

# Nanotecnologías: Seguridad y salud laboral

Ruth Jiménez Saavedra  
Higienista Industrial  
ISTAS



- Proyectos internacionales sobre seguridad y salud de nanotecnologías:

País	Exposición, fuentes y vías	Riesgos para la salud	Riesgos para el medio ambiente
Australia	X		
Bélgica	X	X	
Canadá		X	X
China	X		X
Francia	X	X	X
Alemania		X	
Italia			X



- Proyectos internacionales sobre seguridad y salud de nanotecnologías:

País	Exposición, fuentes y vías	Riesgos para la salud	Riesgos para el MA
Japón	X	X	
Corea		X	
USA	X	X	X
Reino Unido	X	X	X

Otros países con proyectos relacionados con metrología de nanopartículas, caracterización y dimensiones socio-económicas: Dinamarca, Finlandia, Irlanda, Holanda, Nueva Zelanda, Suecia, Tailandia, Noruega.



- España:
- Acción estratégica de nanociencia y nanotecnología 2004-2007 (MEC). IMDEA Nanociencia
- Fundación Phantoms, Nanospain, M´Nano Modelling para nanotecnología, Nanomed

Fuentes: Woodrow Wilson Inventory of Nanotechnology, Health and Safety research, OECD 2nd WPMN Tour de table Summary, U.S EPA contact, DEFRA: Characterising the potential risks posed by engineered nanoparticles, Phantoms website, Nanospain website



# Nanomateriales bajo REACH

- De manera similar al resto de sustancias:
  - si la producción/importación >1 T/año: Registro (dossier de registro)
  - Si > 10 T/año: informe de seguridad química
- Los NM se encuentran bajo el principio de precaución establecido por REACH de igual manera que otras sustancias químicas
- Para aquellos producidos/importados >1 T/a  
Identificación de usos en el Dossier de registro, incluidos NM
- Para >10 T/a evaluación de peligros, evaluación físico-química



# Nanomateriales bajo REACH

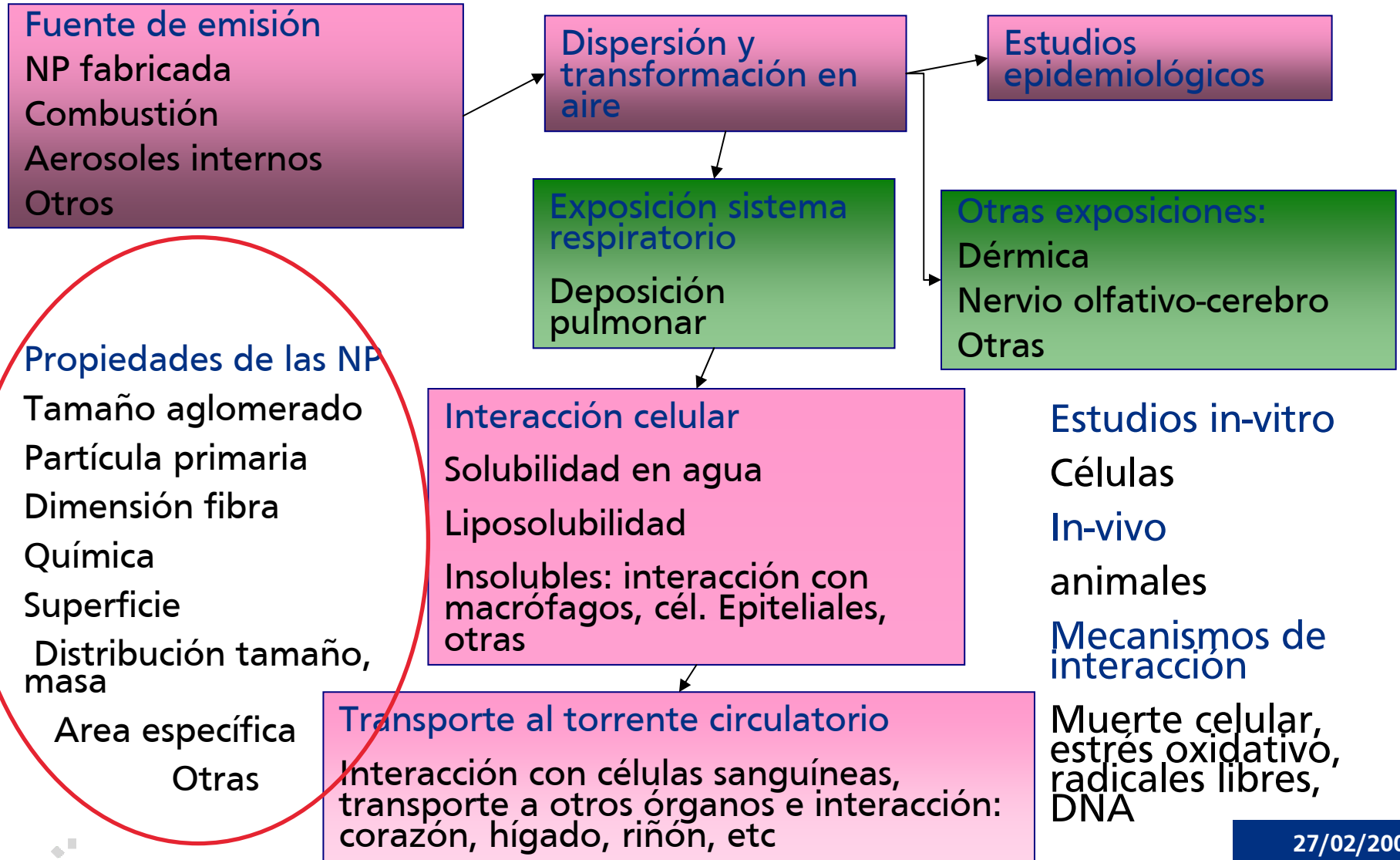
- **Precaución:** Las propiedades y por tanto peligros de NM pueden variar con respecto al mismo material en la escala no nano y deberán estar identificados.
- Los titulares de registro son responsables de actualizar la información suministrada en función de los avances tecnológicos y sobre toxicidad de NM.
- *Geert Dancet (director ejecutivo de la ECHA):* la consideración de NM derivados del material en la escala no-nano favorece la evaluación bajo REACH de información al considerarse dentro del tonelaje.



