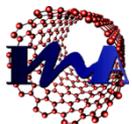


# Riesgos de la Nanotecnología

## *Manejo Seguro de Nanomateriales*

M. Pilar Lobera

INSTITUTO DE NANOCIENCIA DE ARAGÓN

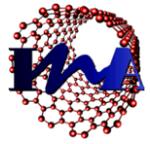


Instituto Universitario de Investigación  
en Nanociencia de Aragón  
Universidad Zaragoza

*San Sebastián*  
*Junio, 2018*



**Universidad**  
Zaragoza



**Análisis de Riesgos**

**Percepción del Riesgo**

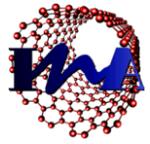
**Evaluación de Riesgos**

**Nanotecnología**

**Exposición a NM**

**Manejo seguro de NM**

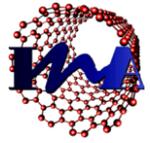
# ¿Qué es el Análisis de Riesgos?



Es la identificación de eventos no deseados que pueden conducir a una situación peligrosa



# ¿Qué es el Análisis de Riesgos?



Identificación  
de Riesgos

¿Qué puede ocurrir? ¿Qué mecanismos hacen que esos eventos sucedan?

Análisis de  
consecuencias

¿Cuáles son las consecuencias?

Estimación  
del Riesgo

¿Con qué frecuencia?

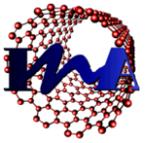
Decisión

¿El riesgo es aceptable?

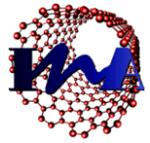
Reducción del  
Riesgo

Evaluación de posibles acciones de reducción de riesgos  
Seguimiento

# Percepción del Riesgo



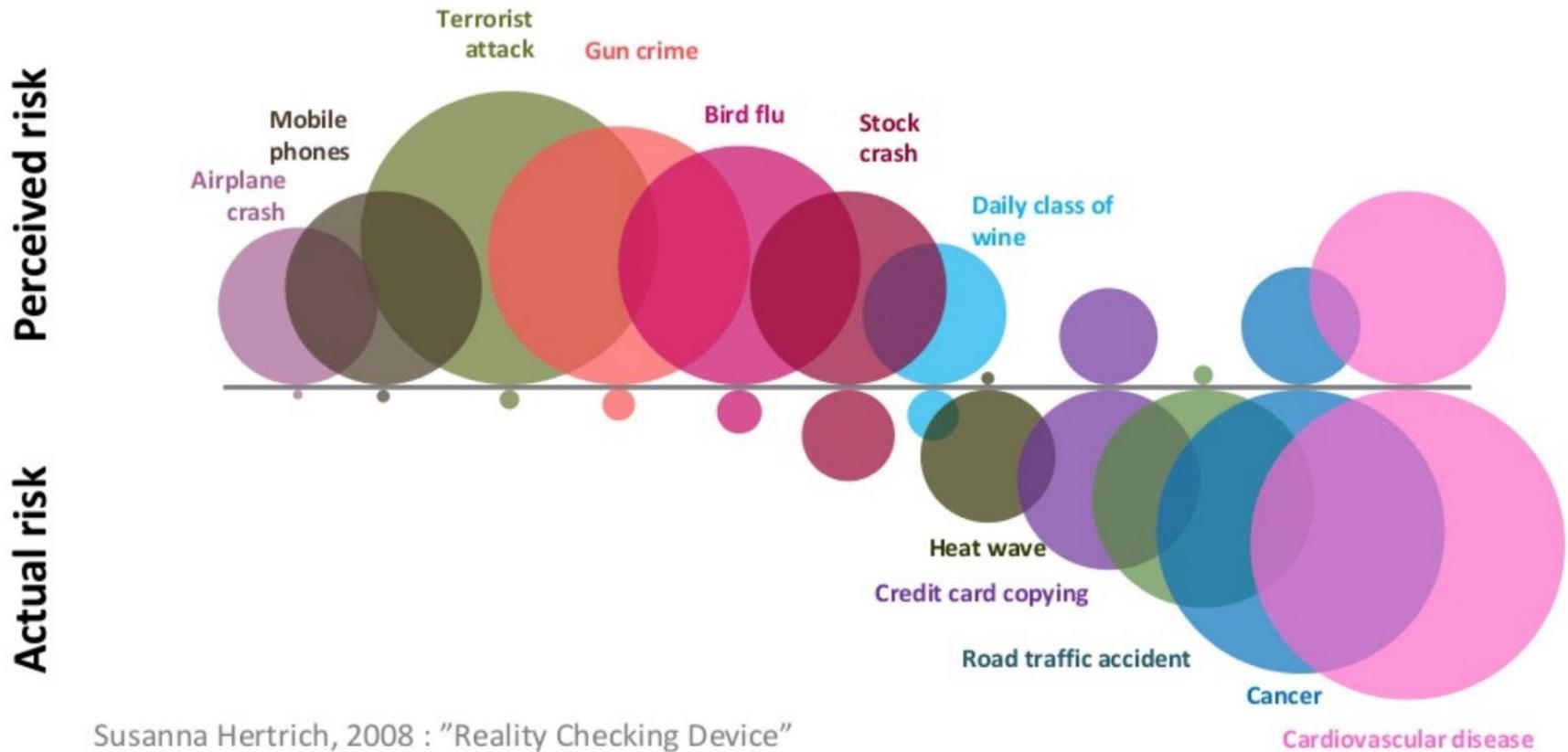
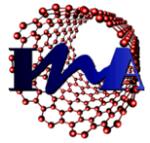
# Percepción del Riesgo



