



# Exposición laboral a nanomateriales: Evaluación de la exposición y valores límite



**Jornada Técnica “Nuevos desarrollos en la evaluación y control de la exposición laboral a NM: experiencias en el marco del proyecto LIFE NanoRISK”**

**Enrique de la Cruz Navarro— Técnico de proyectos de Seguridad  
ecruz@itene.com**

**Sevilla, 03 Diciembre de 2014**

## Índice

- 1. Metodologías de evaluación de los riesgos por exposición mediante instrumentos de medida en tiempo real “Real Time Measurement Devices”**
- 2. Ejemplos prácticos: caracterización de la exposición en la fabricación de materiales reforzados**
- 3. Valores límite**



## 1. Metodologías de evaluación de los riesgos por exposición mediante instrumentos de medida en tiempo real “Real Time Measurement Devices”



NanoRISK is funded under the LIFE+ Programme Environmental Policy and Governance (LIFE12 ENV/ES/000178)

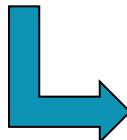
## 1. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”

El evaluación de la exposición es clave en el proceso de evaluación de riesgos, sin embargo, no existe un **consenso internacional en las técnicas de medida a emplear**, así como tipos de dosis (nº partículas, masa, surface area, etc) a emplear.

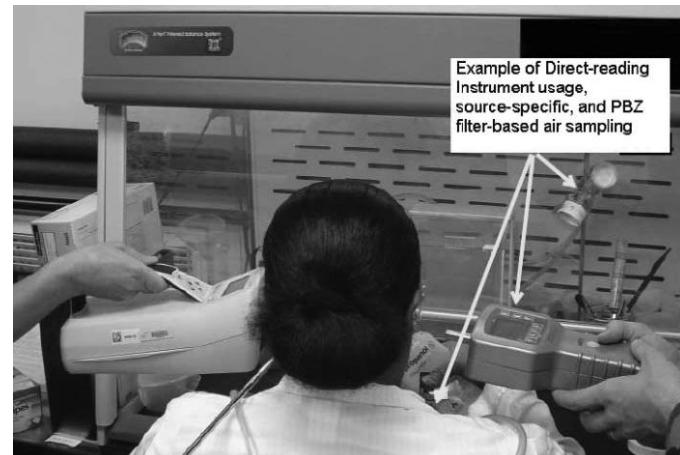


Hasta la fecha la aproximación más utilizada se conoce con el nombre de NEAT “**Nanoparticle Emission Assessment Technique (NEAT)**”, desarrollada por NIOSH-National Institute for Occupational Safety and Health:

APLICACIÓN DE  
INSTRUMENTOS DE  
MEDIDA DIRECTA  
(CPC-OPC)



CARACTERIZACIÓN  
“Off Line”  
(SEM-EDAX)



## Exposición laboral a NM<sub>s</sub>: Evaluación de la exposición y valores límite

### 1. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”

#### Aplicación de la metodología NEAT



a) Caracterización del numero de partículas en el área de trabajo previo al uso de materiales nanométricos (**Background**)



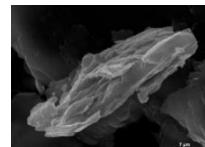
b) Recolección de partículas mediante bombas de muestreo personal “Air Sampler”



c) Monitorización en tiempo real mediante instrumentos de medida “In Situ” : CPC ; OPS; NSAM; FMPS; SMPS.....



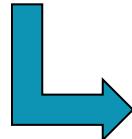
d) Análisis “Off Line” mediante técnicas de análisis microscópico y técnicas de análisis químico (SEM-EDAX)



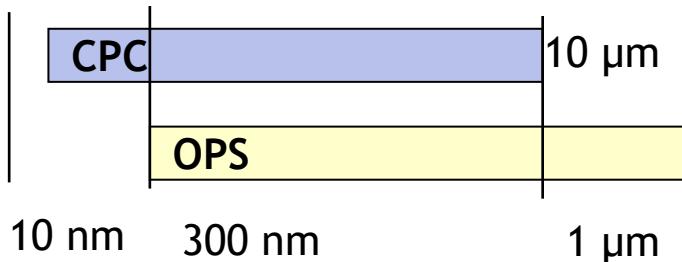
## 1. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”

### ❑ Aplicación de la metodología NEAT

#### ► Punto de Partida



Caracterización  
del “Background”



- ✓ CPC - Condensation Particle Counter

TSI 3007: rango de tamaño 10 - 1000 nm con un rango de concentración de 0 to 100,000 partículas/cc.



- ✓ OPC(S)- Optical Particle Counter/Sizer

OPC 3330 TSI : rango de tamaños de 300 nm a 10 µm con 16 canales simultaneos



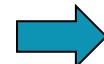
## Exposición laboral a NM<sub>s</sub>: Evaluación de la exposición y valores límite

### 1. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”

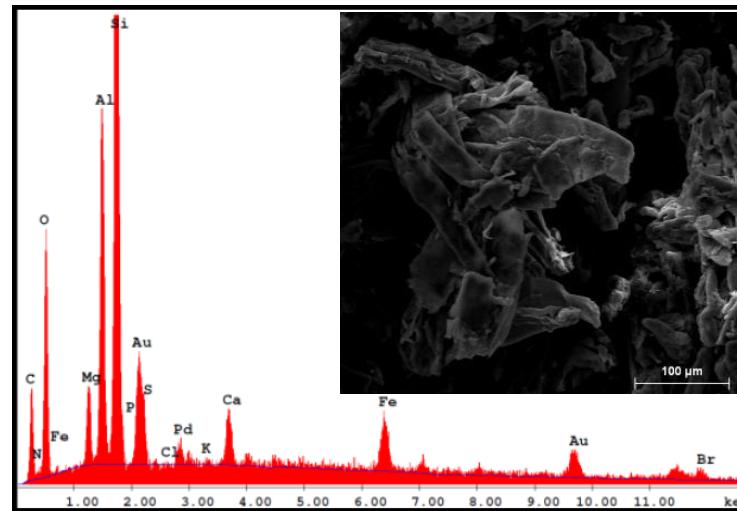
#### □ Aplicación de la metodología NEAT



Caracterización del  
Background (Concentración  
de NP)



Masa, Tamaño, Distribución de  
tamaños, area superficial,...



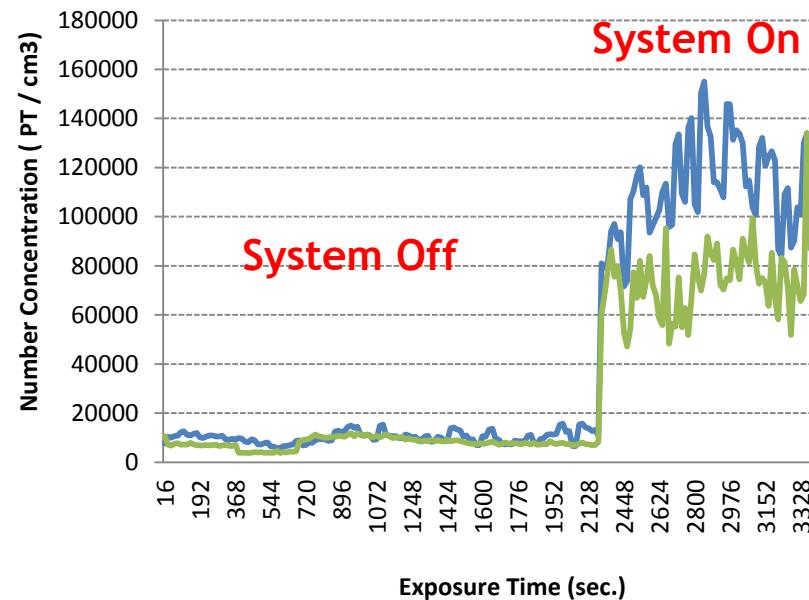
Análisis de partículas mediante  
técnicas complejas