- ¿Qué exposiciones se están produciendo? Ciclo de vida de nanomateriales
  - Laboratorios, investigación
  - Operaciones con incremento de producción, (scale-up) del laboratorio a la industria
  - Producción/Fabricación
  - Transporte
  - Incorporación en productos
  - Residuos/Eliminación
  - Reciclado



# Diagrama de propiedades físico-químicas y su relación con efectos adversos para la salud







## Caracterización y estandarización de nanopartículas:

### Tipo de nanomateriales más comunes:

- Fullerenos
- Nanotubos de carbono
- Nanocables (nanowires)
- Quantum dots
- Nanopartículas de metales

### Parámetros a considerar:

Tamaño, forma, composición, solubilidad estructura cristalina, carga, características superficiales, grupo funcional, aglomeración



- Proyectos de estandarización desarrollados por ISO/TC 229 Nanotecnologías:
  - Terminología y definiciones de nanopartículas
  - Prácticas actuales en escenarios ocupacionales relativos a nanotecnologías
  - Métodos de medida para la caracterización de nanotubos de carbono de pared simple.
  - Uso de TEM (transmission electron microscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), UV-Vis-NIR espectrometría de absorción para la caracterización de nanotubos de carbono de pared simple.
- ISO/TR 27628 Atmósferas de trabajo-partículas ultrafinas, nanopartículas y aerosoles nanoestructurados- Caracterización y evaluación de la exposición por inhalación



- BSi (British Standards): Nanotecnologías: Guía de buenas prácticas para las especificaciones de nanomateriales manufacturados:
  - **Nanomaterial en polvo:** distribución del tamaño de partícula, distribución de la estructura cristalina, grado de aglomeración, área superficial específica, composición del aglomerado
  - **Nanotubos:** distribución de la longitud y diámetro, proporción longitud/diámetro, grosor de la pared, número de capas, pureza



- **Nanofibras y nanorods:** tamaño, longitud, diámetro, proporción longitud/diámetro, grado de aglomeración, área superficial, porosidad y análisis del material en bloque.
- **Nanomateriales en una dimensión, películas finas o recubrimientos:** grosor de la película, uniformidad de la película, composición química, fortaleza del enlace con el sustrato