- ❑ La **percepción del riesgo** es una **opinión (SUBJETIVA)** de la probabilidad de riesgo (la probabilidad de enfrentar daños) asociados con la realización de una determinada actividad o la elección de un determinado estilo de vida.
- ❑ El riesgo forma **parte de nuestro estilo de vida**, no existe un estilo de vida con riesgo cero.
- ❑ La **percepción del riesgo** (ante una misma actividad) **puede variar**, dependiendo de factores como si el riesgo es asumido voluntariamente o si sentimos que podemos controlar el nivel de riesgo.

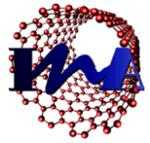


# Percepción del Riesgo



Susanna Hertrich, 2008 : "Reality Checking Device"

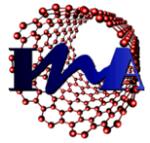
# Evaluación del Riesgo



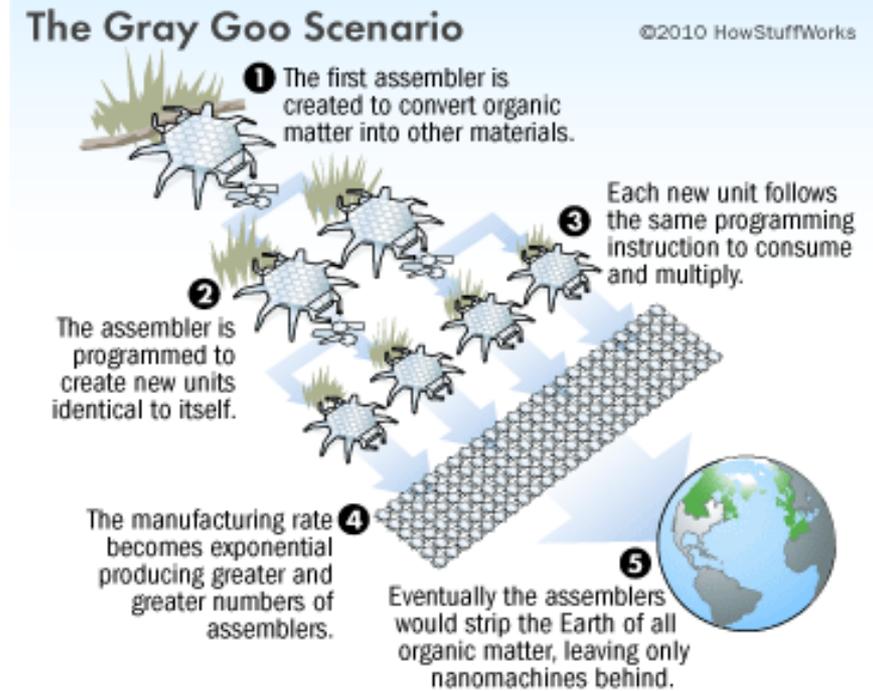
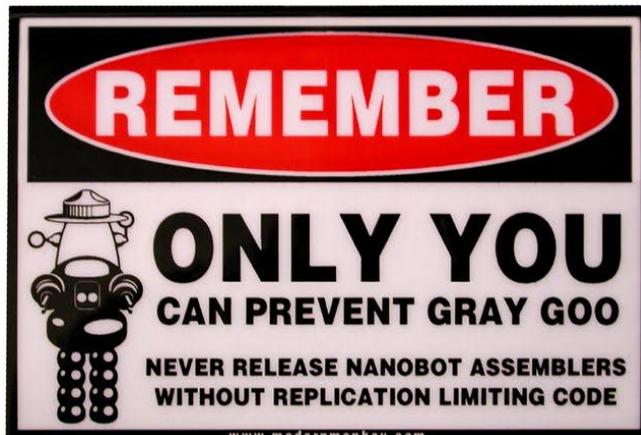
- ❑ La **falta de información**, o de datos concretos, acerca del nivel de riesgo involucrado en una actividad determinada puede hacer que un **riesgo se perciba de forma distorsionada**. Sin información objetiva, es más probable que se tomen decisiones equivocadas (por exceso o por defecto)
- ❑ Entender la **evaluación de riesgos** (que define el riesgo con prudencia) nos permite **tomar una decisión** en base a la información que tenemos y sopesar el riesgo de una determinada actividad con los beneficios derivados de esa actividad.
- ❑ El miedo disminuye a medida que la información (fiable) aumenta.  
**Requiere credibilidad por parte de los expertos**



