

Nanotecnologías: Seguridad y salud laboral

Brasil
12/12/08

Ruth Jiménez Saavedra CMIOSH
LFOH

Higienista Industrial

ISTAS

ruth.jimenez@istas.ccoo.es

Proyectos internacionales sobre toxicidad



- 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.

Legislación???



Nanomateriales bajo REACH

Declaraciones de Geert Dancet (ECHA Executive Director)

- 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 (sin información no hay comercialización)
- 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.
- la consideración de NM derivados del material en la escala no-nano favorece la evaluación bajo REACH de información al considerarse dentro del tonelaje.
- Las autoridades competentes de cada Estado miembro podrá exigir más información sobre los nanomateriales



Nanomateriales bajo REACH

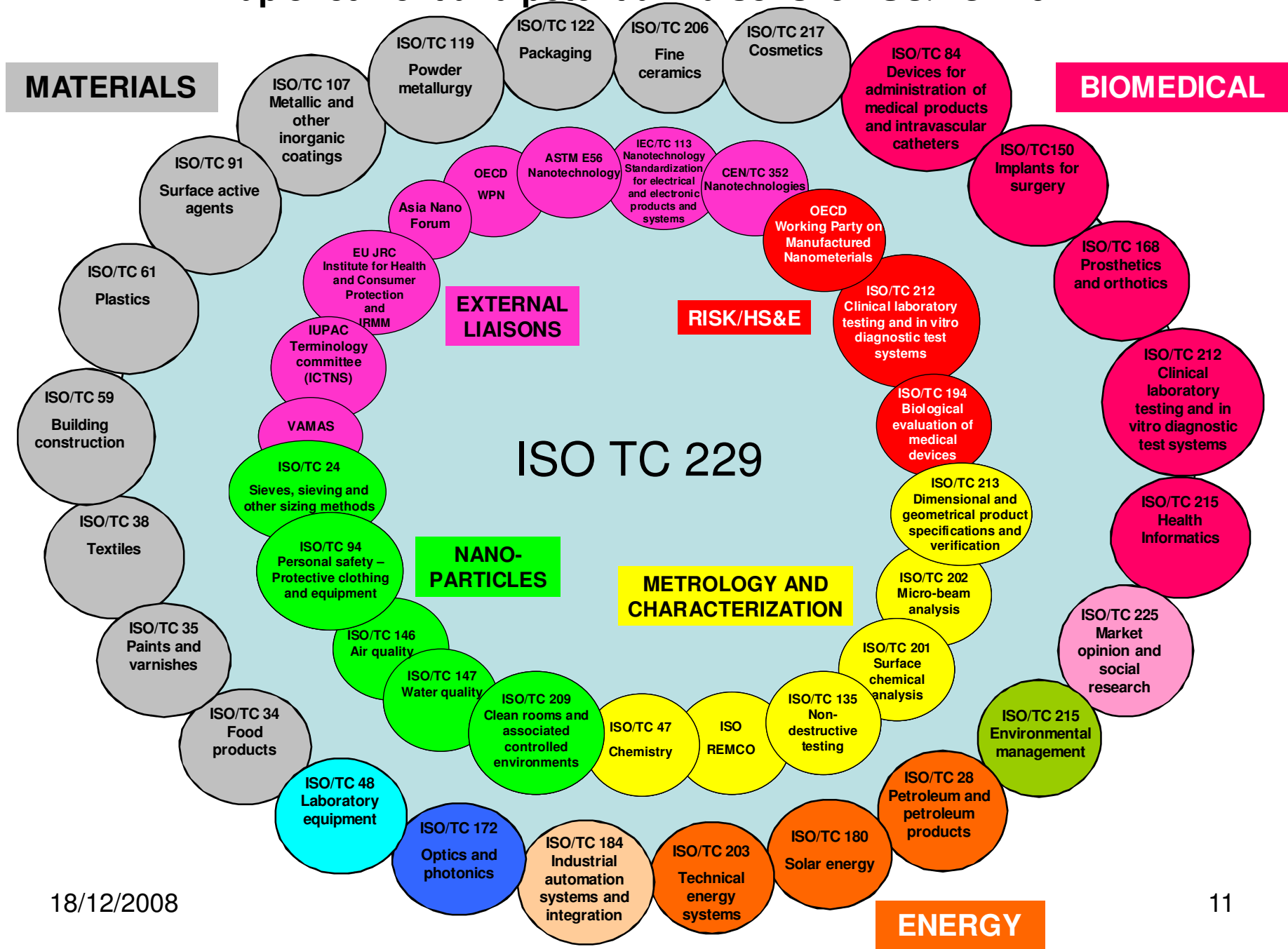
- Preocupaciones:
 - El reglamento **no habla específicamente de nanomateriales**
 - ¿Qué pasa con aquellos nanomateriales que no entran en el tonelaje requerido por REACH? ¿Quedan exentos de regulación, informe de seguridad química y evaluación?
 - A falta de datos toxicológicos, ¿no deberían estar sujetos a autorización?
 - Al no estar clasificados todavía como peligrosos por la directiva 67/548 EC no están sujetos a autorización y restricción (a no ser que si lo estén en la escala macro)
 - Resolución de la CES: REACH ha dejado fuera a los nanomateriales

