



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Escuela Politécnica Superior de Linares

Trabajo Fin de Grado

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS NANOPARTÍCULAS EN LA EVALUACIÓN DEL RIESGO HIGIÉNICO

Alumno: Olga Elvira Jiménez Saborido

Tutoras: Prof. Dña María Teresa Cotes Palomino
Prof. Ana Belén López García

Depto.: Ingeniería Química Ambiental y de los Materiales

Febrero, 2020

A mis hijos, Javier, Helena y Estefanía

INDICE

1	RESUMEN.....	5
2	OBJETO	6
3	INTRODUCCIÓN	7
3.1	Nanotecnología y Nanomateriales. Generalidades	7
3.2	Sectores de aplicación de las nanotecnologías	8
4	TOXICOCINÉTICA DE LAS NANOPARTÍCULAS	11
4.1	Generalidades.....	11
4.2	Vías de exposición	17
4.2.1	Vía Inhalatoria.....	17
4.2.2	Vía dérmica	20
4.2.3	Vía digestiva	21
4.2.4	Vía parenteral	21
4.2.5	Vía ocular	21
5	TAREAS CON RIESGO DE EXPOSICIÓN EN LABORATORIOS DE I+D+i... 22	
5.1	Generalidades.....	22
5.2	Síntesis de nanomateriales	22
5.3	Caracterización, Purificación y Funcionalización	24
6	MEDIDAS DE PROTECCIÓN	25
6.1	Medidas técnicas de protección colectiva.....	26
6.1.1	Ventilación natural	26
6.1.2	Extracción forzada: Vitrinas de gases, CSB y Extracción localizada.....	29
6.1.3	Confinamiento.....	35
6.1.4	Estudio específicos por expertos.....	37
6.2	Medidas organizativas	38
6.3	Medidas de protección individual.....	38

6.3.1	Protección respiratoria	39
6.3.2	Protección dérmica.....	39
6.3.3	Protección ocular.....	40
6.3.4	Otras protecciones.....	40
7	TÉCNICAS DE CONTROL BANDING.....	41
7.1	Generalidades.....	41
7.2	Control Banding Nanotool.....	42
7.3	Parámetros del grado de severidad	44
7.3.1	Química superficial	44
7.3.2	Forma de la partícula.....	45
7.3.3	Tamaño de partícula.....	45
7.3.4	Solubilidad	46
7.3.5	Carcinogenicidad.	46
7.3.6	Toxicidad para la reproducción.....	46
7.3.7	Mutagenicidad.....	47
7.3.8	Toxicidad dérmica.....	47
7.3.9	Capacidad para producir asma	47
7.3.10	Toxicidad del material padre o de procedencia	47
7.3.11	Carcinogenicidad del material padre.....	48
7.3.12	Toxicidad reproductiva del material padre.	48
7.3.13	Mutagenicidad del material padre.....	49
7.3.14	Potencial de peligro dérmico del material padre.....	49
7.4	Parámetros del grado de probabilidad.....	50
7.4.1	Cantidad estimada de nanomaterial utilizado durante la tarea.....	51
7.4.2	Pulverulencia o capacidad para formar nieblas.....	51
7.4.3	Número de empleados con exposición similar.	52

7.4.4	Frecuencia de operación.....	53
7.4.5	Duración de la operación	53
8	MATERIALES Y SELECCIÓN DE DATOS. JUSTIFICACIÓN.....	55
8.1	Selección de datos para el estudio	55
8.1.1	Selección de los tipos de Nanomateriales y Nanopartículas.....	56
8.1.2	Número de operarios que trabajan directamente con NM's o NP's	58
8.1.3	Duración de la operaciones	59
9	DISCUSIÓN.....	61
9.1	Descripción de las fichas de control	61
9.1.1	Número CAS.....	61
9.1.2	Frases H y Pictograma de Seguridad	61
9.1.3	Descripción	65
9.1.4	Síntesis	65
9.1.5	Riesgos.....	66
9.1.6	Vías de exposición	66
9.1.7	Síntomas de exposición.....	66
9.1.8	Valores límite.....	67
9.2	Fichas de seguridad.....	67
9.2.1	Silice nanotubo.....	68
9.2.2	Nanopartículas de hierro	70
9.2.3	Nanopartículas de plata.....	72
9.2.4	Nanopartículas de oro	74
9.2.5	Nanopartículas de Niquel.....	76
9.2.6	Nanopartículas de Carburo de Silicio	78
9.2.7	Nanopartículas de Seleniuro de Cadmio	80
9.2.8	Nanotubos de carbono.....	82

9.2.9	Nanotubos de doble pared.....	84
9.2.10	Nanotubos multipared.....	86
9.2.11	Fullereno C60.....	88
9.2.12	Grafeno.....	90
9.2.13	Negro de Carbono	92
9.2.14	Nanopartículas de óxido de aluminio.....	94
9.2.15	Nanopartículas de óxido de cerio.....	96
9.2.16	Nanoesferas de óxido de hierro.....	98
9.2.17	Nanohilos de óxido de hierro	100
9.2.18	Nanoesferas de óxido de titanio	102
9.2.19	Nanohilos de óxido de titanio	104
9.2.20	Nanotubos de óxido de titanio	106
9.2.21	Nanoarcillas	108
10	CONCLUSIÓN	110
11	BIBLIOGRAFÍA	116

1 RESUMEN

Los métodos de bandas de control (Control Banding) son metodologías simplificadas de evaluación del riesgo que se utilizan especialmente en el marco de las evaluaciones de tipo higiénico en la disciplina de prevención de riesgos laborales. Esta herramienta pretende priorizar los riesgos asociados a la exposición sobre todo para aquellos agentes químicos que no tienen establecido un valor límite ambiental con el que realizar la evaluación cuantitativa de la exposición. Es por tanto, una herramienta para realizar una evaluación cualitativa de la exposición a nanomateriales sirviendo de apoyo en la toma de decisiones sobre las medidas de control a implantar o para determinar si es necesario realizar una evaluación exhaustiva del escenario de exposición laboral. El uso de estas metodologías ayuda a clasificar la toxicidad de la sustancia y su exposición potencial, ofreciendo, según el grado de riesgo, una propuesta de medidas de control.

En este trabajo, se han evaluado distintos nanomateriales o nanopartículas utilizando el método de Control Banding CB Nanotool 2.0 para establecer en función de las cantidades manejadas, la duración y frecuencia de la exposición una matriz que permite establecer las medidas de control apropiadas para trabajar en condiciones de seguridad.

1. ABSTRACT

Control Banding methods are simplified risk assessment methodologies especially used in the field of hygienic type assessments in the occupational risk prevention discipline. This tool aims to prioritise the risks associated with chemical agents exposure, especially for those that do not have established an environmental limit value that enables to evaluate the quantitative exposure assessment. Therefore,, they provide support for qualitative assessment to nanomaterial exposure by supporting decision-making on the control measures to be implemented or to determine whether a thorough evaluation of the occupational exposure scenario is necessary. The use of these methodologies helps to classify the toxicity of substances and the potential exposure to them , offering a proposal for control measures depending on the level of hazard.

In this work, different nanomaterials and nanoparticles have been evaluated using the Control Banding CB Nanotool 2.0 method to establish an array that allows the establishment of the appropriate control measures to work under safety conditions, according to the quantities handled, the duration and the frequency of exposure

2 OBJETO

El objeto de este TFG es conocer mediante técnicas de control banding, el sistema de protección colectiva necesaria, a la hora de trabajar con nanomateriales o nanopartículas previamente seleccionadas: si en poyata con ventilación natural, en vitrina de gases o extracción localizada, en confinamiento total o si es necesario realizar un estudio higiénico exhaustivo con medición incluida, de forma que con un vistazo rápido, el investigador en función de la cantidad, la frecuencia y el número de horas dedicadas sepa en qué condiciones de seguridad debe trabajar y que equipamiento es necesario.

Su interés se ha centrado en tener mayor conocimiento sobre la posibilidad, frecuencia e intensidad de las exposiciones experimentadas por las personas que trabajan con NMs, orientando al análisis de los riesgos a laboratorios de investigación que trabajan o estudian nanomateriales, en donde si bien es cierto que, las cantidades manejadas de éstos y el número de trabajadores expuestos no es elevado, los nanomateriales manipulados suelen tener alta toxicidad.

Para evaluar se ha buscado entre la bibliografía las características físicas y químicas que, de acuerdo a los métodos de control banding, se establecen como específicas de producir efectos nocivos para el trabajador en términos de severidad y, para completar el análisis en términos de probabilidad, se han fijado tres bandas donde las cantidades manejadas no son muy grandes, en general cantidades menores a 100 mg, eligiendo para ello, el método de Control Banding denominado CB Nanotool 2.0 desarrollado por David M. Zalk, Samuel Y. Paik et al. US Lawrence Livermore National Laboratory y recogido en la Nota Técnica de Prevención (NTP) 877 del Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo.

3 INTRODUCCIÓN

3.1 Nanotectología y Namomateriales. Generalidades

Los orígenes de la nanotecnología, a partir de la cual se pueden elaborar los nanomateriales, se remontan a vestigios encontrados en China y Egipto datados en el siglo V a. de C. También se han descubierto nanomateriales en las arcillas pertenecientes a los restos arqueológicos de la civilización maya o en vasijas de la dinastía Abassid (Irak), aunque el objeto más conocido es la copa de Lycurgus ⁽¹⁾ fechada en el siglo IV a. de C y que ese encuentra en el Museo Británico. En investigaciones recientes se ha descubierto que su vidrio contiene nanopartículas de una aleación de oro y plata, razón por la que esta copa tiene la propiedad de presentar distintos colores dependiendo de si la luz es reflejada, transmitida o incluso dependiendo del color del líquido que contenga.

Asimismo, se han encontrado nanomateriales en las vidrieras de las catedrales góticas (rosetón de la catedral de León), y en los sables de Damasco, famosos porque podían atravesar el acero y cortar al mismo tiempo la seda debido a que en su composición contenían nanotubos de carbono. ⁽²⁾

Más tarde, Faraday ya en el siglo XIX, descubrió accidentalmente el oro coloidal intentando adelgazar láminas de oro, considerándole uno de los investigadores pioneros de la nanociencia.

Pero el origen de la nanotecnología se atribuye a Richard Feynmann quien durante la conferencia histórica que pronunció en 1959 en el Instituto de Tecnología de California: “There's plenty of room at the bottom” (hay mucho espacio al fondo), planteó ya la idea de crear objetos a partir de átomos individuales. Sin citar el término “nano”, Feynmann hablaba de la manipulación y control de objetos a muy pequeña escala.

Posteriormente, en 1974, Norio Taniguchi, de la Universidad de Ciencias de Tokio, empleó por primera vez el término “nanotecnología” para describir una técnica de producción a escala nanométrica, incluyendo procesos de separación, consolidación y deformación de materiales con la ayuda de un solo átomo o una sola molécula.

La Royal Society and Royal Academy of Engineering ya en 2004, en su documento “Nanociencia y nanotecnología, cambios e incertidumbres”, definió los conceptos de:

- Nanociencia: Referida al estudio de fenómenos y manipulación de materiales a escala atómica, molecular y macromolecular, donde las propiedades difieren de manera sustancial a lo que ocurre en las macroescalas.
- Nanotecnología: Se refiere a una gran diversidad de instrumentos, técnicas y aplicaciones potenciales que controlan la producción y aplicación de estructuras y sistemas, en la escala nanométrica

La definición convencional de nanotecnología se recoge en la página web de la NNI (Iniciativa Nacional en Nanotecnología de los Estados Unidos) que describe la nanotecnología como “la ciencia, ingeniería y tecnología llevadas a cabo en la nano escala, que a su vez se define entre 1 y 100 nm”.

La Comisión Europea, por su parte, define el concepto de nanomaterial como un “material natural, incidental o fabricado que contiene partículas, en un estado no unido o como agregado o aglomerado y donde, para el 50% o más de las partículas en la distribución de tamaños numéricos, una o más dimensiones externas está en el intervalo de 1-100 nm.” La Comisión Europea también añade que los fullerenos, los copos de grafeno y los nanotubos de carbono de pared simple con una o más dimensiones externas inferiores a 1 nm también deben ser considerados como nanomateriales (European Commission, 2011).

3.2 Sectores de aplicación de las nanotecnologías

En las últimas décadas se ha producido un auge enorme de la Nanociencia y la Nanotecnología descubriendo que las propiedades de los materiales a escala nanométrica son muy diferentes a lo conocido hasta el momento.

La nanotecnología forma parte de una de las 6 tecnologías facilitadoras esenciales (KETs) de la política de I+D+i de la Unión Europea. Las KETs forman un elemento clave en la política industrial europea puesto que proporcionan la base para la innovación de productos en todos los sectores industriales. Comprenden seis tecnologías: micro y nanoelectrónica, nanotecnología, biotecnología industrial, materiales avanzados, fotónica y tecnologías avanzadas de fabricación.

En este sentido la Comisión Europea publicó en 2017, 8 informes denominados “NanoData Landscape Compilation” en la que establecen los campos de aplicación de la nanotecnología estos son:

1. **Salud:** Las aplicaciones de la nanotecnología en el campo de la medicina y la salud incluyen implantes, prótesis, diagnósticos, administración de fármacos usando nanopartículas, chips y sistemas avanzados de administración de fármacos.
2. **Fabricación:** Los nanomateriales se emplean para la fabricación y para el control de la fabricación a escala nanométrica (por ejemplo, herramientas de litografía e impresión y para herramientas de nanoposicionamiento) o para la medición a nanoescala (microscopios de fuerza atómica). Los nanomateriales incluyen partículas sólidas, películas delgadas, puntos cuánticos, nanotubos de carbono, grafeno, materiales nanoestructurados, etc. Los procesos para la fabricación de nanomateriales pueden ser: de abajo hacia arriba o bottom up (síntesis a partir de átomos o moléculas a través de una reacción física o química) o viceversa de arriba hacia abajo o top down (progresiva eliminación de material para reducir el tamaño).
3. **Tecnologías de la información y la comunicación (TIC):** El desarrollo de la nanotecnología en las TIC parte de la posibilidad de utilizar nuevos métodos y nuevas tecnologías que permitan fabricar componentes de dispositivos a escala microscópica. Esto permite emplear un mayor número de componentes y funcionalidades en los dispositivos, mejorando sus características: aumentar la capacidad de procesar y/o almacenar más datos, incrementar la velocidad y optimizar el rendimiento. La nanotecnología es capaz de contribuir en dichas mejoras mediante revestimientos, partículas y películas y nuevas tecnologías. También es relevante la nueva capacidad de la computación cuántica y la electrónica orgánica dentro de las TIC
4. **Transporte:** Las aplicaciones de la nanotecnología al transporte permiten realizar mejoras en el sector en términos de durabilidad, economía, sostenibilidad, impacto medioambiental y seguridad. Algunos de los mecanismos a través de los cuales la nanotecnología puede impactar el sector del transporte incluyen la introducción de microfibras basadas en carbono cien veces más fuertes que el acero en la producción de motores, así como a través de la reducción de las emisiones a través de microsensors inteligentes

5. **Energía:** Las aplicaciones comerciales de la nanotecnología en el campo de la energía incluyen: células fotovoltaicas y sus componentes; nanotubos y partículas para uso en condensadores y baterías, y nanomateriales para la aplicación en el campo de la producción de energía alternativa. La nanotecnología tiene un enorme potencial para contribuir a la sostenibilidad energética al reducir el consumo, mejorar la infraestructura para la generación, transmisión y uso de energía, y ofrecer nuevos métodos para la producción de energía.
6. **Construcción:** Los nanomateriales se pueden encontrar en muchos materiales de construcción y productos como el cemento, mortero y hormigón, pinturas, revestimientos, materiales aislantes y vidrio. Pueden contribuir a la reducción de peso o funcionalidades mejoradas, como una mayor durabilidad, resistencia al fuego, estabilidad térmica, autolimpieza y/o propiedades fotocatalíticas. Con propiedades mejoradas sobre los materiales convencionales, pueden aumentar la eficiencia energética (en la fabricación y el uso) y ayudar a abordar los aspectos ambientales y de seguridad.
7. **Medio ambiente:** Las aplicaciones de la nanotecnología en el campo del medio ambiente incluyen remediación del suelo, remediación del agua, remediación del aire y sensores. La nanotecnología tiene aplicaciones para abordar problemas ambientales, como por ejemplo, mejorar prevención, detección y remediación de la degradación ambiental y la producción de mejores materiales (más livianos, más efectivos, de menor precio).
8. **Fotónica:** Aprovecha las diferentes propiedades ópticas de los NMs en función de su superficie, de manera que controlando el tamaño y forma de las nanoestructuras y haciendo interactuar una señal óptica sobre ellas se obtienen resultados que pueden ser aplicados en diferentes campos, como en biología, medicina, fotodetectores, procesadores, sensores, celdas solares,...

4 TOXICOCINÉTICA DE LAS NANOPARTÍCULAS

4.1 Generalidades

Desgraciadamente, las regulaciones específicas sobre la toxicidad de los nanomateriales están actualmente en discusión. Hay muy poca investigación sobre toxicidad e información sobre la seguridad y los riesgos potenciales de los nanomateriales sobre la salud.

De acuerdo a datos estadísticos de 2017 sobre las empresas Españolas de I+D+i que se dedican al desarrollo de la nanotecnología ⁽³⁾, tan sólo 4 empresas, se dedicaban a estudios sobre nanotoxicidad y nanoseguridad. (Figura 1)

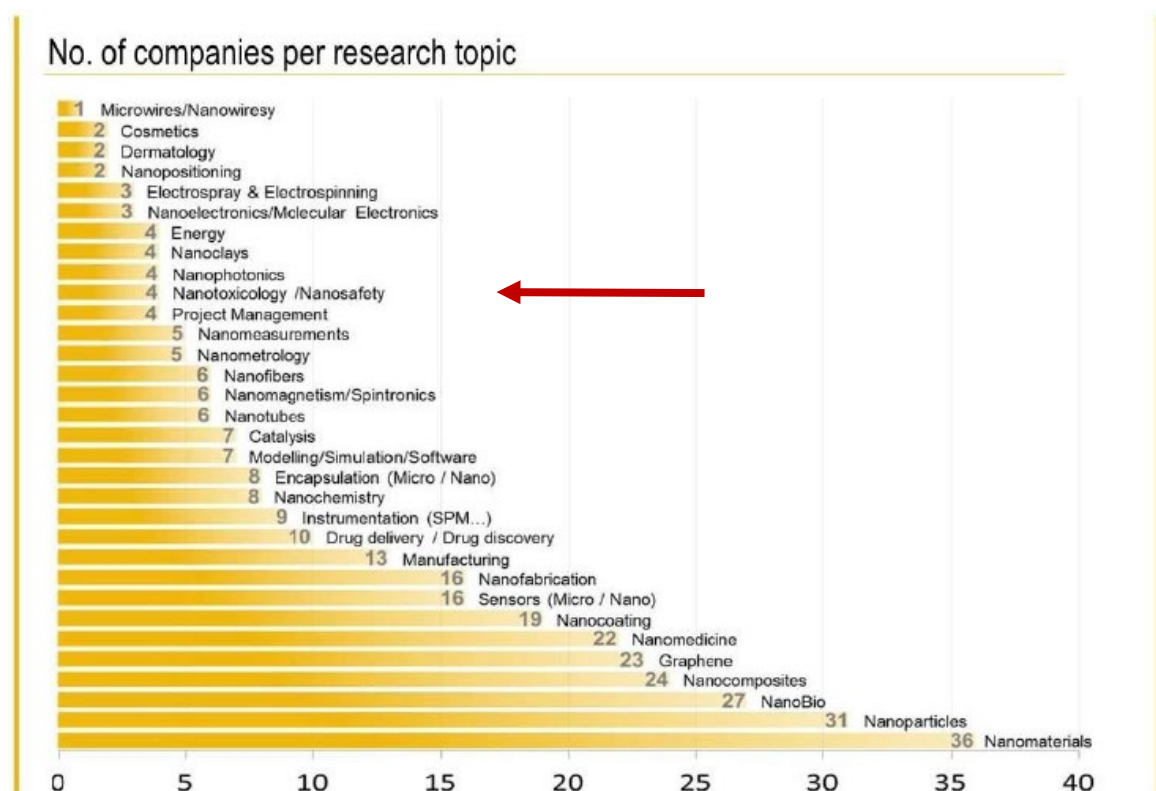


Figura 1. Número de empresas dedicadas a nanotecnología en España. Fuente: Fundación Phantoms

Hasta que aparecieron los nanomateriales en escena, la toxicidad se ha entendido como una relación entre la dosis y el efecto, es decir, a mayor dosis, mayor efecto pero con los NMs esto no ocurre así.

Desgraciadamente, las regulaciones específicas sobre la toxicidad de los nanomateriales están actualmente en discusión. Hasta la fecha existen numerosas evidencias

que demuestran como los nanomateriales interfieren con una gran variedad de mecanismos biológicos.

Para establecer una correcta evaluación de los niveles de dosis-respuesta se debería realizar un análisis completo de la propiedades físico-químicas de las NPs para conocer características asociadas a su estructura, tamaño, forma, propiedades de superficie y aglomeración/agregación, entre otras, ya que, de cada una de estas características además de su composición, dependerá la capacidad toxica de cada uno de ellos, y podrá ser distinta.

Los procedimientos para investigar y cuantificar el peligro asociado a las NPs se especifican en las directrices del reglamento europeo REACH (Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias y Preparados químicos), en base a pruebas normativas estándar de toxicología, relaciones cuantitativas estructura-actividad (Quantitative structure–activity relationship, QSAR) y modelos farmacocinéticos basados en la fisiología (Physiologically based pharmacokinetic modelling, PBPK).

Desgraciadamente tan solo algunos nanomateriales o nanoelementos han podido ser estudiados en mayor o menor profundidad porque como se ha comentado anteriormente hay muy pocas empresas dedicadas a su estudio y además, el ritmo de generación de nuevas NPs discurre a tal velocidad que se hace imposible alcanzar un nivel de conocimiento científico adecuado para poder determinar con exactitud el riesgo en base a conocimientos de toxicidad, dosis de exposición y efecto o a niveles de exposición. En cualquier caso y aunque hay muchos tipos de NMs, todos ellos tienen una característica común y es que tienen una gran relación superficie/volumen. (Figura 2)

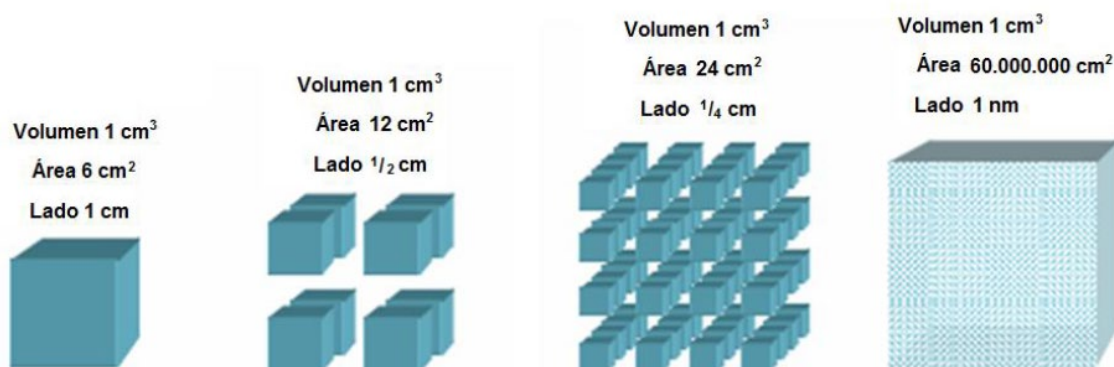


Figura 2. Relación Superficie/Volumen

Fuente: Nanorisk. EU

Los nanomateriales son, en general, muy activos biológicamente dada su enorme área de superficie por unidad de masa. Esta gran superficie hace que cuando están en contacto con un medio biológico tenga dos efectos:

- ✓ *Reactividad*: son superficies, en general muy reactivas con lo que se recubren fácilmente de sustancias biológicas como proteínas y lípidos, etc, lo que otorga a los NMs una identidad biológica, es decir, los “camufla”. Debido a su tamaño y a esta propiedad de camuflaje gracias como decimos a las proteínas, lípidos, etc que el cuerpo reconoce como normales, los NMs pueden entrar en las células, y al hacerlo, pueden formar parte de ella comenzando a interaccionar en el organismo.
- ✓ *Interacción*: Una vez que los NMs “camuflados” han entrado en las células pueden ocurrir fenómenos de tipo acumulativo o bien se pueden degradar al introducirse en las rutas metabólicas de las células. Al degradarse, a veces, no hay toxicidad, pero en la mayor parte de las ocasiones, se producen desechos metabólicos que alteran la biología celular.

La exposición a los nanomateriales se puede producir por inhalación, ruta oral, dérmica o por vía parenteral.

Los procesos que sufren las partículas al penetrar en el organismo son:

- Absorción de las partículas mediante inhalación, contacto con la piel, ingestión o a través de vía parenteral.
- Distribución en el organismo.
- Metabolización.
- Eliminación total o parcial por diferentes vías.