# ¿Y que pasa con la Nanotecnología?

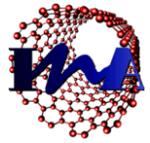


- ❑ La Nanotecnología ha estado plagada de exageraciones, pero el cinismo y la crítica no se han quedado atrás.
- ❑ (Malos) escritores de ciencia ficción han intentado explotar los temores de la sociedad sobre esta ciencia. Alertando de que una “plaga gris”<sup>[1]</sup> de nanobots podría convertir en asesinos y poblar la tierra...



[1] Drexler. *Engines of Creation*, de 1986

# ¿Y que pasa con la Nanotecnología?



## Preocupación creciente

**Riesgos reales** del manejo de nanomateriales, que siempre pueden minimizarse con las medidas de control adecuadas,

**Percepción** de estos riesgos por parte del público puede cambiar la imagen favorable que los sondeos de opinión reflejan en relación con la Nanotecnología [1].



Hace más de una década, Maynard [2] ya identificó los **riesgos** asociados a la **nanotecnología** como uno de los **obstáculos** que se tendrían que superar para su completo desarrollo.

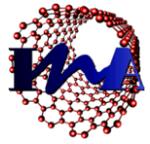
**Una percepción distorsionada** de los riesgos asociados a la nanotecnología por parte de la sociedad podría llevar asociada **una excesiva presión normativa** del sector lo que supondría **un freno a su desarrollo** [3].

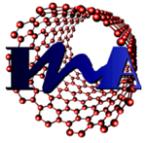
[1] T. Satterfield y cols. *Nature Nanotechnology*, 4 (2009) 752

[2] A.D. Maynard y cols. *Nature* 444, (2006) 267–269

[3] A. Capon y cols. *BMC Public Health* 15 (2015) 424

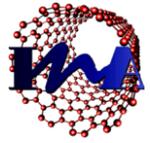






*¿Y los nanomateriales?*





**1D < 100 nm**

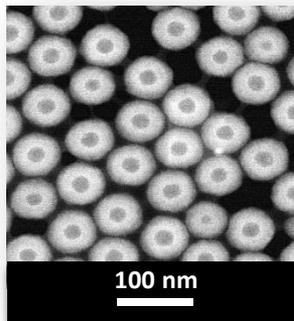
Recomendación  
CE 18/11/2011

Material natural, secundario o fabricado que contenga partículas sueltas o formando un agregado o aglomerado con:  
≥ 50 % partículas → tamaño 1-100 nm  
Casos específicos (medio ambiente, salud, seguridad o competitividad): 1-50%



## Escala Nanométrica

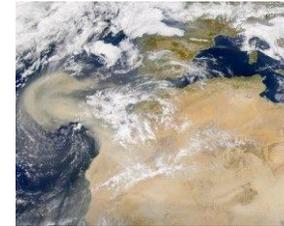
1nm =  $10^{-9}$  m



## ● Origen Natural

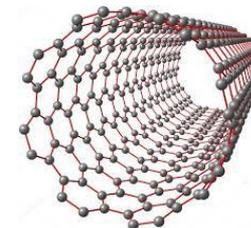


- *En suspensión*: partículas cristalinas de sal proveniente de los océanos; *en suelos*: arcillas, óxidos metálicos...