- Riesgos potenciales para la salud, vía inhalatoria:
  - **Translocación:** NP pueden alcanzar zonas de los sistemas biológicos que no son accesibles por partículas de mayor tamaño → **incremento de la posibilidad de atravesar barreras celulares**
  - Si el **área superficial** influye en la toxicidad, las NP tienen una mayor superficie que partículas mayores de igual masa → **mayor toxicidad**



- Reducción de tamaño → **Aumento de la solubilidad** y por tanto incremento en la biodisponibilidad (a diferencia con partículas más grandes)
- **Diferentes propiedades físico-químicas** en relación a partículas más grandes → diferentes propiedades biológicas → diferente toxicidad
- **Comparación con fibras de amianto**, similar estructura fibrosa, proporción longitud/diámetro → persistencia y acumulación en los pulmones



- **Riesgos potenciales para la salud, vía dérmica:**  
Todavía no se ha demostrado que las NP puedan penetrar a través de esta vía, pero se contempla la posibilidad de entrada si la piel está deteriorada o dañada.
- **Riesgos potenciales para la salud vía ingestión:**  
Se ha postulado la entrada por esta vía, aunque en el campo laboral es la vía menos común y tampoco existen evidencias → Reducir entrada por esta vía



## Riesgos potenciales de los nanomateriales

- Riesgo de incendio y explosión:

Uno de los factores que contribuye a la facilidad de ignición y violencia explosiva de una nube de polvo es el tamaño de la partícula o área superficial específica. Por tanto, la tendencia general es:

↓ Tamaño ↑ área específica ↑ **facilidad de ignición y violencia explosiva**

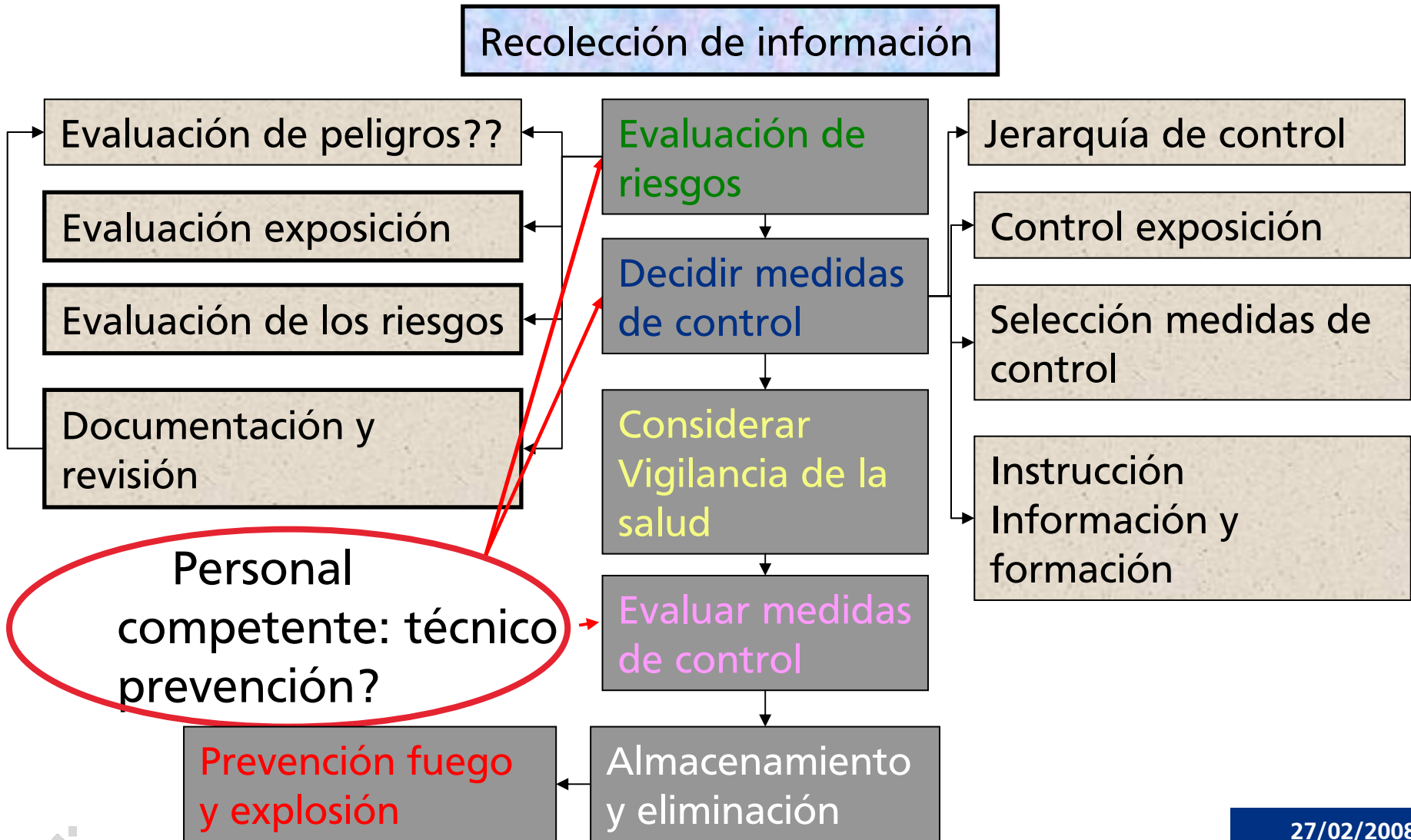
Necesidad de mas estudios para la determinación de explosividad para un rango de nanomateriales o nanopolvos.