Como se verá más adelante, los NMs son fácilmente inhalables depositándose en todas las regiones del tracto respiratorio de acuerdo con su tamaño, con especial relevancia en la región alveolar, donde se han observado tasas de deposición mayores del 35%. Este pequeño tamaño facilita la entrada a través de las células epiteliales y endoteliales por una serie de mecanismos como:

- a. *Translocación*: Es la capacidad que tienen los nanomateriales de atravesar barreras biológicas y alcanzar zonas del organismo distintas de las de la vía de entrada manteniendo su integridad, sin disolverse ni metabolizarse. En el

caso de la vía inhalatoria, franquean el epitelio alveolar pulmonar, llegan a las zonas intersticiales y alcanzan el sistema circulatorio distribuyéndose por todo el cuerpo ⁽⁴⁾ y ⁽⁵⁾. (Figura 3)

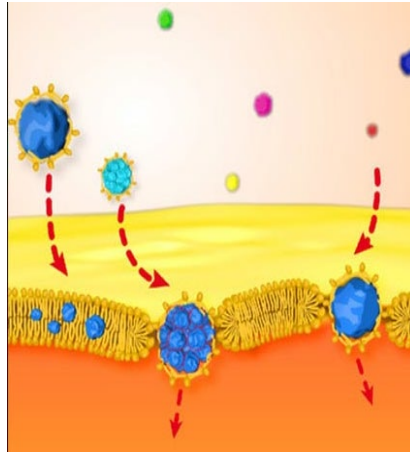


Figura 3. Mecanismos de entrada celular. Translocación.
Fuente: Universitat Rovira i Virgili

- b. Endocitosis o fagocitosis: proceso a través del cual una célula adquiere material extracelular como por ejemplo un NM. La célula crea una vesícula con su propia membrana para rodear al agente externo y situarlo en su interior. Este proceso permite la entrada de los NMs en la circulación sanguínea y linfática llegando a sitios diana potencialmente sensibles tales como la médula ósea, los ganglios linfáticos, el bazo, el corazón, etc. (Figura 4)

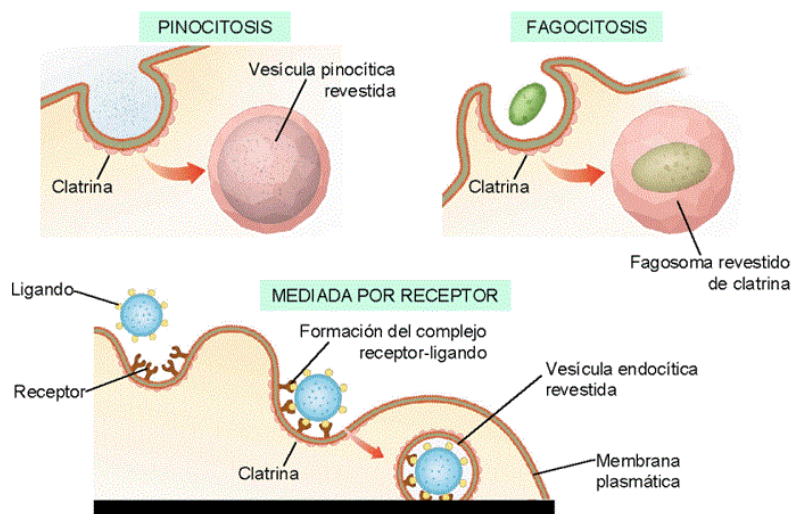


Figura 4. Mecanismos de entrada celular. Endocitosis. Fuente: Biología. Editorial SM.

- c. **Transcitosis:** conjunto de procesos que permiten el paso de macromoléculas desde un espacio extracelular a otro, es decir, desde una membrana a otro medio distinto, mediante la formación de vesículas. Permite el paso de los NMs desde el flujo sanguíneo al interior de la célula. De esta forma, a través de los vasos linfáticos, los vasos sanguíneos y los nervios sensoriales, los nanomateriales pueden alcanzar diferentes partes del cuerpo a las que no tendrían acceso las partículas de mayor tamaño. (Figura 5)

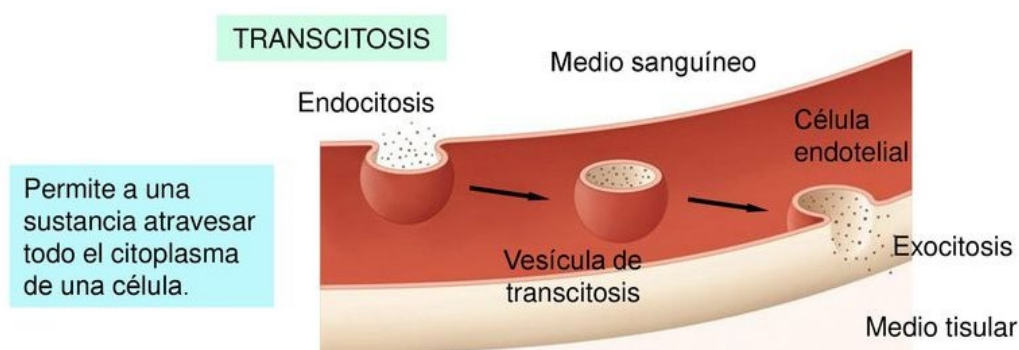


Figura 5. Mecanismos de entrada celular. Fuente: IgA secretoria en la leche materna Biología Médica

Los factores críticos de la nanotoxicidad son:

- a. **Forma.** Las nanomateriales pueden tener diferentes formas, por ejemplo, esferas, fibras, tubos, anillos, etc. La forma del nanomaterial puede ser un factor clave en la penetración a la célula. Los procesos de envoltura por parte de la membrana celular serán más o menos eficaces e influirán en su circulación y biodistribución de acuerdo con la forma del NM. Los estudios toxicológicos de partículas esféricas y fibrosas demuestran que los nanomateriales fibrosos están asociados con un mayor riesgo de fibrosis pulmonar y el cáncer después de exposiciones prolongadas. ⁽⁶⁾

Un mismo compuesto puede presentar morfologías muy diferentes. Por ejemplo, el carbono puede aparecer en forma de fullerenos que son esferas (3D), grafeno (2D) o nanotubos de carbono (1D), siendo los nanotubos de carbono por su morfología unidimensional, en forma de aguja, los más dañinos. Los nanotubos de carbono (CNT) producen estrés oxidativo, formación de radicales libres, acumulación de peróxidos etc. Los nanotubos

de carbono de multipared (MWCNT) que son algo más gruesos producen efectos inflamatorios pero menos agudos que los observados en los de pared simple (SWCNT). Además de los efectos químicos los nanotubos de carbono interfieren con los filamentos celulares como el ADN, provocando daños genéticos, etc.

Los fullerenos o C60, de forma esférica, son menos tóxicos que los anteriores

orden de citotoxicidad

SWCNT> MWCNT> C60

- b. **Distribución de tamaños.** Influye directamente en las vías de exposición. El tamaño del nanomaterial es un parámetro clave que afecta a la penetración a través de tejidos. Los diferentes tamaños condicionan la forma de interaccionar con las células, en principio los materiales más grandes serían sólo fagocitados, mientras que los más pequeños podrían acceder al interior celular por translocación.
- c. **Dosis y concentración.** Paracelso, estableció uno de los principios de la toxicología moderna "la dosis hace el veneno". Este principio en muchos casos, no es aplicable a los nanomateriales. En determinadas circunstancias y a dosis muy altas suelen hacer que el nanomaterial se agregue, disminuyendo así su "efecto-superficie" y disminuyendo por tanto, su peligrosidad.
- d. **Carga superficial:** La carga superficial del nanomaterial es un factor muy importante que contribuye a su relación biosintética y a la unión de este con proteínas y otros compuestos existentes en el medio, es decir, en la formación de la "biocorona". De hecho, la modificación superficial de los nanomateriales (funcionalización) es un área de intensa investigación, para entender la distribución de éstos en el tejido o célula dianas, mediante una unión específica con los receptores celulares.⁽⁷⁾
- e. **Capacidad de adsorción.** Es un factor crítico en la formación de la biocorona. Estudios con diferentes nanopartículas muestran cómo tamaños del orden de unos 20 nm inducen una respuesta mucho mayor que nanopartículas idénticas de 200 nm, lo que sugiere que el área de superficie

de la partícula y su capacidad de adsorción, es un indicador de la toxicidad de los nanomateriales.⁽⁸⁾y⁽⁹⁾

- f. **Funcionalización con material contaminante en su superficie:** Muchos nanomateriales que en principio no son tóxicos ni dañinos, tras su exposición a diferentes medios, capturan en su superficie productos tóxicos que después introducen en las células, intoxicándolas a modo de “caballo de Troya”.
- g. **Composición química.** En general, cuanto más tóxico sea el material en la escala no nano, mayor será también su toxicidad a tamaño nanométrico. Además, la presencia de otros compuestos químicos adheridos a la superficie, tales como impurezas de síntesis, puede afectar a la toxicidad. Por ejemplo: los nanotubos de carbono de pared simple, que contienen más de un 20% en peso de hierro, inducen una inflamación pulmonar mayor que si están purificados ⁽¹⁰⁾.
- h. **Solubilidad.** Dependiendo de su composición química algunas nanopartículas pueden disolverse más rápidamente que otras en los fluidos biológicos. Al disolverse se pierde la estructura del nanomaterial y las propiedades toxicológicas específicas de estos, siguiendo entonces consideraciones toxicológicas similares a las de cualquier otro contaminante con efectos sistémicos. Las nanopartículas insolubles o poco solubles en los fluidos biológicos mantendrán las características toxicológicas relacionadas con su forma nano. Por este motivo, las partículas de mayor interés son las insolubles o poco solubles ya que serán las de mayor peligrosidad.
- i. **Porosidad.** Si el nanomaterial es muy poroso, puede transportar materiales contaminantes que pueden contribuir directamente al estrés oxidativo.

4.2 Vías de exposición

4.2.1 Vía Inhalatoria

Los nanomateriales aerotransportados son los agentes más preocupantes, ya que pueden moverse fácilmente en el aire ambiente e introducirse en el cuerpo a través de la inhalación.

Las partículas cuyo rango se encuentra entre 80 nm a 2000 nm son capaces de permanecer en el aire hasta 3-4 meses. Los nanotubos de carbono, por ejemplo, pueden permanecer en el aire incluso durante mucho más tiempo.

Se puede considerar aerosol a aquellas partículas menores de $100\ \mu\text{m}$ capaces de permanecer en el aire suspendidas por un tiempo variable. En función de su tamaño, estos aerosoles pueden ser inhalados y alcanzar las células de las vías respiratorias desde la nasofaringe hasta los alveolos. Del mismo modo, estos aerosoles pueden impactar o depositarse en las conjuntivas o las vías respiratorias superiores.

Una vez que los nanomateriales se han introducido en las vías respiratorias, se depositan en función de distintos mecanismos (*Figura 6*)

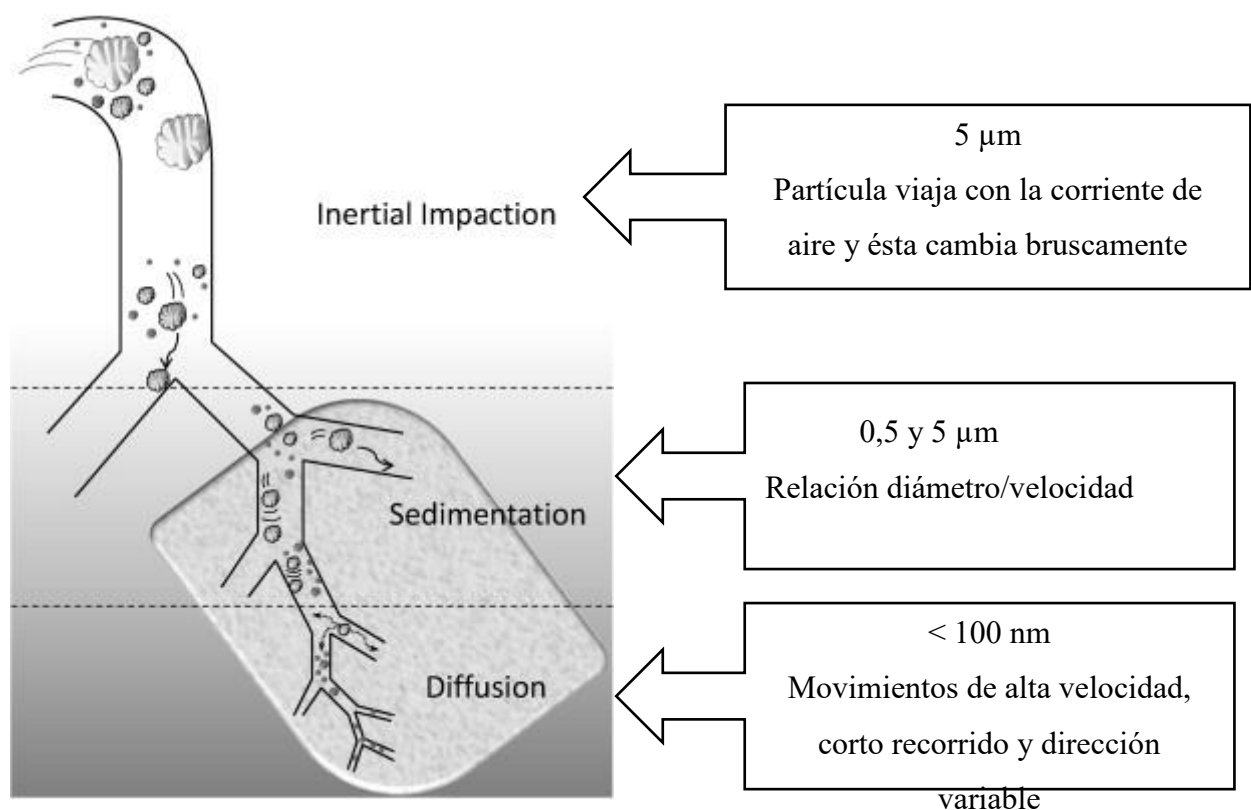


Figura 6. Mecanismos de deposición en el tracto respiratorio Fuente: International Journal of Pharmaceutics

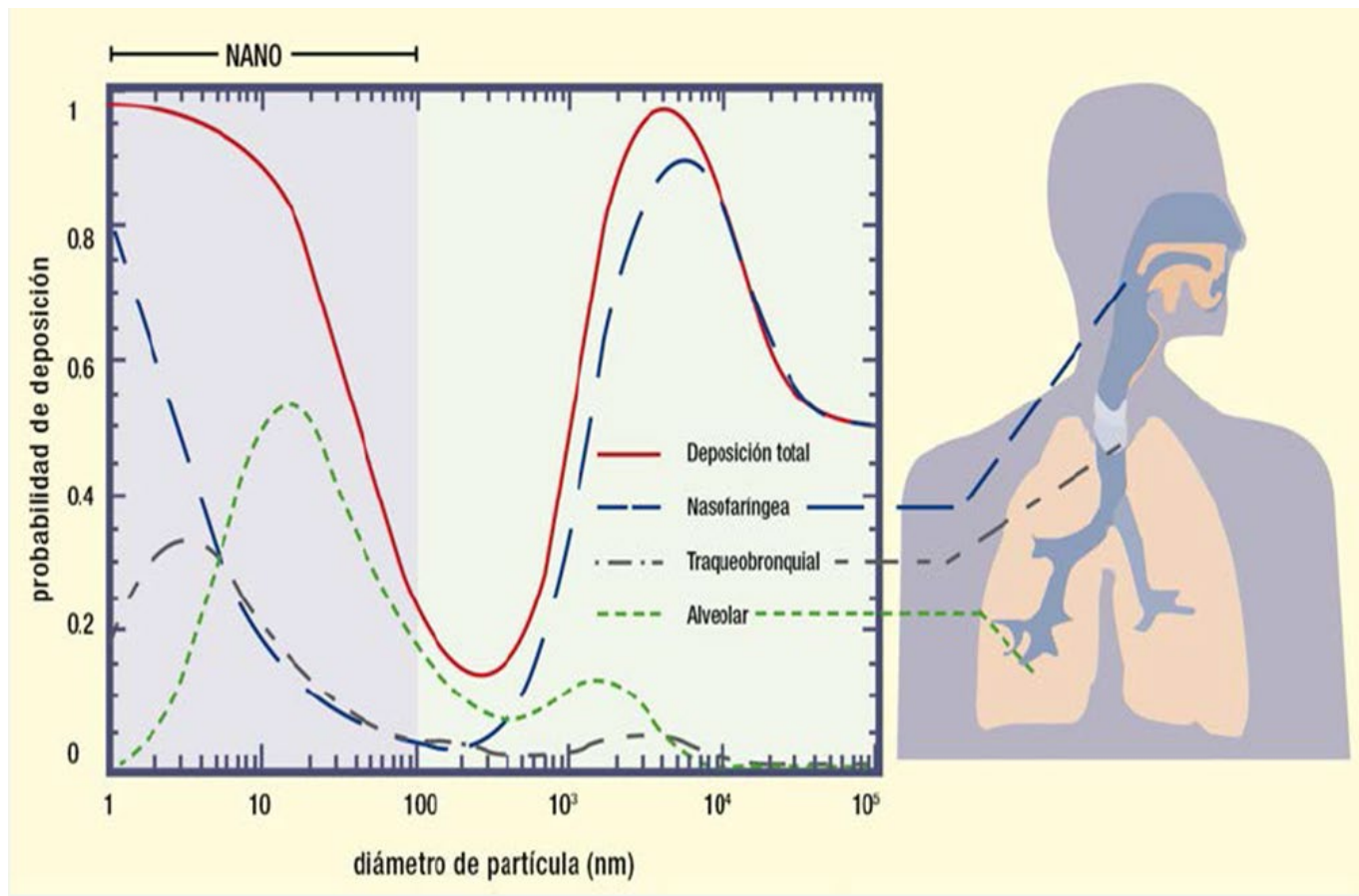


Figura 7. Deposición por tamaño de partícula Fuente: INSST

Del análisis de la deposición por tamaño (*Figura 7*), se aprecia que:

- La probabilidad de deposición total en los pulmones considerando todo el intervalo de tamaños representado (de 1 nm a 100 μ m) presenta un mínimo para las partículas en suspensión en el aire con un diámetro de aproximadamente 300 nm. Esto es debido a que las partículas de este tamaño son demasiado grandes para que la deposición por difusión sea eficaz y demasiado pequeñas para que ésta se produzca mediante impacto inercial o interceptación
- Para diámetros inferiores a 300 nm, el mecanismo de deposición predominante es la difusión, la cual aumenta al disminuir el diámetro de la partícula.

- diámetros superiores a 10 nm se depositan principalmente en la región alveolar, siendo el tamaño de 20 nm el que tiene más probabilidades de deposición en los alveolos
- diámetros menores de 10 nm tienen una deposición importante en la región nasofaríngea (80% Ø 1nm) y, en menor medida, en la región traqueobronquial
- Las partículas de Ø 5 nm se depositan prácticamente en la misma proporción en las tres regiones del aparato respiratorio.

Existe además una ruta de translocación de nanomateriales directa al cerebro por vía inhalatoria penetrando en el sistema nervioso central a través de los axones y las dendritas de las neuronas. El nervio olfativo y bulbo olfatorio son, de hecho, las puertas de entrada al SNC de partículas víricas y de numerosas drogas. Existen ya varios estudios que han demostrado como varios tipos de partículas, como oro coloidal y otras partículas metálicas se translocan a lo largo de los axones de los nervios olfativos a los bulbos olfatorios. La proximidad de la mucosa olfativa nasal y bulbo olfatorio requiere sólo una corta distancia a recorrer por el transporte neuronal hasta el cerebro. ^{(11), (12) y (13)}

Asimismo, por vía inhalatoria hay vías neuronales de translocación adicionales a través del nervio trigémino y los nervios sensoriales traqueobronquiales. Existen trabajos que muestran cómo nanoesferas 20-200 nm penetran desde el ganglio trigémino dentro del cráneo a través de la absorción en las ramas oftálmica y maxilar del nervio trigémino que suministra los nervios sensoriales terminaciones en toda la mucosa nasal. ⁽¹⁴⁾

4.2.2 Vía dérmica

La piel es también una puerta de penetración de nanomateriales, desde ahí pueden distribuirse a través del organismo por los canales linfáticos. ^{(15) y (16)}

Los factores a considerar son la zona y las condiciones de la piel expuesta así como las propiedades fisicoquímicas del nanomaterial. Algunos estudios muestran que partículas de tamaño igual o inferior a 40 nm pueden penetrar el estrato córneo de una piel íntegra. Por otra parte, las partículas de forma esférica tienen mayor capacidad de penetración que las de forma de elipse. ⁽¹⁷⁾

Como se ha mencionado anteriormente, los nanomateriales en formato polvo conllevan un alto riesgo de inhalación por lo que se recomienda que se utilice siempre que

sea posible el formato en medio líquido o coloidal. Esta sustitución implica que la vía dérmica cobra una mayor relevancia por el mayor riesgo de exposición.

4.2.3 Vía digestiva

La vía digestiva es la vía de entrada menos probable y principalmente está asociada a la falta de medidas higiénicas durante la manipulación de nanomateriales. También, las partículas depositadas en las vías superiores del sistema respiratorio pueden pasar al sistema digestivo por un mecanismo de aclaramiento mucociliar o secreción de moco que atrapa el nanomaterial y posterior deglución.

4.2.4 Vía parenteral

Esta vía de entrada se produce por la penetración de los nanomateriales a través de una herida o llaga o mediante un accidente por pinchazo o corte.

4.2.5 Vía ocular

Esta vía de entrada al organismo puede ser considerada como la de menor importancia ya que afecta a la mucosa conjuntiva del ojo. En general, sólo existe riesgo en aquellas tareas en las que se puedan formar depósitos o reservorios en los oculares de los microscopios o en aquellas situaciones de exposición accidental como microsalpicaduras.

5 TAREAS CON RIESGO DE EXPOSICIÓN EN LABORATORIOS DE I+D+i

5.1 Generalidades

La exposición laboral a nanomateriales puede darse en cada una de las etapas del ciclo de vida del nanomaterial, como son:

- ✓ Fabricación
- ✓ Incorporación al producto intermedio o final: Las exposiciones pueden originarse principalmente por la manipulación del nanomaterial en forma de polvo, en la carga de ingredientes en las tolvas, y también en operaciones de pesada, mezcla, molienda, tamizado o vertido.
- ✓ Utilización profesional de estos productos: La liberación de nanopartículas dependerá de cómo estén unidos los nanomateriales a la matriz del producto y de las operaciones realizadas.
- ✓ Eliminación de los residuos que los contiene: La exposición a partículas puede producirse tanto durante las operaciones realizadas sobre el residuo en el propio centro de producción (envasado, etiquetado y almacenamiento), como en las etapas de gestión del residuo (reutilización, reciclado, valorización o eliminación)
- ✓ Tareas de mantenimiento y limpieza: Los trabajadores de mantenimiento pueden estar expuestos a nanomateriales procedentes de los productos que utilizan, de los equipos e instalaciones que se encargan de mantener, de los depositados en las superficies de trabajo, así como de los que se pueden generar en operaciones inherentes al propio mantenimiento, por ejemplo: limpieza, corte, molienda o pulido

Este TFG está orientado a la manipulación de los NMs en los procesos de I+D+i por lo que el riesgo fundamentalmente se encuentra en las tareas de fabricación o síntesis, caracterización y purificación o modificación por adición de un recubrimiento superficial.

Los nanomateriales pueden comercializarse en forma de disolución líquida o en forma de polvo, siendo ésta última la manipulación más peligrosa, por tanto, se debe priorizar el uso de soluciones o mejor en matrices sólidas.

5.2 Síntesis de nanomateriales

La síntesis del nanomaterial representa el primer paso en el camino de la exposición.

Se utilizan numerosos métodos para sintetizar nanomateriales, por tanto, la naturaleza de la exposición potencial depende del proceso de síntesis específico y del escenario del proceso. Las protecciones colectivas apropiadas dependerán en gran medida del método de síntesis utilizado y de la tarea que dentro del proceso en el que la exposición puede suceder.

La producción de nanomateriales se puede realizar mediante procesos de molienda del material a granel (métodos top-down) o de síntesis a partir de la nucleación con el subsiguiente crecimiento de las partículas mediante condensación y/o coagulación (métodos bottom-up). Estos últimos métodos son los más comunes en la fabricación de nanomateriales y se pueden llevar a cabo en fase gaseosa o en fase líquida o coloidal.

- ✓ **Métodos en fase gaseosa:** los nanomateriales se forman en un reactor a alta temperatura en el que se inyecta el material de partida que puede estar en forma sólida, líquida o gaseosa. También se incluye en este grupo de métodos la técnica de producción conocida como deposición del vapor químico, debido a que se lleva a cabo en reactores o en hornos.

La exposición a nanomateriales puede darse principalmente en las operaciones de recuperación de materiales, limpieza del reactor y en una posible fuga en el reactor.

- ✓ **Métodos en fase líquida o coloidal:** los nanomateriales se forman mediante reacciones químicas en disolución. Éstos pueden permanecer en una suspensión líquida o pueden ser procesados, con el fin de obtener un material en forma de polvo, mediante el secado de la pulverización de la suspensión o bien mediante la filtración de la misma.

La exposición puede ocurrir debido a la formación de aerosoles en operaciones como la sonicación o la pulverización de la suspensión, limpieza de equipos, recogida de posibles derrames y en la recuperación del producto en forma de polvo.

Los procedimientos de síntesis más utilizados son:

- ✓ Generación de aerosoles mediante pirolisis de llama, evaporación a alta temperatura y síntesis por plasma, hornos de reactores de pared caliente, pirolisis inducida por láser
- ✓ Deposición de vapor

- ✓ Métodos en fase líquida: sol-gel, coloidal, autoensamblado
- ✓ Electropolimerización y electrodeposición
- ✓ Electrohilado o electrospinning
- ✓ Procesos mecánicos de molienda, trituración y aleación

5.3 Caracterización, Purificación y Funcionalización

Una vez que el nanomaterial ha sido sintetizado, puede someterse a la caracterización, purificación, o cualquier otra modificación como el añadido de cubriciones de su superficie para su funcionalización.

La caracterización incluye la determinación del tamaño y la forma del nanomaterial, las estructuras atómicas y electrónicas, y cualquier otra propiedad química o física importante. Estos procesos pueden incluir distintos tipos de métodos analíticos tales como la microscopía electrónica, difracción de rayos X, espectroscopía, etc.

Por otra parte, el proceso de purificación de nanomateriales se usa para eliminar impurezas del nanomaterial, por ejemplo, en la eliminación de los catalizadores empleados en la síntesis. En general, las técnicas de purificación incluyen tratamientos de calor a altas temperaturas, la aplicación de sustancias ácidas o básicas, o el uso de disolventes potencialmente peligrosos.

La funcionalización modifica la superficie de las partículas añadiendo otra sustancia, que puede cambiar la toxicidad o el comportamiento de los nanomateriales.