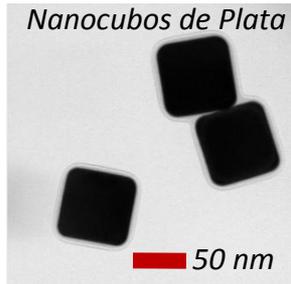
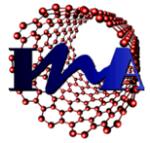


## ● Origen Antropogénico\*

- *Ultrafinas*: combustiones, soldaduras, procesos atrición, **operaciones o procesos industriales capaces de generar NP**
- *Fabricadas*: **propiedades especiales para ciertas aplicaciones**



# Propiedades



Cambios en su interacción con la radiación electromagnética

Capacidad de atravesar membranas biológicas. Aplicaciones en medicina: diagnóstico y tratamiento

El uso de nanotecnología da lugar a **nuevos materiales con funcionalidades y características mejoradas**

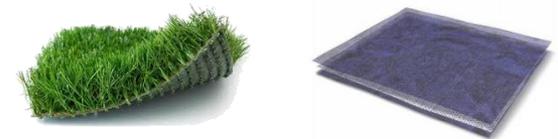
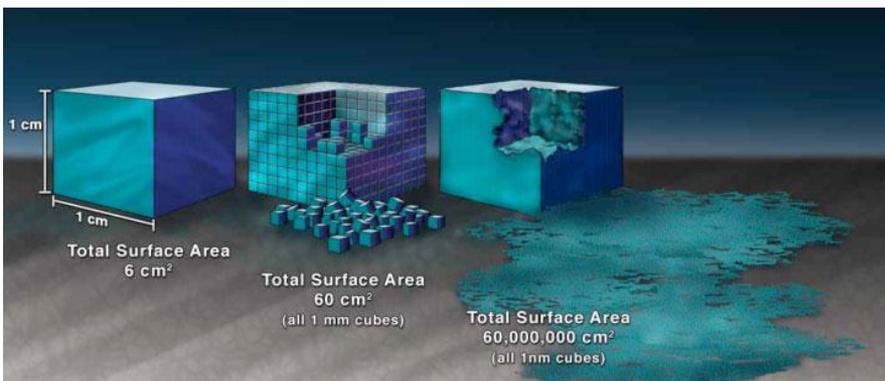
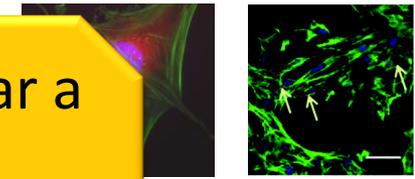
Aumento de la relación superficie-volumen

Elevada reactividad química

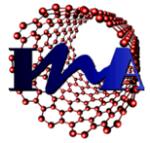
Materiales compuestos con propiedades

funcionales: ligereza,

resistencia a la corrosión, dieléctrico, durabilidad...

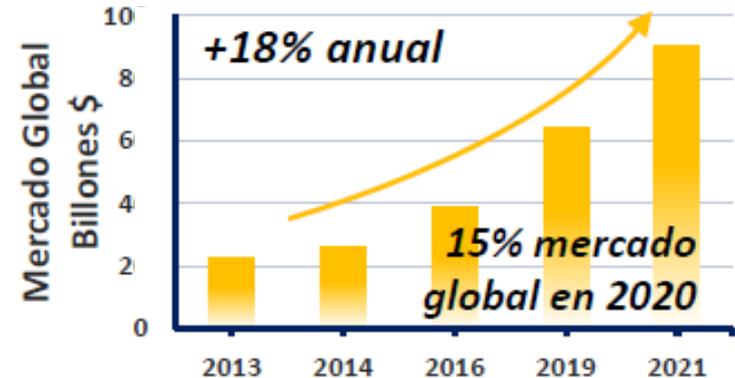


# Aplicaciones

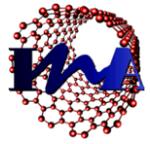


Utilización masiva a nivel global  
Producción de miles de toneladas  
Incorporación a productos  
comerciales