## 1. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”



### ► Protocolo básico de Evaluación

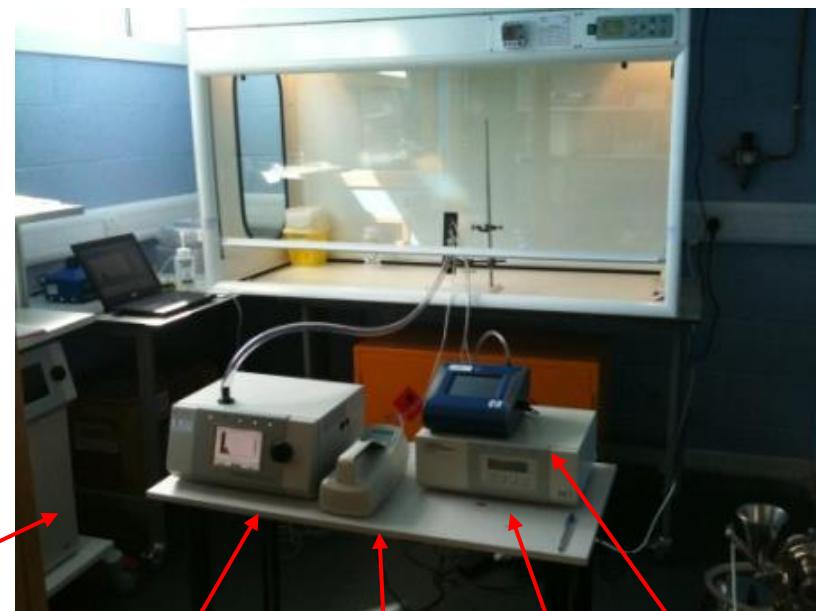
1. Análisis de proceso productivo, condiciones operativas, tiempos de producción y uso de EPIs
2. Medidas “System Off”, para la medición de los niveles de NPs en condiciones de parada
3. Medidas “System On” para la detección de cambios en los niveles de partículas que puedan atribuirse al uso de NPs
4. Análisis comparativo de los niveles de NPs
5. Recolección de NPs con filtros de retención para la el análisis gravimétrico y elemental
6. Interpretación de datos



## 1. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”

### ► Protocolo Avanzado de Evaluación

1. Aplicación de instrumentos de mayor precisión
2. Uso de analizadores de área superficial (TSI AeroTrakTM 9000- NSAM)
3. Empleo de combinaciones de equipo para examinar el comportamiento de las NPs en detalle



FMPS 3091

APS -  
Aerodynamic  
Particle Sizer

CPC 3007

NSAM

Dusk Track

## Exposición laboral a NM<sub>s</sub>: Evaluación de la exposición y valores límite

### 1. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”

#### ► Protocolo Avanzado de Evaluación

Equipo	Método	Fabricante	Modelo	Descripción
Contador de Partículas	Heated saturator	TSI inc	CPC TSI 3007	Contador de NPs portátil con capacidad para la detección de hasta 100.000 NPs /cm <sup>3</sup> en rangos de 10 a 1000 nm
Contador Óptico de partículas (OPS)	Laser light scattering	TSI inc	OPS 3330	Medidas rápidas y precisas de la concentración de partículas y distribución de tamaños en rangos de 300 nm – 10 µm
Contador de Partículas	Diffusion charging	Aerasense-Philips	Aerasense NanoTracer	Detección y lectura de altas concentraciones de partículas (> 1.10 <sup>6</sup> )en rangos de 10 a 300 nm,  Permite la obtención del diámetro medio y concentración de NPs depositadas en las regiones alveolar y traqueobronquial del pulmón
Clasificadores de tamaño	Diffusion charging	TSI Inc	Fast Mobility Particle Sizer FMPS (3091)	Perfil de aerosoles – clasificación por tamaños en rangos de 5 a 560 nm
	Diffusion charging Time-of-flight light-scattering	TSI Inc	Aerodynamic Particle Sizer Spectromete APS (3321)	Perfil de aerosoles – clasificación por tamaños en rangos de 500 nm a 20 micras



## 1. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”

### Medidas de Exposición (Metrics)

1. Concentración de Partículas por unidad de volumen (pt/cm<sup>3</sup>)
2. Medidas de masa convencionales (mg/m<sup>3</sup>)
3. Área Superficial (Surface area -  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )



Number Concentration (pt/cm <sup>3</sup> )	Mass Concentration (mg/m <sup>3</sup> )	Surface area ( $\mu\text{m}/\text{cm}^3$ )
CPC	OPS	OPS
OPS	ELPI	FMPS
Water -CPC	Dust Track	AeroTrak / NSAM

## 2. Ejemplos prácticos: caracterización de la exposición en la fabricación de materiales reforzados



NanoRISK is funded under the LIFE+ Programme Environmental Policy and Governance (LIFE12 ENV/ES/000178)

## 2. Ejemplos Prácticos

### Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

#### ► Procesado de NPs para la fabricación de nanocomposites

El refuerzo de materiales de envase conlleva el procesado de diversas cargas de tamaño nanométrico, principalmente óxidos metálicos, Ag-NPs o arcillas, cada una con diversas aplicaciones industriales.



Tipos de Nanoparticulas	Aplicaciones
Aplicaciones en Envase y Embalaje	Nanoarcillas
	Cargas de refuerzo para mejorar las propiedades barrera del embalaje.
	Nanopartículas de plata
	Cargas de refuerzo para mejorar propiedades barrera y efecto antimicrobiano.
	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub>
	Cargas de refuerzo para mejorar propiedades de protección UV y rasgado del material
Aplicaciones en Envase y Embalaje	Nanopartículas de SiO <sub>2</sub>
	Cargas de refuerzo para mejorar propiedades mecánicas barrera y antirrasgado.
Aplicaciones en Envase y Embalaje	Nanopartículas de ZnO
	Cargas de refuerzo para mejorar la estabilidad térmica, protección ultravioleta y resistencia a la humedad.
Aplicaciones en Envase y Embalaje	Nanowhiskers de celulosa
	Cargas de refuerzo para mejorar la degradabilidad del material, propiedades mecánicas y transparencia.



