partículas en el intervalo de aproximadamente 1,5 µm a 10 µm, como puede observarse en la Figura 6.

Tabla 9. Valor medio de la concentración en número de partículas (media) y su desviación estándar (s) de cada tarea.

Período	CPC-as (pt/cm ³)		CPC-BG (pt/cm ³)		R	DisCmini (pt/cm ³)		OPS-as (pt/cm ³)		OPS-BG (pt/cm ³)	
	Media	s	Media	s		Media	s	Media	s	Media	s
No-actividad	11 629	620	11 155	665		15 960	1128	360	25	252	19
T1-Pesar mortero	9306	999	8669	766	< 1	21 082	15 229	405	90	211	21
T4-Amasar	7477	581	7996	764	< 1	9955	1726	197	22	253	24
T5-Moldeado	7046	429	7497	595	< 1	9435	823	194	14	237	17
T1-Pesar mortero	7972	896	7176	740	< 1	51 181	86 600	567	544	201	23
T2-Pesar TiO ₂	7936	1199	7122	1078	< 1	11 600	1802	300	46	197	30
T3-Mezclar material	7768	1029	7106	917	< 1	16 145	16 540	337	127	194	27
T4-Amasar	6706	459	7003	611	< 1	8909	736	208	16	224	19
T5-Moldeado	6782	474	6780	663	< 1	11 035	6380	212	36	223	18
T1-Pesar mortero	6591	742	6716	749	< 1	51 712	234 319	396	313	192	23
T2-Pesar TiO ₂	6764	537	6735	532	< 1	10 460	1255	254	22	185	17
T3-Mezclar material	6807	723	6620	708	< 1	19 728	24 784	305	123	189	21
T4-Amasar	6183	418	6507	505	< 1	8495	723	189	21	207	20
T5-Moldeado	6065	438	6359	632	< 1	8330	817	190	24	221	18
T1-Pesar mortero	6759	844	6188	753	< 1	38 895	95 313	384	237	180	24
T2-Pesar TiO ₂	6609	452	6069	401	< 1	9478	905	247	20	173	14
T3-Mezclar material	6298	704	6141	677	< 1	11 147	3642	250	43	168	20
T4-Amasar	5509	492	6255	580	< 1	7164	693	150	15	185	93
T5-Moldeado	5565	306	6006	478	< 1	7310	576	150	12		

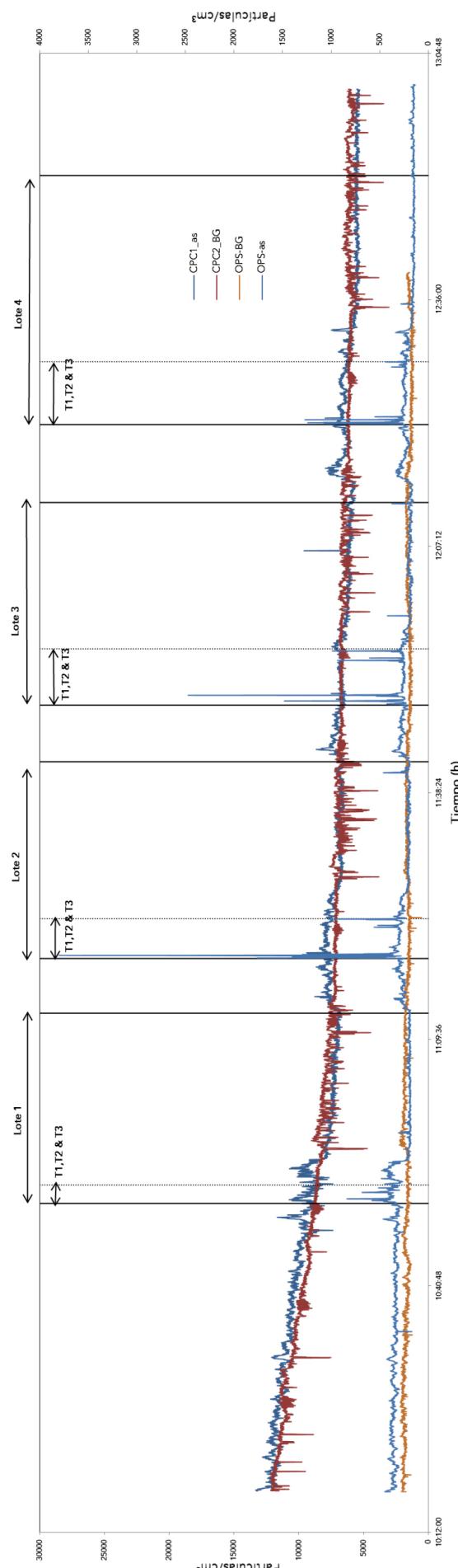


Figura 4. Series temporales de la concentración en número de partículas medidas con el CPC y OPS en fuente (as) y fondo (BG).