Con más de **6500 productos comerciales**, la nanotecnología **afecta** a todos los aspectos de nuestra vida y **a todos los sectores industriales**



# Aplicaciones



**Cementos foto-catalíticos:  
TX-Active. ITALCEMENTI**



**Cemento con NP-TiO<sub>2</sub>**



**Iglesia de la Divina Misericordia  
(Roma, 2003)**



**NANOSTEEL.**  
*Aleaciones de acero  
nono-estructurado*



*Nanotubos de carbono*



*Tecnadis Metalcoat  
"Easy-To-Clean"*



**TECNADIS PRS PERFORMANCE.**  
*Producto único hidrofugante y  
oleofugante*



*TiO<sub>2</sub>, Zn, Cu...*



*SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>...*



*Nuevos paneles  
solares flexibles*

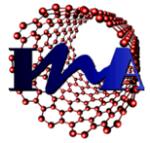


**nanoimmunotech**  
global solutions in nanobiotechnology

*Aplicaciones  
biomédicas*



*Tejidos inteligentes*



## La Nanotecnología, ¿es realmente peligrosa?

No. El peligro real depende del tamaño del material, su área superficial y reactividad.

## ¿Hay riesgo cuándo nos exponemos a ENMs?

Bien... Se han descrito algunos efectos tóxicos para diferentes ENMs, que van desde el  $\text{TiO}_2$  hasta los CNTs

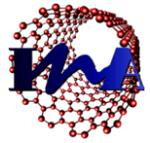
Además, los efectos a largo plazo son todavía desconocidos

Los efectos potenciales sobre la salud dependerán del nanomaterial en concreto y el nivel de exposición personal



*Un trabajador transfiere MWCNT durante un proceso de pesaje.  
Foto cortería de Doug Evans,  
NIOSH*

# Nanomateriales. Exposición



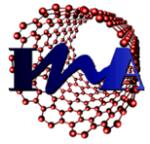
Actualmente en España **no existen LÍMITES DE EXPOSICIÓN PROFESIONAL** específicos para **nanomateriales**. Sin embargo, a nivel internacional los habituales países de referencia (EEUU, Reino Unido, Japón, Alemania, Holanda) disponen de valores límite recomendados.

Tipo de nanomaterial	Recommended Exposure Limit (REL) *	Efecto considerado
TiO <sub>2</sub> ultrafino (<100 nm)	0,3 mg/m <sup>3</sup>	Tumores en los pulmones
Nanotubos de carbono y nanofibras	0,001 mg/m <sup>3</sup>	Inflamación pulmonar y fibrosis



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

\* Valores límite recomendados por NIOSH

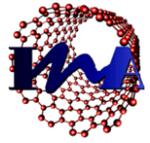


## Estimación de los riesgos para la salud

1. **Procesos** que pueden conducir a la liberación de nanopartículas en el aire o a su deposición sobre las superficies de trabajo
2. **Tareas** en las que se puede dar la exposición
3. **Cantidades manipuladas**
4. **Estado físico de los nanomateriales**
5. **Quiénes pueden estar expuestos**
6. Cuáles son las posibles **vías de entrada**
7. Cuál es la **frecuencia** de la probable exposición
8. A qué **concentraciones** y durante cuánto tiempo están expuestos (cuando sea posible y hasta donde los medios actuales lo permiten)
9. Las **medidas de control existentes**

[1] N. Lubick. *Environm. Sci. Technol.*, 2009, 43, 6446-647 23.

[2] V. Gomez, A. Clemente, S. Irusta, F. Balas and J. Santamaria. *Environ. Sci.: Nano*, 2014, 1, 496



## ¿Dónde se produce?

Los trabajadores pueden entrar en contacto con nanomateriales en la **FASE DE PRODUCCIÓN.**

Un número mucho mayor de trabajadores puede verse expuesto a ENMs en **DIVERSAS ETAPAS DE LA CADENA DE SUMINISTRO**

Es posible incluso que **IGNOREN** que se encuentran en contacto con ENMs



**NO** se tienen en cuenta en la **evaluación de riesgos** ni en la **planificación de las medidas preventivas**, quedando desprotegidos los trabajadores frente a estos riesgos

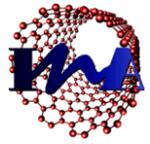
Fabricación del nanomaterial

Incorporación del nanomaterial al producto

Utilización de productos con nanomateriales

Eliminación de residuos

Operaciones de mantenimiento



## Estado físico de los Nanomateriales

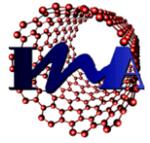
**Embebidos en una matriz**, integrados en la estructura de otros productos como aditivos

Es complejo conocer el **nivel de exposición real**. Va a depender de **la capacidad** que tengan estos de **liberarse de la matriz**.