## 2. Ejemplos Prácticos

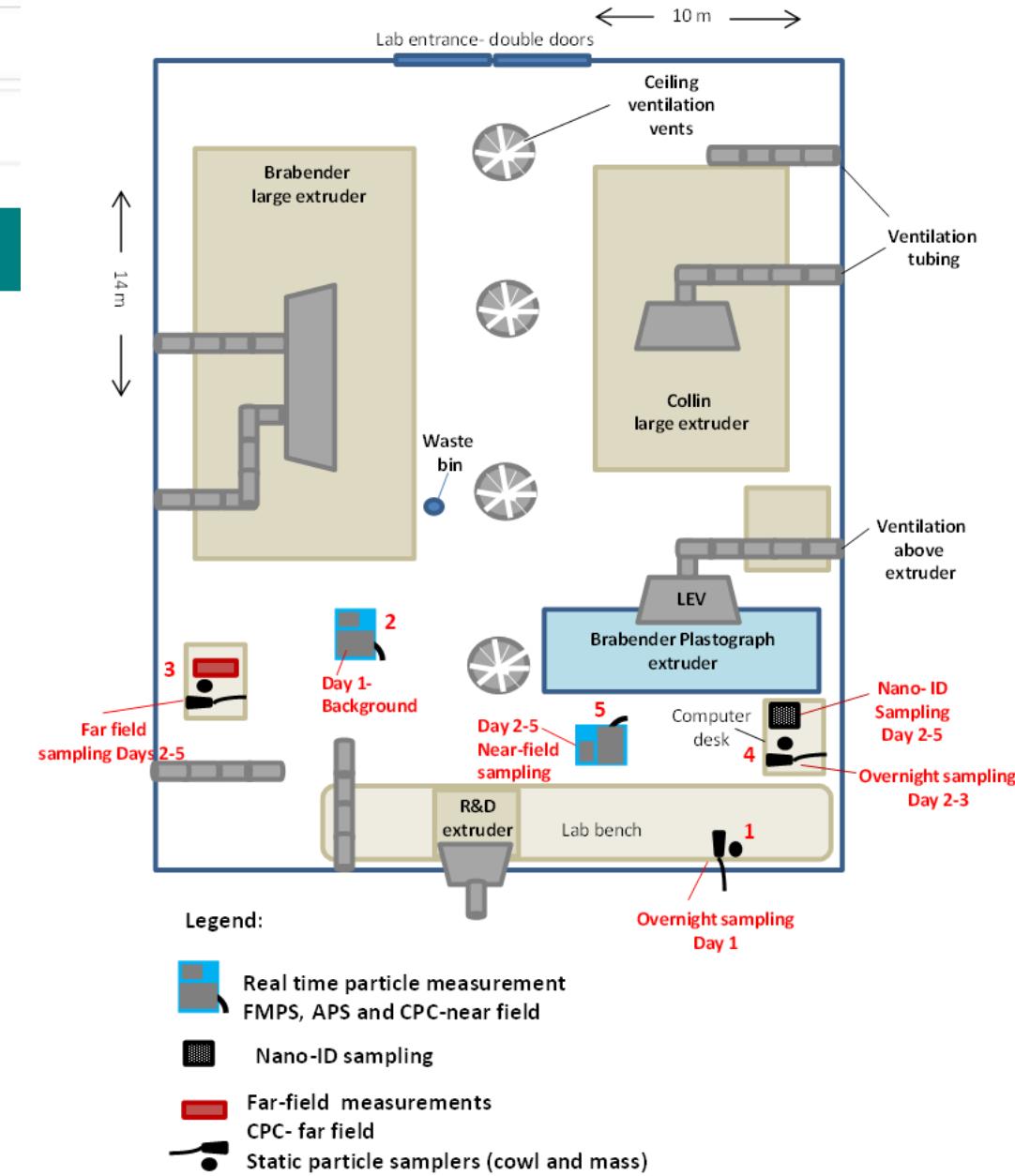
### Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados



Con objeto de conocer los riesgos durante el procesado de nanocargas se aplicó la metodología NEAT descrita. El diseño de muestreo fue el siguiente:

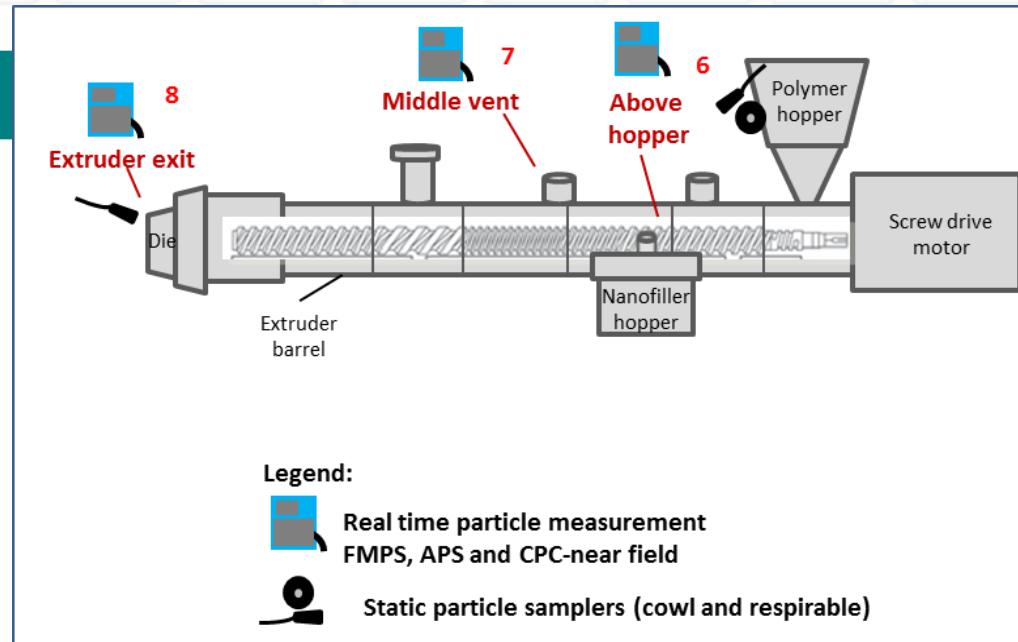
1. Evaluación previa de la bibliografía (Doc. Especializada, publicaciones científicas, etc) y análisis de los procesos de producción.
2. Caracterización del nivel de fondo “background” de nanopartículas en condiciones de no actividad
3. Mediciones “in situ” del nivel de partículas durante el procesado mediante instrumentos de medida directa
4. Análisis e interpretación de los datos