# Gestión de riesgos: enfoque general para nanomateriales





- ¿Son peligrosas las nanopartículas?
- Clasificación en FDS, VLAs, CMR, PBT

A falta de conocimiento científico sobre toxicidad de todas y cada una de ellas (dada su gran variabilidad) las FDS no reflejan actualmente toda la información sobre la naturaleza peligrosa de los nanomateriales.

**PRINCIPIO DE PRECAUCIÓN:** considerarlos como peligrosos a no ser que haya suficiente información que demuestre lo contrario.



- ¿Qué información deberemos recoger?
  - Nombre comercial y técnico
  - ¿Existe FDS “adecuada”?
  - Composición química
  - Proporción del nanomaterial
  - Tipo de nanomaterial: NP, NT, fullereno...
  - Distribución del tamaño de partícula
  - Contiene supresores de polvo, ligado a otro material
  - Solubilidad
  - Toxicidad del material en escala “macro”



# Identificación de peligros

## MATERIAL SAFETY DATA SHEET



**Bayer MaterialScience**

**Bayer MaterialScience LLC**  
Product Safety & Regulatory Affairs  
100 Bayer Road  
Pittsburgh, PA 15205-9741  
USA

### TRANSPORTATION EMERGENCY

CALL CHEMTREC: (800) 424-9300  
INTERNATIONAL: (703) 527-3887

### NON-TRANSPORTATION

Bayer Emergency Phone: (412) 923-1800  
Bayer Information Phone: (800) 662-2927

### 1. Product and Company Identification

Product Name: CARBON NANOTUBES  
Material Number: 4387566  
Chemical Family: Nanoscale Carbon Product

### 2. Hazards Identification



# Identificación de peligros

## 2. Hazards Identification

### Emergency Overview

**CAUTION!** Color: Black Form: solid Agglomerate Odor: Odorless.  
Product may be ignited by flame, excessive heat, or static electricity. May cause respiratory tract irritation. May cause allergic respiratory reaction. May cause allergic skin reaction.

### Potential Health Effects

Primary Routes of Entry: Inhalation, Skin Contact, Eye Contact

Medical Conditions Aggravated by Exposure: Respiratory tract disorders, Skin disorders, Eye disorders

### HUMAN EFFECTS AND SYMPTOMS OF OVEREXPOSURE

#### Inhalation

##### Acute Inhalation

For Product: CARBON NANOTUBES

May cause mechanical irritation.

For Component: Cobalt and cobalt compounds

May cause occupational asthma.