Presentación del ENMs en el producto final

Solubilidad

Proceso al que se somete



## Vías de Exposición

### Vía inhalatoria

Principal vía de entrada al organismo

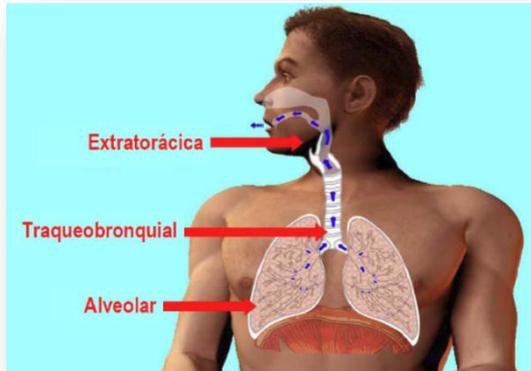
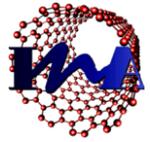
Quando los nanomateriales son inhalados puede producirse daño oxidativo e inflamación del sistema respiratorio, y en función de su tamaño, pueden alcanzar el torrente sanguíneo o el sistema nervioso.

### Vía dérmica

Importante pero en menor medida. Relacionada con el contacto directo del cuerpo del trabajador con ENMs

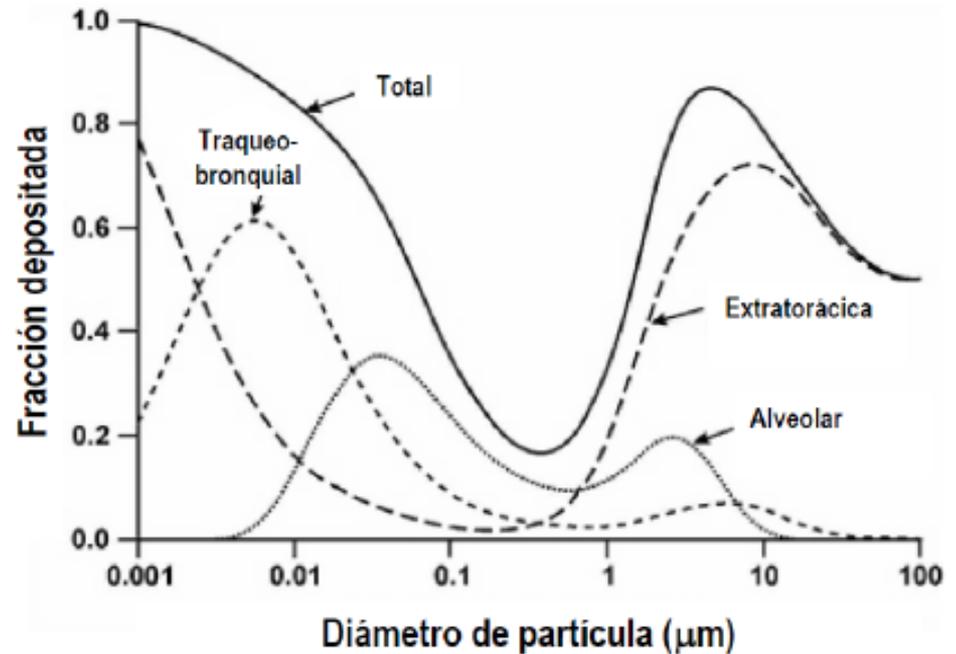
### Vía digestiva

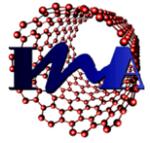
# Nanomateriales. Exposición



- ❑ El más del 90% de las partículas inhaladas con  $dp < 100$  nm se depositan en el tracto respiratorio
- ❑ 300 nm: el tamaño más penetrante
- ❑ Algunas NPs se disuelven suficientemente lento como para alcanzar los alveolos y allí difunden hasta llegar al torrente sanguíneo