## 2. Ejemplos Prácticos



## Exposición laboral a NM<sub>s</sub>: Evaluación de la exposición y valores límite

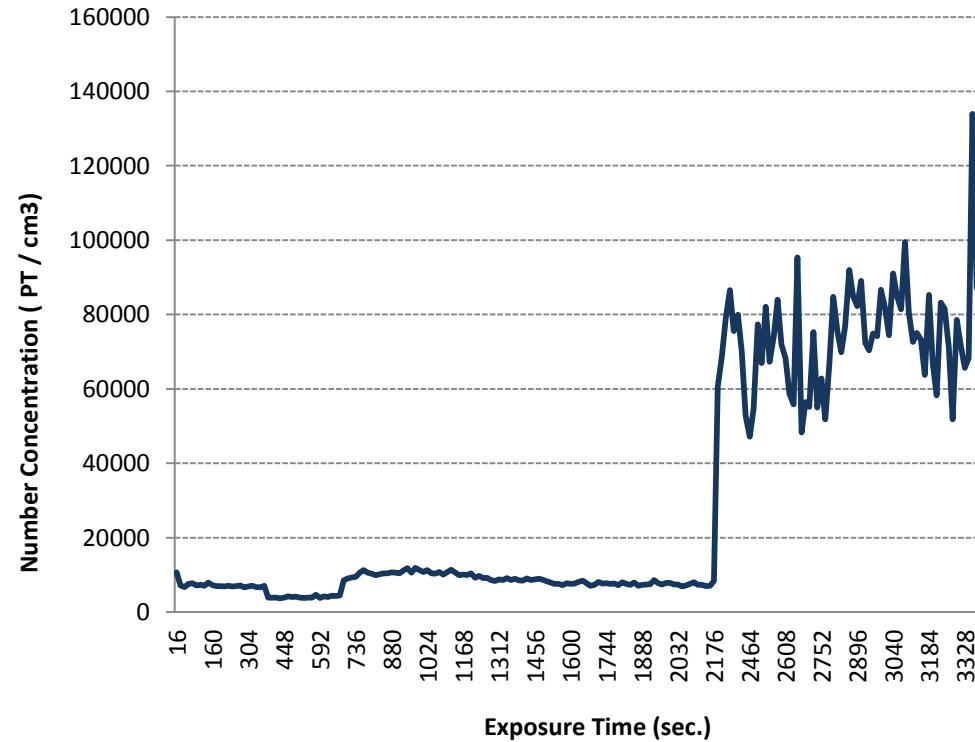
### 2. Ejemplos Prácticos



## 2. Ejemplos Prácticos

- Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

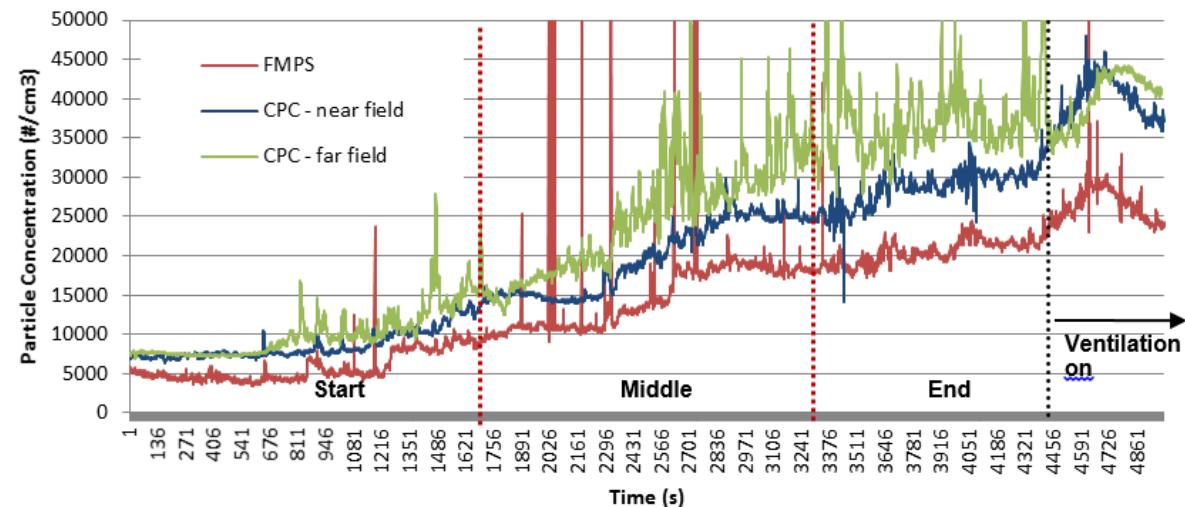
- ▶ Procesado de nano-arcillas



## 2. Ejemplos Prácticos

- Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

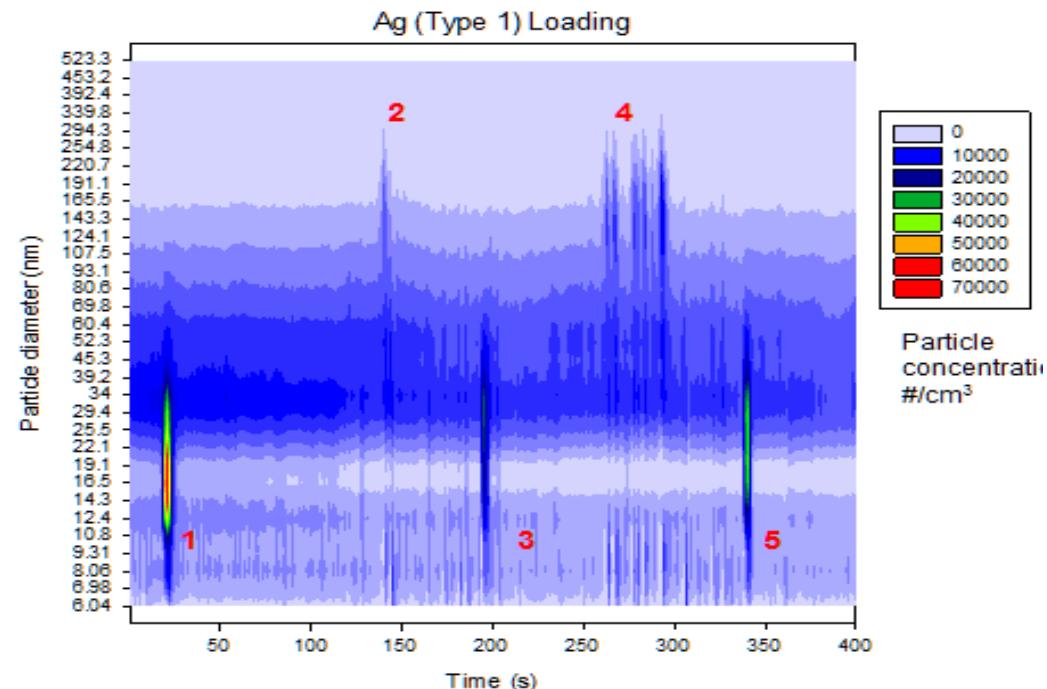
- ▶ Procesado de nano-arcillas



## 2. Ejemplos Prácticos

### Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

#### ► Procesado de nano-arcillas

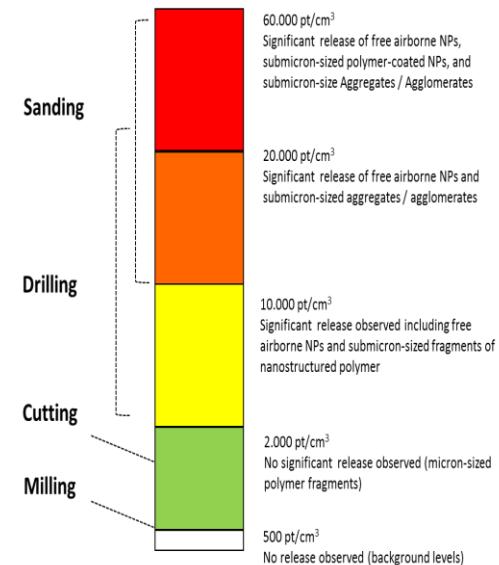
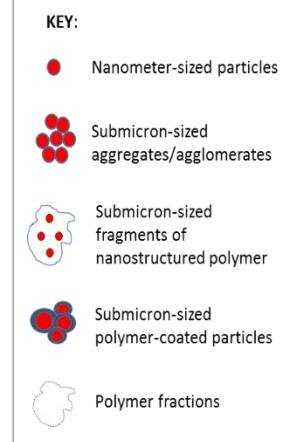
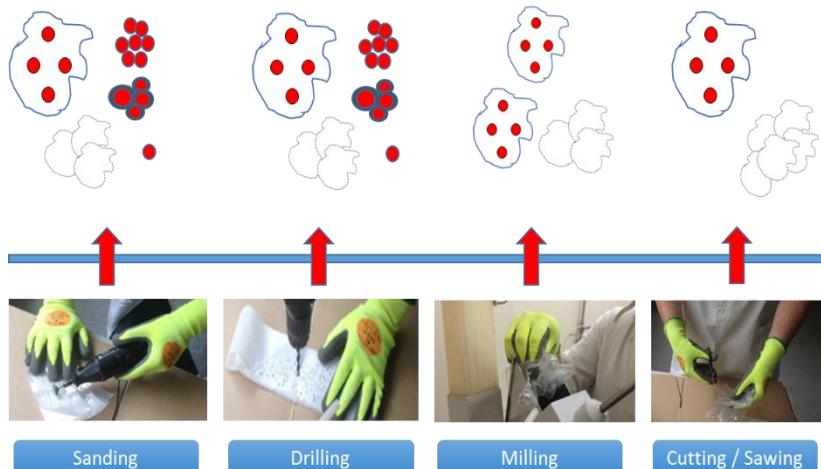