Estandarización, nomenclatura



- Proyectos de estandarización desarrollados por **ISO/TC 229** Nanotecnologías:
 - Terminología y definiciones de nanopartículas
 - Métodos de medida para la caracterización y monitorización de nanoestructuras
 - Seguridad, salud y medio ambiente
 - Especificaciones de NM
- **ISO/TR 27628** Atmósferas de trabajo-
partículas ultrafinas, nanopartículas y
aerosoles nanoestructurados-
Caracterización y evaluación de la exposición
por inhalación

Map of current and potential liaisons for ISO/TC 229



Efectos potenciales de los nanomateriales



Riesgos potenciales de los nanomateriales

- Inhalación:
 - **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
- Vía dérmica:
 - Entrada a través de piel dañada y/o deteriorada.
- Ingestión:
 - Vía de entrada menos frecuente en el ámbito laboral

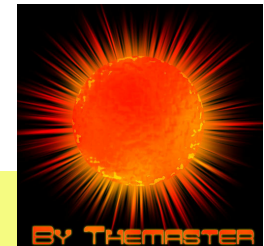


Riesgos potenciales de los nanomateriales

- 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.

FP6: Nanosafe: Cómo estimar el riesgo de explosión de nanoaerosoles



- ¿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/Gestión
 - Reciclado



Gestión de riesgos: enfoque general para nanomateriales

Recolección de información





- ¿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 / DEFA	0%	100%



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. Identificación de peligros (categorización):

- 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.



- 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



- 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



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 procesado del NM, para establecer datos iniciales de background sobre la exposición.



Evaluación de los riesgos

- **Masa:**
 - Impactador de cascada (bajo coste, facilidad de uso y medida directa de masa)
 - TEOM (tapered element oscillating microbalance)
 - SMPS (Scanning mobility particle sizer)
 - ELPI (Electrical low pressure impactor)
- **Número:**
 - SMPS
 - ELPI
 - CPC (contador de condensación de partículas)
 - Microscopía electrónica (análisis de muestras)



Evaluación de los riesgos

- **Area superficial:**
 - Cargador de difusión
 - ELPI (Electrical low pressure impactor)
 - Microscopía electrónica
 - SMPS
 - Monitor de área superficial
- **Recogedores de partículas:**
 - Precipitador térmico y selector de tamaño
 - Muestreadores de partículas cargadas
 - Impactadores de cascada (cascade impactor)



3. Estimación de los riesgos:

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

Priorización:

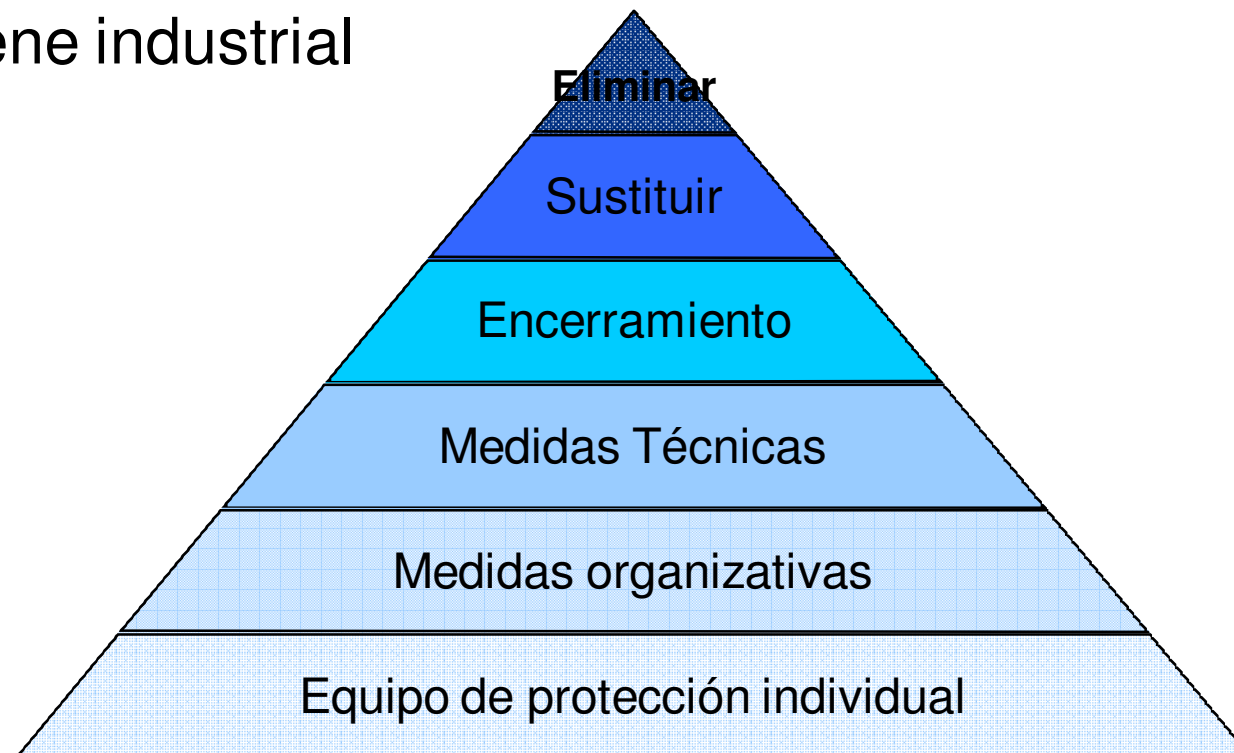
- Riesgos más peligrosos para la salud
- Riesgos que son más probables de ocurrir primero
- Riesgos que se pueden afrontar más rápidamente

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 en la higiene industrial





Medidas de prevención y control

- **Eliminación:** consideración si el uso de NM justifica el incremento del riesgo
- **Sustitución:** cambiar el NM o proceso con el fin de reducir la exposición: utilización de agentes ligantes, supresores de polvo, material líquido, pasta, granulado, pellets en lugar de polvo
- **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.



Control banding approach

		INDICE DE EXPOSICIÓN				
		A	B	C	D	E
INDICE DE IMPACTO	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



- Equipos de protección individual (Nanosafe2):
 - 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



- Consideración de **trabajadores especialmente sensibles**
- 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
- NIOSH: “Interim guidance for the medical screening of workers potentially exposed to engineered nanoparticles”



Participación de los trabajadores

Cualquier persona implicada directamente o que podría verse afectada por la utilización de nanomateriales debería estar directamente integrada en las estrategias de gestión de riesgos



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



- 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

- Caracterización del nanoaerosol (tamaño, distribución, forma, área superficial, carga, composición de la partícula y composición superficial)
- 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