## Impactación-Sedimentación-Difusión-Deposición



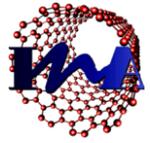


## Concentración de ENMs

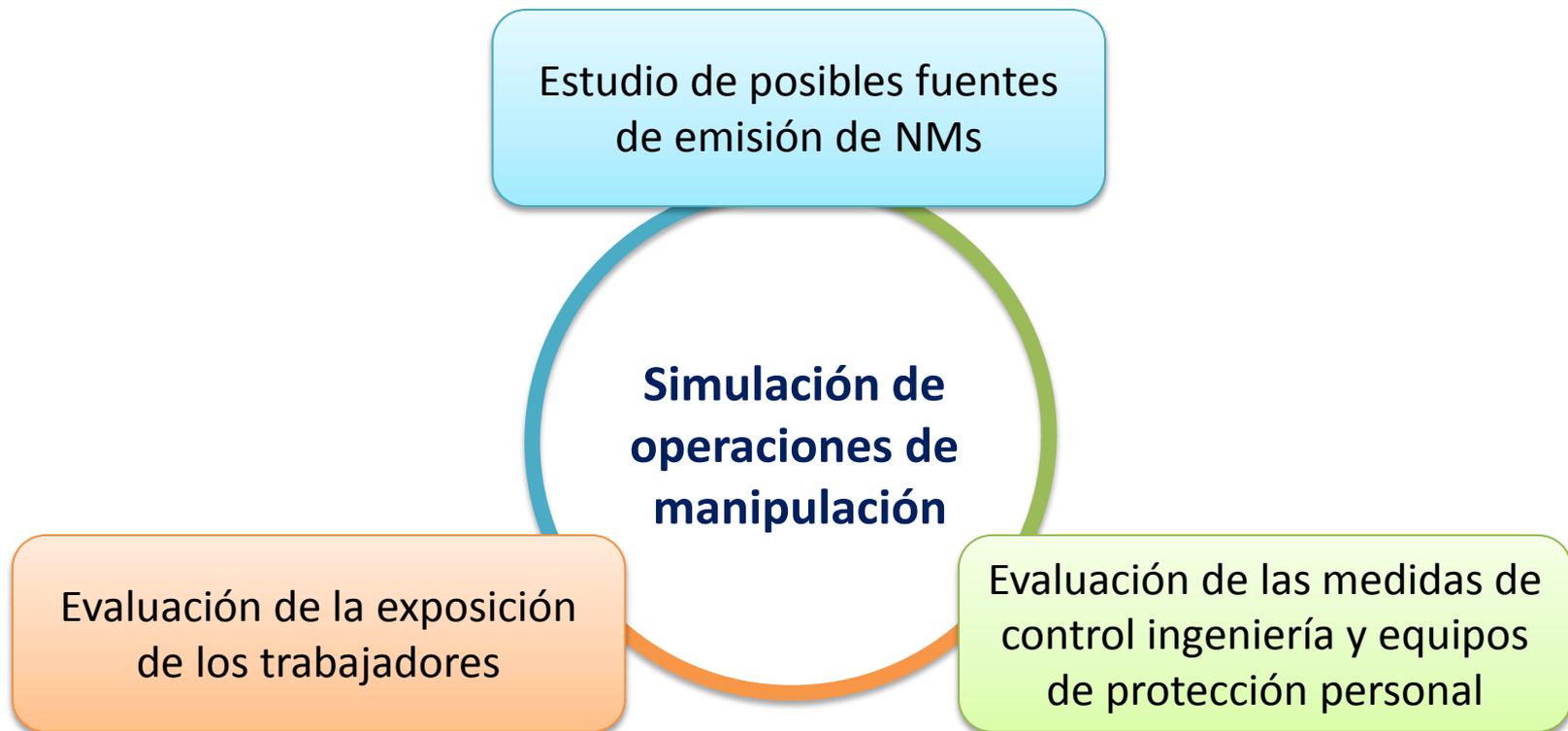
- En muestras o escenarios reales, los **ENMs aparecen junto con material** **del aire**  
n  
re  
a  
o las
- Se **Dificultad de analizar procesos en**  
n  
Es **presencia de partículas de FONDO**  
rango  
nor.  
es.
- Es preciso **identificar y discriminar** ENM de muestras ambientales.

[1] N. Lubick. Environm. Sci. Technol, 2009, 43, 6446-647 23.