## Exposición laboral a NM<sub>s</sub>: Evaluación de la exposición y valores límite

### 2. Ejemplos Prácticos

#### Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

##### ► Procesado (fin de vida) de nanocomposites

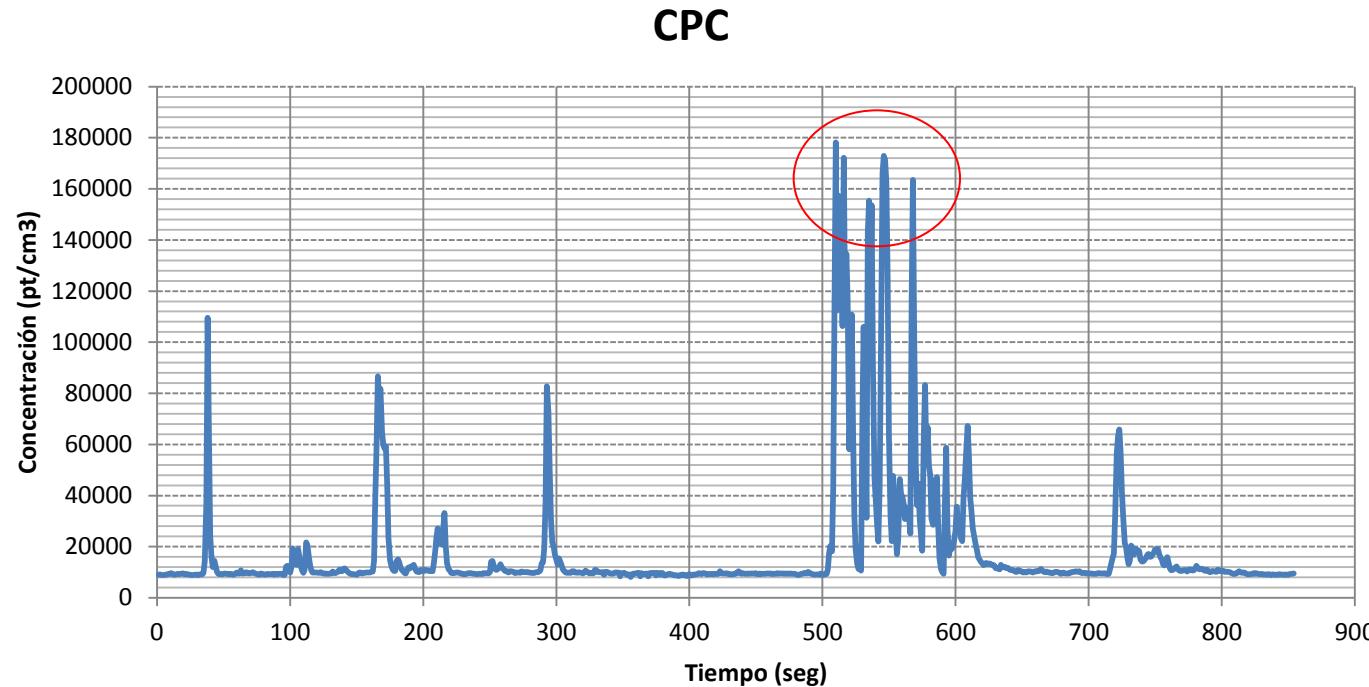




## 2. Ejemplos Prácticos

- Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

- Procesado de celulosas



## 2. Ejemplos Prácticos

### Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

#### ► Procesado de NPs para la fabricación de nuevos materiales de construcción

El refuerzo de materiales de construcción conlleva el procesado de diversas cargas de tamaño nanométrico, incluyendo organoarcillas y diversos óxidos metálicos:

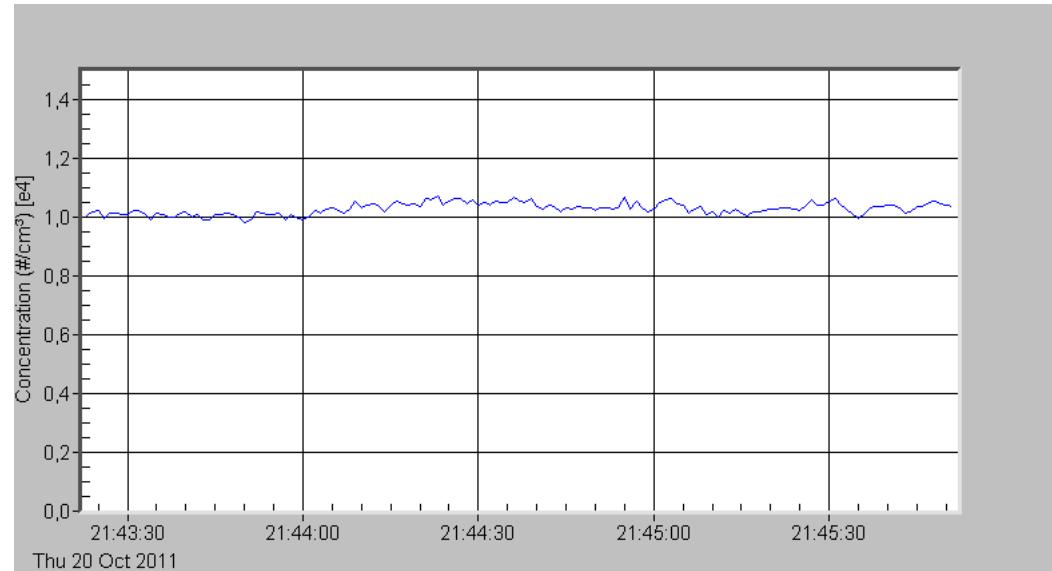


Tipos de Nanoparticulas	Aplicaciones
Aplicaciones en Construcción	
Organoarcillas funcionalizadas	Cargas de refuerzo para materiales poliméricos y aditivos para cemento.
Nanopartículas de sílice funcionalizadas	Aditivos para cementos y para polímeros, mejora de propiedades
Nanopartículas de dióxido de Titanio	Preparación de materiales en base cemento para aportar propiedades descontaminantes y autolimpiantes
Nanotubos de carbono funcionalizados	Mejora de la propiedades mecánicas en polímeros y cementos