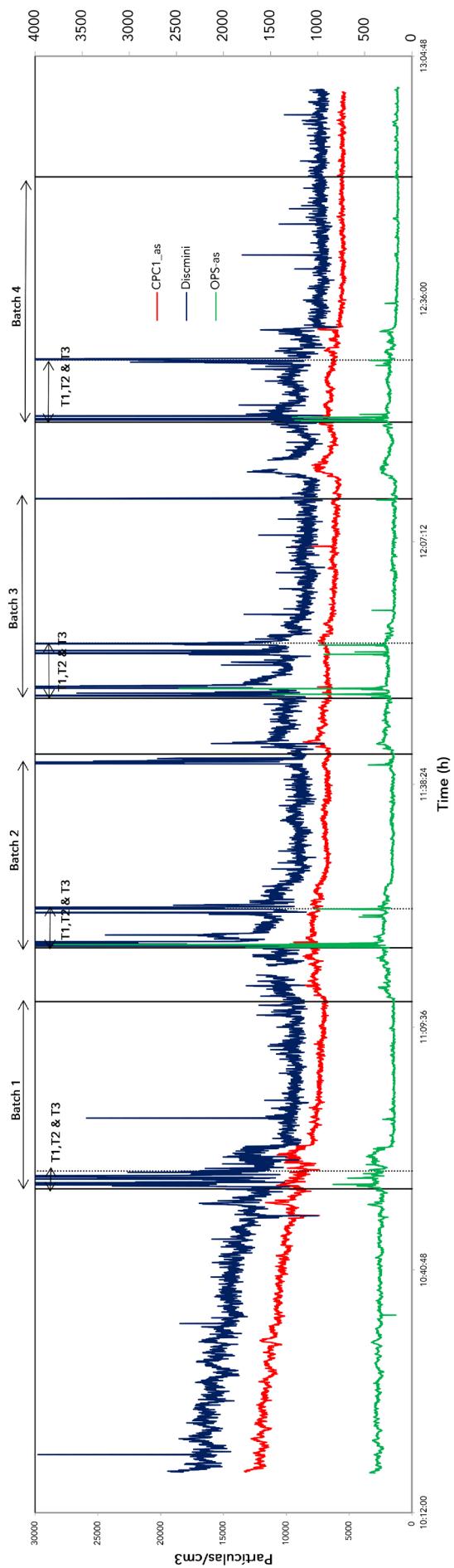
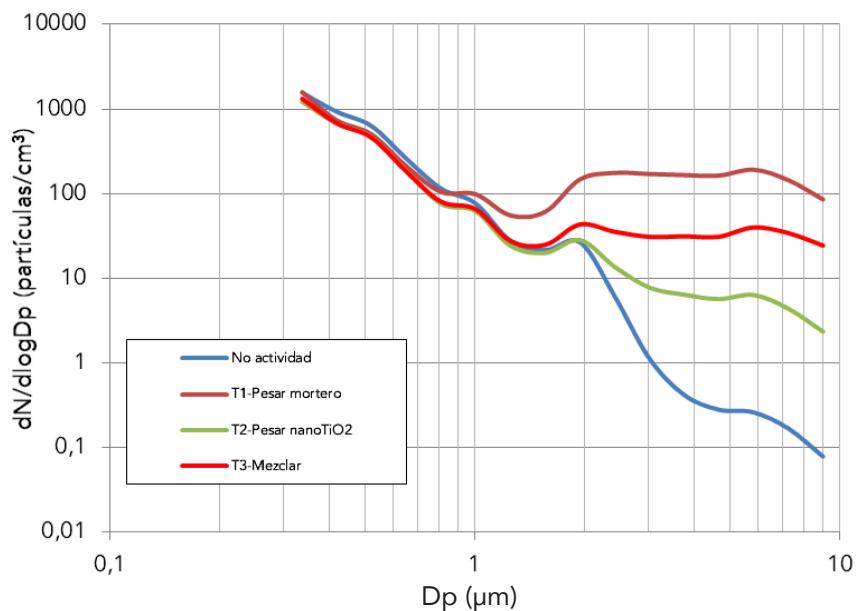


Figura 5. Series temporales de la concentración en número de partículas medidas en fuente por los equipos CPC, OPS y DiSCmini.