# Identificación de peligros

## TRANSPORTATION EMERGENCY

CALL CHEMTREC..... : (800) 424-9300

INTERNATIONAL ..... : (703) 527-3887

## NON-TRANSPORTATION

HCST EMERGENCY PHONE : (412) 923-1800

HCST INFORMATION PHONE: (617) 630-5800

### Section 1: Product and Company Identification

**Product Name:** Nano-Tantalum Powder  
**Material Number:** 1004070  
**Product Code:** 64943XXX  
**Chemical Name:** Tantalum  
**CAS Number:** 7440-25-7  
**Formula:**

### Section 2: Composition/Information on Ingredients

#### HAZARDOUS INGREDIENTS

<u>Ingredient Name/ CAS Number</u>	<u>Exposure Limits</u>	<u>Concentration</u>	
		<u>Min.</u>	<u>Max.</u>
Tantalum	OSHA / PEL A	0.0%	1000%



# Identificación de peligros

<u>Ingredient Name/ CAS Number</u>	<u>Exposure Limits</u>	<u>Concentration</u>	
		<u>Min.</u>	<u>Max.</u>
Tantalum 7440-25-7	<b>OSHA (PEL):</b> 5.00 mg/m <sup>3</sup> TWA <b>ACGIH (TLV):</b> 5.00 mg/m <sup>3</sup> TWA	0%	100%

Exposure limit for: Tantalum, Metal

## Section 3: Hazards Identification

### EMERGENCY OVERVIEW

**WARNING!** Spontaneously Combustible. **Color:** Grey **Form:** Solid Powder **Odor:** Odorless  
May cause mechanical irritation to the eyes, skin and respiratory tract. May cause lung damage. Dust or fumes may be a fire and explosion hazard when exposed to high temperature or ignition. Ground containers and equipment before transferring to avoid static sparks. May form explosive dust-air mixtures. Irritating gases/fumes may be given off during burning or thermal decomposition.



## 1. Evaluación de peligros:

- Consideración de vías de entrada, principalmente inhalatoria, además dérmica e ingestión
- Riesgos de incendio y explosión
- 4 grupos para consideración de NM:
  - **CMAR:** cancerígenos, mutágenos, asmágenos, tóxicos para la reproducción
  - **Fibroso:** ratio longitud/diámetro insoluble
  - **Insolubles:** que no estén en las otras dos categorías
  - **Solubles**
- Comparación con el material de mayor tamaño
- Asumir mayor grado de toxicidad que el material fuera de la nanoescala





## 2. Evaluación de la exposición:

Los riesgos van asociados a la naturaleza del material y las exposiciones a las que se puedan ver sometidas las personas. Recogida de información:

- **Tareas** donde exista posibilidad de exposición: mantenimiento, limpieza, producción, transporte y almacenamiento...
- **Personal:** trabajador/a directo, trabajadores/as adyacentes, visitantes, contratados, responsables...
- **Rutas:** inhalación, dérmica, ingestión
- **Probabilidad de exposición:** trabajo normal, derrame accidental, mantenimiento...



## 2. Evaluación de la exposición:

- Frecuencia de la exposición: diaria, ocasional...
  - A qué nivel y cuánto tiempo (monitorización)
  - Presencia de NM en aire, superficies, otras localizaciones
  - Medidas de control para cada una de las tareas
- Información incompleta e insuficiente: aplicación del **principio de precaución** y determinar las áreas donde existen dudas. Establecimiento de medida/muestreo de la exposición.



## 3. Evaluación de los riesgos:

Una vez determinados los peligros y la exposición podemos estimar el riesgo.

Priorización:

- Riesgos más peligrosos para la salud
- Riesgos que son más probables de ocurrir primero
- Riesgos que se pueden afrontar más rápidamente

## 4. Documentación y revisión:

Guardar toda la documentación obtenida y actualización periódica debido al carácter emergente de la tecnología y continuos avances



- Jerarquía de control





## Medidas de control

- **Eliminación:** consideración si el uso de NM justifica el incremento del riesgo
- **Sustitución:** reducir la probabilidad de exposición, utilización de agentes ligantes, supresores de polvo, material líquido, pasta, granulado
- **Encerramiento:** del proceso o la persona
- **Medidas técnicas:** sistemas de extracción (filtros HEPA, mantenimiento regular y control de eficacia, diseñar el proceso para evitar salpicaduras, derrames...
- **Medidas organizativas:** reducción de personal, tiempo, restricción de acceso, formación e información, instrucciones de trabajo, vigilancia de la salud. Limpieza de ropa y lugar de trabajo frecuente.