## 2. Ejemplos Prácticos

- Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

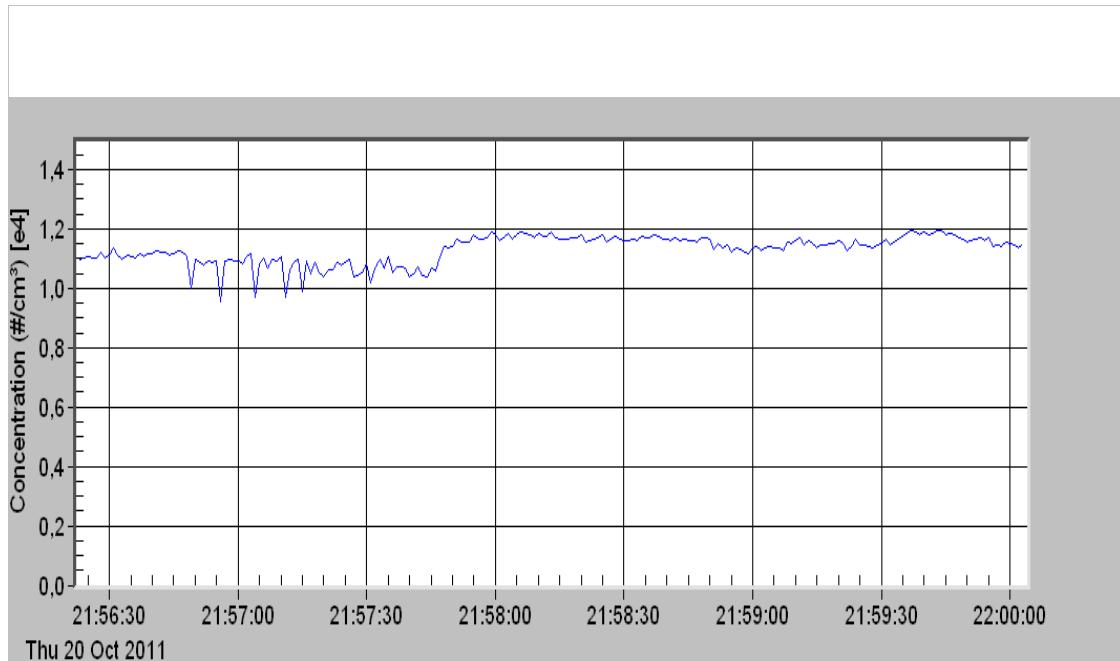
- Proceso de Pesada en Balanza de Precisión de SiO<sub>2</sub>



### 3. Ejemplos Prácticos

- Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

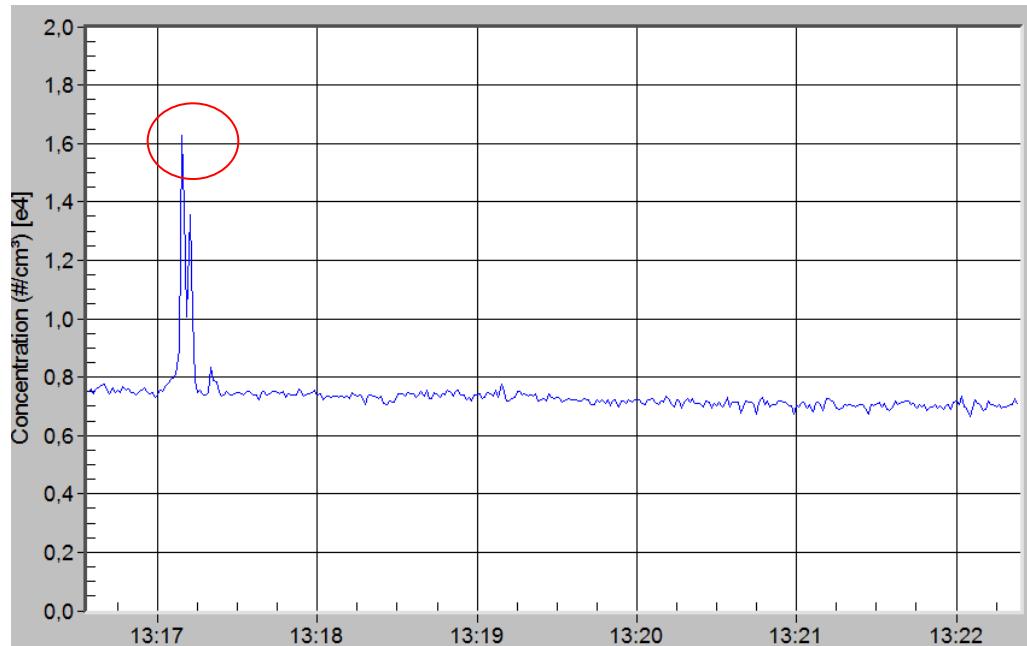
- Proceso de funcionalización de NPs de SiO<sub>2</sub>



## 2. Ejemplos Prácticos

- Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

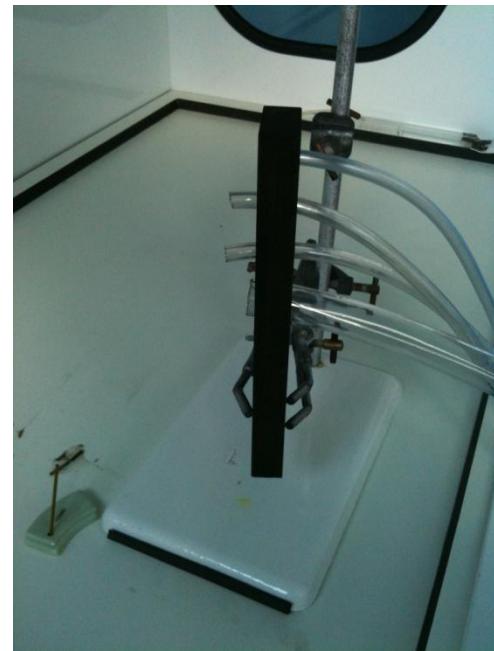
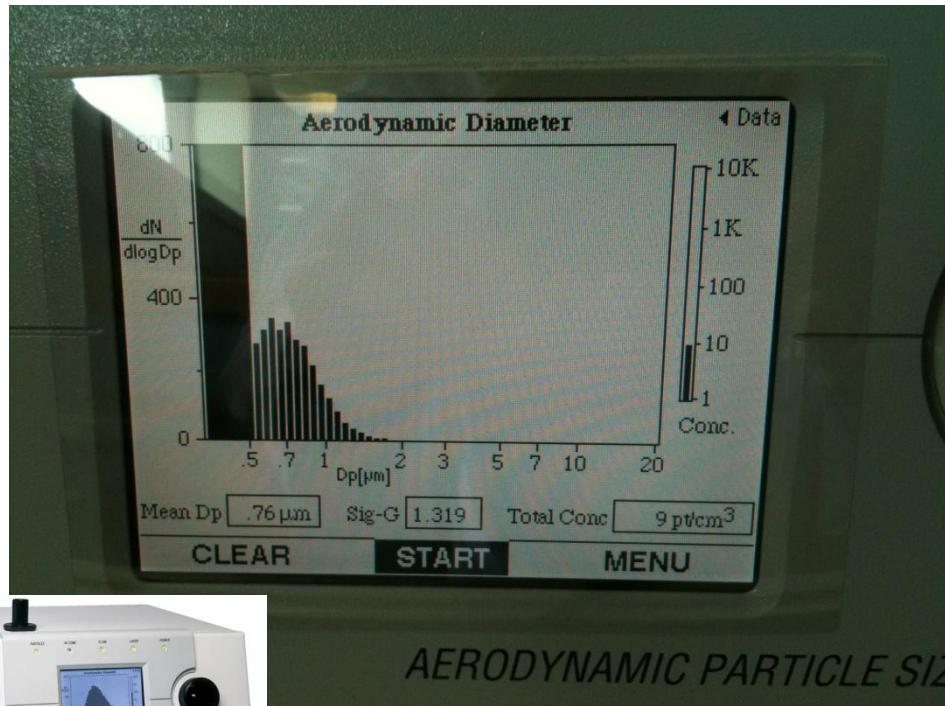
- ▶ Proceso de aditivación de cementos



## 2. Ejemplos Prácticos



- Caracterización del diámetro aerodinámico (Incienso)