Figura 6. Distribución de tamaño de partículas medida por el OPS en fuente.



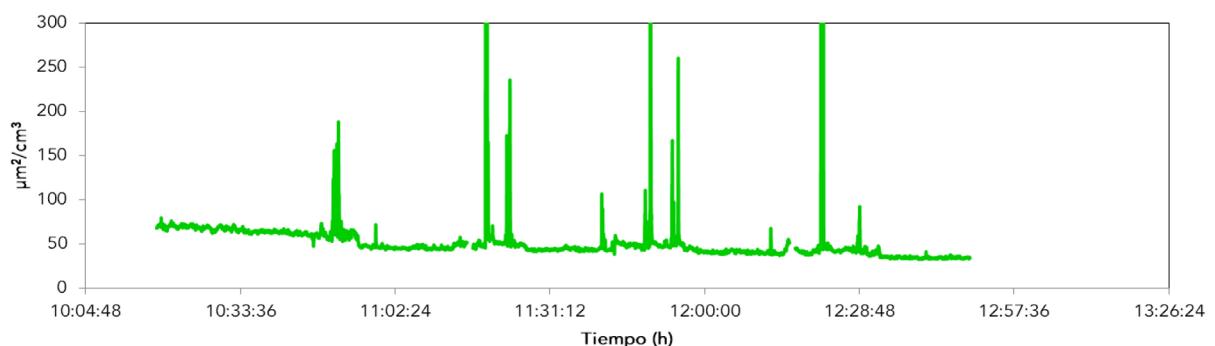
5.2.1.4 Diámetro de partícula medio

El equipo DiSCmini, además de la concentración en número de partículas, proporciona información sobre el diámetro de partícula medio en el intervalo de 20 nm a 300 nm. Los datos indican que el valor promedio del diámetro de partícula para todo el periodo de medida es 76 nm, con una desviación estándar de 7 nm, no mostrando diferencias entre los periodos de actividad y no actividad. En la serie temporal se observan disminuciones repentinas del tamaño de partícula que coinciden, en los tiempos en los que aparecen, con los incrementos en la concentración del número de partículas detectados por el OPS.

5.2.1.5 Área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar

La Figura 7 muestra la serie temporal del área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar determinada con el DiSCmini durante el periodo de medida. El valor medio obtenido es de $51 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, no presentando diferencias entre los periodos de actividad y no actividad. Como puede observarse, se aprecian incrementos puntuales del área superficial durante las tareas T1, T2 y T3 en los cuatro lotes, que parecen corresponderse, en los tiempos en los que aparecen, con los incrementos de concentración de partículas medidos con el OPS.

Figura 7. Área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar medidas por el DiSCmini.



5.2.2 Toma de muestra y análisis

La Tabla 10 recoge los resultados de las muestras que se toman con el muestreador de la fracción respirable GK 2,69, tanto personales como ambientales, en las que se determina el TiO_2 por ICP-MS [22]. Como se puede observar, la cantidad de dióxido de titanio en la muestra recogida el día anterior a la actividad con el nanomaterial está por debajo del límite de detección del método de análisis. En las otras tres muestras (dos ambientales y una personal) se detecta la presencia de TiO_2 , resultando los valores inferiores al límite de exposición recomendado de $0,3 \text{ mg/m}^3$ propuesto por NIOSH [16] para TiO_2 ultrafino. Cabe señalar que este y otros valores de referencia, recomendados por organizaciones de reconocido prestigio, pueden resultar de ayuda en la toma de decisiones sobre la necesidad de reducir el riesgo de exposición al nanomaterial en una determinada situación de trabajo [8].