- Equipos de protección individual:
  - Protección respiratoria:
    - P3 y FFP3 (filtros fibrosos, fibra de vidrio, celulosa)
    - Test de estanqueidad de la protección respiratoria: **para cada individuo**
  - Protección dérmica (consideraciones)
    - Adecuidad frente al riesgo y condiciones de trabajo
    - Ergonomía del usuario (individual)
    - Adecuidad con el usuario (tamaño)
    - Asegurar que no incrementan el riesgo
    - Mantenimiento y eliminación
    - Tejido de polietileno (mejor que algodón y papel)
    - Guantes (doble capa): vinilo. No sólo material, grosor y forma de fabricación



# Control banding approach

		INDICE DE EXPOSICIÓN				
INDICE DE IMPACTO		A	B	C	D	E
	A	Light Yellow	Light Yellow	Light Yellow	Light Orange	Light Orange
	B	Light Yellow	Light Yellow	Light Yellow	Light Orange	Orange
	C	Light Yellow	Light Yellow	Light Orange	Orange	Orange
	D	Light Orange	Light Orange	Orange	Orange	Orange
	E	Orange	Orange	Orange	Orange	Red

Medida de control

A.D. Maynard



Ventilación general



Encerramiento/contención



Medidas técnicas



Especialista

Índice de exposición:

- Ambiente pulvígeno
- Cantidad usada

Índice de impacto:

- Peligro del material
- Superficie/área
- Actividad de la superficie
- Tamaño
- Forma



- Patrón de referencia (benchmark) de exposición:
  - NM fibroso: 0.01 fibras/ml
  - CMAR: 0.1 x OEL mg/m<sup>3</sup>
  - NM insoluble: 0.066 x OEL mg/m<sup>3</sup>
  - NM soluble: 0.5 x OEL mg/m<sup>3</sup>

BSI PD 6699-2:2007 Nanotechnologies: guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials





### Formación e información de los trabajadores:

- Nombres de las sustancias a las que están expuestas y peligros
- Cualquier límite de exposición relevante aunque no estén legalmente establecidos
- Información que aparece en las FDS, asegurar el correcto entendimiento
- Informarles sobre los resultados de la evaluación de riesgos y cualquier resultado de muestreos
- Precauciones que han de tener en cuenta
- Instrucciones de trabajo
- Equipos de protección



- Consideraciones de exposición al material fuera de la escala nano aunque no es completamente adecuado
- Recoger información sobre el nanomaterial usado y tiempo de exposición para construir un perfil en caso de aparecer síntomas y establecimiento de un punto inicial de la salud de los trabajadores/as para detectar posibles cambios sobre la salud



- Muestreo:
  - Identificación de fuentes de emisión
  - Evaluación de la efectividad medidas de control
  - Cumplimiento con VLA, WELs, TLVs, MAKs
  - Identificación de fallos o deterioro de las medidas de control

Instrumentos de muestreo recogidos en PD  
ISO/TR 27628



Instrumentos de muestreo recogidos en PD ISO/TR 27628:

- Medición directa: número, masa y superficie
- Medición indirecta de número, masa y superficie

Estrategia de muestreo desarrollada por NIOSH



Fuente: Naneum Ltd



- Según recomendaciones de la estrategia desarrollada por NIOSH:  
**Importante:** independientemente de los parámetros métricos y de los métodos elegidos para el muestreo de la exposición, es crítico que se realicen mediciones **ANTES** de la producción o procesamiento del NM, para establecer datos iniciales de background sobre la exposición.



- Desarrollo de un plan de eliminación residuos (para sólidos y líquidos) que incluyan:
  - Nanomateriales puros
  - Material contaminado: contenedores, trapos, equipos de protección, ropa
  - Suspensiones líquidas que contengan NM
  - Matrices sólidas que contengan NM con posibilidad de ser liberado (friables)
- Cualquier equipo usado para la fabricación deberá ser descontaminado antes de ser desechado o reutilizado



- Almacenamiento:
  - En contenedores de residuos: estanqueidad, etiquetado (incluyendo peligros conocidos y sospechosos)
  - Bolsas de plástico: para materiales, equipos, trapos, filtros que contengan NM y situarlo en un sistema de extracción, cerrar e introducir en una segunda bolsa herméticamente cerrado y etiquetarlo.
- Eliminación:
  - Tratamiento similar al de residuos peligrosos aunque se desconozcan los datos de toxicidad (**Principio de precaución**)



