

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

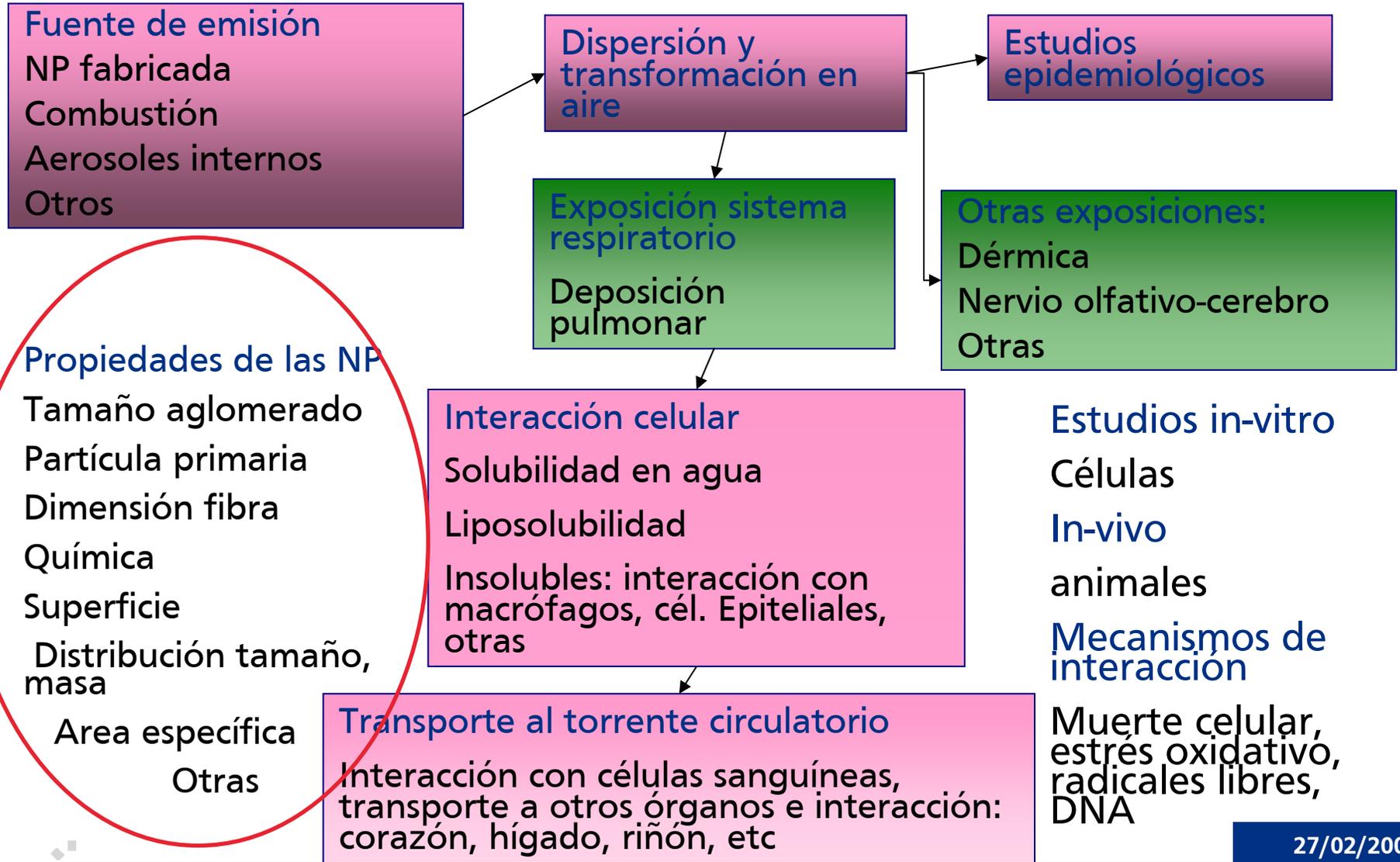
- **Precaución:** Las propiedades y por tanto peligros de NM pueden variar con respecto al mismo material en la escala no nano y deberán estar identificados.
- Los titulares de registro son responsables de actualizar la información suministrada en función de los avances tecnológicos y sobre toxicidad 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



- 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:

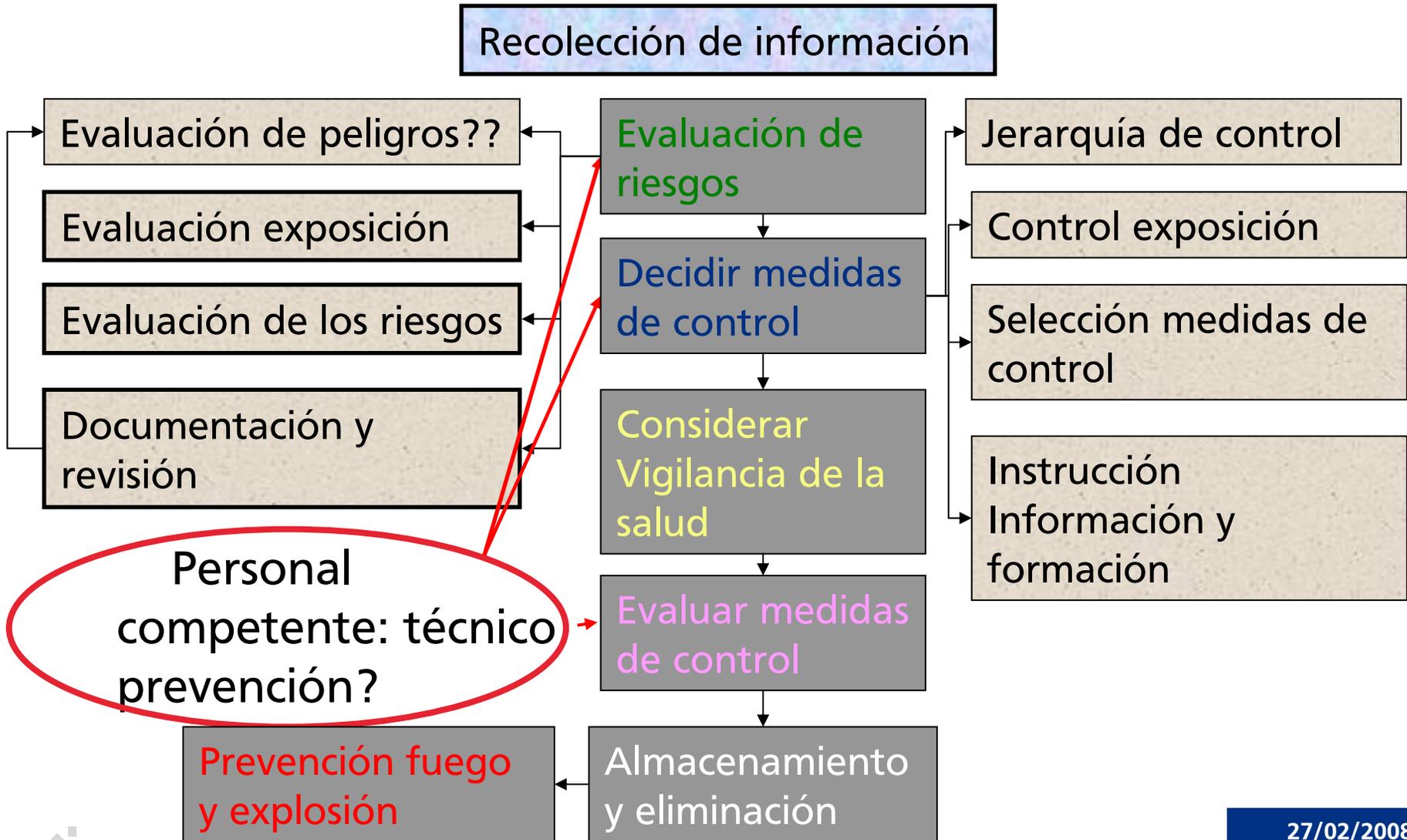
↓ Tamaño ↑ área específica ↑ **facilidad de ignición y violencia explosiva**

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 N	00%	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	OSHA (PEL): 5.00 mg/m ³ TWA ACGIH (TLV): 5.00 mg/m ³ 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/m³
 - NM insoluble: 0.066 x OEL mg/m³
 - NM soluble: 0.5 x OEL mg/m³

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 O₂)
- 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
- 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



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>