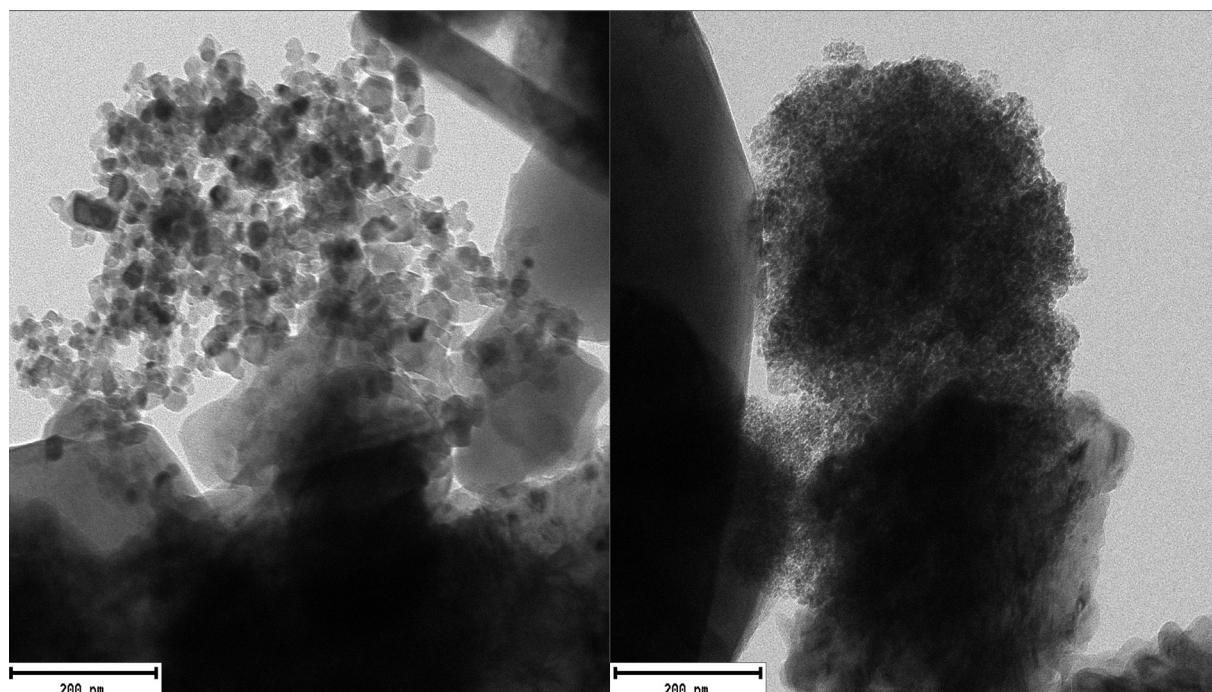
Tabla 10. Concentración de dióxido de titanio en las muestras.

Nº muestra	Localización	Caudal (l/min)	t muestreo (min)	TiO_2 (mg/m^3)
1	Ambiental (día previo)	4,2	62	< LD
2	Personal	4,2	127	< 0,3
3	Ambiental (fuente)	4,2	126	< 0,3
4	Ambiental (fondo)	4,2	128	< 0,3

LD: límite de detección (26 ng de TiO_2).

Las muestras tomadas con la cassette abierta de poliestireno en filtros de policarbonato y con el MPS en rejilla permiten analizar las imágenes de las partículas mediante microscopía electrónica. La Figura 8 muestra imágenes TEM de partículas observadas en la muestra personal. De las cuatro muestras recogidas para análisis por microscopía electrónica, solamente se analiza la muestra personal por ser, en un principio, la de mayor contenido en