En estas operaciones, las exposiciones pueden darse principalmente en la manipulación del nanomaterial en forma de polvo, en la pesada, en el vertido del nanomaterial, en la manipulación adicional de agentes químicos tóxicos y peligrosos

6 MEDIDAS DE PROTECCIÓN

El artículo 15 de la LPRL de la Ley de Prevención de Riesgos Laborales fija el conjunto de principios que se han de adoptar y que deben guiar la selección de medidas preventivas.

Estos principios de la acción preventiva son prescripciones relativas a “cómo” se ha de prevenir y cómo elegir el tipo de medidas que se van a adoptar. Están ordenadas de acuerdo a una jerarquía de control, es decir, su elección debe priorizarse de acuerdo a la siguiente clasificación:

1. Evitar los riesgos.
2. Evaluar los riesgos que no se pueden evitar.
3. Combatir los riesgos en su origen.
4. Adaptar el trabajo a la persona, en particular en lo que respecta a la concepción de los puestos de trabajo, así como a la elección de los equipos y los métodos de trabajo y de producción, con miras en particular a atenuar el trabajo monótono y repetitivo y a reducir los efectos del mismo en la salud.
5. Tener en cuenta la evolución de la técnica.
6. Sustituir lo peligroso por lo que entrañe poco o ningún peligro.
7. Planificar la prevención, buscando un conjunto coherente que integre en ella la técnica, la organización del trabajo, las condiciones de trabajo, las relaciones sociales y la influencia de los factores ambientales en el trabajo.
8. Adoptar medidas que antepongan la protección colectiva a la individual.
9. Dar las debidas instrucciones a los trabajadores.

De acuerdo a estos principios, por tanto, se deben establecer las medidas enfocadas a prevenir el riesgo inherente al trabajo con nanomateriales.

Partiendo de la base de que como es obvio no se puede evitar el riesgo de trabajar con el nanomaterial en cuestión y que tampoco se puede sustituir, debemos evaluar el riesgo de forma que mediante medidas de control técnicas y organizativas podamos combatir en el punto de generación, es decir, en su origen, la dispersión del nanomaterial, siempre y como se establece también en el art. 15, priorizando las medidas de control técnico colectivo a las medidas de protección individual.

En este TFG, se analizan tanto las medidas de protección colectiva mediante sistemas de control técnico, organizativo y las medidas de protección individuales, cuando las primeras son insuficientes para minimizar el riesgo.

Para ello se debe establecer una jerarquía de control de forma que siguiendo las siguientes medidas o una combinación de las mismas controlemos el riesgo hasta límites aceptables:

MEDIDAS	CONTROL
Técnicas	Ventilación por dilución Extracción forzada Encerrando / aislando Estudios específicos
Organizativas	Formación Instrucciones de trabajo Planificación estratégica Vigilancia de la salud
EPI's	Protección respiratoria Protección dérmica Protección ocular

6.1 Medidas técnicas de protección colectiva

Hasta la fecha, la eficacia de muchas de estas medidas de control no han sido comprobadas específicamente para nanomateriales, pero en general, se ha establecido que su rendimiento no varía en exceso con el conseguido para otros tipos de contaminantes. En aquellos casos en los que se ha encontrado bibliografía de ensayos específicos, se han incluido sus conclusiones.

6.1.1 Ventilación natural

El control de la contaminación ambiente del laboratorio, entendiendo por tal la evacuación de contaminantes, exige en principio dos actuaciones bien diferenciadas: la retirada de contaminantes y la renovación del aire. La simple retirada de volúmenes de aire, o la simple renovación, no consigue habitualmente la evacuación de contaminantes.

En general, es necesario un diseño del flujo de aire de forma que se equilibre la cantidad de aire extraída con una cantidad de aire equivalente de aportación de aire. Sin esta renovación, y sin el diseño adecuado de flujos, tendremos, casi con total seguridad, corrientes incontroladas en las puertas, ventanas y otras aberturas. (Figura 8)

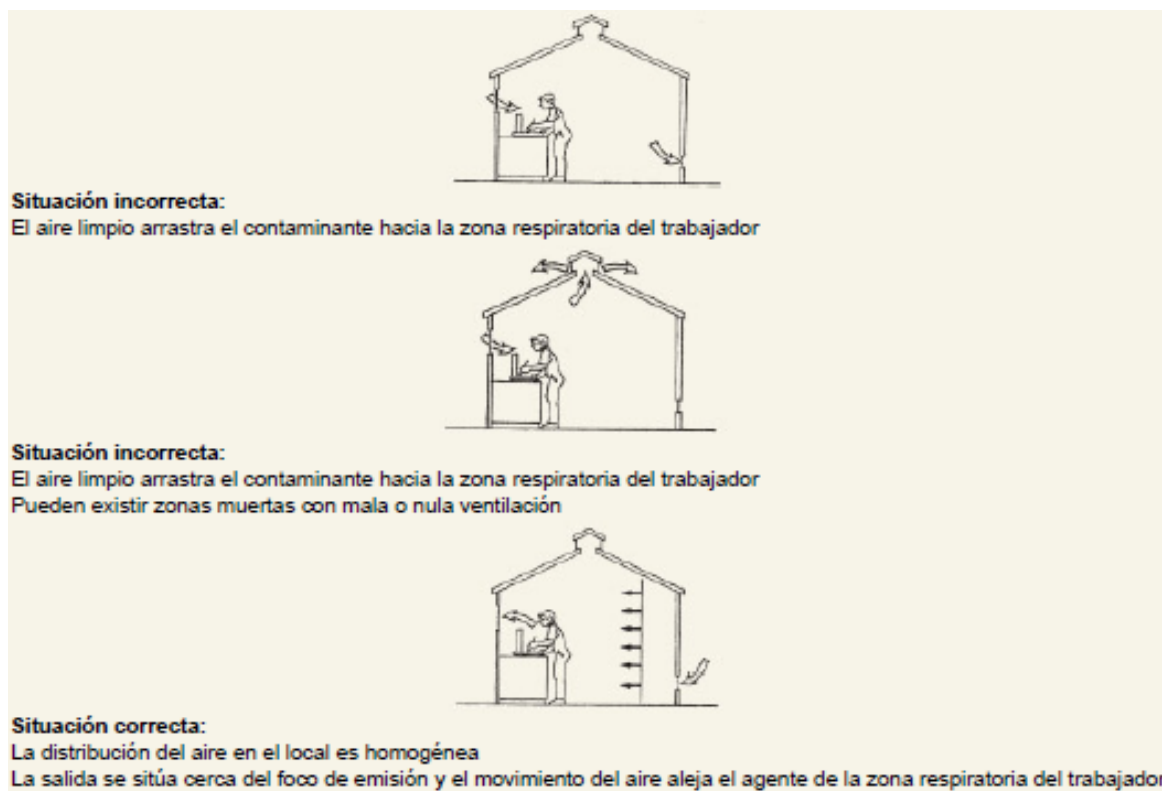


Figura 8. Entrada, salida y distribución de aire en locales.

Fuente INSST

En estas condiciones, en las zonas adyacentes donde no se manipulan nanomateriales (despachos, pasillos, otros laboratorios, etc) se pueden producir filtraciones y por tanto, la exposición de otros trabajadores de estas áreas que en principio deberían de estar libres de contaminación y que por tanto, además no estarán debidamente protegidos, aumentando su riesgo de exposición. Por consiguiente, en las pocas ocasiones como veremos en las conclusiones de este TFG, en las que se permita trabajar con nanomateriales con esta medida técnica, cuando se utilice ventilación natural se debería mantener una cierta presión negativa en el interior del laboratorio con respecto a los locales anexos. (Figura 9)

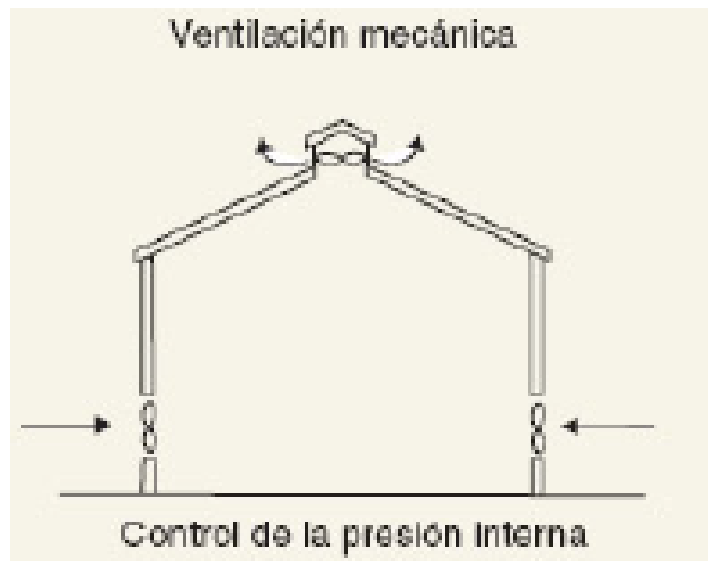


Figura 9. Control de la presión interna en locales. Fuente INSST

Para mantener una ligera presión negativa, el suministro de aire del laboratorio debería ser ligeramente menor que el de la extracción. En general, se estima que en torno a un 5% menor.

En este sentido, la ventilación natural sólo está recomendada cuando:

- ✓ Se manipulan sustancias de muy baja toxicidad
- ✓ Los productos no son inflamables ni explosivos.
- ✓ No existe contaminación por polvo.
- ✓ Los trabajadores se encuentran alejados de los focos de emisión.
- ✓ La cantidad de contaminante liberado es discreta y su emisión relativamente uniforme.
- ✓ Se asume una contaminación residual.
- ✓ Se acondiciona termohigrométricamente el gran caudal de aire necesario

En el caso particular de la manipulación de nanomateriales hay varios problemas añadidos a la hora de aplicar la ventilación por dilución:

- ✓ Aunque no es objeto de análisis este TGF, muchos de los NMs pueden provocar incendios o explosiones, tanto por sus propiedades fisicoquímicas como por su tamaño.
- ✓ No existen Límites de Exposición Profesional para la mayor parte de ellos.

- ✓ Los datos toxicológicos de la mayor parte de los NMs indican que pueden estar asociados a efectos adversos para la salud. Hemos visto en el capítulo de toxicocinética que simplemente por su tamaño y, en el mejor de los casos, pueden producir acumulación en el tracto respiratorio.
- ✓ Necesita un diseño muy preciso de control de flujos debido a que el tamaño de la nanopartícula hace que estas se comporten como un aerosol.

6.1.2 Extracción forzada: Vitrinas de gases, Cabinas de Seguridad Biológica y Extracción localizada.

La ventilación por extracción forzada es la aplicación de un sistema de extracción en foco de contaminación o próximo al mismo.

Si el diseño es adecuado, será mucho más eficiente eliminando los contaminantes que la ventilación por dilución, requiriendo menores volúmenes de extracción, menor aportación de aire y en muchos casos, costes menores. Al colocar la extracción en el foco, los contaminantes son retirados antes de que lleguen al ambiente del puesto de trabajo donde se manipulan los nanomateriales.

La extracción localizada habitualmente incluye cinco componentes:

- ✓ Campana de extracción. Tiene por objeto la captura del contaminante liberado por el proceso. Debe estar ser diseñada para el proceso específico que se controla (procesos en caliente, procesos generadores de contaminantes a altas velocidades, etc). La velocidad de captura es el parámetro de diseño más importante.
- ✓ Conducto. Transporta el contaminante a lo largo del sistema de extracción. La elección de los materiales del conducto y los métodos de sellado es particularmente importante cuando se trabaja con nanomateriales.
- ✓ Ventilador. Mueve el aire a través del sistema de extracción.
- ✓ Filtro del aire. Reduce la concentración del contaminante en el torrente de aire extraído. Para la manipulación de NMs se utilizan filtros HEPA o ULPA.
- ✓ Salida de humos. Instalado en el sistema de extracción o de descarga del aire

Vitrina de gases y extracción localizada

Una vitrina de gases es dispositivo de protección ventilado mediante un flujo inducido de aire a través de una apertura ajustable. Posee un recinto diseñado con el fin de

limitar la propagación de los contaminantes presentes en el aire a los operarios u otro personal situado fuera del dispositivo. Además, proporciona protección mecánica y permite de forma controlada evacuar los contaminantes presentes en el aire. (Figura 10)

La extracción localizada no está encerrada en ningún compartimento, simplemente captura los contaminantes por el caudal de extracción y el diseño de la campana pero el principio de funcionamiento es el mismo. (Figura 11)



Figura 10. Fuente: INDELAB®



Figura 11 Fuente: Instituto de Seguridad Laboral de la Región de Murcia

Las vitrinas de gases de laboratorio deben ser adecuadas a los productos que se manipulen y a las operaciones que en ella se lleven a cabo dependiendo su eficacia tanto de su ubicación e instalación, como de su correcta utilización y mantenimiento (18).

Los diseños tradicionales para las vitrinas de gases de laboratorios crean una corriente de flujo de aire, que forma regiones de recirculación dentro de la campana. Además, el flujo alrededor del trabajador, como se muestra en la Figura 12, crea una región de presión negativa que puede proporcionar un mecanismo para el transporte de materiales tanto fuera de la campana como hacia la zona de respiración del trabajador.

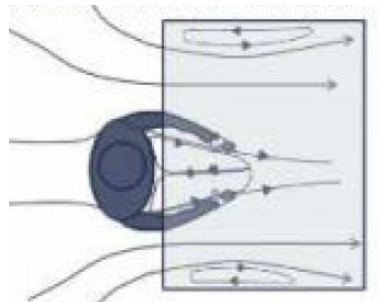


Figura 12. Flujo de aire en vitrina de gases. Fuente: INSST

Algunas investigaciones han demostrado que una vitrina de gases de laboratorio que no cumpla las exigencias establecidas (UNE EN 14175), puede permitir la dispersión de nanomateriales, durante su manipulación ⁽¹⁹⁾ y ⁽²⁰⁾.

En el estudio de Tsai ⁽²⁰⁾ se evaluaron las exposiciones relacionadas con la manipulación de polvo de nanoaluminio y nanoplatina con espátula o cuchara de laboratorio, pasando el producto de un recipiente a otro en el interior de vitrinas de gases de caudal constante y caudal variable. Entre las conclusiones que extrajeron se encuentran las siguientes:

- ✓ Se demostró que la vitrina de caudal constante, donde la velocidad del frente varía inversamente con la altura de la guillotina, permitió la dispersión de polvo en cantidades significativas de NPsAl durante el traspaso entre recipientes.
- ✓ Las partículas que escaparon de la vitrina de gases fueron incorporadas al aire general del laboratorio y no fueron retiradas por el sistema de ventilación general hasta dos horas y media después.
- ✓ Cuando la altura de la guillotina se sitúa tanto por encima como por debajo de la altura recomendada, incrementaba la exposición del usuario, de forma que, cuando la guillotina está demasiado alta, la velocidad frontal puede caer por debajo del mínimo recomendado de 0,40 m/s. Esta velocidad frontal baja y la gran abertura creada por la guillotina, permite la entrada en la vitrina de corrientes de aire no controladas del laboratorio, arrastrando el aire interior de la campana con los NMs suspendidos y sacándolos fuera de la misma. Cuando la guillotina está demasiado baja, la velocidad frontal puede exceder la velocidad máxima recomendada de 0,60 m/s. Esto provoca una fuerte turbulencia que puede sacar el aire con los nanomateriales suspendidos fuera de la vitrina. Por tanto, la altura de la guillotina debe mantenerse lo más baja posible cuando se manipulan nanomateriales, siempre y cuando la velocidad en el frente se encuentre entre 0.4 y 0.6 m/s.
- ✓ Las campanas de volumen variable son más eficaces ya que están diseñadas para mantener la velocidad del frente de la campana en un rango deseado independientemente de la altura de la guillotina.

- ✓ Debido a que en el interior de la vitrina se pueden crear turbulencias, la vitrina deberla estar tan despejada como sea posible, y la manipulación de objetos en el interior de la vitrina debe ser lenta y sin movimientos bruscos.

Cabinas de Seguridad Biológica (CSB)

La definición de CSB establecida por la norma BS5726 de 1979 (British Standard 5726) como “cabina proyectada para ofrecer protección al usuario y al ambiente de los riesgos asociados al manejo de material infeccioso y otros materiales biológicos peligrosos, excluyendo materiales radiactivos, tóxicos y corrosivos” puede ampliarse también a otras aplicaciones, no sólo a la manipulación de agentes biológicos ya que debido a las características especiales de estos equipos, diseñados de forma que la protección que proporcionan al trabajador está basada en la dinámica de fluidos, el tratamiento efectivo del aire extraído, en las variaciones en la velocidad de entrada de aire, porcentaje de aire que es recirculado, etc., hace que el campo de aplicación se abra hacia otras actividades.

A continuación se incluye un resumen de estos equipos ⁽²¹⁾ y ⁽²²⁾.

Cabina de Seguridad Biológica de Clase I

Su fundamento es similar al de una vitrina de gases, es una cabina que trabaja a presión negativa y está abierta frontalmente. (*Figura 13*)

El aire procedente del local se introduce por la abertura frontal y es extraído al 100% de la misma.

El aire extraído de la cabina es descontaminado antes de su vertido a la atmósfera a través de filtros HEPA.

El uso de estas cabinas no previene la exposición por contacto a materiales peligrosos. Así como tampoco garantizan la protección, en caso de que se requiera, del producto manipulado.

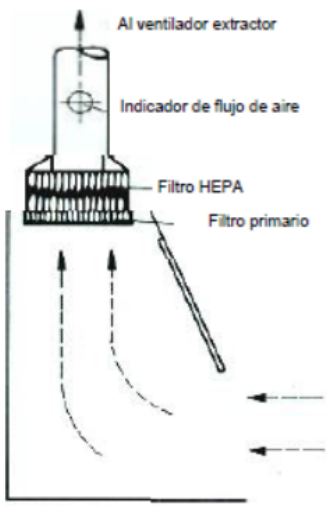
CLASE	TIPO	CARACTERÍSTICAS	ESQUEMA
I	-	Nivel de bioseguridad recomendado: agentes grupo 1 y 2 con restricciones (Art. 6 RD 664/1997). Protección ofrecida: persona y ambiente, pero no al contacto. Flujo del aire: frontal Zona interior de aire contaminado: a presión negativa Velocidad de aire: - Frontal: 0.4 m/s - Flujo descendente: No hay Filtros HEPA: en la extracción Recuperación de aire: - Recirculación: 0% - Extracción: 100% conducto rígido Número de ventiladores: 1 Apta para agentes tóxicos y cancerígenos: Puede utilizarse modificando el sistema de tratamiento de aire expulsado, incorporando filtros de carbón activo, convertidores catalíticos, etc. Apta para productos inflamables: si cumpliendo MIE-026 REBT. No apta para ambientes estériles.	

Figura 13 Cabina de Flujo Laminar. Fuente: UPM

Cabina de Seguridad Biológica de Clase II

Este tipo de cabinas se desarrolló para proteger a los trabajadores de los materiales manipulados y para al mismo tiempo, proteger dichos materiales de la contaminación externa. (Figura 14)

El área de trabajo es recorrida por un flujo descendente de aire filtrado estéril (Flujo Laminar Vertical).

La protección del trabajador viene dada por la creación de una barrera de aire formada por la entrada de aire desde el local, a través de la abertura frontal, y por el mencionado flujo descendente de aire filtrado estéril.

En un estudio realizado para conocer la seguridad proporcionada por las CSB de tipo A en el trabajo con Nanomateriales ⁽²³⁾, se evaluó la exposición de los trabajadores durante el lijado manual de muestras de epoxi reforzado con NTCs, llegando a la conclusión de que la concentración de masa respirable en la zona de respiración del trabajador mientras utilizaba la CSB fue aproximadamente de dos órdenes de magnitud menor que la

concentración cuando se utilizaba la vitrina de gases tradicional. Esta conclusión es por otra parte razonable porque en las CSB no se originan turbulencias ya que el flujo es laminar.

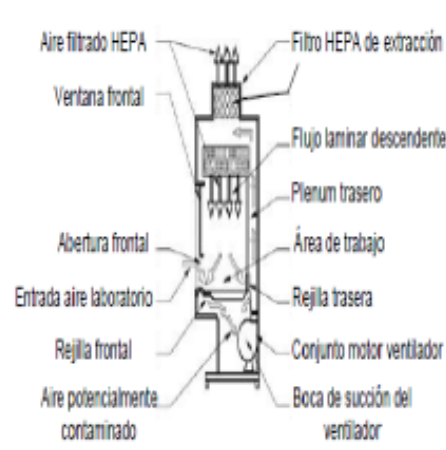
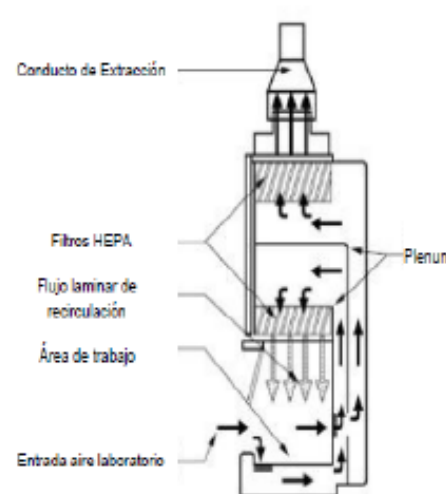
CLASE	TIPO	CARACTERÍSTICAS	ESQUEMA
II	A	• Nivel de bioseguridad recomendado: agentes grupo 1, 2 y 3 con restricciones (Art.6 RD 864/1997) • Protección ofrecida: persona, producto y ambiente. No protege al contacto.. • Flujo del aire: frontal y flujo laminar vertical. • Zona interior de aire contaminado: a presión negativa. • Velocidad de aire: • Frontal: ≥ 0.4 m/s • Flujo descendente: ≥ 0.4 m/s • Filtros HEPA: en la extracción y en la recirculación. • Recuperación de aire: • Recirculación: 70% • Extracción: a sala 30% (Clase II A1) o con acople tipo "thimble" si es a exterior (Clase II A2) • Número de ventiladores: puede ser único, aunque se recomiendan 3 (2 para la recirculación + 1 para la extracción). • No apta para agentes cancerígenos, sensibilizantes: debido al elevado porcentaje de recirculación, no se recomienda. • No apta para productos inflamables: debido al elevado porcentaje de recirculación, no se recomienda. • Apta para ambientes estériles.	
	B	• Nivel de bioseguridad recomendado: agentes grupo 1, 2 y 3 con restricciones (Art. 6 RD 864/1997) • Protección ofrecida: persona, producto y ambiente. No protege de contacto • Flujo del aire: frontal y flujo laminar vertical. • Velocidad de aire: • Frontal: ≥ 0.5 m/s • Flujo descendente: 0.25 m/s • Filtros HEPA: en la extracción y en la recirculación. • Recuperación de aire: • Recirculación: 30% (Clase II B1) y 0% (Clase II B2) • Extracción: 70% (Clase IIB1) y 100% (Clase II B2) Conducto Rígido • Número de ventiladores: puede ser único, aunque se recomiendan 3: (2 para la recirculación + 1 para la extracción). • Apta para agentes químicos de alta toxicidad: puede utilizarse en pequeñas cantidades, modificando el sistema de tratamiento de aire expulsado, incorporando filtros de carbón activo, convertidores catalíticos, incineradores etc. • Apta para productos inflamables: sí, cumpliendo MIE-026 REBT. • Apta para ambientes estériles.	

Figura 14. Cabinas de Seguridad Biológica Clase II. Fuente: UPM

Otro estudio ⁽²⁴⁾, en los que se analizaba el efecto de la dirección de flujo y la actividad del trabajador en la efectividad de la contención para CSB, concluyeron que:

- ✓ Trabajar en la mitad delantera de la cabina proporciona mejor protección que trabajar en la mitad trasera
- ✓ La altura de la guillotina de la cabina tiene una relación inversa con la efectividad de la contención.
- ✓ La retirada de los brazos del operador de la vitrina provocaba significativamente más fugas que moverlos dentro de un lado al otro de la vitrina.

6.1.3 Confinamiento

El confinamiento puede ser de todo el proceso o de tareas aisladas.

Para aplicar con éxito el método de trabajo mediante confinamiento debe disponerse de un conjunto de equipos, instalaciones y materiales sin los cuales es imposible el confinamiento en presión negativa del área en el que se prevé realizar los trabajos. Todo ello para alcanzar los siguientes objetivos:

- ✓ Proteger a terceras personas que se encuentren fuera del espacio/área de trabajo. El aire contaminado no puede salir del confinamiento en depresión sin ser previamente filtrado en varias fases pasando finalmente por un filtro absoluto.
- ✓ La limpieza del aire contaminado del interior mediante extracción y filtrado continuo durante las 24 horas de todos los días programados, se trabaje o no en el interior de la zona confinada, para reducir la concentración de NMs en aire y facilitar la limpieza de las zonas afectadas.
- ✓ Aislar la envolvente del confinamiento (suelos, paredes, techos, instalaciones, etc.) de los NMs a manipular para evitar que se contaminen durante los trabajos, y de este modo facilitar la limpieza final.