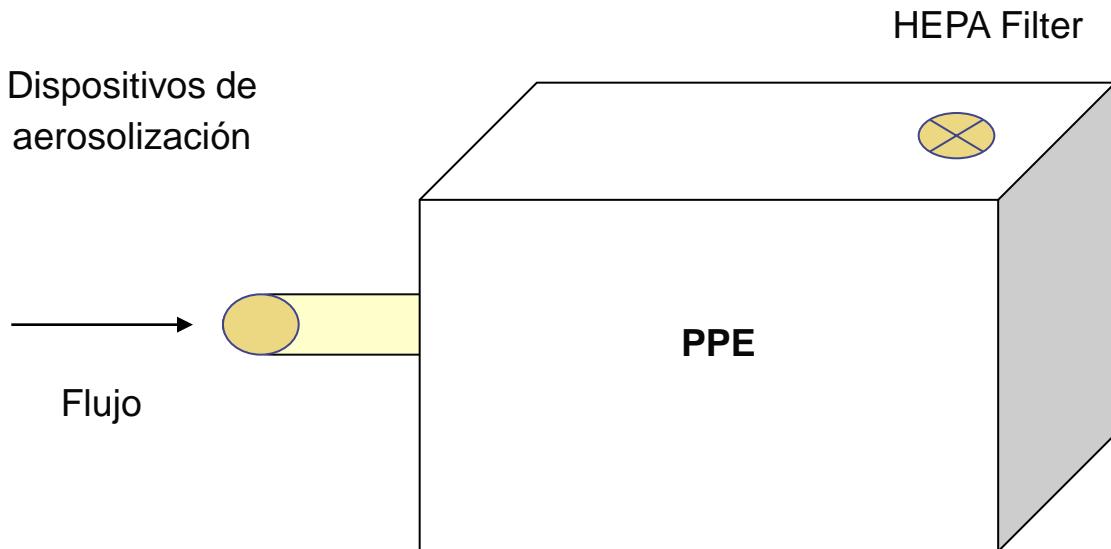
## 2. Ejemplos Prácticos



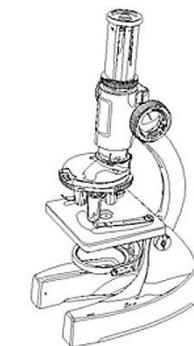
### Caracterización del comportamiento de aerosoles de NPs

- ✓ Aplicación de equipos de medida en la caracterización del comportamiento de las partículas, patrones de dispersión y tiempos de sedimentación.

Dispositivos de aerosolización



HEPA Filter



Lab Analysis -  
ITENE (MO - SEM)

### 3. Ejemplos Prácticos



#### ► Caracterización de la eficacia de Medidas de Gestión (MGRs)

- ✓ Aplicación de equipos de medida en la monitorización de NPs en ambiente controlado para la determinación de la eficacia de Equipos de protección personal (EPIs) y medidas colectivas de protección



### 3. Valores límite de exposición



### 3. Valores límite de exposición



#### Establecimiento de valores límite: estado actual

! Actualmente en España **no existen Límites de Exposición Profesional específicos para nanomateriales**. Sin embargo, a nivel internacional los habituales países de referencia (EEUU, Reino Unido, Alemania) disponen de valores límite recomendados.

Estos valores límite aunque sean orientativos, siguen una misma estela de coherencia y permiten disponer de una valor referencia básica para este tipo de estudios.

Los valores límite de exposición de las sustancias conocidas NO son aplicables a la misma sustancia en forma nano



### 3. Valores límite de exposición



#### Establecimiento de valores límite: estado actual

- ! Los valores límite para nanomateriales actuales asumen el término de materia particulada total (inhalable, torácica y respirable). De esta forma quedan descartados los Límites de Exposición selectivos por tamaño de la partícula.

Las unidades de medida aplicadas se basan en la cuantificación de nanopartículas presentes en el aire de la zona de respiración del trabajador. Éstas son las siguientes:

1. Concentración, expresada como nº de nanopartículas/cm<sup>3</sup>.
2. Masa, expresada como µg/m<sup>3</sup> o mg/m<sup>3</sup>.



Cabe destacar la insistente importancia que se otorga al tamaño de las nanopartículas en términos de toxicidad y la ausencia de un valor límite selectivo por tamaño de las nanopartículas. El aumento del conocimiento en esta materia marcará en un futuro su necesidad o no.



## 3. Valores límite de exposición



### Establecimiento de valores límite: limitaciones

- El mayor reto en la evaluación de exposición a nanomateriales, es lograr un consenso, en cuanto a los métodos de análisis y medición de nanopartículas.
- Además, la **elección del tipo de concentración a utilizar** (masa, área superficial, número de partículas, distribución de número de partículas) es fundamental en toxicología para poder obtener una relación dosis-respuesta que permita a la larga **determinar valores límite de exposición para cada compuesto y su posterior control** con instrumentos de medición tanto de toma directa (tiempo real) como de toma indirecta (análisis de laboratorio).

Existen suficientes fundamentos científicos sobre los efectos adversos de los NM<sub>s</sub>, para que, en virtud del Principio de Precaución, sea necesario la elaboración y aplicación de métodos de evaluación, la adaptación de medidas preventivas específicas, y el establecimiento de valores límite.



## 3. Valores límite de exposición



### Establecimiento de valores límite: propuestas

NANOMATERIAL	PAÍS	MASA	CONCENTRACIÓN
Fine TiO <sub>2</sub> (respirable)	EEUU	2.4 mg/m <sup>3</sup>	--
Ultrafine TiO <sub>2</sub> (respirable)	EEUU	0.3 mg/m <sup>3</sup>	--
Nanotubos de carbono Nanofibras de carbono. Ambos fracción respirable.	EEUU	1 µg/m <sup>3</sup>	--
TiO <sub>2</sub>	Japón	0.6 mg/m <sup>3</sup>	--
Fullerenos (C <sub>60</sub> )	Japón	0.39 mg/m <sup>3</sup>	--
Nanotubos de carbono	Japón	0.03 mg/m <sup>3</sup>	
Nanofibras	Reino Unido	0.01 fibra/ml	--
Nanomateriales clasificados cancerígenos, mutagénicos generadores de asma y tóxicos reproducción (CMAR)	Reino Unido	0.1 x VLA del material padre	--
Nanomateriales insolubles	Reino Unido	0.066 x VLA del material padre	20.000 partículas/ml
Nanomateriales solubles	Reino Unido	0.5 x VLA del material padre	--

## 3. Valores límite de exposición

### □ Establecimiento de valores límite: propuestas



NANOMATERIAL	PAÍS	MASA	CONCENTRACIÓN
Nanomaterial granular con densidad >6000kg m <sup>-3</sup>	Alemania	--	20.000 partículas/cm <sup>3</sup>
Nanomaterial granular con densidad <6000kg m <sup>-3</sup>	Alemania	--	40.000 partículas/cm <sup>3</sup>
Nanomaterial granular	Alemania	0.1 mg/m <sup>3</sup>	Establece una concentración de nanopartículas distinta en función de su densidad y su tamaño, para 0.1 mg/m <sup>3</sup> .
Nanofibras rígidas, biopersistentes con efectos similares al amianto no están excluidas.	Holanda	0.01 fibres/cm <sup>3</sup>	Ejemplos. Nanotubos de carbono de pared múltiple, nanotubos de carbono de pared simple, fibras de óxido de metales con efectos similares al amianto no están excluidas.
Nanomateriales granulados biopersistentes entre 1-100 nm y >6000kg m <sup>-3</sup>	Holanda	--	20.000 partículas/cm <sup>3</sup>
Nanomateriales granulados biopersistentes entre 1-100 nm y <6000kg m <sup>-3</sup>	Holanda	--	40.000 partículas/cm <sup>3</sup>
Nanomateriales granulados no biopersistentes entre 1-100 nm.	Holanda	--	Valor Límite Ambiental aplicable.