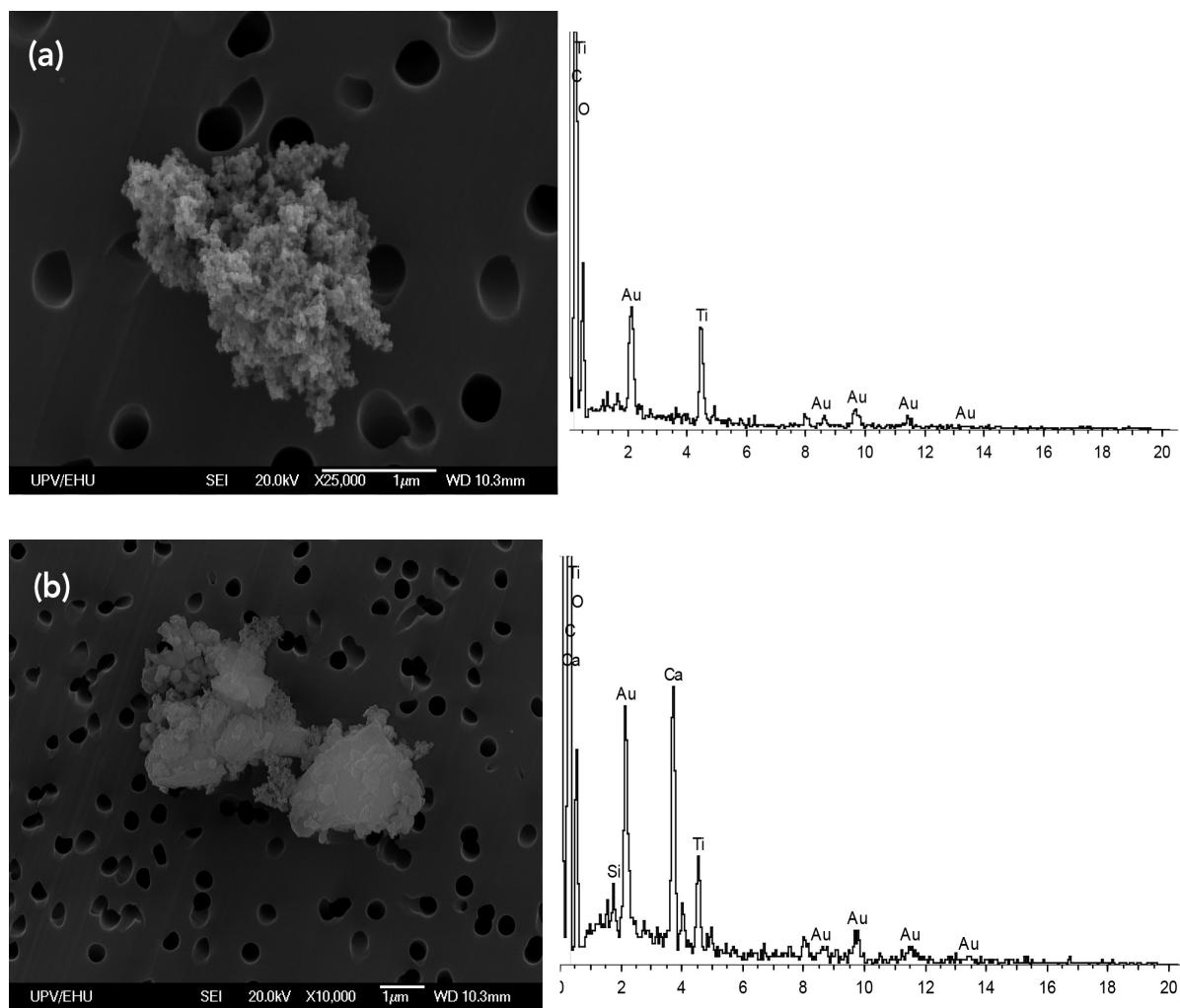
Figura 8. Imágenes TEM de partículas observadas en la muestra personal.



dióxido de titanio. En dicha muestra, se identifican partículas de TiO_2 de tamaño nanométrico formando aglomerados de entre 1 μm y 2 μm que están unidos, a su vez, a otras partículas de mortero de varios micrómetros de tamaño. Asimismo, se observan dos morfologías diferentes para el TiO_2 de tamaño nanométrico que, posiblemente, correspondan a los dos tipos de nanopartículas usados en los ensayos.

La Figura 9 muestra imágenes SEM y EDX de partículas encontradas en la muestra personal. Igualmente se identifican partículas de TiO_2 de tamaño nanométrico formando aglomerados (Figura 9a) que en muchas ocasiones aparecen unidos a otras partículas de mortero (Figura 9b). En este último caso, el EDX muestra, además del pico del titanio, la presencia de partículas de otros compuestos típicos del mortero como el calcio y el silicio. La señal de oro que aparece en el análisis procede del recubrimiento añadido en la preparación de la muestra.

Figura 9: (a) y (b). Imágenes SEM y EDX de partículas observadas en la muestra personal.



5.3 Discusión

Los equipos de lectura directa portátiles utilizados en el estudio permiten realizar mediciones en el intervalo de tamaño de partícula de 10 nm a 10 μm , empleando diferentes métricas (número de partículas, distribución del tamaño de partículas, área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar y diámetro de partícula medio).