Bolsas y cajas de guantes

Son cerramientos sellados sin ningún tipo de extracción. No se recomienda su uso con nanomateriales inflamables o potencialmente explosivos, salvo se se crean atmósferas inertes en su interior ya que acumulan cargas electroestáticas. (*Figura 15*)

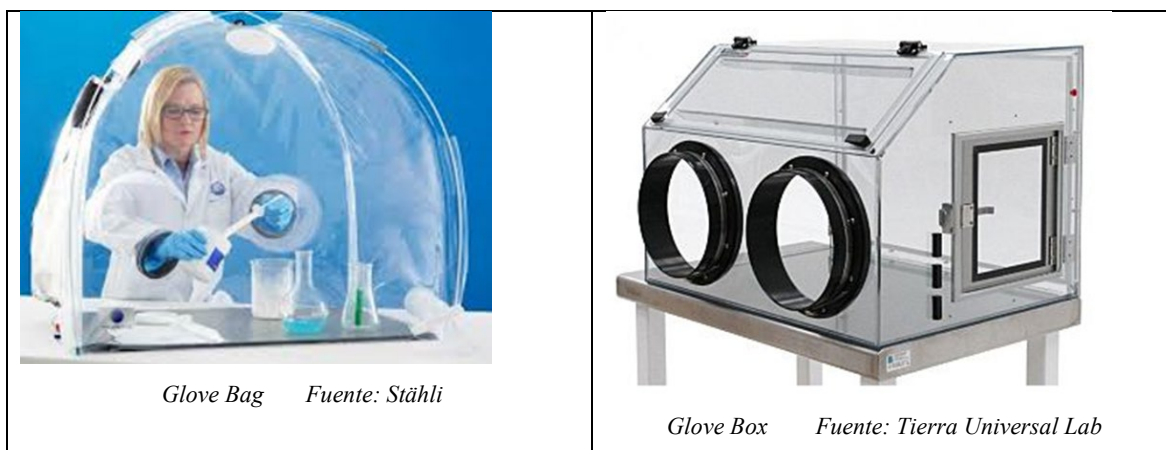


Figura 15 . Bolsas y Cajas de guantes

Cabina de Seguridad Biológica Clase III.

Este tipo de cámaras es el que proporciona mayor nivel de protección personal y se utiliza para trabajar. Todos los orificios están sellados para impedir el paso de cualquier tipo de sustancia. El aire de entrada es filtrado por filtros HEPA y el aire de salida pasa también por dos filtros HEPA. La corriente de aire se mantiene mediante un sistema de extracción propio en el exterior de la cámara, que mantiene el interior de ésta a una presión negativa. El acceso a la superficie de trabajo se hace mediante guantes de goma gruesa, conectados a unos orificios en la cámara. La cámara debe tener una caja de paso equipada con una salida de aire provista de un filtro HEPA. (Figura 16)

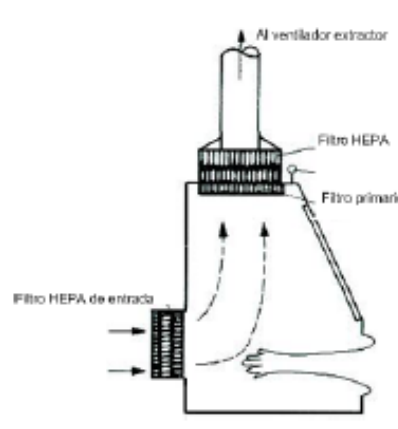
CLASE	TIPO	CARACTERÍSTICAS	ESQUEMA
III	-	• Nivel de bioseguridad recomendado: agentes grupo 1, 2, 3 y 4. • Protección ofrecida: persona, producto y ambiente. Protege de contacto. Totalmente sellada • Flujo del aire: flujo laminar vertical • Velocidad de aire: : (UNE 12469) • Flujo entrante: mínimo 0.7 m/s • Flujo laminar descendente: No aplica • Filtros HEPA: • Aire entrante: Un filtro • Extracción: Dos filtros en serie • Recuperación de aire: • Extracción: 100% • Apta para agentes tóxicos, cancerígenos, y sensibilizantes: puede utilizarse modificando el sistema de tratamiento de aire expulsado, incorporando filtros de carbón activo, convertidores catalíticos, etc. • Apta para productos inflamables: sí cumpliendo MIE-026 REBT. • Apta para ambientes estériles.	

Figura 16. Cabina Seguridad Biológica Clase III. Fuente: UPM

Encerramiento del proceso o equipo

Se encierra todo el proceso de forma que o bien se maneja por control remoto, tiene un sellado garantizado o tiene un sistema de filtración de aire con filtro HEPA que garantiza la estanqueidad de la manipulación en todo el proceso. (Figuras 17, 18, 19 y 20)



Figura 17 Encerramiento del proceso

Fuente: Waldner

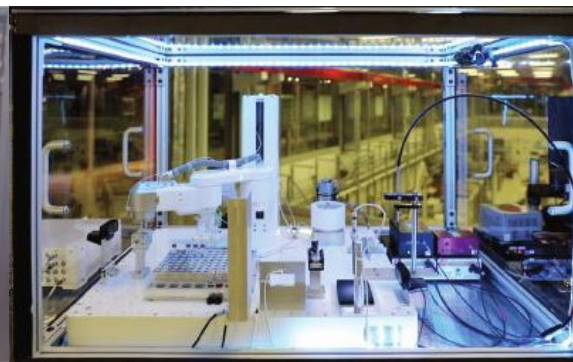


Figura 18 Laboratorio robotizado

Fuente: Nanofocus Ada. Cambridge University Press



Figura 19 Encerramiento de operación

Fuente: AVAIL ©



Figura 20 Confinamiento del proceso

Fuente: Pure Aire Monitoring Systems

6.1.4 Estudio específicos por expertos

En los apartados anteriores todas las medidas preventivas aplicadas, están basadas en medidas técnicas proporcionadas por equipos o medidas de tipo organizativo.

En algunas ocasiones, cuando la toxicidad del NM, las cantidades empleadas o la frecuencia y el número de trabajadores expuestos es elevada, es necesario además, tomar medidas conjuntas de tipo técnico y organizativo e incluso mediciones cuantitativas que requieren un estudio más pormenorizado de la manipulación y del proceso, llegando en

algunos casos, al aislamiento de los trabajadores en cabinas aisladas con atmósferas controladas en las que todo el proceso se realiza por control remoto.

Hay que tener en cuenta además que, en algunas ocasiones en los laboratorios donde se trabajan con NMs, simultáneamente pueden estar realizándose otras operaciones que sin ser pretendidas o controladas pueden funcionalizar los NMs manipulados aumentando su toxicidad. En estos casos, el estudio higiénico también ha de ser riguroso y especializado para garantizar la seguridad del proceso.

6.2 Medidas organizativas

Constituyen una estrategia adicional que complementa a las medidas técnicas de control, sobre todo, cuando éstas son tremendamente costosas. En algunos casos, modificando las tareas, minimizando el número de trabajadores expuestos, limitando el acceso únicamente a trabajadores autorizados y procurando medidas efectivas de higiene se puede disminuir el riesgo potencial de exposición. Además de estas medidas se pueden incluir las siguientes:

- ✓ Formación de los trabajadores sobre los riesgos inherentes a la manipulación de NMs incluyendo el mantenimiento de los equipos e instalaciones y el uso adecuado de los EPI's.
- ✓ Reducción de la jornada de trabajo con NMs
- ✓ Higiene personal: Duchas de emergencia, prohibición de comer y beber en el laboratorio, no llevarse la ropa de trabajo a casa, uso de patucos desechables o alfombrillas pegajosas para evitar la transferencia por medio del calzado.
- ✓ Limpieza rutinaria de las zonas de trabajo mediante limpieza húmeda y/o aspiración con filtración HEPA.
- ✓ Eliminación de residuos controlada

6.3 Medidas de protección individual

Estos equipos se utilizan para complementar, nunca para sustituir, las medidas técnicas y administrativas cuando con éstas últimas no se ha podido minimizar el riesgo hasta niveles tolerables.

Como para la mayor parte de los NMs no existen valores límite ambientales de exposición, en general y, aunque el proceso se encuentre confinado, se debe seguir el

principio de prudencia en previsión de posibles fugas o derrames y todos los trabajadores expuestos deberían portar equipos de protección individual. (Figura 21)

6.3.1 Protección respiratoria

Estos equipos no están diseñados para proteger al trabajador de emisiones o flujos elevados o continuos sino para emisiones incontroladas o puntuales ya que se entiende que existen medidas técnicas y administrativas que impiden la generación de emisiones descontroladas.

La elección del tipo de protección respiratoria dependerá de la tarea específica y de los materiales empleados, pero como mínimo el nivel de filtración de partículas es el P3 o filtración de alta eficacia para máscaras de acuerdo a la norma UNE EN 143:2001 o FFP3 para mascarillas autofiltrantes de acuerdo con la norma UNE EN 149: 2001+A1:2010. Si la exposición se realiza durante toda la jornada laboral, es posible que sea necesario un equipo autónomo de respiración.

Es necesario destacar la importancia de cambiar el filtro o el adaptador facial de acuerdo a las instrucciones del fabricante, sobre todo cuando se trabaja con polvo seco.

Es necesario matizar que en caso de llevar barba, la protección respiratoria disminuye notablemente su eficacia.

6.3.2 Protección dérmica

Como hemos apuntado en el capítulo 4, dado que la exposición dérmica a nanopartículas puede conducir a la penetración directa de éstas través de la epidermis, es necesario tomar medidas para evitar esta exposición a través de la piel utilizando guantes adecuados, tanto cuando se manejen nanopartículas en estado sólido como en solución y fase gas. Los guantes utilizados cuando las nanopartículas están en suspensión en un líquido deben tener además una buena resistencia al mismo. Si se prevé un contacto prolongado deberían utilizarse dobles guantes, dado que la resistencia química del guante puede variar dependiendo del fabricante, modelo y espesor. Por lo tanto es recomendable consultar las tablas del propio fabricante.

En cuanto a la vestimenta dependerá de la tarea a realizar, de la toxicidad del NM y de la duración, la cantidad manipulada y la evaluación del riesgo de exposición.

Cuando la toxicidad y la duración de la tarea es elevada, es recomendable trabajar con un buzo tipo tyvek para impedir que las partículas que puedan estar suspendidas penetren en el cuerpo o se depositen en el pelo o en la ropa.

6.3.3 Protección ocular

Como se ha visto en el capítulo 4, otra posible vía de entrada es la mucosa ocular, por tanto se recomienda siempre el uso de gafas de protección integral de acuerdo a la norma UNE EN 166:2002. No se recomienda el uso de pantallas faciales.

Cuando sea necesario el uso de protección respiratoria, es aconsejable, el uso de máscara completa ya que integra los dos EPI's en un mismo equipo.

6.3.4 Otras protecciones

Adicionalmente, se pueden utilizar manguitos, calzas y gorros desechables, etc

EQUIPOS DE PROTECCIÓN INDIVIDUAL				
PROTECCIÓN RESPIRATORIA				
PROTECCIÓN DÉRMICA				
PROTECCIÓN OCULAR				
OTRAS PROTECCIONES				

Figura 21. Equipos de Protección Individual Fuente 3M

7 TÉCNICAS DE CONTROL BANDING

7.1 Generalidades

Las estrategias de evaluación por bandas de control (CB) ofrecen soluciones simplificadas para controlar la exposición de los trabajadores a agentes químicos que se encuentran en el trabajo cuando no existen datos toxicológicos contrastados ni valores de exposición límites ambientales.

Estas estrategias pueden ser particularmente útiles en aplicaciones de nanotecnología, ya que hay que tener en cuenta el nivel de incertidumbre sobre los riesgos que para la salud tiene el trabajo con nanomateriales.

El enfoque tradicional de higiene industrial para controlar las exposiciones a partículas nocivas en el lugar de trabajo consiste en medir las concentraciones de aire de las partículas de interés en la zona respiratoria del trabajador, con el objetivo de implementar medidas de control para reducir las concentraciones por debajo de los límites de exposición, pero desgraciadamente no siempre es posible y, las técnicas de Control Banding se desarrollaron ante la escasez de métodos y equipos de medición adecuados para el control de algunas sustancias químicas peligrosas y, con el tiempo se adaptaron a los nanomateriales desarrollándose versiones específicas para ellos.

Además, para efectuar una evaluación cuantitativa es necesario que exista un índice para definir adecuadamente la exposición, que la medida que se obtenga de este índice sea representativa de lo que está respirando el trabajador, que se disponga de métodos analíticos capaces de medir ese índice de exposición y que, como hemos dicho, se conozcan niveles a los que dichas partículas tienen efectos para la salud y, en general, no se dispone de ninguno de estos parámetros para medir cuantitativamente la peligrosidad de los nanomateriales sobre todo partiendo del supuesto de que prácticamente ninguno tiene valor límite ambiental establecido legalmente.

Los sistemas basados en el Control Banding parten de la premisa de que a pesar de la gran cantidad de productos químicos peligrosos existentes, solamente hay un número limitado de medidas de prevención disponibles, por tanto, para determinar la estrategia apropiada se debe considerar las características de la sustancia, la exposición potencial, y el

riesgo asociado a la sustancia. Cuando el daño del trabajador aumenta, las medidas de prevención deben ser proporcionales para gestionar el riesgo.

La intención de los métodos de Control Banding no es ser un sustituto de los límites de exposición laboral y, su aplicación no palía la necesidad de mediciones ambientales o de la presencia de un experto en Higiene Industrial, pero sí simplifica la necesidad de aplicarlas dependiendo de las condiciones, la peligrosidad de la sustancia y la tarea realizada.

7.2 Control Banding Nanotool

La herramienta utilizada en este TFG es el método “Control Banding Nanotool” que se desarrolló a instancias del *Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)* de la Universidad de California y que se basa en las bandas de control para una tarea determinada con un nivel de riesgo general (RL), que está determinado por el “grado de severidad” y el “grado de probabilidad”. (Figura 22)

		PROBABILIDAD			
		Extremadamente improbable (0-25)	Poco probable (26-50)	Probable (51-75)	Muy probable (76-100)
SEVERIDAD	Muy alta (76-100)	RL3	RL3	RL4	RL4
	Alta (51-75)	RL2	RL2	RL3	RL4
	Media (26-50)	RL1	RL1	RL2	RL3
	Baja (0-25)	RL1	RL1	RL1	RL2
RL1: Ventilación general					
RL2: Vitrina de gases o extracción localizada					
RL3: Confinamiento					
RL4: Asesoramiento por un experto					

Figura 22. Matriz del nivel de riesgo (RL) como función de la severidad y la probabilidad. Fuente INSST

La facilidad en su aplicación conlleva una serie de limitaciones que son comunes para cualquier herramienta de control banding para nanomateriales:

- ✓ Falta de información toxicológica con la que recomendar niveles de control
- ✓ Elección de la medida más restrictiva cuando se encuentra entre dos niveles

Como los estudios sobre el riesgo para la salud se generan continuamente, y el conocimiento de la toxicidad de los nanomateriales mejora, el grado de severidad se puede ajustar en función del nuevo conocimiento y así se puede actualizar a una banda de control más definida.

Las bandas de severidad y de probabilidad se analizan mediante el establecimiento de puntuaciones en función de parámetros de control.

El grado de severidad que conforma un eje de la matriz, depende de las propiedades fisicoquímicas del nanomaterial y de las propiedades toxicológicas del material padre o de procedencia. Asimismo, el grado de probabilidad se establece en función del tipo y la organización de la tarea.

Del cruce de estas puntuaciones se llega al establecimiento de las medidas de control propuestas por el procedimiento. (Figura 23)

Grado de severidad Riesgo potencial del NM y del material padre	1. Química superficial 2. Forma de la partícula 3. Diámetro o tamaño de la partícula 4. Solubilidad 5. Carcinogenicidad 6. Toxicidad para la reproducción 7. Mutagenicidad 8. Toxicidad dérmica 9. Capacidad de producir asma	PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS (40%) PROPIEDADES TOXICOLÓGICAS NP (30%) + MP (30%)
Grado de probabilidad	1. Cantidad del nanomaterial utilizado en la tarea 2. Capacidad de formar polvo o de formar nieblas 3. El número de trabajadores con exposición similar 4. Frecuencia de la operaciones 5. Duración de la tarea	
Bandas de control	1. Aplicación de buenas prácticas de higiene industrial y ventilación general 2. Adopción de protecciones colectivas (ventilación por extracción localizada) 3. Encerramiento del proceso. Confinamiento 4. Asesoramiento de un experto	

Figura 23. Parámetros de control y medidas correctoras del método CB Nanotool

7.3 Parámetros del grado de severidad

La intención principal del método CB Nanotool es tener en cuenta todos los factores principales que el conocimiento científico actual sugiere que son importantes para determinar la toxicidad de los nanomateriales. Como hemos visto en el apartado de toxicología y toxicocinética, estos factores son los que influyen en la capacidad de las partículas para llegar y depositarse en el tracto respiratorio, su capacidad para penetrar o ser absorbidas a través de la piel, su capacidad para provocar respuestas biológicas, o su capacidad de penetrar en el torrente sanguíneo.

Hay que tener en cuenta que en relación a los agentes mutágenos y la mayoría de los cancerígenos, tanto de los nanomateriales como del material padre de procedencia, los conocimientos científicos actuales, no permiten identificar los niveles de exposición por debajo de los cuales no existe riesgo de que produzcan sus efectos característicos sobre la salud. No obstante, se admite la existencia de una relación exposición-probabilidad del efecto que permite deducir que, cuanto más baja sea la exposición a estos agentes, menor será el riesgo.

La mayor parte de la información del material padre o de procedencia, se puede conseguir de las Fichas de Datos de Seguridad, sin embargo para los NMs, tanto los parámetros fisicoquímicos y sobre todo, los toxicológicos, se encuentran dispersos en estudios científicos que suelen ser refutados o incluso promovidos por organismos oficiales como el REACH, NIOSH, CDC, etc. Dichas fuentes de información, en este trabajo, se encuentran en cada una de las fichas elaboradas para cada uno de los NMs analizados.

Dado que los materiales pueden actuar de manera muy diferente dependiendo de su tamaño y que, en general, son más tóxicas en la microescala, el método otorga mayor importancia a las características del nanomaterial (70% de la puntuación) que a las características del material padre o de procedencia (30% de la puntuación). (*Figura 24*)

7.3.1 Química superficial

Se sabe que la química superficial es un factor clave que influye en la toxicidad de las partículas inhaladas ⁽²²⁾. La actividad de los radicales libres en la superficie de las partículas es el factor principal que influye en la reactividad total de la superficie del material, por ejemplo, la actividad de los radicales libres está asociada con la generación de especies reactivas de oxígeno y respuestas al estrés oxidativo en los pulmones. Una

calificación de "alto" da como resultado 10 puntos, una calificación de "medio" resultados en 5 puntos, una calificación de "bajo" da como resultado 0 puntos y una calificación de "desconocido" da como resultado 7,5 puntos.

7.3.2 Forma de la partícula

Se ha demostrado que la exposición a partículas fibrosas como el amianto aumenta el riesgo de padecer fibrosis y cáncer. También se ha comprobado que las estructuras tubulares, como los nanotubos de carbono, causan inflamación y lesiones en los pulmones de ratas ⁽²⁵⁾. Sobre la base de estas informaciones, la puntuación de mayor gravedad se da a las partículas fibrosas o en forma de tubular. Las partículas con formas irregulares (distintas de las tubulares o fibrosas) reciben una puntuación de gravedad media porque normalmente tienen áreas superficiales más altas en relación con las partículas compactas o esféricas. Una clasificación de "tubular o fibroso" da como resultado 10 puntos, si la nanopartícula tiene forma "irregular" se corresponde con un ratio de 5 puntos, una calificación de "compacto o esférico" se evalúa en 0 puntos y una calificación de "desconocido" se estima en 7,5 puntos.

7.3.3 Tamaño de partícula

Un factor importante a considerar en la caracterización de los nanomateriales es el tamaño de partícula primaria. De la respuesta a los centros consultados se obtiene que se utilizan para un mismo nanomaterial diferentes tamaños de partícula primaria. En general, la mayoría de las respuestas corresponden a tamaños inferiores a 20 nm y a tamaños entre 20 nm y 50 nm. Aunque algunas veces y dependiendo del nanomaterial, en muchas de los laboratorios también utilizan materiales con partículas primarias superiores a 100 nm. En el caso de algunos nanomateriales como el grafeno o los nanotubos de carbono la caracterización se basa en otros factores diferentes al tamaño de partícula primaria. En este sentido y con respecto a los nanotubos de carbono (NTC), los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) se utilizan en mayor porcentaje que los de pared simple (SWCNT).

Basado en la deposición de partículas el modelo desarrollado por la Comisión Internacional de Protección Radiológica ⁽²⁴⁾, las partículas se pueden depositar en el tracto respiratorio con una probabilidad de:

- ✓ 1 a 10 nm tienen una probabilidad superior al 80%
- ✓ 10 a 40 nm tienen una posibilidad superior al 50%
- ✓ 41 a 100 nm tienen una posibilidad superior al 20%

Dado que la deposición es el primer paso para producir posibles efectos adversos para la salud, independientemente de la región del tracto respiratorio en la que se depositen las partículas, la puntuación de la gravedad se basó en la capacidad de las partículas para depositarse en cualquier parte del tracto respiratorio. Según este modelo, un tamaño de “1 a 10 nm” da como resultado 10 puntos, un tamaño de “11 a 40 nm” da como resultado 5 puntos, un tamaño de, “41 a 100 nm” da como resultado 0 puntos y si no se conoce sus dimensiones se consideran 7.5 puntos.

7.3.4 Solubilidad

Varios estudios han demostrado que la inhalación de nanopartículas insolubles puede causar estrés oxidativo, lo que puede originar inflamación, fibrosis o cáncer ⁽²⁶⁾ y ⁽²⁷⁾. Dado que las nanopartículas solubles también pueden causar efectos adversos por disolución en la sangre, los puntos de gravedad también se asignan a las nanopartículas solubles, pero en menor grado que a las partículas insolubles. Una calificación de "insoluble" da como resultado 10 puntos, una calificación de "soluble" da como resultado 5 puntos y una calificación de "desconocido" da como resultado 7,5 puntos.

7.3.5 Carcinogenicidad.

Los puntos se asignan en función de si el nanomaterial puede producir neoplasias malignas (masa anormal de tejido) o no, independientemente de si el material es carcinógeno humano o animal. Si la nanopartícula ha sido estudiada y se ha comprobado que es cancerígena se valora con 6 puntos, si no lo es, se valora entonces con 0 puntos y una calificación de “desconocido” da como resultado 4,5 puntos. Este último caso suele ser el más habitual porque hay pocos estudios contrastados que evidencien o descarten fehacientemente la carcinogenicidad.

7.3.6 Toxicidad para la reproducción.

Los puntos se asignan en función de si el nanomaterial es un peligro para la reproducción o no. Esta información no suele estar disponible para la mayoría de los nanomateriales. Una calificación de "sí" da como resultado 6 puntos, una calificación de “no” da como resultado 0 puntos y una calificación de “desconocido” da como resultado 4.5 puntos.

7.3.7 *Mutagenicidad.*

Los puntos se asignan en función de si el nanomaterial altera o cambia la información genética de un organismo. Esta información no suele estar disponible para la mayoría de los nanomateriales. Una calificación de "sí" da como resultado 6 puntos, una calificación de "no" da como resultado 0 puntos y una calificación de 'desconocido' da como resultado 4,5 puntos.

7.3.8 *Toxicidad dérmica.*

Los puntos se asignan en función de si el nanomaterial es un peligro dérmico o no. Este parámetro aglutina tanto la absorción dérmica como la toxicidad cutánea. Esta información no suele estar disponible para la mayoría de los nanomateriales. Una calificación de "sí" da como resultado 6 puntos, una calificación de "no" da como resultado 0 puntos y una calificación de "desconocido" da como resultado 4,5 puntos.

7.3.9 *Capacidad para producir asma*

Los puntos se asignan en función de si el nanomaterial puede producir una inflamación y estrechamiento de las vías respiratorias. Esta información no suele estar disponible para la mayoría de los nanomateriales.

Una calificación de "sí" da como resultado 6 puntos, una calificación de "no" da como resultado 0 puntos y una calificación de 'desconocido' da como resultado 4,5 puntos.

7.3.10 *Toxicidad del material padre o de procedencia*

Si bien se sabe que la toxicidad de las partículas a escala nanométrica puede diferir significativamente del material de procedencia, es decir, aquel producto con la misma composición, pero un tamaño de partícula mayor para el que suelen existir datos, su análisis nos proporciona un buen punto de partida para comprender la toxicidad del nanomaterial. Los puntos se asignan de acuerdo con el *Valor Límite Ambiental-Exposición Diaria (VLA-ED®)*. (28)

La puntuación es 0 si el *VLA-ED®* es mayor de 1 mg/m³. Una calificación de 0-10 µg/m³ da como resultado 10 puntos, una calificación de 2-10 µg/m³ da como resultado 5 puntos, una calificación de 11-100 µg/m³ da como resultado 2,5 puntos y un *VLA-ED®* del material padre desconocido arroja una puntuación de 7,5. Si no existe un *VLA-ED®* en España se puede acudir a otras listas de valores límite similares.

7.3.11 Carcinogenicidad del material padre.

Los puntos se estiman en función de si el material principal es carcinogénico o no. Una calificación de "sí" da como resultado 4 puntos, una calificación de 'no' da como resultado 0 puntos y una calificación de 'desconocido' resulta en 3 puntos. Para consultar si una sustancia está clasificada, según el Reglamento N° 1272/2008 ⁽²⁹⁾, como carcinógena o mutágena, se puede utilizar la base de datos INSST ⁽³⁰⁾, la base de datos del IARC ⁽³¹⁾, los (VLA-ED® del INSST, las Fichas de Datos de Seguridad, etc.

El Reglamento 1272/2008 de la CE identifica las sustancias cancerígenas con las siguientes frases H:

- ✓ H350 Puede causar cáncer.
- ✓ H350i Puede causar cáncer por inhalación.
- ✓ H351 Posibles efectos cancerígenos.
- ✓ H341 Posibilidad de efectos irreversibles

7.3.12 Toxicidad reproductiva del material padre.

Los puntos se asignan en función de si el material principal es un peligro para la reproducción o no. Una calificación de "sí" se resume en 4 puntos, una calificación de "no" da como resultado 0 puntos y una calificación de 'desconocido' da como resultado 3 puntos.

El Reglamento 1272/2008 de la CE identifica las sustancias tóxicas para la reproducción con las siguientes frases H:

- ✓ H360 Toxicidad para la reproducción, categorías 1A y 1B. Puede perjudicar la fertilidad o dañar al feto.
- ✓ H360F Toxicidad para la reproducción, categorías 1A y 1B. Puede perjudicar la fertilidad
- ✓ H360D Puede perjudicar al feto
- ✓ H360FD Puede perjudicar la fertilidad. Puede perjudicar al feto
- ✓ H360Fd Puede perjudicar la fertilidad. Se sospecha que daña al feto
- ✓ H360Df Se sospecha que perjudica la fertilidad. Puede dañar al feto
- ✓ H361 Toxicidad para la reproducción, categoría 2. Se sospecha que perjudica la fertilidad o daña al feto.
- ✓ H361f Se sospecha que perjudica la fertilidad.
- ✓ H361d Se sospecha que perjudica al feto.