- Derrames accidentales y accidentes:
  - Desarrollo de una estrategia específica y formación de personal especializado para casos de emergencia
  - Posterior a la evaluación de riesgos para determinar los pasos a tener en cuenta:
    - Demarcación del área afectada
    - Uso de materiales absorbentes para contener el derrame
    - Medidas que reduzcan la dispersión del contaminante
    - Gestión adecuada de todo el material contaminado





## Prevención fuego y explosión

- Nubes de polvo difíciles de visualizar
- Consideración de NM: diseño de equipo eléctrico protegido para el polvo
- Reducción de posibles fuentes de ignición
- NM de metales y óxidos de metales pueden explosionar en contacto con el aire: **principio de precaución**: utilización de atmósferas inertes, atmósferas controladas en zonas de manejo y almacenamiento (Ojo!!: reducción de O<sub>2</sub>)
- Existe una necesidad de más estudios específicos sobre riesgos de explosión
- Utilización de calzado anti-estático para evitar electricidad estática y posible fuente de ignición



# Conclusiones

- Recolección de información: fundamental para la evaluación de riesgos
- Principio de precaución: considerar NM como peligrosos hasta que se recojan suficientes evidencias de lo contrario
- Caracterización de los NM (entre los producidos artificialmente y de manera natural: humos diesel, emisiones)
- Integrar planes de Seguridad y Salud en la fase de diseño (encerramiento, evitar la liberación del contaminante)
- Desarrollo de planes específicos sobre la seguridad de estos materiales
- Utilización simultánea de medidas de control y aplicar estas de manera específica. Programa de control de dichas medidas
- Formación e información de trabajadores



## Conclusiones

- Planes específicos de emergencias y trabajadores asignados (formación específica)
- Desarrollo de instrucciones, planes y protocolos de trabajo
- Plan de gestión de residuos y materiales contaminados con los NM
- Actualización y documentación de la información



# Referencias

- Nanotechnologies – Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials. PD 6699-2:2007 BSi
- Guidance on the labelling of manufactured nanoparticles and products containing manufactured nanoparticles. PAS 130:2007 BSi
- Nanotechnologies – Part 1: Good practice guide for specifying manufactured nanomaterials. PD 6699-1:2007
- ISO/TC 229 N 230 Nanotechnologies
- Nanosafe: Safe production and use of nanomaterials. European Integrated Project supported through the Sixth Framework Programme for Research and Technological Development, newsletter 2, february 2008
- NIOSH. Approaches to Safe Nanotechnology: An information exchange with NIOSH. 2007
- Characterising the potential risks posed by engineered nanoparticles. A second UK Government Research Report. HM Government. [www.defra.gov.uk](http://www.defra.gov.uk)
- Literature review – explosion hazards associated with nanopowders HSL/2004/12. Health and Safety Laboratory, UK.
- A.D Maynard. *Nanotechnology: The next big thing or much ado about nothing?* *Ann. Occup. Hyg*, Vol 51
- [www.naneum.com](http://www.naneum.com)



## Referencias

- Mark, D. Presentation at the EuroNanOSH 2007 Conference. *Managing nanotechnology risks to workers: integration of health and safety into the workplace*
- Silbergeld E. Presentation at the EuroNanOSH 2007 Conference. *Looking as we leap: prudent risk assessment for nanotechnologies.*
- M. Berges, Presentation at the EuroNanOSH 2007 Conference: *Control technologies to prevent exposure to nanoparticles*
- O. Witschger, Presentation at the EuroNanOSH 2007 Conference: *Assessing inhalation exposure to nanoaerosols in the workplace*
- J. Ragot, Presentation at the EuroNanOSH 2007 Conference, *Integrating safety into nanomaterial production – Key to succes.*
- Thomas Schneider et al. TemaNord 2007-581: *Evaluation and control of occupational health risks from nanoparticles*
- Nanosafe: Efficiency of fibrous filters and personal protective equipments against nanoaerosols. European Integrated Project supported through the Sixth Framework Programme fro Research and Technological Development, January 2008



Gracias por su atención!!!!

<http://video.google.es/videoplay?docid=3542672728670824432&q=nanotechnology&pr=goog-sl>