Los dos equipos CPC utilizados para determinar la concentración en número de partículas presentan una respuesta similar, por lo que pueden usarse de forma simultánea, situando uno en la zona conocida como fuente, próxima al foco de emisión, y el otro, en una zona alejada, conocida como fondo. Asimismo, los resultados de las mediciones realizadas con el CPC muestran que la amasadora que se utiliza en el proceso no es una fuente secundaria de partículas nanométricas.

Si se analiza la respuesta de los dos CPC durante la situación de trabajo estudiada, puede verse que no se producen emisiones significativas derivadas de las tareas realizadas en el intervalo de tamaño desde alrededor de 10 nm hasta 1 μm . Esta información también se corrobora con la respuesta del OPS situado en fuente que muestra que no hay diferencias entre el periodo de no actividad y el periodo de las tareas en las que se manipula el material en seco (T1, T2 y T3) para este intervalo de tamaño (10 nm - 1 μm). Sin embargo, este equipo detecta incrementos puntuales de concentración, en mayor medida al pesar el mortero, seguido de la mezcla de materiales y, finalmente, la pesada del TiO_2 nanométrico en el rango de tamaño de 1 μm a 10 μm . La distribución de tamaño de partículas proporcionada por el OPS concuerda con los resultados obtenidos de las imágenes de microscopía electrónica SEM y TEM, en las que las partículas de TiO_2 de tamaño nanométrico están formando aglomerados de entre 1 μm y 2 μm que pueden estar unidos a partículas de mortero de mayor tamaño.

El análisis químico de las muestras corrobora la presencia de dióxido de titanio en el lugar de trabajo como consecuencia de la actividad. No obstante, estos valores están por debajo del límite de exposición recomendado por NIOSH [16] para el dióxido de titanio ultrafino.

Además del CPC y del OPS, la concentración en número de partículas se determina con el equipo DiSCmini. Comparando los valores medidos por el CPC y el DiSCmini, los valores de este último son del orden de un 30 % superior, valores que quedan dentro de las especificaciones técnicas indicadas por el fabricante. Dado que el fundamento de medida de los dos equipos es diferente, es habitual encontrar resultados que parecen variar entre sí. El CPC cuenta las partículas de forma individual, mientras que en el DiSCmini la concentración en número de partículas se estima a partir de la corriente total medida en los dos filtros que tiene el equipo. Por ello, generalmente, la concentración en número de partículas se determina de forma más precisa mediante los contadores de partículas por condensación [24]. Asimismo, en las tareas en las que se manipula el material en seco, sobre todo al pesar el mortero, y hay una emisión de partículas en el rango micrométrico, el DiSCmini registra picos con concentraciones máximas muy elevadas que pueden ser debidos a una sobreestimación de la concentración cuando el tamaño de las partículas está fuera del intervalo de medida del equipo (20 nm - 700 nm).

Asimismo, el DiSCmini proporciona datos sobre el diámetro de partícula medio y el área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar. Para ambos parámetros, no se han encontrado diferencias entre los periodos de actividad y no actividad, por lo que los valores mostrados corresponden a las partículas de fondo (*background*). Al igual que para el número de partículas, el equipo muestra incrementos del área superficial y disminuciones repentinas

del tamaño de partícula medio en las tareas T1, T2 y T3, que coinciden, en los tiempos en los que aparecen, con los incrementos de la concentración en número de partículas detectados por el OPS para el intervalo de tamaño de 1 μm a 10 μm . Este comportamiento anómalo del DiSCmini puede deberse a que el tamaño de las partículas generadas en esos momentos está fuera del rango de medida del equipo.

Finalmente, teniendo en cuenta los incrementos de concentración en número de partículas de tamaño entre 1 μm y 10 μm observados durante las operaciones de pesada del mortero y del TiO_2 nanométrico, así como durante la mezcla de ambos materiales, detectados por el OPS situado en la fuente, y la presencia de dióxido de titanio en las muestras tomadas, se puede considerar que hay una posible exposición al dióxido de titanio nanométrico durante la actividad. Por ello, y desde un punto de vista preventivo, se recomienda implementar alguna medida de control para reducir o eliminar la exposición a estas partículas como pueden ser los sistemas cerrados de extracción, por ejemplo, las vitrinas de gases de pesada^c, que permiten contener el foco de emisión y eliminar las partículas generadas.