- ✓ H361fd Se sospecha que perjudica la fertilidad. Se sospecha que perjudica al feto

7.3.13 Mutagenicidad del material padre

Los puntos se asignan en función de si el material principal es un mutágeno o no. Una calificación de "sí" da como resultado 4 puntos, una calificación de "no" da como resultado 0 puntos y una calificación de "no conocido" da como resultado 3 puntos.

El Reglamento 1272/2008 de la CE identifica las sustancias mutágenas con las siguientes frases H:

- ✓ H340 Mutagenicidad en células germinales, categorías 1A y 1B. Puede provocar defectos genéticos.
- ✓ H341 Mutagenicidad en células germinales, categoría 2. Se sospecha que provoca defectos genéticos

7.3.14 Potencial de peligro dérmico del material padre.

Los puntos se asignan en función de si el material padre es tóxico o corrosivo para la piel. Como se ha dicho anteriormente se debe considerar tanto la absorción dérmica y la toxicidad cutánea. Una calificación de "sí" da como resultado 4 puntos, una calificación de "no" da como resultado 0 puntos y si se desconoce se aplica el valor de 3 puntos.

El Reglamento 1272/2008 de la CE identifica las sustancias tóxicas o corrosivas para la piel y mucosas con las siguientes frases H:

- H310 Toxicidad aguda (cutánea) categorías 1 y 2. Mortal en contacto con la piel
- H311 Toxicidad aguda (cutánea), categoría 3. Tóxico en contacto con la piel
- ✓ H312 Toxicidad aguda (cutánea), categoría 4. Nocivo en contacto con la piel.
- ✓ H314 Irritación o corrosión cutáneas, categorías 1A, 1B y 1C. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
- ✓ H317 Sensibilización cutánea, categoría 1. Puede provocar una reacción alérgica en la piel.
- ✓ H318 Lesiones oculares graves o irritación ocular, categoría 1. Provoca lesiones oculares graves.
- ✓ H319 Lesiones oculares graves o irritación ocular, categoría 2. Provoca irritación ocular grave.

- ✓ H334 Puede provocar síntomas de alergia o asma o dificultades respiratorias en caso de inhalación
- ✓ H370 Provoca daños en los órganos de exposición
- ✓ H372 Provoca daños en los órganos
- ✓ H373 Puede provocar daños en los órganos

			BAJO	MEDIO	DESCONOCIDO	ALTO
FACTORES A CONSIDERAR	NANOPARTÍCULA	Química superficial; reactividad y capacidad de inducir radicales libres	0	5	7,5	10
		Forma	0 Estérica o compacta	5 En diferentes formas	7,5	10 Fibrosa o tubular
		Diámetro	0 De 40 a 100 nm	5 De 11 a 40 nm	7,5	10 De 1 a 10 nm
		Solubilidad	0	5 Soluble	7,5	10 Insoluble
		Carcinogenicidad ⁽¹⁾	0 No carcinogénica		4,5	6 Carcinogénica
		Toxicidad para la reproducción	0 no		4,5	6 sí
		Mutagenicidad	0 no		4,5	6 sí
		Toxicidad dérmica	0 no		4,5	6 sí
		Capacidad de producir asma	0 no		4,5	6 sí
	MATERIAL PADRE ⁽²⁾	Toxicidad	2,5 VLA-ED* entre 101 µg/m³ y 1 mg/m³	5 VLA-ED* entre 10 y 100 µg/m³	7,5	10 VLA-ED* menor de 10 µg/m³
		Carcinogenicidad	0 No carcinogénica		3	4 Carcinogénica
		Toxicidad para la reproducción	0 no		3	4 sí
		Mutagenicidad	0 no		3	4 sí
		Toxicidad dérmica	0 no		3	4 sí
		Capacidad de producir asma	0 no		3	4 sí

(1) Tanto si es un cancerígeno humano como animal
(2) El material padre se refiere a un producto con la misma composición, pero un tamaño de partícula mayor para el que suelen existir datos. La puntuación es 0 si el valor límite de larga duración VLA-ED * es mayor de 1 mg/m³. (Si no existe un VLA-ED * en España (9) se puede acudir a otras listas de valores límite (10))

Figura 24. Cálculo de la puntuación de la severidad Fuente: INSST

7.4 Parámetros del grado de probabilidad

Estos factores determinan en qué medida los empleados pueden ser potencialmente expuestos a los nanomateriales. La puntuación de probabilidad se basa en la posibilidad de que las nanopartículas se transmitan por aire. Esto afecta principalmente a la exposición por

inhalación; sin embargo, también hay que tener en cuenta la posible exposición dérmica porque la probabilidad de contacto de la piel con los nanomateriales aumenta con las nanopartículas que pueden estar suspendidas en el aire y que se pueden depositar en las superficies de trabajo, en la piel o en las mucosas del trabajador.

Por tanto, es en los parámetros que afectan a la probabilidad donde se puede influir para establecer formas seguras de trabajo, ya que parece razonable pensar que, si hay que trabajar con un material, a menos que se pueda sustituir, no hay forma de influir sobre las características fisicoquímicas y toxicocinéticas que afectan al grado de severidad.

En este TFG por tanto, se han dejado constantes los parámetros de severidad para cada nanomaterial analizado y, sin embargo, se han analizado diversas situaciones modificando la frecuencia, la duración y la cantidad de producto. La pulverulencia o la capacidad de formar nieblas del nanomaterial y el número de trabajadores se han mantenido constantes, la primera porque es una característica del material empleado y la segunda justifica más adelante en el punto 4.3 de este trabajo. (*Figura 25*)

7.4.1 Cantidad estimada de nanomaterial utilizado durante la tarea.

Cuando todo lo demás es constante, la cantidad del nanomaterial utilizado durante una operación aumenta la probabilidad de exposición del operario.

En el caso de los nanomateriales embebidos en una matriz o suspendidos en líquidos, la cantidad debe basarse únicamente en el propio componente del nanomaterial, sin incluir el sustrato o la porción líquida.

Los puntos se asignan en función de la cantidad total de nanomateriales utilizados durante una sola operación. Cuando se utiliza más de 100 mg debemos asignarle una puntuación de 25 puntos, si la muestra utilizada se encuentra entre 11 y 100 mg, le asignaremos 12,5 puntos, si utilizamos entre 0-10 mg de muestra valoraremos en 6,25 puntos y si desconocemos la cantidad de muestra manipulada, valoraremos con 18,75 puntos.

7.4.2 Pulverulencia o capacidad para formar nieblas

Para la misma concentración de masa, las nanopartículas secas no aglomeradas son más perjudiciales que las nanopartículas aglomeradas o suspendidas en un líquido ya que pueden dispersarse en forma de polvo o neblina.

La pulverulencia, es un parámetro para el que puede ser complicado decidir la categoría que le corresponde, aunque se pueden utilizar dispositivos cuantitativos de medición que proporcionan una idea del nivel general de polvo que se origina en una determinada operación.

El conocimiento de la tarea, por ejemplo, la manipulación de polvo seco frente a suspensiones líquidas de nanopartículas y la observación de superficies de trabajo, por ejemplo, limpieza de superficies previas y posteriores a la manipulación de nanomateriales, podrían ser otro medio para estimar la pulverulencia aunque debido al tamaño de los nanomateriales, la visibilidad no parece un medio fiable para valorar este parámetro.

Se podría considerar por ejemplo que tareas con manipulación de nanotubos de carbono incrustados en sustratos fijos y el trabajo con suspensiones en líquidos no agitados tendrían una puntuación nula en esta categoría. Esta característica se incorporó específicamente a la herramienta por este motivo y representa la única desviación de las "reglas" que la rigen. El factor de pulverulencia o capacidad de generar nieblas es el más importante para determinar la puntuación de probabilidad general, y como tal una calificación de "alta" da como resultado 30 puntos, una calificación de 'medio' da como resultado 15 puntos, una calificación de 'bajo' da como resultado 7,5 puntos, y una calificación de 'desconocido' da como resultado 22,5 puntos.

En este trabajo, se ha considerado la pulverulencia como una categoría desconocida porque se ha supuesto que todos los materiales analizados no están embebidos en matriz ni se trabaja con ellos en suspensión, y que en general, en todos los procedimientos hay operaciones de pesada o sonicación que son potencialmente generadores de aerosoles o neblinas. También se ha tenido en cuenta que, en general, los laboratorios de investigación no tienen recursos para hacer análisis cuantitativo mediante contadores de partículas en cada una de las operaciones realizadas.

Asimismo, como este parámetro se ha considerado igual para todos, es una constante que no afecta, siempre que las operaciones que se evalúen sean capaces de generar aerosoles, polvo o neblina.

7.4.3 Número de empleados con exposición similar.

Para este factor, los puntos se establecen según el número de empleados asignados a esta actividad. Cuantos más empleados estén involucrados en la tarea mayor será la

probabilidad de que estos trabajadores sufran una exposición. En este sentido, no sólo hay que contabilizar a los empleados que trabajan manipulando directamente los nanomateriales, sino todos aquellos trabajadores que potencialmente pudieran estar expuestos por cercanía, corrientes de aire, ventilación inadecuada, etc. Si el número de empleados expuestos es mayor que 15 se tomará un valor de 15 puntos, si hay entre 11– 15 operarios se valorará en 10 puntos, si se exponen 6-10 trabajadores se estimará en 5 puntos, y si hay menos de 5 trabajadores expuestos este parámetro no se tiene en consideración. Si se desconoce el número de empleados expuestos la valoración sería de 11,25 puntos.

En este trabajo se ha tomado un número inferior a 5 trabajadores porque en general, en los laboratorios de investigación no suelen estar más de 5 trabajadores simultáneamente.

7.4.4 Frecuencia de operación.

Los puntos se asignan en función de la frecuencia de la operación, ya que es más probable que la exposición aumente cuando las operaciones son más frecuentes. Si las operaciones se realizan diariamente se valorarán con 15 puntos, si se realizan semanalmente con 10 puntos, y si se realizan mensualmente con 5 puntos. Si las tareas se realizan con una frecuencia menor este parámetro se anula y si se desconoce la frecuencia se valorará con 11,25 puntos.

En este trabajo, se han analizado las distintas bandas de control para diferentes frecuencias.

7.4.5 Duración de la operación

Los puntos se asignan en función de la duración de la operación, ya que es más probable que las operaciones más largas deriven en mayor exposición. Una duración mayor de 4 h da como resultado 15 puntos, si la tarea dura entre 1-4 h se valora como 10 puntos, si las manipulaciones se reducen a entre 30-60 min se valorará con 5 puntos, si la duración es desconocida se valorará con 11,25 puntos y si es inferior a 30 minutos se anulará este parámetro.

En este trabajo se han evaluado las bandas de control para media y una jornada completa.

	BAJO	MEDIO	DESCONOCIDO	ALTO
Cantidad estimada del nanomaterial durante la tarea	6,25 menor de 10 mg	12,5 entre 11 y 100 mg	18,75	25 mayor de 100 mg
Pulverulencia / capacidad de formar nieblas	7,5	15	22,5	30
Número de trabajadores con exposición similar ⁽¹⁾	5 6-10	10 11-15	11,25	15 >15
Frecuencia de las operaciones ⁽²⁾	5 mensual	10 semanal	11,25	15 diario
Duración de la operación ⁽³⁾	5 30-60 min	10 1-4 horas	11,25	15 > 4 horas
(1) Para menos de 5 trabajadores la puntuación es cero (2) Para una frecuencia menor que mensual la puntuación es cero (3) Para una duración inferior a 30 minutos la puntuación es cero				

Figura 25. Cálculo de la puntuación de la probabilidad Fuente: INSST

8 MATERIALES Y SELECCIÓN DE DATOS. JUSTIFICACIÓN

En este TFG se pretende evaluar el riesgo en el trabajo con las NPs o NMs seleccionados de acuerdo con el procedimiento de control banding CB Nanotool en el que asignan puntuaciones de probabilidad y severidad respectivamente para su valoración .

8.1 Selección de datos para el estudio

Los datos que se han tomado como parámetros para el análisis de Control Banding realizado se justifican en base a un estudio realizado por el Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo ⁽³²⁾ en el que se analizaban entidades de I+D+i que trabajaban con nanomateriales en las distintas comunidades autónomas. La mayor parte de los centros estudiados pueden incluirse en el código CNAE 7219 “Investigación y desarrollo experimental en ciencias naturales y técnicas” y por tanto, ajustándose al objeto de este trabajo.

Entre los datos analizados en dicho estudio se encuentra la justificación de los parámetros utilizados en nuestro análisis, como son:

- a. Tipo de nanomaterial a estudiar
- b. Número de trabajadores expuestos
- c. Duración de la operación

Las conclusiones más importantes de este estudio y que han servido de base para el análisis de este Trabajo Fin de Grado son:

- Los nanomateriales más utilizados de forma habitual en los centros de investigación de I+D+i son: SiO₂ (48 %), TiO₂ (40 %), grafeno (38 %), oro (36 %), plata (31 %) y nanotubos de carbono (31%).
- En el 100 % de los centros del estudio utilizan entre 1 y 5 nanomateriales diferentes
- En la mayoría de las centros estudiados, el número de operarios que trabaja con nanomateriales es inferior a 10
- Las entidades dedican a las operaciones con nanomateriales periodos inferiores a 500 horas.

En los apartados siguientes se amplían las conclusiones de este estudio que se han utilizado para este TFG.

8.1.1 Selección de los tipos de Nanomateriales y Nanopartículas

Para abordar y sistematizar este trabajo, se ha considerado el código CNAE (Clasificación Nacional de Actividades Económicas), agrupando las actividades de investigación en tres bloques:

- 7219: Investigación y desarrollo experimental en ciencias naturales y técnicas
- 7211: Investigación y desarrollo en biotecnología
- 7310 Investigación biomédica/médica

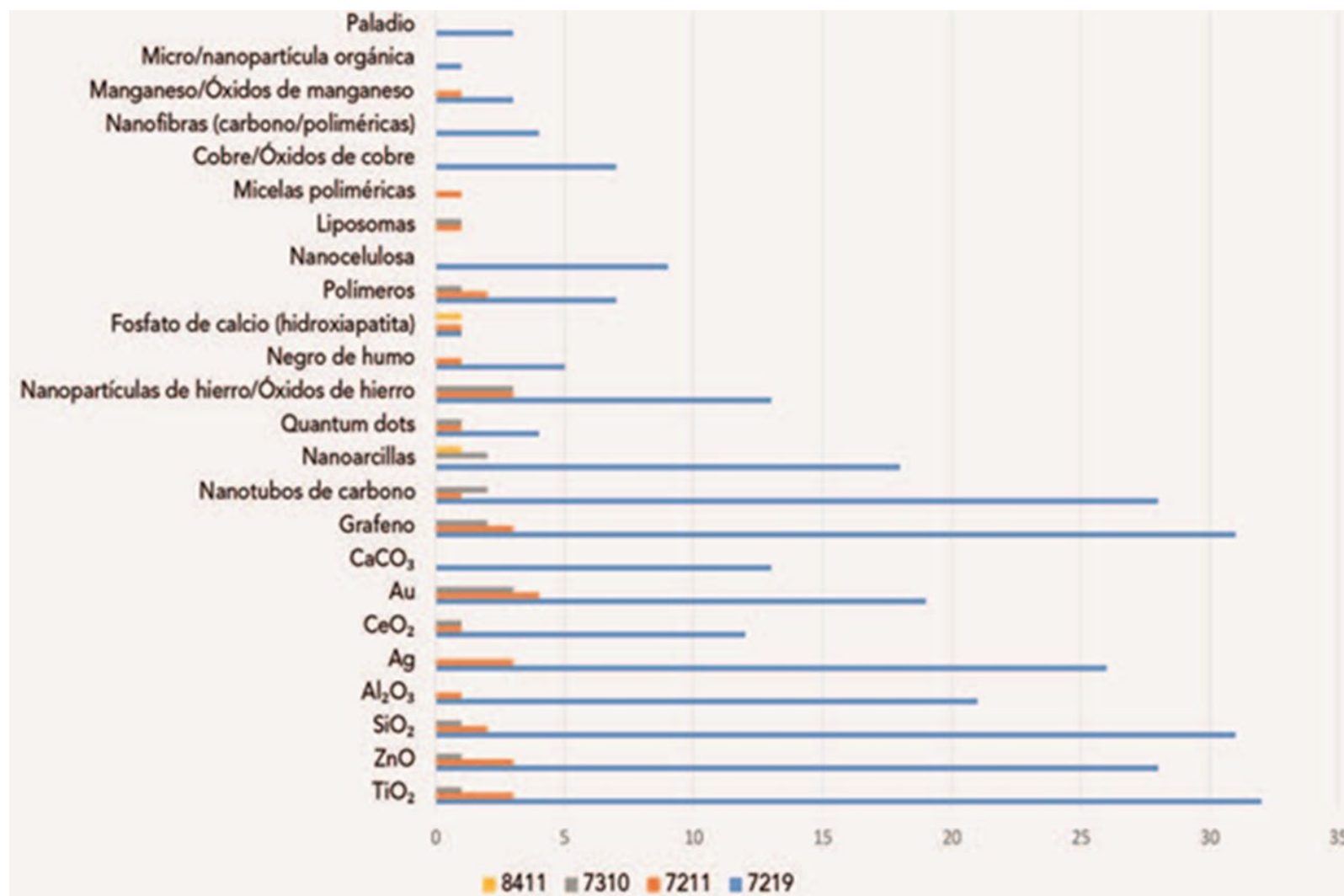
De acuerdo con la *Figura 26* los nanomateriales más utilizados son:

- ✓ En investigación y desarrollo experimental en ciencias naturales y técnicas: SiO₂ⁱ, TiO₂, grafeno, ZnO, nanotubos de carbono y plata.
- ✓ En investigación y desarrollo en biotecnología: TiO₂, ZnO, grafeno, plata, oro y nanopartículas/óxidos de hierro.
- ✓ En investigación biomédica/ médica: oro y las nanopartículas/óxidos de hierro.

Incluyendo todos estos nanomateriales, en este trabajo se han seleccionado además otros nanomateriales y/o nanopartículas por su peligrosidad o importancia en el ámbito de la investigación. Estos son:

Sílice	NanoTubo carbono doble pared	Óxido de cerio
Hierro	NanoTubo carbono multipared	Oxido de hierro Nanoesfera
Plata	Fullereno C 60	Óxido de titanio Nanotubo
Oro	Grafeno	Óxido de titanio Nanoesfera
Niquel	Negro de carbono	Óxido de zinc
Carburo de silicio	Óxido de aluminio	Nanoarcillas
Seleniuro de Cadmio	Óxido de titanio Nanohilo	
NanoTubo de carbono	Oxido de Hierro Nanohilo	

ⁱ Los efectos asociados a la exposición laboral normalmente se refieren a la forma cristalina (c-sílice) y a la forma amorfa (a-sílice).



Fuente: INSST.

Figura 26. Nanomateriales más frecuentes en I+D+i

8.1.2 Número de operarios que trabajan directamente con NM's o NP's

Una vez seleccionados los nanomateriales y nanopartículas para el estudio y, teniendo en cuenta que otro parámetro de control es el número de trabajadores que pudieran estar expuestos a los nanomateriales en labores de investigación, el Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo nos proporciona los siguientes datos considerando tres grupos: el primero, corresponde al número de operarios que trabajan directamente con nanomateriales, el segundo, al número de trabajadores de mantenimiento o limpieza que pudieran entrar en contacto con los nanomateriales y el tercero, al número de trabajadores presentes en las zonas de trabajo con nanomateriales (excluyendo a los que trabajan directamente y a los de mantenimiento o limpieza). Estas operaciones se consideran las más habituales en este entorno laboral. (Figura 27)

Número de trabajadores en entidad	Nº operarios trabajan con NM		Nº trabajadores manten./limpieza contacto NM		Nº trabajadores en zona de trabajo con NM	
< 50 (13 %) ¹	< 10	86 %	< 5	100 %	< 10	71 %
	10 - 25	14 %			10 - 25	29 %
50 - 100 (17 %) ¹	< 10	67 %	0	22 %	0	22 %
	10 - 25	33 %	< 5	56 %	< 10	56 %
			5 - 10	22 %	10 - 25	22 %
101 - 500 (55 %) ¹	< 10	28 %	0	24 %	0	10 %
	10 - 25	34 %	< 5	59 %	< 10	56 %
	26 - 50	20 %	5 - 10	17 %	10 - 25	25 %
	51 - 100	10 %			26 - 50	6 %
	> 100	4 %			51 - 100	3 %
	SR	4 %				
> 500 (15 %) ¹	< 10	58 %	0	14 %	0	14 %
	10 - 25	14 %	< 5	58 %	< 10	58 %
	51 - 100	14 %	20 - 40	14 %	10 - 25	14 %
	> 100	14 %	No sabe	14 %	> 200	14 %

¹ Porcentaje de entidades participantes en el estudio.
 NM: nanomateriales; SR: sin respuesta.

Figura 27. Relación del número de trabajadores en el centro de trabajo con número de operarios que trabajan directamente con nanomateriales, número de trabajadores de mantenimiento o limpieza que pudieran entrar en contacto con los nanomateriales y número de trabajadores presentes en las zonas de trabajo con nanomateriales. Fuente: INSST. 2019

Los valores muestran que en la mayoría de los centros de trabajo el número de operarios que trabaja con nanomateriales es inferior a 10 aunque si tomamos el mayor porcentaje observamos que, en aquellos que tienen entre 101 y 500 trabajadores donde el mayor porcentaje de respuesta, el 62% (28% +34 %), corresponde a menos de 25 operarios dedicados al trabajo con NMs. En el caso de tener más de 500 trabajadores, en la mayor parte de los centros, es decir el 72% (14% + 58%), el número de trabajadores dedicados directamente al trabajo con nanomateriales es menor de 25.

Asimismo, independientemente del número de trabajadores, los datos muestran que el número de los operarios de mantenimiento o limpieza que pudieran entrar en contacto con los nanomateriales es inferior a cinco y los que están presentes en la zona de trabajo con nanomateriales es inferior a 10.

Por tanto, teniendo en cuenta estos datos, en este trabajo se ha seleccionado un **número inferior a 5 trabajadores por laboratorio** ya que en general, en los centros o institutos de investigación, el número de trabajadores suele tener una plantilla inferior a 500 trabajadores y un número de laboratorios superior a 5, y en los centros universitarios la plantilla suele ser superior a 500 trabajadores y un número de laboratorios en los que se trabaja con NMs superior a 5. Por tanto en el peor de los casos:

$$\frac{25 \text{ operarios}}{> 5 \text{ laboratorios}} = < 5$$

Nº de trabajadores expuestos simultáneamente por laboratorio < 5

8.1.3 Duración de la operaciones

En relación con las horas anuales dedicadas a las operaciones con nanomateriales, las respuestas en el estudio del INSST de las entidades, se pueden agrupar en dos grupos principalmente: uno, en el que el 50 % de los centros señala que dedica menos de 1000 horas anuales y el otro 50 % de respuesta corresponde a una dedicación superior a 1000 horas (Figura 28).

Si estimamos que en general, se trabaja una media de 238 días, podemos establecer dos grupos:

$$\frac{< 1000 \text{ h/año}}{238 \text{ días/año}} = < 4 \text{ h/día}$$

$$\frac{> 1000 \text{ h/año}}{238 \text{ días/año}} = > 4 \text{ horas/día}$$

Por tanto, analizaremos cada uno de los NMs para cada grupo de duración puesto que cada uno corresponde a un 50% de la dedicación estudiada.

Duración media de la manipulación: < 4 horas

Duración media de la manipulación: > 4 horas

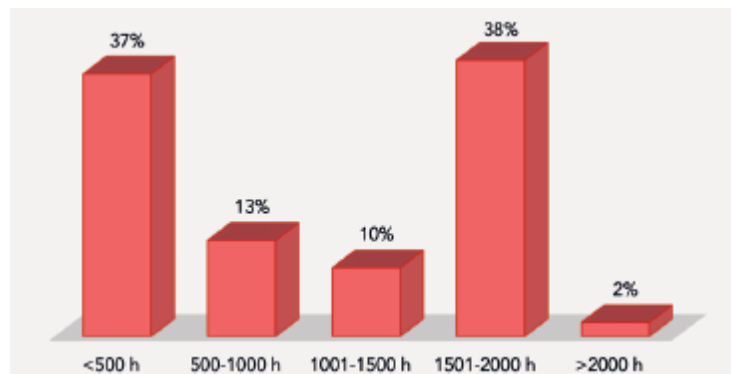


Figura 28. Horas anuales dedicadas a las operaciones con nanomateriales en porcentaje de entidades
Fuente: INSST 2019

9 DISCUSIÓN

Para cada nanomaterial o nanopartícula seleccionada se ha realizado unas fichas descriptivas con la información necesaria para la evaluación por el método de Control Banding CN Nanotool.

Además, se han incorporado otros datos relevantes sobre la peligrosidad de su manipulación y los riesgos y las vías de exposición más importantes.

Todos estos datos se han recopilado de Fichas de Datos de Seguridad de fabricantes de NPs y NMs y de fuentes de organismos oficiales como el INSST (Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo), ECHA (European Chemical Agency), CDC (Center for Disease Control and Prevention), NIOSH (The National Institute for Occupational Safety and Health), etc.

9.1 Descripción de las fichas de control

9.1.1 Número CAS

En primer lugar, a parte del nombre del nanomaterial o nanopartícula asociada a cada ficha se ha incluido el número CAS.

El Chemical Abstracts Service (CAS), es una división de la Sociedad Americana de Química ⁽³³⁾ que asigna estos identificadores a cada compuesto químico que ha sido descrito en la literatura. Es por tanto, una identificación numérica única para compuestos químicos que se organiza mediante una base de datos unificada, de forma que no se puedan confundir las sustancias dado que a menudo se asignan distintos nombres para el mismo compuesto. Casi todas las moléculas actuales permiten una búsqueda por el número CAS.