## 4. Conclusiones

Summary

NanoRISK is funded under the LIFE+ Programme Environmental Policy and Governance (LIFE12 ENV/ES/000178)

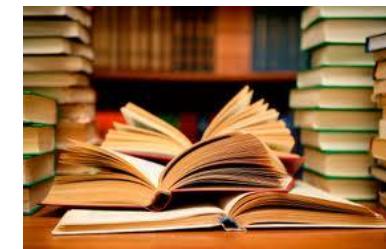




### 4. Conclusiones

- ! La adecuada evaluación y control del riesgo es una prioridad actual en el campo de la nanoseguridad
- ! Hay en el mercado equipos de medición de nanopartículas presentes en el aire, que permiten su medición tanto cuantitativa como cualitativamente.
- ! Las nanopartículas se pueden medir utilizando valores de medición ya conocidos como son la masa y la concentración del número de partículas.
- ! Existen Valores Límite Recomendados a nivel internacional específicos para nanomateriales.
- ! Existen métodos de medición de nanopartículas de reconocido prestigio.
- ! Hay protecciones colectivas y equipos de protección individual demostrados como efectivos frente al riesgo de exposición a nanomateriales.
- ! Actualmente se están investigando, estudiando y desarrollando avances en este campo que permitirá progresivamente, ir cubriendo las lagunas existentes.

## 5. Referencias



NanoRISK is funded under the LIFE+ Programme Environmental Policy and Governance (LIFE12 ENV/ES/000178)

## 5. Referencias

### □ Guías de Apoyo

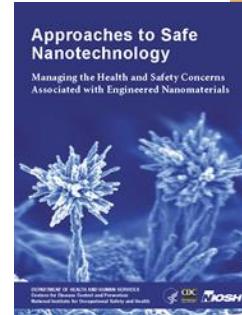
- ✓ Workplace exposure to nanoparticles - EU/OSHA
- ✓ Approaches to Safe Nanotechnology
- ✓ Best Practices guides for the safe handling and use of NMIs

### □ Plataformas de Nanotecnología

- ✓ Nanosafetycluster - [www.nanosafetycluster.eu](http://www.nanosafetycluster.eu)
- ✓ Nanofutures - [www.nanofutures.eu](http://www.nanofutures.eu)
- ✓ NanoSpain - [www.nanospain.org](http://www.nanospain.org)
- ✓ Nanocode - [www.nanocode.eu](http://www.nanocode.eu)

### □ Recursos

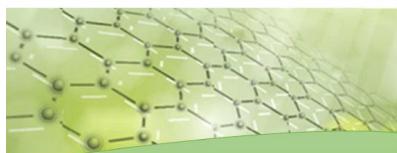
- ✓ QNANO Resarch Infraestructure
- ✓ JRC- ENMs repository



# Exposición laboral a NMIs: Evaluación de la exposición y valores límite

## 5. Referencias

### □ Guías de Apoyo



Best practices  
for the safe  
handling and use of  
nanoparticles  
in packaging  
industries

**THE SAFE HANDLING AND USE OF NANOPARTICLES IN PACKAGING INDUSTRIES**

**5.1. Nature of the work**  
Need to refer to figure in the text  
The properties of the nanocomposites depend greatly on the degree of homogeneity of dispersion of the additives (nanofillers) in the matrix<sup>1</sup>. As a result a homogeneous dispersion of the additives is one of the main challenges when it comes to the manufacturing of high performance composites.

**Figure X: Introducing polymer pellets into the extruder**

**Figure X: Nanomaterials are introduced into the extruder by a side feeder**

At industrial scale the most commonly used method for compounding the nanofillers with the polymeric matrices is the melt compounding. Melt blending processes consist of melting the polymer into a viscous liquid and then disperse the nanofillers into it. Nanocomposites are then dispersed by high shear rate compounding with diffusion at high temperature. Typically polymer based nanocomposites are produced in a two-step process or 3-in-1 process. In the first case, nanofillers and polymers as well as other additives (e.g. compatibilizers) are first compounded and subsequently are cooled down (typically using a water bath) and are finally pelleted by a rotary blade. Nanocomposite pellets can then be shaped into packaging using conventional polymer manufacturing processes such as single or twin screw extrusion or injection moulding. In the second case nanofillers and other additives are compounded directly in the extruder.

It should be noted moreover that nanomaterials need to be dried before processing. For example, nanoclays and SiO<sub>2</sub> are dried typically at around 100°C for 2 days to decrease the moisture content and to prevent degradation during the blending. It is recommended that nanomaterials are dried in vacuum heater in order to maintain the properties of the clay. Hand drying also requires drying. For instance in the case of PLA it is recommended that the moisture content is less than 0.025% (250 ppm) in order to prevent viscosity degradation.

**Figure X: Vacuum heater**

<sup>1</sup> Quang T. Nguyen, Donald G. Baird, An improved technique for exfoliating and dispersing nanoclay particles into polymer matrices using supercritical carbon dioxide, 2007, Polymer 48, 6929-6938

## CONTENTS

Executive Summary.....	5
<b>1</b> Introduction and vision .....	11
<b>2</b> Types and applications of nanomaterials in the packaging industry .....	15
<b>2.1</b> Nanomaterial name 1 .....	16
<b>2.2</b> Nanomaterial name 2 .....	16
<b>2.3</b> Nanomaterial name 3 .....	16
<b>3</b> General approach to managing risks from nanoparticles .....	19
<b>3.1</b> Nanoparticles hazard, exposure and risk .....	20
<b>3.2</b> Risk assessment strategy .....	20
<b>3.3</b> Roles and responsibilities .....	20
<b>3.4</b> Good company practice .....	20
<b>3.5</b> Available guidance documents .....	20
<b>4</b> Overview of the packaging lifecycle .....	23
<b>5</b> Manufacturing packaging products .....	27
<b>5.1</b> Nature of the work .....	28
<b>5.2</b> Material types .....	28
<b>5.3</b> Exposure prone activities .....	28
<b>5.4</b> Effects on human & environmental health and safety .....	28
<b>5.5</b> Preventative and protective measures .....	28
<b>5.6</b> Example risk assessment .....	28
<b>5.7</b> Summary of best practice .....	28
<b>6</b> Use and service life .....	31
<b>6.1</b> Nature of use .....	32
<b>6.2</b> Material types .....	32
<b>6.3</b> Exposure prone uses .....	32
<b>6.4</b> Effects on human & environmental health and safety .....	32
<b>6.5</b> Preventative and protective measures .....	32
<b>6.6</b> Summary of best practice .....	32
<b>7</b> End of life processing and disposal .....	35
<b>7.1</b> Nature of processing & disposal .....	36
<b>7.2</b> Material types .....	36
<b>7.3</b> Exposure prone activities .....	36
<b>7.4</b> Effects on human & environmental health and safety .....	36
<b>7.5</b> Preventative and protective measures .....	36
<b>7.6</b> Example risk assessment .....	36
<b>7.7</b> Summary of best practice .....	36



# GRACIAS POR SU ATENCIÓN

[ecruz@itene.com](mailto:ecruz@itene.com)

## Agradecimientos:



**avanzare**