^c Posterior a la realización del estudio, el laboratorio de investigación ha implementado la medida de control recomendada.

6 CONCLUSIONES

El estudio sobre la incorporación de polvo de dióxido de titanio de tamaño nanométrico en matrices fotocatalíticas, llevado a cabo en un laboratorio de investigación, ha permitido alcanzar los siguientes objetivos: estudiar el comportamiento de los equipos de lectura directa portátiles y muestreadores, conocer los niveles de exposición al nanomaterial en el lugar de trabajo, evaluar el riesgo de exposición por inhalación y validar las metodologías cualitativas aplicadas en la situación de trabajo con los resultados de las mediciones.

Las conclusiones más destacadas, para cada uno de los objetivos propuestos, y que pueden ser de ayuda en situaciones de trabajo similares, son las siguientes:

Comportamiento de los equipos de lectura directa portátiles y muestreadores

- En general, los valores obtenidos de concentración en número de partículas con el DiSCmini son alrededor del 30 % superiores a los del CPC, estando estas diferencias permitidas en las especificaciones técnicas del equipo.
- El DiSCmini presenta un comportamiento anómalo (incrementos del número de partículas y del área superficial y disminuciones repentinas del tamaño de partícula medio) en las tareas que generan partículas de tamaño entre 1 µm y 10 µm, que puede asociarse a que el tamaño de las partículas generadas está fuera del intervalo de medida del equipo.
- En la selección de los equipos a utilizar en las mediciones, y a la hora de interpretar los resultados de las mismas, se deben tener en cuenta las características de los equipos de medida (exactitud, concentración, intervalo de medida) así como el posible tamaño de las partículas que se generen en la situación de trabajo.
- El análisis químico y microscópico (SEM y TEM) permite determinar la presencia de dióxido de titanio y conocer la morfología de las partículas generadas.

Niveles de exposición al nanomaterial

- Los niveles de exposición al dióxido de titanio nanométrico se determinan utilizando diferentes métricas: concentración en número de partículas, área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar, masa, distribución de tamaño de partícula y diámetro de partícula medio, en un intervalo de medida de 10 nm a 10 µm.
- No hay fuentes secundarias de partículas nanométricas en la situación de trabajo estudiada.
- No hay emisiones significativas de partículas cuyo tamaño se encuentra entre 10 nm y 1000 nm. Sin embargo, se detectan incrementos en la concentración del número de partículas en las tareas de pesada tanto del mortero como del TiO₂ nanométrico, y durante la mezcla de ambos materiales en el intervalo de 1 µm a 10 µm.
- La microscopía electrónica (SEM y TEM) muestra partículas de TiO₂ de tamaño nanométrico formando aglomerados de entre 1 µm y 2 µm unidos a partículas de mortero de varios micrómetros de tamaño.
- Se detecta la presencia de dióxido de titanio mediante la determinación en masa, en las muestras (personal y ambiental) tomadas con el ciclón GK 2,69.

- El diámetro de partícula medio (76 nm) y el área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar ($51 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$) obtenidos durante el tiempo de medida, muestran que no hay diferencias entre los períodos de actividad y no actividad.

Evaluación del riesgo de exposición por inhalación

- Ante la falta en España de valores límite ambientales específicos para los nanomateriales, el uso de los equipos de lectura directa portátiles, junto con la toma de muestra para posterior análisis químico y microscopía electrónica, permite interpretar los resultados obtenidos y determinar si existe una posible emisión/exposición al dióxido de titanio nanométrico.
- Los incrementos de la concentración en número de partículas entre $1 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$ en las tareas de pesada y mezcla de materiales (mortero y TiO_2 nanométrico), con respecto a los niveles de fondo, junto con la presencia de dióxido de titanio en las muestras tomadas, indican una posible exposición al dióxido de titanio nanométrico debido a la actividad realizada.
- Se recomienda implementar alguna medida de control, como pueden ser los sistemas cerrados de extracción, para reducir o eliminar la exposición a las partículas de tamaño entre $1 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$.