La búsqueda por número CAS proporciona la seguridad de que se trata de la sustancia que queremos analizar.

En principio, casi todas las nanopartículas y nanomateriales tienen ya su propio CAS diferente del Material Padre o de procedencia.

9.1.2 Frases H y Pictograma de Seguridad

El Reglamento CLP (Clasification, Label and Packaging), establece un nuevo sistema de identificación del riesgo químico, unificándolo a nivel mundial mediante indicaciones de peligro con frases que, asignadas a una clase o categoría de peligro,

describen la naturaleza de los peligros de una sustancia o mezcla peligrosa, incluyendo, cuando proceda, el grado de peligro. Las indicaciones de peligro llamadas H (*Hazard*) (Figura 29), se agrupan según:

- ✓ Peligros físicos
- ✓ Peligros para la salud humana
- ✓ Peligros para el medio ambiente.

Los pictogramas de peligro (Figura 30) son composiciones gráficas que contienen un símbolo negro sobre un fondo blanco, con un marco rojo lo suficientemente ancho para ser claramente visible. Tienen forma de cuadrado apoyado en un vértice y sirven para transmitir la información específica sobre el peligro en cuestión.

Estructura de las indicaciones de peligro de las frases H. (Figura 29)

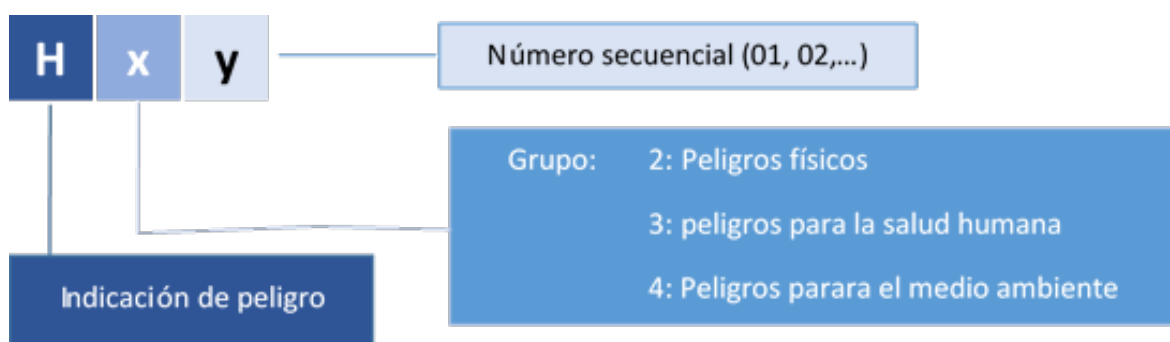


Figura 29. Estructura de las frases H

Fuente: INSST



Figura 30. Pictogramas de seguridad

Fuente: INSST

FRASES H: INDICACIONES DE PELIGROS FÍSICOS		
H200	Explosivo inestable	
H201	Explosivo: peligro de explosión en masa	
H202	Explosivo; grave peligro de proyección	
H203	Explosivo: peligro de incendio de onda expansiva o proyección	
H204	Peligro de incendio o proyección	
H205	Peligro de explosión en masa en caso de incendio	
H240	Peligro de explosión en caso de calentamiento	
H241	Peligro de incendio o explosión en caso de calentamiento	
H220	Gas extremadamente inflamable	
H221	Gas inflamable	
H222	Aerosol extremadamente inflamable	
H223	Aerosol inflamable	
H224	Líquido y vapores extremadamente inflamables	
H225	Líquido y vapores muy inflamables	
H226	Líquido y vapores inflamables	
H228	Sólido inflamable	
H242	Peligro de incendio en caso de calentamiento	
H250	Se inflama espontáneamente en contacto con el aire	
H251	Se calienta espontáneamente, puede inflamarse	
H252	Se calienta espontáneamente en grandes cantidades puede inflamarse	
H260	En contacto con el agua se desprenden gases inflamables que pueden inflamarse espontáneamente	
H261	En contacto con el agua desprende gases inflamables	
H270	Puede provocar o agravar un incendio	
H271	Puede provocar un incendio o una explosión: muy comburente	
H272	Puede agravar un incendio: comburente	
H280	Contiene gas a presión: peligro de explosión en caso de calentamiento	
H281	Contiene gas refrigerado: puede provocar quemaduras o lesiones criogénicas	
H290	Puede ser corrosivo para los metales	

FRASES H: INDICACIONES DE PELIGROS PARA LA SALUD HUMANA	
H300	Mortal en caso de ingestión.
H301	Nocivo en caso de ingestión.
H310	Mortal en contacto con la piel
H311	Tóxico en contacto con la piel.
H330	Mortal en caso de inhalación
H331	Tóxico en caso de inhalación
H302	Nocivo en caso de ingestión
H312	Nocivo en contacto con la piel
H315	Provoca irritación cutánea
H317	Sensibilización cutánea. Puede provocar reacción alérgica en la piel
H319	Provoca irritación ocular grave
H332	Nocivo en caso de inhalación
H334	Puede provocar síntomas de alergia o asma o dificultades respiratorias en caso de inhalación
H335	Exposición única. Puede irritar las vías respiratorias.
H336	Exposición única. Puede provocar somnolencia o vértigo
H304	Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias
H340	Puede provocar defectos genéticos.
H341	Se sospecha que provoca defectos genéticos
H350	Puede provocar cáncer.
H351	Se sospecha que provoca cáncer
H360	Puede perjudicar a la fertilidad o dañar al feto
H361	Se sospecha que perjudica a la fertilidad o dañar al feto
H362	Puede perjudicar a niños alimentados con leche materna
H370	Provoca daños en los órganos
H371	Puede provocar daños en los órganos
H372	Provoca daños en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas.
H373	Puede provocar daños en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas.
H314	Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves
H318	Provoca lesiones oculares graves



FRASES H: INDICACIONES PARA EL MEDIO AMBIENTE	
H400	Muy tóxico para los organismos acuáticos
H410	Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos duraderos
H411	Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos
H412	Nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos
H413	Puede ser nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos



9.1.3 Descripción

Se ha incluido una descripción del nanomaterial estudiado. Su color, el estado y su apariencia física, forma en la que se encuentran (NP's dispersas, aglomerados, agregados), su tamaño, su forma (nanohilo, esfera, nanotubos, etc.)

9.1.4 Síntesis

La exposición puede ocurrir debido a una fuga del reactor o durante la manipulación directa de los nanomateriales, ya que muchos de los métodos básicos de producción de nanomateriales ocurren en este equipo en el que además, en muchas ocasiones, funciona a presión positiva.

Además de la manipulación en los reactores, el trabajo con nanomateriales incluye operaciones de mezclado, secado y tratamientos térmicos. Las operaciones más expuestas en la manipulación son por ejemplo, el raspado del material para sacarlo del reactor, el embolsado, el empaquetado, el tamizado y por supuesto la limpieza del reactor y de los equipos empleados para su fabricación y manejo.

La fabricación de nanomateriales se puede realizar por los siguientes métodos:

- a. **Métodos en fase gaseosa:** La exposición a nanomateriales puede darse principalmente en las operaciones de:
 - ✓ Recuperación del material
 - ✓ Limpieza del reactor
 - ✓ Fuga en el reactor.
- b. **Métodos en fase líquida o coloidal:** La exposición puede ocurrir debido a:
 - ✓ Formación de aerosoles en operaciones como la sonicación o la pulverización de la suspensión

- ✓ Limpieza de equipos
- ✓ Recogida de derrames
- ✓ Recuperación del producto en forma de polvo.

Una vez sintetizado el nanomaterial, puede ser necesaria la realización de operaciones posteriores como la caracterización, purificación o modificación por adición de un recubrimiento superficial. En estas operaciones, las exposiciones pueden darse principalmente en

- ✓ Manipulación del material en forma de polvo
- ✓ Pesada
- ✓ Vertido del material.

9.1.5 Riesgos

En este apartado se describen los efectos adversos más importantes de los nanomateriales analizados y que han sido observados en estudios in-vivo realizados en animales.

Estos efectos se pueden manifestar en los pulmones como fibrosis y generación de tumores, el sistema cardiovascular, o en otros órganos y tejidos, como el hígado, los riñones, el corazón, el cerebro, el esqueleto, tejidos blandos, etc.

9.1.6 Vías de exposición

En este apartado se indican para cada nanomaterial analizado las vías de exposición más habituales, dándonos información sobre el tipo de protecciones colectivas o individuales a tener en cuenta.

En general, la exposición inhalatoria es la más importante y la que se produce sobre todo si el nanomaterial se encuentra en forma pulverulenta.

Pero como se ha visto en el apartado correspondiente a toxicología, también exposición por vía dérmica es una fuente de contaminación muy común en la manipulación de nanomateriales, sobre todo en formato líquido o coloidal.

9.1.7 Síntomas de exposición

En este apartado se describen los síntomas más comunes de una exposición prolongada al nanomaterial analizado.

9.1.8 Valores límite

Los valores límite ambientales (VLA) son valores de referencia para las concentraciones de los agentes químicos en el aire y representan condiciones a las que, basándose en los conocimientos actuales, se cree que la mayoría de los trabajadores pueden estar expuestos día tras día, durante toda su vida laboral, sin sufrir efectos adversos para la salud.

La dificultad para el establecimiento de VLA para nanomateriales radica en su gran heterogeneidad, en el continuo desarrollo de nuevos nanomateriales y, sobre todo, en la falta de información toxicológica procedente de estudios epidemiológicos y estudios a largo plazo con animales.

Sin embargo, algunas empresas han establecido para uso interno y para ciertos nanomateriales, sus propios límites de exposición.

En la actualidad, en España no hay límites de exposición profesional (LEP) (INSST, 2019) aplicables a los nanomateriales. Los VLA establecidos para algunos los agentes químicos de procedencia o “*padres*”, en principio, no se han utilizado para las formas nano, ya que, aunque se trate de la misma composición química, las características de peligrosidad pueden ser diferentes.

Por lo tanto y, hasta que no se adopten valores límite ambientales de obligado cumplimiento, en este TFG se han indicado los valores existentes procedentes de organizaciones o empresas de reconocido prestigio.

9.2 Fichas de seguridad

Se han elaborado fichas de seguridad para los siguientes nanomateriales:

- | | |
|---------------------------|---------------------------------|
| 1. Sílice | 12. Grafeno |
| 2. Hierro | 13. Negro de carbono |
| 3. Plata | 14. Óxido de aluminio |
| 4. Oro | 15. Óxido de cerio |
| 5. Níquel | 16. Óxido de hierro Nanoesfera |
| 6. Carburo de silicio | 17. Óxido de Hierro Nanohilo |
| 7. Seleniuro de Cadmio | 18. Óxido de titanio Nanoesfera |
| 8. NT carbono | 19. Óxido de titanio Nanohilo |
| 9. NT carbono doble pared | 20. Óxido de titanio Nanotubo |
| 10. NT carbono multipared | 21. Óxido de zinc |
| 11. Fullerenos C 60 | 22. Nanoarcillas |

9.2.1 Sílice nanotubo

SÍLICE (NANOTUBO)
CAS Nº: 7631-86-9

REACH: CLP

H302, H312, H314, H315, H319, H335, H340, H350, H371, H372, H373, H400



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	NANOTUBO ¹	BAJO	10
Diámetro de la Nanopartícula	10 nm	ALTA	10
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTO	10
Carcinogenicidad de la NP	SI ²	ALTA	6
Mutagenicidad de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP	NO	BAJO	0
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED	0,1 mg/m ³	MEDIA	5
Carcinogenicidad del material padre	SI ³	ALTA	4
Toxicidad para la reproducción del MP		DESCONOCIDO	3
Mutagenicidad del material padre		DESCONOCIDO	3
Toxicidad dérmica del material padre	SI	ALTA	4
Capacidad para generar asma del MP	SI	ALTA	4
PUNTUACION SEVERIDAD			83

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

FRECUENCIA		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
MENSUAL SEMANAL DIARIA	MENSUAL	RL3	RL3	RL4
	SEMANAL	RL3	RL4	RL4
	DIARIA	RL4	RL4	RL4

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o camapanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Polvo blanco, insoluble. Nanopolvo de óxido de silicio (SiO₂), nanopartículas de sílice o nanodots son partículas de gran superficie. Las nanopartículas de óxido de silicio a nanoescala o las partículas de sílice son típicamente de 5 a 100 nanómetros (nm) con un área de superficie específica (SSA) en el rango de 25 a 50 m² / g

SÍNTESIS

Oxidación térmica, Deposición química en fase vapor, pulverización catódica (sputtering), Método sol-gel, etc

RIESGOS

ENFERMEDAD PULMONAR⁴

NEUMOCONIOSIS

IRRITACIÓN OCULAR

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALACIÓN

DÉRMICA

CONTACTO OCULAR

SÍNTOMAS

Irritación ocular

Dificultad respiratoria. Fiebre. Debilidad general. Tos fuerte. Pérdida de peso. Sudores nocturnos. Dolores en el pecho. Insuficiencia respiratoria.

9. VALOR LÍMITE AMBIENTAL⁵

40000 partículas/cm³

¹ Ficha de datos de Seguridad US Research Nanomaterials, Inc.

² <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/50736>

³ Diario Oficial de la Unión Europea la DIRECTIVA (UE) 2017/2398 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 12 de diciembre de 2017 por la que se modifica la Directiva 2004/37/CE relativa a la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes carcinógenos o mutágenos.

⁴ www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0552.html

⁵ Social-Economische Rad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.2 Nanopartículas de hierro

HIERRO

CAS Nº 7439-89-6

REACH:CLP

H228, H251, H302, H315, H319, H335, H370, H371, H372, H373, H400



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	Diversas formas	MEDIA	5
Diámetro de la nanopartícula	20-40 nm	MEDIA	5
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTA	10
Carcinogenicidad de la NP	SI ¹	ALTA	6
Mutagenicidad de la NP	NO	BAJA	0
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP	SI	ALTA	6
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED ²	5 mg/m3	BAJA	0
Carcinogenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad para la reproducción del MP	NO	BAJA	0
Mutagenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJA	0
Capacidad para generar asma del MP	NO	BAJA	0
PUNTUACION SEVERIDAD			50

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
FRECUENCIA	MENSUAL	RL1	RL1	RL2
	SEMANAL	RL1	RL2	RL2
	DIARIA	RL2	RL2	RL2

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o camapanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Puede encontrarse en varias formas: polvo, escamas, cristales, nanoplacas, nanoprismas, etc. Las nanopartículas, nanodots o nanopolvo de hierro (Fe) son partículas metálicas nanoestructuradas esféricas o facetadas de gran superficie. Las partículas de hierro a nanoescala miden entre 20 a 40 nanómetros (nm) con un área de superficie específica (SSA) de 30 a 50 m² / g

SÍNTESIS

Coprecipitación, Descomposición térmica, Microemulsión, Síntesis de pulverización a la llama, etc

RIESGOS

Cáncer de pulmón y neoplasia.³

Irritación ocular grave

Irritación dérmica

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALACIÓN

DÉRMICA

SÍNTOMAS

Vómitos, náuseas, Pérdida de peso inexplicable. Fiebre. Cansancio y fatiga. Dolor, que puede variar según la zona en la que se produzca la neoplasia. Alteraciones en la piel, tales como hiperpigmentación, ictericia, eritema, prurito, etc.

10. VALOR LÍMITE AMBIENTAL⁴

$\rho > 6000 \text{ kg/m}^3$: 20000 partículas/cm³

¹ Según RTECS . www.americanelements.com/iron-nanoparticles-7439-89-6

² TLV CANADÁ

³ www.drugfuture.com/toxic/q70-q605.html

⁴ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.3 Nanopartículas de plata

PLATA NP

REACH: CLP

CAS Nº: 7440-22-4

H315, H317, H319, H335, H351, H370, H372



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	DISTINTAS FORMAS	MEDIO	5
Diámetro de la Nanopartícula	10 -100 nm		7,5
Solubilidad	MISCIBLE	MEDIO	5
Carcinogenicidad de la NP	SI ¹	ALTA	6
Mutagenicidad de la NP	NO	BAJA	0
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP	SI	ALTA	6
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED ²	0,1 mg/m ³	MEDIA	5
Carcinogenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad para la reproducción del MP	NO	BAJA	0
Mutagenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJA	0
Capacidad para generar asma del MP	NO	BAJA	0
PUNTUACION SEVERIDAD			47,5

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
FRECUENCIA	MENSUAL	RL1	RL1	RL2
	SEMANAL	RL1	RL2	RL2
	DIARIA	RL2	RL2	RL2

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Puede encontrarse en varias formas: polvo, escamas, cristales, nanoplacas, nanoprismas, etc. Las partículas de plata a nanoescala tienen un tamaño en el rango de entre 10-200 nm, con un área de superficie específica (SSA) en el rango de 30-60 m² / g

SÍNTESIS

Síntesis química en medio acuoso, síntesis verde, Método Poliol, Reducción química.método sol-gel

RIESGOS

la exposición de AgNP causa daño al tejido pulmonar al aumentar el estrés oxidativo y desencadena un desequilibrio dinámico mitocondrial hacia la fisión.³ Hemólisis y trombosis. Acumulación en bazo, hígado y riñón

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALACIÓN

DÉRMICA

SÍNTOMAS

Estrés oxidativo.

11. VALOR LÍMITE AMBIENTAL⁴

p>6000 kg/m³: 20000 partículas/cm³

¹ www.americanelements.com/silver-nanospheres-7440-22-45

² TLV USA

³ Ma W, He S, Ma H, Jiang H, Yan N, Zhu L, et al. Silver Nanoparticle Exposure Causes Pulmonary Structural Damage and Mitochondrial Dynamic Imbalance in the Rat: Protective Effects of Sodium Selenite. *Int J Nanomedicine*. 2020;15:633-645.

⁴ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC)

9.2.4 Nanopartículas de oro

ORO NP

CAS Nº: 7440-57-5

REACH:CLP

H315, H319, H335, H351



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	DISTINTAS FORMAS	MEDIO	5
Diámetro de la Nanopartícula	10 -100 nm	DESCONOCIDO	7,5
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTO	10
Carcinogenicidad de la NP	SI ¹	ALTA	6
Mutagenicidad de la NP		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP	SI	ALTA	6
Capacidad para generar asma de la NP	NO	BAJA	0
Toxicidad del material padre VLA ED	0,1 mg/m ³	MEDIA	5
Carcinogenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad para la reproducción del MP	NO	BAJA	0
Mutagenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJA	0
Capacidad para generar asma del MP	NO	BAJA	0
PUNTUACION SEVERIDAD			46

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
FRECUENCIA	MENSUAL	RL1	RL1	RL2
	SEMANAL	RL1	RL2	RL2
	DIARIA	RL2	RL2	RL2

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Polvo blanco, insoluble. Las nanopartículas de oro (Au) son partículas metálicas esféricas marrones de gran superficie. Las partículas de oro a nanoescala tienen un tamaño entre 20 a 100 nanómetros (nm) con un área de superficie específica (SSA) en el rango de 1-3 m² / g

SÍNTESIS

Síntesis en medio acuoso, síntesis verde

RIESGOS

Se ha relacionado la toxicidad de dichas nanoestructuras con la dosis utilizada, el agente estabilizante y el tamaño de la nanopartícula.²

El RTECS contiene datos de mutagenicidad, carcinogenicidad y neoplasia de esta sustancia.³

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALACIÓN

DÉRMICA

SÍNTOMAS

Fiebre y escalofríos. Fatiga. Pérdida del apetito. Sudores nocturnos. Pérdida de peso. Dolor.

12. VALOR LÍMITE AMBIENTAL⁴

p>6000 kg/m³: 20000 partículas/cm³

¹ <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/67490>

www.americanelements.com/gold-nanoparticles-7440-57-5

² Boisselier E, Astruc D. Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity. Chem Soc Rev 2009;38(6):1759-82.

³ www.americanelements.com/gold-nanoparticles-7440-57-5

⁴ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.5 Nanopartículas de Niquel

NIQUEL NP

REACH:CLP

CAS Nº: 7440-02-0

H228, H250, H317, H334, H350, H372,



BANDA DE SEVERIDAD				
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA		PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO		7,5
Forma de la nanopartícula	ESFERA	BAJO		0
Diámetro de la Nanopartícula	10 – 40 nm	MEDIO		5
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTO		10
Carcinogenicidad de la NP	SI. ¹	ALTA		6
Mutagenicidad de la NP		DESCONOCIDO		4,5
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO		4,5
Toxicidad dérmica de la NP	SI	ALTA		6
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA		6
Toxicidad del material padre VLA ED	1 mg/m3	BAJA		2,5
Carcinogenicidad del material padre	SI	ALTA		4
Toxicidad para la reproducción del MP		DESCONOCIDO		3
Mutagenicidad del material padre		DESCONOCIDO		3
Toxicidad dérmica del material padre	SI	ALTA		4
Capacidad para generar asma del MP	SI	ALTA		4
PUNTUACION SEVERIDAD				67

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANTAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
FRECUENCIA	MENSUAL	RL2	RL2	RL3
	SEMANTAL	RL2	RL3	RL3
	DIARIA	RL3	RL3	RL3

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o camapanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Polvo negro, insoluble. Las nanopartículas de níquel (Ni) son partículas esféricas de gran superficie. En general, las partículas de níquel a nanoescala tienen un tamaño entre 10 a 40 nanómetros (nm) con un área de superficie específica en el rango de 30 a 50 m² / g

SÍNTESIS

Síntesis en medio acuoso, reducción, etc

RIESGOS

Inflamable en forma de polvo. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes. Las partículas finamente dispersas forman mezclas explosivas en el aire.

Puede provocar una reacción cutánea alérgica

Puede provocar síntomas de alergia o asma o dificultades respiratorias si se inhala

Susceptible de provocar cáncer si se inhala

Provoca daños en los pulmones tras exposiciones prolongadas o repetidas si se inhala

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALACIÓN

La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire cuando se dispersa.

DÉRMICA

El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel.

SÍNTOMAS

A temperaturas altas, pueden formarse humos tóxicos de óxido de níquel(II)

Está indicado un examen médico periódico dependiendo del grado de exposición.

Los síntomas de asma no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico.

Ninguna persona que haya mostrado síntomas de sensibilización causados por esta sustancia debería volver a entrar en contacto con níquel

13. VALOR LÍMITE AMBIENTAL ²

p>6000 kg/m³: 20000 partículas/cm³

¹ <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/67490>

www.americanelements.com/gold-nanoparticles-7440-02-0

² National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.6 Nanopartículas de Carburo de Silicio

CARBURO DE SILICIO

REACH: CLP

CAS Nº: 409-21-2

H315, H319, H335, H350, H370



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	FIBROSA	ALTO	10
Diámetro de la Nanopartícula	<100 nm	DESCONOCIDO	7,5
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTO	10
Carcinogenicidad de la NP	SI ¹	ALTO	6
Mutagenicidad de la NP		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP	SI ²	ALTA	6
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED	3 mg/m3	BAJA	0
Carcinogenicidad del material padre		DESCONOCIDO	3
Toxicidad para la reproducción del MP		DESCONOCIDO	3
Mutagenicidad del material padre		DESCONOCIDO	3
Toxicidad dérmica del material padre	SI	BAJA	4
Capacidad para generar asma del MP	SI	BAJA	4
PUNTUACION SEVERIDAD			79

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
FRECUENCIA	MENSUAL	RL3	RL3	RL4
	SEMANAL	RL3	RL4	RL4
	DIARIA	RL4	RL4	RL4

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o camapanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Fibras negras insolubles

SÍNTESIS

Método de reducción magnesiotérmica. Reducción carbotérmica. Reaction Bonding Sil con Carbide (RBSiC). Deposición química de Vapor (CVD)

RIESGOS ²

Puede provocar cáncer de pulmón. Enfermedad crónica de pulmón. Sensación de ahogo y tos.

VÍAS DE EXPOSICIÓN

Inhalatoria
Dérmica

SÍNTOMAS

Tos, enrojecimiento de ojos

14. VALOR LÍMITE AMBIENTAL ³

0.01 fibra/cm³

¹ RTECS: www.cdc.gov/niosh-rtecs/GN38658.html.

² http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0351&p_version=2&p_lang=es

³ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.7 Nanopartículas de Seleniuro de Cadmio

SELENIURO DE CADMIO

QUANTUM DOTS

CAS Nº: 1306-24-7

REACH: CLP

H301, H312, H331, H332, H372, H373, H400, H410



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	FIBROSA	ALTO	10
Diámetro de la Nanopartícula	<100 nm	DESCONOCIDO	7,5
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTO	10
Carcinogenicidad de la NP	SI ¹	ALTO	6
Mutagenicidad de la NP		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP	SI ²	ALTA	6
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED	3 mg/m3	BAJA	0
Carcinogenicidad del material padre		DESCONOCIDO	3
Toxicidad para la reproducción del MP		DESCONOCIDO	3
Mutagenicidad del material padre		DESCONOCIDO	3
Toxicidad dérmica del material padre	SI	BAJA	4
Capacidad para generar asma del MP	SI	BAJA	4
PUNTUACION SEVERIDAD			79

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANTAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

FRECUENCIA		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
MENSUAL SEMANTAL DIARIA	MENSUAL	RL3	RL3	RL4
	SEMANTAL	RL3	RL4	RL4
	DIARIA	RL4	RL4	RL4

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Fibras negras insolubles

SÍNTESIS

Método de reducción magnesiotérmica. Reducción carbotérmica. Reaction Bonding Sil con Carbide (RBSiC). Deposición química de Vapor (CVD)

RIESGOS ²

Puede provocar cáncer de pulmón. Enfermedad crónica de pulmón. Sensación de ahogo y tos.

VÍAS DE EXPOSICIÓN

Inhalatoria
Dérmica

SÍNTOMAS

Tos, enrojecimiento de ojos

15. VALOR LÍMITE AMBIENTAL ³

16. 0.01 fibra/cm3

¹ RTECS: www.cdc.gov/niosh-rtecs/GN38658.html.