- No existen suficientes datos de toxicidad y por tanto no hay una clara identificación de peligros
- Los datos existentes suscitan una elevada preocupación (Poland y Maynard, semejanza entre NTC y amianto)
- Puesta en el mercado sin haber sido previamente evaluadas
- Inversiones tecnológicas > inversiones seguridad y salud
- REACH puede dejar fuera a muchos de estos materiales/Regulación insuficiente



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



Conclusiones

- Utilización simultánea de medidas de control y aplicar estas de manera específica. Programa de control de dichas medidas
- Participación, formación e información de trabajadores
- 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 for Research and Technological Development, January 2008



Referencias

- ⇒ BAuA/VCI (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin/Verband der Chemischen Industrie), 2007-Guidance for handling and use of nanomaterials at the workplace. http://www.baua.de/nn_49456/en/Topics-from-A-to-Z/Hazardous-Substances/Nanotechnology/pdf/guidance.pdf
- ⇒ Castranova, V., & Shvedova, Kagan, V. E., Baron, P., Mercer, R., Hubbs, A. F., Gandelsman, V., Arepalli, S., Gorelik, O., Johnson, V., Jurray, A. R., Kisin, E.,(2005). Pulmonary toxicity of carbon nanotubes. *Toxicologist*, 84(Suppl 1), 212, 2005.
- ⇒ Comisión Europea 2008, COM (2008) 366 final, Communication from the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee.
- ⇒ HSE (Health and Safety Executive) 2006, RR513, The assessment of different metrics concentration of nano (Ultrafine) particles in existing and new industries. <http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr513.pdf>
- ⇒ US ORC Task Force on Nanotechnology 2008, <http://www.orc-dc.com/Nano.Guidelines.Matrix.htm>

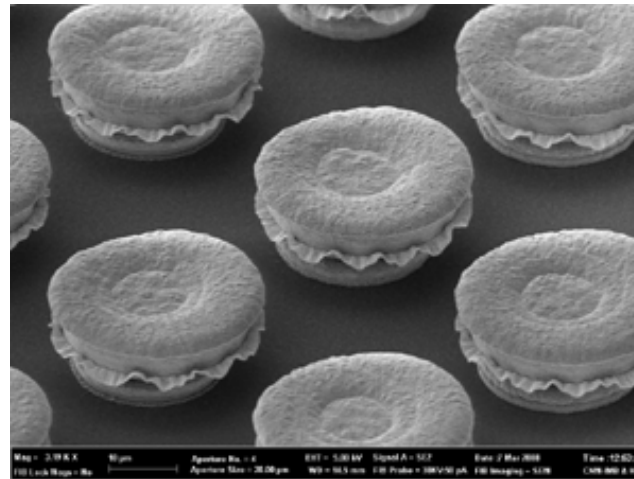


Referencias

- Luster, M.I, and Simeonova, P.P., Shvedova, A., Young, S.H., Leonard, S.S., Chapman, R., Salmen, R., Hulderman, T., Li, Z., *Cardiovascular Effects of Pulmonary Exposure to Single-Wall Carbon Nanotubes*. Environmental Health Perspectives, 115:3, 2007).
- MacNee, W. & Donaldson, K. Brown, S., Stone, Seaton, A., Wallace, W.A.H., Maynard, A., Kinloch, I., Duffin, R., Poland, A., Craig, V., *Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study*, Nature Nanotechnology 3, 423 - 428 (2008).
- U.S DOE (Department of Energy) 2007, Nanoscale Science Research Centers, *Approach to nanomaterials ES&H*.
[http://www.er.doe.gov/bes/DOE NSRC Approach to Nanomaterial ES&H.pdf](http://www.er.doe.gov/bes/DOE_NSRC_Approach_to_Nanomaterial_ES&H.pdf)
- U.S National Nanotechnology Initiative 2006 “*Environmental, Health and Safety Research Needs for Engineered Nanoscale materials*”
[http://www.nano.gov/NNI EHS research needs.pdf](http://www.nano.gov/NNI_EHS_research_needs.pdf)



Gracias por su atención!!!!



Fuente: "El Mundo"

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

<http://www.youtube.com/watch?v=EEO1xBMzwak>