Validación de metodologías cualitativas con datos de mediciones

- Para el caso estudiado, la medida de control propuesta a partir de la aplicación de las metodologías cualitativas, uso de sistemas cerrados (contención de la fuente) con extracción localizada, por ejemplo, vitrinas de gases de pesada, guarda coherencia con las conclusiones alcanzadas a partir de los resultados de las mediciones realizadas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] UNE - CEN ISO/TS 80004-2:2017. Nanotecnologías. Vocabulario. Parte 2: Nano-objetos (ISO/TS 80004-2:2015).
- [2] Dunn K. H. et al. (2018). Control banding tools for engineered nanoparticles: what the practitioner needs to know. *Annals of work exposures and health*, vol. 62, 3, 362 - 388.
- [3] Zalk D. M. et al. (2019). A quantitative validation of the control banding nanotool. *Annals of work exposures and health*, vol. 63, 8, 898 - 917.
- [4] Eastlake A. et al. (2016). Can control banding be useful for the safe handling of nanomaterials? A systematic review. *Journal of Nanoparticle Research*, 18, 1 - 24.
- [5] INSHT (2015). Seguridad y Salud en el Trabajo con Nanomateriales.
- [6] UNE - EN 689:2019. Exposición en el lugar de trabajo. Medición de la exposición por inhalación de agentes químicos. Estrategia para verificar la conformidad con los valores límite de exposición profesional.
- [7] Brouwer D.H. et al. (2009). From workplace air measurement results toward estimates of exposure? Development of a strategy to assess exposure to manufactured nano-objects. *Journal of Nanoparticle Research*, nov, 11:1867.
- [8] UNE - EN 17058:2018. Exposición en el lugar de trabajo. Evaluación de la exposición por inhalación de nano-objetos y sus aglomerados y agregados.
- [9] OECD (2015). ENV/JM/MONO/19. Harmonized tiered approach to measure and assess the potential exposure to airborne emissions of engineered nano-objects and their agglomerates and aggregates at workplaces.
- [10] <http://controlbanding.llnl.gov>
- [11] <http://nano.stoffenmanager.nl>
- [12] ISO/TS 12901-2:2014. Nanotechnologies. Occupational risk management applied to engineered nanomaterials. Part 2: Use of the control banding.
- [13] INSST (2018). Nanomateriales en los lugares de trabajo. Recogida de información y medición de la exposición.
- [14] Ficha de Datos de Seguridad Aeroxide TiO₂ P25
- [15] INSST (2019). Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España.
- [16] NIOSH (2011). Current intelligence bulletin 63: Occupational exposure to titanium dioxide. Washington, DC: Department of Health and Human Services Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health.
- [17] UNE - EN 17199-1:2019 (Ratificada). Exposición en el lugar de trabajo. Medición del polvo de los materiales a granel que contienen o liberan nanoobjetos o partículas submicrométricas. Parte 1: Requisitos y elección de los métodos de ensayo. (Ratificada por la Asociación Española de Normalización en junio de 2019).
- [18] UNE - EN 17199 Parte 2 a 5: 2019 (Ratificadas). Exposición en el lugar de trabajo. Medición del polvo de los materiales a granel que contienen o liberan nanoobjetos o

partículas submicrométricas. Parte 2: Método de tambor giratorio. Parte 3: Método de caída continua. Parte 4: Método de tambor giratorio pequeño. Parte 5: Método con agitador Vortex. (Ratificadas por la Asociación Española de Normalización en junio de 2019).

[19] OECD (2016). Titanium dioxide: summary of the dossier. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials. No. 73. ENV/JM/MONO(2016)25.

[20] UNE - EN 15051-3:2014. Exposición en el lugar de trabajo. Medición de la capacidad de emisión de polvo de los materiales a granel. Parte 3: Método de caída continua.

[21] Reglamento Delegado (UE) 2020/217 de la Comisión de 4 de octubre de 2019 que modifica, a efectos de su adaptación al progreso técnico y científico, el Reglamento (CE) n.o 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y que corrige dicho Reglamento.

[22] NIOSH (2003) Method 7300, elements by ICP. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Cincinnati, Ohio, Washington, DC: U.S. Department of Health and Human Services Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health.

[23] UNE - EN 16897:2017. Exposición en el lugar de trabajo. Caracterización de aerosoles ultrafinos/nanoaerosoles. Determinación de la concentración de número utilizando contadores de partículas de condensación.

[24] Asbach C. et al. (2017). Review of measurement techniques and methods for assessing personal exposure to airborne nanomaterials in workplaces. Science of the Total Environment, Dec 15; 603- 604: 793 - 806.



F.48.1.21