² http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0351&p_version=2&p_lang=es

³ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.8 Nanotubos de carbono

NANOTUBOS DE CARBONO

CAS Nº: 308068-56-6

REACH: CLP

H315, H319, H332, H335, H361, 372



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	NANOTUBO	ALTA	10
Diámetro de la nanopartícula	0,6 - 2,5 nm	ALTO	10
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTA	10
Carcinogenicidad de la NP	SI ¹	ALTA	6
Mutagenicidad de la NP	SI ²	ALTA	6
Toxicidad para la reproducción	SI ³	ALTA	6
Toxicidad dérmica de la NP	SI ⁴	ALTA	6
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED ⁵	0,4 mg/m ³	MEDIA	5
Carcinogenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad para la reproducción del MP	NO	BAJA	0
Mutagenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJA	0
Capacidad para generar asma del MP ⁶	SI	ALTA	4
PUNTUACION SEVERIDAD			76,5

ri: rango intermedio

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

FRECUENCIA		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
MENSUAL		RL3	RL3	RL4
SEMANAL		RL3	RL4	RL4
DIARIA		RL4	RL4	RL4

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o camapanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Polvo negro. Los NTC pueden encontrarse en forma agregada o aglomerada con longitudes de entre 5 y 2000 nm y un área superficial específica entre 50 to 500 m²/g ,

SÍNTESIS

Ablación Láser, Método del arco de descarga, Deposición química de vapor (CVD), Método hidrotérmico, Electrolisis, etc.

RIESGOS

Acumulación en hígado, pulmones y bazo. Inflamación pulmonar. Fibrosis pulmonar y granulomas.⁷

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALACIÓN
DÉRMICA

SÍNTOMAS

Vómitos, náuseas, Pérdida de peso inexplicable. Fiebre. Cansancio y fatiga. Dolor, que puede variar según la zona en la que se produzca la neoplasia. Alteraciones en la piel, tales como hiperpigmentación, ictericia, eritema, prurito, etc.

VALOR LÍMITE AMBIENTAL ⁸

10000 fibras/m³= 0,01 fibras/cm³
Exposición Límite Ocupacional (ELO): 1-50 µg/m³
Exposición Límite Recomendada (ELR): 1 µg/m³

¹ Vincent Castranova ¹ , Paul A Schulte, Ralph D Zumwalde Occupational nanosafety considerations for carbon nanotubes and carbon nanofibers. Acc Chem Res. 2013 Mar 19;46(3):642-9.

² Espinosa, C., Hoyos-Palacio, L.M., López-López, L., Gallego-González, A.D., Aranzazu-Ceballos, D., Marín-Cárdenas, J.S., Quintero-Moreno, D.A. and Ortiz-Trujillo, I.C.. Evaluación del efecto genotóxico y mutagénico en linfocitos humanos expuestos a NTC. DYNA 85(205, pp. 348-354, June, 2018.

³ <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/16821>

⁴ Shvedova AA, Castranova V, Kisin ER, Schwegler-Berry D, Murria AR, Gandelsman VZ, Maynard A, Baron P (2003) Exposure to carbon nanotube material: assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells. J Environ Sci Health A 66:1909-192

⁵ LEP 2019 (INSST)

⁶ <https://www.mscbs.gob.es/ciudadanos/saludAmbLaboral/docs/silicosis.pdf>

⁷ Álvaro Veiga-Álvarez, Daniel Sánchez-de-Alcázar, María Martínez-Negro, Ana Barbu, Juan B. González-Díaz, Jerónimo Maquea-Blasco. Riesgos para la salud y recomendaciones en el manejo de nanopartículas en entornos laborales. Medicina y Seguridad en el Trabajo 2015; 61 (239) 143-161.

⁸ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Social-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.9 Nanotubos de doble pared

NANOTUBOS DE DOBLE PARED
CAS Nº: 308068-56-6

REACH: CLP

H315, H319, H332, H335, H361, 372



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	NANOTUBO	ALTA	10
Diámetro de la nanopartícula	0,6 - 2,5 nm	ALTO	10
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTA	10
Carcinogenicidad de la NP	SI ¹	ALTA	6
Mutagenicidad de la NP	SI ²	BAJA	6
Toxicidad para la reproducción	SI ³	ALTA	6
Toxicidad dérmica de la NP	SI ⁴	ALTA	6
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED ⁵	0,4 mg/m3	MEDIA	5
Carcinogenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad para la reproducción del MP	NO	BAJA	0
Mutagenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJA	0
Capacidad para generar asma del MP ⁶	SI	ALTA	4
PUNTUACION SEVERIDAD			76,5

ri: rango intermedio

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANTAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

FRECUENCIA		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
MENSUAL SEMANTAL DIARIA	MENSUAL	RL3	RL3	RL4
	SEMANTAL	RL3	RL4	RL4
	DIARIA	RL4	RL4	RL4

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Polvo negro. Los NTC pueden encontrarse en forma agregada o aglomerada con longitudes de entre 5 y 2000 nm y un área superficial específica entre 50 to 500 m²/g ,

SÍNTESIS

Ablación Láser, Método del arco de descarga, Deposición química de vapor (CVD), Método hidrotérmico, Electrolisis, etc.

RIESGOS

Acumulación en hígado, pulmones y bazo. Inflamación pulmonar. Fibrosis pulmonar y granulomas.⁷

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALACIÓN
DÉRMICA

SÍNTOMAS

Vómitos, náuseas, Pérdida de peso inexplicable. Fiebre. Cansancio y fatiga. Dolor, que puede variar según la zona en la que se produzca la neoplasia. Alteraciones en la piel, tales como hiperpigmentación, ictericia, eritema, prurito, etc.

VALOR LÍMITE AMBIENTAL⁸

10000 fibras/m³=0.01 fibras/cm³
Exposición Límite Ocupacional (ELO): 1-50 µg/m³
Exposición Límite Recomendada (ELR): 1 µg/m³

¹ Vincent Castranova¹, Paul A Schulte, Ralph D Zumwalde Occupational nanosafety considerations for carbon nanotubes and carbon nanofibers. Acc Chem Res. 2013 Mar 19;46(3):642-9.

² Espinosa, C., Hoyos-Palacio, L.M., López-López, L., Gallego-González, A.D., Aranzazu-Ceballos, D., Marín-Cárdenas, J.S., Quintero-Moreno, D.A. and Ortiz-Trujillo, I.C.. Evaluación del efecto genotóxico y mutagénico en linfocitos humanos expuestos a NTC. DYNA 85(205), pp. 348-354, June, 2018.

³ <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/16821>

⁴ Shvedova AA, Castranova V, Kisin ER, Schwegler-Berry D, Murria AR, Gandelsman VZ, Maynard A, Baron P (2003) Exposure to carbon nanotube material: assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells. J Environ Sci Health A 66:1909-192

⁵ LEP 2019 (INSST)

⁶ <https://www.mscbs.gob.es/ciudadanos/saludAmbLaboral/docs/silicosis.pdf>

⁷ Álvaro Veiga-Álvarez, Daniel Sánchez-de-Alcázar, María Martínez-Negro, Ana Barbu, Juan B. González-Díaz, Jerónimo Maquea-Blasco. Riesgos para la salud y recomendaciones en el manejo de nanopartículas en entornos laborales. Medicina y Seguridad en el Trabajo 2015; 61 (239) 143-161.

⁸ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.10 Nanotubos multipared

NANOTUBOS MULTIPARED CAS Nº: 308068-56-6

REACH: CLP
H315, H319, H332, H335, H361,
372



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	NANOTUBO	ALTA	10
Diámetro de la nanopartícula	0,6 - 2,5 nm	ALTO	10
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTA	10
Carcinogenicidad de la NP	SI. ¹	ALTA	6
Mutagenicidad de la NP	SI. ²	ALTA	6
Toxicidad para la reproducción	SI. ³	ALTA	6
Toxicidad dérmica de la NP	SI. ⁴	ALTA	6
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED. ⁵	0,4 mg/m3	MEDIA	5
Carcinogenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad para la reproducción del MP	NO	BAJA	0
Mutagenicidad del material padre	NO	BAJJA	0
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJA	0
Capacidad para generar asma del MP. ⁶	SI	ALTA	4
PUNTUACION SEVERIDAD			76,5

ri: rango intermedio

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

FRECUENCIA		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
MENSUAL SEMANAL DIARIA	MENSUAL	RL3	RL3	RL4
	SEMANAL	RL3	RL4	RL4
	DIARIA	RL4	RL4	RL4

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Polvo negro. Los NTC pueden encontrarse en forma agregada o aglomerada con longitudes de entre 5 y 2000 nm y un área superficial específica entre 50 to 500 m²/g ,

SÍNTESIS

Ablación Láser, Método del arco de descarga, Deposición química de vapor (CVD), Método hidrotérmico, Electrolisis, etc.

RIESGOS

Acumulación en hígado, pulmones y bazo. Inflamación pulmonar. Fibrosis pulmonar y granulomas.⁷

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALACIÓN
DÉRMICA

SÍNTOMAS

Vómitos, náuseas, Pérdida de peso inexplicable. Fiebre. Cansancio y fatiga. Dolor, que puede variar según la zona en la que se produzca la neoplasia. Alteraciones en la piel, tales como hiperpigmentación, ictericia, eritema, prurito, etc.

VALOR LÍMITE AMBIENTAL⁸

10000 fibras/m³= 0.01 fibras/cm³
Exposición Límite Ocupacional (ELO): 1-50 µg/m³
Exposición Límite Recomendada (ELR): 1 µg/m³

¹ Vincent Castranova¹, Paul A Schulte, Ralph D Zumwalde Occupational nanosafety considerations for carbon nanotubes and carbon nanofibers. Acc Chem Res. 2013 Mar 19;46(3):642-9.

² Espinosa, C., Hoyos-Palacio, L.M., López-López, L., Gallego-González, A.D., Aranzazu-Ceballos, D., Marín-Cárdenas, J.S., Quintero-Moreno, D.A. and Ortiz-Trujillo, I.C.. Evaluación del efecto genotóxico y mutagénico en linfocitos humanos expuestos a NTC. DYNA 85(205), pp. 348-354, June, 2018.

³ <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.109.645>

⁴ Shvedova AA, Castranova V, Kisin ER, Schwegler-Berry D, Murria AR, Gandelsman VZ, Maynard A, Baron P (2003) Exposure to carbon nanotube material: assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells. J Environ Sci Health A 66:1909-192

⁵ LEP 2019 (INSST)

⁶ <https://www.mscbs.gob.es/ciudadanos/saludAmbLaboral/docs/silicosis.pdf>

⁷ Álvaro Veiga-Álvarez, Daniel Sánchez-de-Alcázar, María Martínez-Negro, Ana Barbu, Juan B. González-Díaz, Jerónimo Maquea-Blasco. Riesgos para la salud y recomendaciones en el manejo de nanopartículas en entornos laborales. Medicina y Seguridad en el Trabajo 2015; 61 (239) 143-161.

⁸ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.11 Fullerenos C60

FULLERENO C60

CAS Nº: 99685-96-8

REACH: CLP

H228, H315, H319, H335



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	ESFERICA	BAJA	0
Diámetro de la nanopartícula	0,7 - 1,5 nm	ALTO	10
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTA	10
Carcinogenicidad de la NP	NO	BAJA	0
Mutagenicidad de la NP	SI ¹	ALTA	6
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP	SI ²	ALTA	6
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED ³	0,4 mg/m3	MEDIA	5
Carcinogenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad para la reproducción del MP	NO	BAJA	0
Mutagenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJA	0
Capacidad para generar asma del MP	SI	ALTA	4
PUNTUACION SEVERIDAD			59

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
FRECUENCIA	MENSUAL	RL2	RL2	RL3
	SEMANAL	RL2	RL3	RL3
	DIARIA	RL3	RL3	RL4

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o camapanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Polvo negro. Los Fullerenos son muy poco solubles en la mayoría de los disolventes y tienen un diámetro entre 7 y 15 Å

SÍNTESIS

Ablación Láser, Método del arco de descarga, Deposición química de vapor (CVD), Método hidrotérmico, Electrolisis, etc.

RIESGOS

Acumulación en hígado, pulmones y bazo. Inflamación pulmonar. Fibrosis pulmonar y granulomas.⁴

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALACIÓN
DÉRMICA

SÍNTOMAS

Vómitos, náuseas, Pérdida de peso inexplicable. Fiebre. Cansancio y fatiga. Dolor, que puede variar según la zona en la que se produzca la neoplasia. Alteraciones en la piel, tales como hiperpigmentación, ictericia, eritema, prurito, etc.

VALOR LÍMITE AMBIENTAL⁵

10000 fibras/m³ = 0.01 fibras/cm³
Exposición Límite Ocupacional (ELO): 1-50 µg/m³
Exposición Límite Recomendada (ELR): 1 µg/m³

¹ <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/annex-iii-inventory/-/dislist/details/AIII-100.156.884>

² <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/161572>

³ LEP 2019 (INSST)

⁴ Álvaro Veiga-Álvarez, Daniel Sánchez-de-Alcázar, María Martínez-Negro, Ana Barbu, Juan B. González-Díaz, Jerónimo Maqueda-Blasco. Riesgos para la salud y recomendaciones en el manejo de nanopartículas en entornos laborales. Medicina y Seguridad en el Trabajo 2015; 61 (239) 143-161.

⁵ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.12 Grafeno

GRAFENO

CAS Nº: 1034343-98-0

REACH: CLP

H315, H319, H335, H372, H351



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	PLACA	MEIDA	5
Diámetro de la nanopartícula	0.34 nm	ALTO	10
Solubilidad		DESCONOCIDA	7,5
Carcinogenicidad de la NP	SI	ALTA	6
Mutagenicidad de la NP		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP	SI ¹	ALTA	6
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED ²	2,5 mg/m3	BAJO	0
Carcinogenicidad del material padre	SI	ALTA	4
Toxicidad para la reproducción del MP	NO	BAJA	0
Mutagenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad dérmica del material padre	SI	ALTA	4
Capacidad para generar asma del MP	SI	ALTA	4
PUNTUACION SEVERIDAD			69

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
FRECUENCIA	MENSUAL	RL2	RL2	RL3
	SEMANAL	RL2	RL3	RL3
	DIARIA	RL3	RL3	RL3

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o camapanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Polvo negro. Cada capa tiene un espesor monotatómico de aproximadamente 0.34 nm y un rango de área específica de entre 77 y 245 m²/g.

SÍNTESIS

Deposición química de vapor (CVD). Exfoliación con disolventes (LPE). Descarga de arco eléctrico y generación de plasma. Oxidación-Reducción. "Scotch Tape"

RIESGOS

Toxicidad específica en pulmones. Se sospecha que provoca cáncer de pulmón

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALACIÓN

DÉRMICA

SÍNTOMAS

Vómitos, náuseas, Pérdida de peso inexplicable. Fiebre. Cansancio y fatiga. Dolor, que puede variar según la zona en la que se produzca la neoplasia. Alteraciones en la piel, tales como hiperpigmentación, ictericia, eritema, prurito, etc.

VALOR LÍMITE AMBIENTAL ³

20000 partículas/cm³

¹ <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/161572>

³ LEP 2019 (INSST)

³ Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.13 Negro de Carbono

NEGRO DE CARBONO
CAS Nº: 1333-86-4

REACH: CLP
H228, H251, H315, H319, H332, H335,
H351, H 370, H372, H373, H410, H411



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	ESFÉRICA	BAJA	0
Diámetro de la nanopartícula	<100 nm	DESCONOCIDO	7,5
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTA	10
Carcinogenicidad de la NP	SI	ALTA	6
Mutagenicidad de la NP		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP	SI ¹	ALTA	6
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED ²	2,5 mg/m3	BAJO	0
Carcinogenicidad del material padre	SI	ALTA	4
Toxicidad para la reproducción del MP	NO	BAJA	0
Mutagenicidad del material padre	NO	BAJJA	0
Toxicidad dérmica del material padre	SI	ALTA	4
Capacidad para generar asma del MP	SI	ALTA	4
PUNTUACION SEVERIDAD			64

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

FRECUENCIA		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
MENSUAL SEMANAL DIARIA	MENSUAL	RL2	RL2	RL3
	SEMANAL	RL3	RL3	RL3
	DIARIA	RL3	RL3	RL4

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Un polvo negro, inodoro e insoluble que puede incendiarse o arder a temperaturas mayores de 300°C.

SÍNTESIS

Negro de horno (furnace black) o Negro térmico (thermal black)

RIESGOS

Puede causar irritación mecánica reversible de los ojos y de las vías respiratorias. Conductor de electricidad estática durante su manipulación.

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALACIÓN

DÉRMICA

SÍNTOMAS

Vómitos, náuseas, Pérdida de peso inexplicable. Fiebre. Cansancio y fatiga. Dolor, que puede variar según la zona en la que se produzca la neoplasia. Alteraciones en la piel, tales como hiperpigmentación, ictericia, eritema, prurito, etc.

VALOR LÍMITE AMBIENTAL ³

$\rho < 6000 \text{ kg/m}^3$: 40000 partículas/cm³

¹ <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/161572>

³ LEP 2019 (INSST)

³ Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.14 Nanopartículas de óxido de aluminio

ÓXIDO DE ALUMINIO
CAS Nº: 1344-28-1

REACH: CLP
H302, H315, H319, H332, H335, H341, H350, H361,



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	NANOHILO	ALTO	10
Diámetro de la Nanopartícula	10-40 nm	MEDIA	5
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTO	10
Carcinogenicidad de la NP	SI ¹	ALTO	6
Mutagenicidad de la NP	SI ²	ALTO	6
Toxicidad para la reproducción	SI ²	ALTO	6
Toxicidad dérmica de la NP	SI ²	ALTA	6
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED	10 mg/m3	BAJA	0
Carcinogenicidad del material padre	SI ³	ALTA	4
Toxicidad para la reproducción del MP		DESCONOCIDO	3
Mutagenicidad del material padre		DESCONOCIDO	3
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJA	4
Capacidad para generar asma del MP	NO	BAJA	0
PUNTUACION SEVERIDAD			76,5

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANTAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

FRECUENCIA		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
MENSUAL SEMANTAL DIARIA	MENSUAL	RL3	RL3	RL4
	SEMANTAL	RL3	RL4	RL4
	DIARIA	RL4	RL4	RL4

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Polvo blanco, insoluble. Nanohilo de óxido de Aluminio se utiliza en revestimientos de herramientas de corte y molienda, gafas de seguridad y exteriores de automóviles para mejorar la resistencia a los arañazos y a la abrasión. También se utiliza como retardante de llama en recubrimientos de bombillas y tubos fluorescentes.

SÍNTESIS

Anodización, Deposición física en fase vapor, precipitación controlada (MPC)), Método sol-gel, etc

RIESGOS ⁴

Riesgo de inhalación

La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire.

Efectos de exposición prolongada o repetida

La sustancia puede afectar al sistema nervioso central.

Efectos de exposición de corta duración

La inhalación de concentraciones altas de polvo puede causar irritación de los ojos y el tracto respiratorio.

VÍAS DE EXPOSICIÓN

La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol.

SÍNTOMAS

Tos, enrojecimiento de ojos

VALOR LÍMITE AMBIENTAL ⁵

p>6000 kg/m3: 20000 partículas/cm3

¹ RTECS: www.cdc.gov/niosh-rtecs/GN38658.html.

² <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/6064>

³ International Labour Organization:

http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=es&p_card_id=0351&p_version=2

⁴ http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0351&p_version=2&p_lang=es

⁵ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.15 Nanopartículas de óxido de cerio

ÓXIDO DE CERIO NP
CAS Nº: 1306-38-3

REACH:CLP

H302, H315, H319, H330, H331, H335, H373



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	Dif.formas	MEDIO	5
Diámetro de la Nanopartícula	30-50 nm	MEDIO	5
Solubilidad	SOLUBLE	MEDIO	5
Carcinogenicidad de la NP	Si ¹	ALTO	10
Mutagenicidad de la NP		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDA	4,5
Capacidad para generar asma de la NP	Si ¹	ALTA	6
Toxicidad del material padre		DESCONOCIDO	7,5
Carcinogenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad para la reproducción del MP	NO	BAJA	0
Mutagenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJA	0
Capacidad para generar asma del MP	NO	BAJA	0
PUNTUACION SEVERIDAD			59,5

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
FRECUENCIA	MENSUAL	RL2	RL2	RL3
	SEMANAL	RL2	RL3	RL3
	DIARIA	RL3	RL3	RL3

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Son nanopartículas que ofrecen excelentes propiedades de absorción de luz UV para una amplia gama de aplicaciones industriales.

SÍNTESIS

Síntesis química por dispersión, método sol-gel, etc

RIESGOS ²

Riesgo de inhalación

Puede provocar daños en el tracto respiratorio tras exposiciones prolongadas o repetidas.

VÍAS DE EXPOSICIÓN

Inhalatoria

VALOR LÍMITE AMBIENTAL ³

$\rho > 6000 \text{ kg/m}^3$: 20000 partículas/cm³

¹Lin W, Huang Y, Zhou XD, Ma Y (2006) Toxicity of Cerium Oxide Nanoparticles in Human Lung Cancer Cells. Int J Toxicol 25:451-457

² http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=es&p_card_id=1577&p_version=2

³ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report..

9.2.16 Nanoesferas de óxido de hierro

ÓXIDO DE HIERRO (NANOESFERA) CAS Nº: 1309-37-1

REACH: CLP

H315, H318, H319, H335,
H370, H372, H411



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	ESFERA	BAJO	0
Diámetro de la Nanopartícula	30-50 nm	MEDIO	7,5
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTO	10
Carcinogenicidad de la NP	SI ¹	ALTO	6
Mutagenicidad de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad dérmica de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDA	4,5
Capacidad para generar asma de la NP	NO	BAJA	0
Toxicidad del material padre	5 mg/m3	BAJA	0
Carcinogenicidad del material padre	SI ²	ALTA	4
Toxicidad para la reproducción del MP		DESCONOCIDO	3
Mutagenicidad del material padre		DESCONOCIDO	3
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJA	0
Capacidad para generar asma del MP	NO	BAJA	0
PUNTUACION SEVERIDAD			57,5

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANTAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
FRECUENCIA	MENSUAL	RL2	RL2	RL3
	SEMANTAL	RL2	RL3	RL3
	DIARIA	RL3	RL3	RL3

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o camapanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Polvo marrón rojizo, insoluble. Los nanopolvos o nanopartículas, nanopuntos o nanocristales de óxido de hierro (III) (Fe_2O_3) son partículas nanoestructuradas magnéticas de óxido férrico esféricas o facetadas de gran área superficial. Las partículas de óxido de hierro (III) a nanoescala suelen tener un tamaño entre 20 a 40 nanómetros (nm) con un área de superficie específica (SSA) en el rango de 30 a 50 m^2/g

SÍNTESIS

Coprecipitación, Microemulsión Descomposición por alta temperatura de precursores orgánicos, etc

RIESGOS³

Riesgo de inhalación

Puede alcanzarse rápidamente una concentración molesta de partículas suspendidas en el aire cuando se dispersa, especialmente si está en forma de polvo.

Efectos de exposición prolongada o repetida

La inhalación prolongada o repetida de partículas puede afectar a los pulmones. Esto puede dar lugar a siderosis, en un estadio benigno.

Puede causar irritación cutánea y ocular

Según el RTECS⁴ existen evidencias de que es una sustancia mutagénica y cancerígena

VÍAS DE EXPOSICIÓN

Inhalatoria

Dérmica

SÍNTOMAS

Tos

VALOR LÍMITE AMBIENTAL⁵

$p > 6000 \text{ kg/m}^3$: 20000 partículas/ cm^3

¹ RTECS: <https://www.cdc.gov/niosh-rtecs/NO70EA40.html>

² International Labour Organization:

http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=es&p_card_id=0351&p_version=2

³ http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=es&p_card_id=1577&p_version=2

⁴ <https://www.cdc.gov/niosh-rtecs/NO70EA40.html>

⁵ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.17 Nanohilos de óxido de hierro

ÓXIDO DE HIERRO (NANOHILO)
CAS Nº: 1309-37-1

REACH: CLP
H315, H318, H319, H335, H370, H372, H411



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	NANOHILO	ALTO	10
Diámetro de la Nanopartícula	40-130 nm	BAJO	0
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTO	10
Carcinogenicidad de la NP	SI. ¹	ALTO	6
Mutagenicidad de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad dérmica de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDA	4,5
Capacidad para generar asma de la NP	NO	BAJA	0
Toxicidad del material padre	5 mg/m3	BAJA	0
Carcinogenicidad del material padre	SI. ²	ALTA	4
Toxicidad para la reproducción del MP		DESCONOCIDO	3
Mutagenicidad del material padre		DESCONOCIDO	3
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJA	0
Capacidad para generar asma del MP	NO	BAJA	0
PUNTUACION SEVERIDAD			60

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

FRECUENCIA		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
MENSUAL SEMANAL DIARIA	MENSUAL	RL2	RL2	RL3
	SEMANAL	RL2	RL3	RL3
	DIARIA	RL3	RL3	RL3

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Polvo negro rojizo amarronado, insoluble. Los nanohilos de óxido de hierro (III) (Fe_2O_3) son nanopartículas de óxido de hierro magnéticas alargadas con diámetros típicos que van desde 40-130 nm de diámetro y con longitudes de 20 micrones o menos

SÍNTESIS

Coprecipitación, Microemulsión Descomposición por alta temperatura de precursores orgánicos, etc

RIESGOS³

Riesgo de inhalación

Puede alcanzarse rápidamente una concentración molesta de partículas suspendidas en el aire cuando se dispersa, especialmente si está en forma de polvo.

Efectos de exposición prolongada o repetida

La inhalación prolongada o repetida de partículas puede afectar a los pulmones. Esto puede dar lugar a siderosis, en un estadio benigno.

Puede causar irritación cutánea y ocular

Según el RTECS⁴ existen evidencias de que es una sustancia mutagénica y cancerígena

VÍAS DE EXPOSICIÓN

Inhalatoria

Dérmica

SÍNTOMAS

Tos

17. VALOR LÍMITE AMBIENTAL⁵

18. $p > 6000 \text{ kg/m}^3$: 20000 partículas/cm³

¹ RTECS: <https://www.cdc.gov/niosh-rtecs/NO70EA40.html>

² International Labour Organization:

http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=es&p_card_id=0351&p_version=2

³ http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=es&p_card_id=1577&p_version=2

⁴ <https://www.cdc.gov/niosh-rtecs/NO70EA40.html>

⁵ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.18 Nanoesferas de óxido de titanio

ÓXIDO DE TITANIO (NANOESFERAS) CAS Nº: 13463-67-7

REACH: CLP

H302, H314, H315, H318, H319, H320,
H332, H335, H350, H351, H372, H 412



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDA	7,5
Forma de la nanopartícula	ESFERICA	BAJA	0
Diámetro de la Nanopartícula	60 nm	BAJO	0
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTO	10
Carcinogenicidad de la NP	SI ¹	ALTO	6
Mutagenicidad de la NP	SI ⁱ	ALTO	6
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP	NO	BAJO	0
Capacidad para generar asma de la NP	S ^{II}	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED	10 mg/m3	BAJO	0
Toxicidad para la reproducción del MP	NO	BAJO	0
Carcinogenicidad del MP	NO	BAJO	0
Mutagenicidad del material padre	NO	BAJO	0
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJO	0
Capacidad para generar asma del MP	SI	ALTO	4
PUNTUACION SEVERIDAD			44

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
FRECUENCIA	MENSUAL	RL1	RL1	RL2
	SEMANAL	RL1	RL2	RL2
	DIARIA	RL2	RL2	RL2

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Las nanopartículas de TiO₂ se producen en forma de rutilo y anatasa. A diferencia de las partículas de TiO₂ más grandes, las nanopartículas de TiO₂ son transparentes en lugar de blancas. Las características de absorción ultravioleta (UV) dependen del tamaño del cristal del dióxido de titanio y las partículas ultrafinas tienen una fuerte absorción tanto contra los rayos UV-A (320-400 nm) como contra los UV-B (280-320 nm). Las nanopartículas, los nanodots o los nanocristales de óxido de titanio (TiO₂) son nanopartículas de dióxido de titanio inorgánico de gran superficie, esféricas o facetadas, que proveen de propiedades reflectantes y de filtrado UV especiales a los revestimientos y superficies. Generalmente su tamaño está comprendido en el rango de 20 a 80 nanómetros (nm) con un área de superficie específica en el rango de 10 a 50 m² / g.

SÍNTESIS

La mayor parte del dióxido de titanio a nanoescala se sintetiza via sulfato o cloruro, o por el método sol-gel.

RIESGOS

FIBROSIS PULMONAR y CÁNCER DE PULMÓN²

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALATORIA

SÍNTOMAS

Dificultad para respirar (disnea). Tos seca. Fatiga. Pérdida de peso sin causa aparente. Dolor en los músculos y en las articulaciones.

VALOR LÍMITE AMBIENTAL³

$\rho < 6000 \text{ kg/m}^3$: 40000 partículas/cm³

Exposición Límite Ocupacional (ELO): $\phi > 0.1 \text{ }\mu\text{m}$: 2.4 mg/m³

Exposición Límite Ocupacional (ELO): $\phi < 0.1 \text{ }\mu\text{m}$: 0.3 mg/m³

¹ <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/1006611>

² www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0617.html

³ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC) y Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.19 Nanohilos de óxido de titanio

ÓXIDO DE TITANIO (NANOHILO)
CAS Nº: 13463-67-7

REACH: CLP

H302, H314, H315, H318, H319, H320,
H332, H335, H350, H351, H372, H 412, H



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDA	7,5
Forma de la nanopartícula	HILO	ALTA	10
Diámetro de la Nanopartícula	10nm	ALTA	10
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTO	10
Carcinogenicidad de la NP	SI	ALTO	6
Mutagenicidad de la NP	SI	ALTO	6
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP	NO	BAJO	0
Capacidad para generar asma de la NP		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad del material padre VLA ED	10 mg/m3	BAJA	0
Carcinogenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad para la reproducción MP	NO	BAJA	0
Mutagenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJA	0
Capacidad para generar asma del MP	SI	ALTA	4
PUNTUACION SEVERIDAD			62,5

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANTAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
FRECUENCIA	MENSUAL	RL2	RL2	RL3
	SEMANTAL	RL2	RL3	RL3
	DIARIA	RL3	RL3	RL3

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o camapanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Las nanopartículas de TiO₂ se producen en forma de rutilo y anatasa. A diferencia de las partículas de TiO₂ más grandes, las nanopartículas de TiO₂ son transparentes en lugar de blancas. Las características de absorción ultravioleta (UV) dependen del tamaño del cristal del dióxido de titanio y las partículas ultrafinas tienen una fuerte absorción tanto contra los rayos UV-A (320-400 nm) como contra los UV-B (280-320 nm). Las nanopartículas, los nanodots o los nanocristales de óxido de titanio (TiO₂) son nanopartículas de dióxido de titanio inorgánico de gran superficie, esféricas o facetadas, que proveen de propiedades reflectantes y de filtrado UV especiales a los revestimientos y superficies. Generalmente su tamaño está comprendido en el rango de 20 a 80 nanómetros (nm) con un área de superficie específica en el rango de 10 a 50 m² / g.

SÍNTESIS

La mayor parte del dióxido de titanio a nanoescala se sintetiza via sulfato o cloruro, o por el método sol-gel.

RIESGOS

Fibrosis pulmonar y Cáncer de Pulmón.¹

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALATORIA

SÍNTOMAS

Dificultad para respirar (disnea). Tos seca. Fatiga. Pérdida de peso sin causa aparente. Dolor en los músculos y en las articulaciones.

19. VALOR LÍMITE AMBIENTAL ²

- | | |
|-----|---|
| 20. | $\rho < 6000 \text{ kg/m}^3$: 40000 partículas/cm ³ |
| 21. | Exposición Límite Ocupacional (ELO): $\phi > 0.1 \text{ }\mu\text{m}$: 2.4 mg/m ³ |
| 22. | Exposición Límite Ocupacional (ELO): $\phi < 0.1 \text{ }\mu\text{m}$: 0.3 mg/m ³ |

¹ www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0617.html

² National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.20 Nanotubos de óxido de titanio

ÓXIDO DE TITANIO (NANOTUBO) CAS Nº: 13463-67-7

REACH: CLP

H302, H314, H315, H318, H319, H320,
H332, H335, H350, H351, H372, H 412,



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	NANOTUBO	ALTO	10
Diámetro de la Nanopartícula	<50 nm. ¹	MEDIO	5
Solubilidad	INSOLUBLE	ALTO	10
Carcinogenicidad de la NP	H351 ²	ALTO	6
Mutagenicidad de la NP		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP	LIGERA	BAJO	0
Capacidad para generar asma de la NP		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad del material padre VLA ED	10 mg/m3	BAJA	0
Carcinogenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad para la reproducción del Material Padre	NO	BAJA	0
Mutagenicidad del material padre	NO	BAJA	0
Toxicidad dérmica del material padre	NO	BAJA	0
Capacidad para generar asma del MP	SI	ALTA	4
PUNTUACION SEVERIDAD			56

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

FRECUENCIA		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
MENSUAL SEMANAL DIARIA	MENSUAL	RL2	RL2	RL3
	SEMANAL	RL2	RL3	RL3
	DIARIA	RL3	RL3	RL3

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o camapanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Las nanopartículas de TiO₂ se producen en forma de rutilo y anatasa. A diferencia de las partículas de TiO₂ más grandes, las nanopartículas de TiO₂ son transparentes en lugar de blancas. Las características de absorción ultravioleta (UV) dependen del tamaño del cristal del dióxido de titanio y las partículas ultrafinas tienen una fuerte absorción tanto contra los rayos UV-A (320-400 nm) como contra los UV-B (280-320 nm). Las nanopartículas, los nanodots o los nanocristales de óxido de titanio (TiO₂) son nanopartículas de dióxido de titanio inorgánico de gran superficie, esféricas o facetadas, que proveen de propiedades reflectantes y de filtrado UV especiales a los revestimientos y superficies. Generalmente su tamaño está comprendido en el rango de 20 a 80 nanómetros (nm) con un área de superficie específica en el rango de 10 a 50 m² / g.

SÍNTESIS

La mayor parte del dióxido de titanio a nanoescala se sintetiza via sulfato o cloruro, o por el método sol-gel.

RIESGOS

FIBROSIS PULMONAR y CÁNCER DE PULMÓN³

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALATORIA

SÍNTOMAS

Dificultad para respirar (disnea). Tos seca. Fatiga. Pérdida de peso sin causa aparente. Dolor en los músculos y en las articulaciones.

VALOR LÍMITE AMBIENTAL⁴

$\rho < 6000 \text{ kg/m}^3$: 40000 partículas/cm³

Exposición Límite Ocupacional (ELO): $\phi > 0.1 \mu\text{m}$: 2.4 mg/m³

Exposición Límite Ocupacional (ELO): $\phi < 0.1 \mu\text{m}$: 0.3 mg/m³

¹ Dato tomado de los nanotubos de carbono ya que esta referenciado el TiO₂ para el tamaño según American Elements

² Se sospecha que provoca cáncer

³ www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0617.html

⁴ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) del Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

9.2.21 Nanoarcillas

NANOARCILLA (BENTONITA)
CAS Nº: 1302-86-4

REACH: CLP
H315,H319, H332, H335, H351, H 371,
H373



BANDA DE SEVERIDAD			
PARÁMETRO	DATO	CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Reactividad de la superficie		DESCONOCIDO	7,5
Forma de la nanopartícula	ESFÉRICA	BAJA	0
Diámetro de la nanopartícula		DESCONOCIDO	7,5
Solubilidad	SOLUBLE	MEDIA	5
Carcinogenicidad de la NP	SI ¹	DESCONO	6
Mutagenicidad de la NP		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad para la reproducción		DESCONOCIDO	4,5
Toxicidad dérmica de la NP	SI ¹	ALTA	6
Capacidad para generar asma de la NP	SI	ALTA	6
Toxicidad del material padre VLA ED ²	2,5 mg/m3	BAJO	0
Carcinogenicidad del material padre		DESCONOCIDA	3
Toxicidad para la reproducción del MP		DESCONOCIDA	3
Mutagenicidad del material padre		DESCONOCIDA	3
Toxicidad dérmica del material padre		DESCONOCIDA	3
Capacidad para generar asma del MP		DESCONOCIDA	3
PUNTUACION SEVERIDAD			55

BANDA DE PROBABILIDAD CONSTANTE			
PARÁMETRO		CATEGORÍA	PUNTUACIÓN
Pulverulencia		DESCONOCIDA	22,5
Número de trabajadores expuestos	< 5	BAJA	0
Duración de la operación	1-4 h	MEDIA	10
PUNTUACIÓN PROBABILIDAD			32,5

FRECUENCIA	CANTIDAD DE MUESTRA			BANDA PROBABILIDAD CONSTANTE	PUNTUACIÓN DE PROBABILIDAD
	CATEGORÍA	CANTIDAD	PUNTUACIÓN		
MENSUAL 5	BAJA	0-10 mg	6,5	32,5	44
	MEDIA	11-100 mg	12,5		50
	ALTA	> 100 mg	25		62,5
SEMANAL 10	BAJA	0-10 mg	6,5		49
	MEDIA	11-100 mg	12,5		55
	ALTA	> 100 mg	25		67,5
DIARIA 15	BAJA	0-10 mg	6,5		54
	MEDIA	11-100 mg	12,5		60
	ALTA	> 100 mg	25		72,5

		CANTIDAD DE MUESTRA		
		0-10 mg	11-100 mg	> 100 mg
FRECUENCIA	MENSUAL	RL2	RL2	RL3
	SEMANAL	RL3	RL3	RL3
	DIARIA	RL3	RL3	RL4

RL1: Ventilación General

RL2: Ventilación por extracción localizada o camapanas de humos

RL3: Confinamiento

RL4: Buscar asesoramiento externo

DESCRIPCIÓN

Un polvo blanco, inodoro y soluble, cuya composición mayoritaria está formada por óxidos de sílice, de aluminio y de hierro.

SÍNTESIS

Síntesis Química

RIESGOS

Puede causar irritación mecánica reversible de los ojos y de las vías respiratorias.

VÍAS DE EXPOSICIÓN

INHALACIÓN

DÉRMICA

SÍNTOMAS

Tos

VALOR LÍMITE AMBIENTAL ³

$\rho < 6000 \text{ kg/m}^3$: 40000 partículas/cm³

¹ <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.013.735>

³ LEP 2019 (INSST)

³ Sociaal-Economische Raad (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory Report.

10 CONCLUSIÓN

Debido a la posibilidad de pérdidas en el equipo y en el proceso, en general, todos los procesos de síntesis deberían llevarse a cabo en un área aislada o en un recinto cerrado de funcionamiento bajo presión negativa a través de una extracción con filtros HEPA ya que hay que tener en cuenta que la ventilación general en el laboratorio con frecuencia, no es suficientemente efectiva para la dilución de los contaminantes dispersados en el ambiente, motivo incluso por la que se debería dejar encendida la captación de aire durante un tiempo incluso después de haber terminado la síntesis.

Los principios que contribuyen a minimizar el riesgo de exposición a los nanomateriales son:

- ✓ Manejar con cuidado los nanomateriales en polvo para minimizar la generación de atmósferas pulverulentas y minimizar el contacto dérmico y la inhalación respiratoria.
- ✓ Minimizar los movimientos bruscos y aquellos movimientos innecesarios, por ejemplo, controlando la dirección y la energía del rascado de un reactor o en los movimientos durante la pesada.
- ✓ En condiciones normales, la manipulación de los nanomateriales suspendidos en un líquido presentan menos riesgo de dispersarse en el aire que los pulverulentos, pero pueden presentar riesgo de contacto dérmico, especialmente cuando están diluídos o suspendidos en un disolvente.
- ✓ Los nanomateriales suspendidos en un líquido pueden aerosolizarse durante determinadas manipulaciones por ejemplo, la sonicación.
- ✓ Los nanomateriales incorporados a un entramado sólido hace menos probable que se dispersen en el aire debido a su limitada movilidad. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias, estos nanomateriales pueden generar riesgo de inhalación o contacto dérmico por ejemplo cuando el material sólido se sierra, se taladra o se ejecuta cualquier operación que pueda crear polvo o liberar el nanomaterial.
- ✓ La cantidad de material manejado, contribuye enormemente a incrementar el riesgo de exposición por lo que siempre se debe manejar la mínima cantidad requerida por el proceso o experimento.

Del análisis de las fichas de seguridad analizadas en el capítulo 9.2 se derivan los siguientes resultados:

		PROBABILIDAD DE 1-4 H								
		DIARIO			SEMANAL			MENSUAL		
SEVERIDAD		1-10 g	11-100 g	>100 g	1-10 g	11-100 g	>100 g	1-10 g	11-100 g	>100 g
Sílice	Muy alta									
Carburo de silicio	Muy alta									
Seleniuro de Cadmio	Muy alta									
NT carbono	Muy alta									
NT carbono doble pared	Muy alta									
NT carbono multipared	Muy alta									
Óxido de aluminio	Muy alta									
Grafeno	Alta									
Óxido de zinc	Alta									
Niquel	Alta									
Negro de carbono	Alta									
Oxido de hierro Nanoesfera	Alta									
Oxido de Hierro Nanohilo	Alta									
Óxido de cerio	Alta									
Fullereno C 60	Alta									
Óxido de titanio Nahohilo	Alta									
Óxido de titanio Nanotubo	Alta									
Nanoarcilla	Alta									
Hierro	Media									
Plata	Media									
Oro	Media									
Oxido de titanio Nanoesfera	Media									

		PROBABILIDAD								
		> 4 H								
		DIARIO			SEMANAL			MENSUAL		
	SEVERIDAD	1-10 g	11-100 g	>100 g	1-10 g	11-100 g	>100 g	1-10 g	11-100 g	>100 g
Sílice	Muy alta	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Yellow	Red	Red
Carburo de silicio	Muy alta									
Seleniuro de Cadmio	Muy alta									
NT carbono	Muy alta									
NT carbono doble pared	Muy alta									
NT carbono multipared	Muy alta									
Óxido de aluminio	Muy alta									
Grafeno	Alta	Yellow	Yellow	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
Óxido de zinc	Alta									
Niquel	Alta									
Negro de carbono	Alta									
Oxido de hierro Nanoesfera	Alta									
Oxido de Hierro Nanohilo	Alta									
Óxido de cerio	Alta									
Fullereno C 60	Alta									
Óxido de titanio Nahohilo	Alta									
Óxido de titanio Nanotubo	Alta									
Nanoarcilla	Alta									
Hierro	Media	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Yellow	Yellow	
Plata	Media									
Oro	Media									
Oxido de titanio Nanoesfera	Media									

De acuerdo con los resultados recogidos en las dos matrices anteriores podemos concluir que las medidas de control se establecerán de forma que:

a. Ventilación general

En nuestro caso, esta medida sólo se podría aplicar por tanto, cuando la duración de la tarea con un nanomaterial de baja toxicidad sea inferior a 4 horas al mes y siempre y cuando la cantidad de nanomaterial manipulado en una sola operación sea menor de 100 mg o si se trabaja menos de 4 horas a la semana, menor de 10 mg.

Cuando el trabajo tenga una duración superior a 4 h tan sólo se podría utilizar esta medida cuando la toxicidad de la nanopartícula sea baja y se manipule menos de 10 mg una vez al mes.

En este caso la ventilación debe estar diseñada de forma que se genere un flujo de aire cruzado, sin turbulencias que barra el foco de generación de la contaminación por debajo de la zona de respiración del trabajador además de cierta presión negativa en el laboratorio y una renovación de aire de 60 m³/persona y hora.

Se recomienda el uso de caja de guantes para la manipulación de NMs en estas circunstancias.

Se recomienda que los trabajadores porten mascarillas autofiltrantes FFP3, guantes de nitrilo, además de la protección dérmica adecuada para los reactivos utilizados y bata de laboratorio.

Las puertas del laboratorio siempre permanecerán cerradas de forma que la posible contaminación no se pase a otros locales de la instalación.

De acuerdo con el punto 6.1.1 de este TFG, este tipo de medida técnica sólo se recomienda como medida complementaria cuando se trabaja con nanomateriales y debe estar dimensionada de acuerdo a las características mencionadas en este punto.

b. Ventilación por extracción forzada

Siempre que se trabaje menos de 4 horas diarias con nanomateriales de baja toxicidad, o menos 4 h a la semana con cantidades inferiores a 10 g de NMs tóxicos o menos de 4 horas al mes con NMs muy tóxicos.

Cuando se trabaja más de 4 horas, en general, sólo se podrá utilizar esta medida cuando se trate de NMs de baja toxicidad en cantidades inferiores a 100 mg.

La extracción forzada podrá ser bien en Vitrina de Gases, Cabina de Seguridad Biológica o Extracción localizada, con filtros HEPA. El mantenimiento preventivo de estos equipos será riguroso para garantizar la velocidad de captación y el filtrado de las NPs.

En previsión de posibles fugas, los trabajadores portarán mascarillas autofiltrantes FFP3, gafas de protección integral y guantes de nitrilo, además de la protección dérmica adecuada para los reactivos utilizados y bata de laboratorio.

Las puertas del laboratorio siempre permanecerán cerradas de forma que la posible contaminación no se pase a otros locales de la instalación pero la instalación deberá estar diseñada para compensar gasto volumétrico de los equipos de extracción, además de la reposición de aire limpio de 60 m³/persona y hora.

c. Confinamiento

En general, se aplicará esta medida para trabajar siempre con nanomateriales de toxicidad media siempre y cuando se manipulen cantidades menores a 100 mg.

Se recomienda Cabina de Seguridad Biológica de clase III o encerramiento del proceso con extracción localizada y filtración de aire.

Se recomienda que los trabajadores porten mascarillas semimáscara o máscara con filtro P3, guantes de nitrilo, además de la protección dérmica adecuada para los reactivos utilizados y buzo tipo tyvek.

d. Estudio por un experto

Siempre que se trabaje con NMs muy tóxicos diariamente en cualquier cantidad y siempre que se superen los 10 mg una vez a la semana o los 100 mg en un mes.

Por tanto, por ejemplo cuando se trabaje con NTC diariamente, da igual la cantidad y el tiempo de la duración de la tarea, se deberá realizar un estudio

higiénico pormenorizado incluyendo medición de partículas, de las tareas a las que está expuesto el investigador.

En este caso, es necesario evaluar para saber que equipos de protección individual debe portar el trabajador.

11 BIBLIOGRAFÍA

- (1) L. Liz-Marzán. Materials Today, (2004)
- (2) Gamo-Aranda, J.; Tutor-Sánchez, J. D. Enseñar nanotecnología a través de nuestros antepasados. Momento 2015
- (3) Phantoms, 2017. Catalogue of Nanoscience & Nanotechnology Companies in Spain 2017
- (4) Oberdörster, G.,. Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain. Inhalation Toxicology. 2004
- (5) Oberdörster, G.,. Toxicology of nanoparticles: a historical perspective. Nanotoxicology. 2007
- (6) Veiga-Álvarez y otros. Riesgos para la salud y recomendaciones en el manejo de nanopartículas en entornos laborales. Med. segur. trab. vol.61 Madrid abr./jun. 2015
- (7) Bianchi M. Lipopolysaccharide Adsorbed to the Bio-Corona of TiO₂ Nanoparticles Powerfully Activates Selected Pro-inflammatory Transduction Pathways. Front. Immunol. 2017
- (8) Hoshyar N. The effect of nanoparticle size on in vivo pharmacokinetics and cellular interaction. Nanomedicine. 2016
- (9) Greish. K. Size and surface charge significantly influence the toxicity of silica and dendritic nanoparticles. Nanotoxicology, November 2012
- (10) UNE-ISO/TR12885, 2010. Nanotecnologías. Prácticas de seguridad y salud en lugares de trabajo relacionados con las nanotecnologías.
- (11) Oberdörster, G. Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain. Inhalation Toxicology. 2004
- (12) Oberdörster, G.,. Toxicology of nanoparticles: a historical perspective. Nanotoxicology. 2007
- (13) Oberdorster, G.,. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. Environ. Health Perspect 2005
- (14) Li, Y.,. The Trigeminal Pathway Dominates the Nose-to-Brain Transportation of Intact Polymeric Nanoparticles: Evidence from Aggregation-Caused Quenching Probes. Journal of Biomedical Nanotechnology. 2019

- (15) Poland,. Dermal Absorption of Nanomaterials. Institute Occupational Medicine. 2013
- (16) Tinkle, Skin as a route of exposure and sensitization in chronic beryllium disease.. Environ Health Perspect. 2003.
- (17) Gautam, A.,. Dermal exposure of nanoparticles: an understanding.. Journal of Cell Tissue Research,, 2011
- (18) Díaz, B.,. SPRL UPM. Available at: [www.upm.es/sfs/Rectorado/Gerencia/Prevencion de Riesgos Laborales/Plan de Prevencion de Riesgos Laborales/Procedimientos del Plan de Prevencion/Procedimiento 005 VITRINAS DE GASES.pdf](http://www.upm.es/sfs/Rectorado/Gerencia/Prevencion%20de%20Riesgos%20Laborales/Plan%20de%20Prevencion%20de%20Riesgos%20Laborales/Procedimientos%20del%20Plan%20de%20Prevencion/Procedimiento%20005%20VITRINAS%20DE%20GASES.pdf). 2012 (Consulta: noviembre de 2020).
- (19) Holden, K. Evaluation of factors affecting the containment performance of traditional and nanomaterial fume hoods. University of massachusetts Lowell. 2013
- (20) Tsai SJ, Airbotne nanopartide exposures associated Airborne nopartide exposures associated. Nanoport Res. 2009
- (21) Jiménez Saborido, O.,. SPRL UPM.Available at: [www.upm.es/sfs/Rectorado/Gerencia/Prevencion de Riesgos Laborales/Plan de Prevencion de Riesgos Laborales/Procedimientos del Plan de Prevencion/PROCEDIMIENTO 008 .pdf](http://www.upm.es/sfs/Rectorado/Gerencia/Prevencion%20de%20Riesgos%20Laborales/Plan%20de%20Prevencion%20de%20Riesgos%20Laborales/Procedimientos%20del%20Plan%20de%20Prevencion/PROCEDIMIENTO%20008.pdf). 2016 (Consulta: Noviembre 2020)
- (22) NTP 233. Cabinas de Seguridad Biológica,. INSST 1989
- (23) Cena, Peters. Characterization and control of airbcme partides emitted during production of epoxy/ carbon nanotube nanocomposites. J. Occup Environ Hyg. 2011
- (24) Macher JM, First MW,. Effects of air flow rate and operator activity on containment of bacteria!aerosols in an class II safety cabinet. Appl Environ.1984
- (25) Lam, C.,. Pulmonary toxicity of single-walled carbon nanotubes in mice 7 and 90 daysfter intratracheal instillation.. Toxicology Sciencie. 2004.
- (26) Oberdörster G. Pulmonary effects of ultrafine particles. Int Arch Occup Environ Health. 2001

- (27) Castranova, V.,. Particles and the airways: basic biological mechanisms of pulmonary pathogenicity.. Appl Occup Environ Hyg. 1998
- (28) Límites de exposición profesional para agentes químicos en España. INSST, 2019.
- (29) Clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas. CE, 2008.
- (30) Infocar-quim,instituto nacional de seguridad y salud en el trabajo. Available at: (<http://infocarquim.insst.es/Forms/About.aspx>) (Consulta: Dicimbre de 2020)
- (31) IARC,[En línea] Available at: www.iarc.fr. (Consulta: Diciembre de 2020)
- (32) Potencial Exposición a Nanomateriales en Entidades de I+D+i. INSST, 2019.
- (33) (CAS), Chemical American Society. Available at: <https://www.cas.org/support/documentation/cas-databases>. Consultado: Agosto-Noviembre 2020