[2] V. Gomez, A. Clemente, S. Irusta, F. Balas and J. Santamaria. Environ. Sci.: Nano, 2014, 1, 496

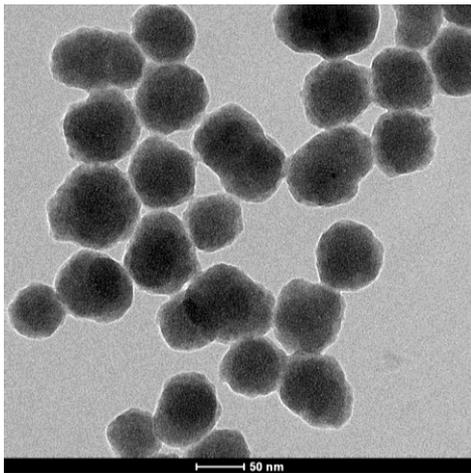


## Exposición a Nanomateriales

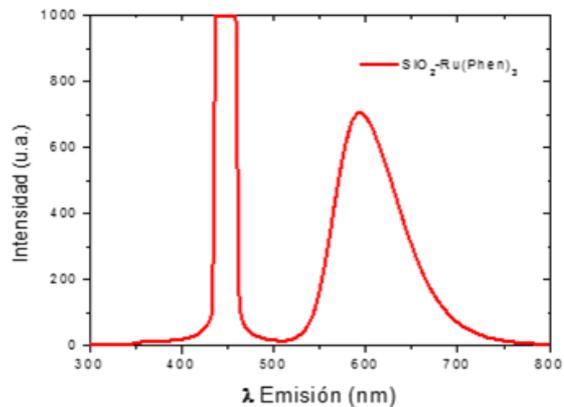


## Herramientas

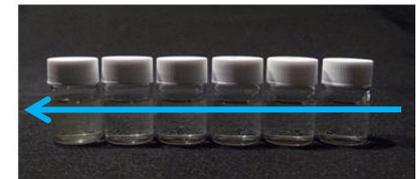
Marcaje de nanomateriales para facilitar su identificación



NP -  $\text{SiO}_2@Ru(\text{phen})_3$  [1]



Máximo de emisión en  $\lambda=595$  nm  
(color naranja) cuando se excita a 448 nm



Luz natural e iluminación con  
láser de 405 nm.

## Herramientas

### Cámaras de atmósfera controlada

Instalaciones únicas para la **evaluación de riesgos** asociados al trabajo con ENMs [1]

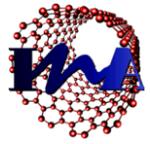


*Cámara de guantes de policarbonato de 270 L*



*Cámara de exposición de atmósfera controlada con sistema automático de limpieza integral (aire-agua)*

Ensayos: Atmósfera limpia de NP ambientales  
Presencia de materia particulada ambiental



## Simulación de operaciones de manejo de Nanomateriales

**Pesaje**

**Operaciones mixtas – Tamizado de sólidos**

**Trasvase de nanomateriales**

*Manipulación de materiales en polvo*

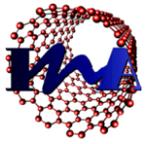


*Formación aerosoles nanoparticulados*

**SiO<sub>2</sub>**. Nanopowder (spherical, porous),  
5-15 nm particle size (TEM)  
(SIGMA ALDRICH)

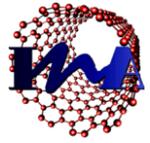
**NP - SiO<sub>2</sub>@Ru(phen)<sub>3</sub> [1]**

# Manipulación de NM



Pesaje

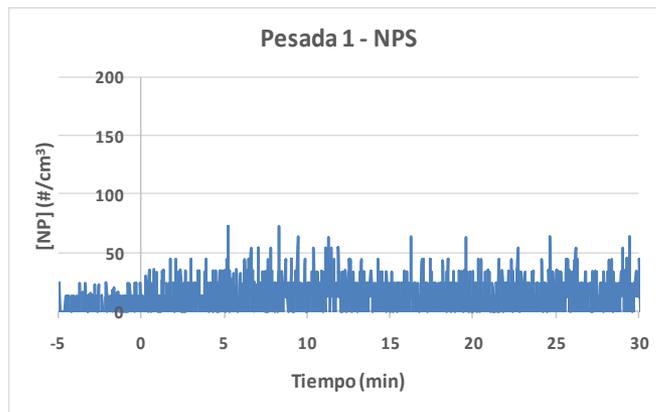
# Manipulación de NM



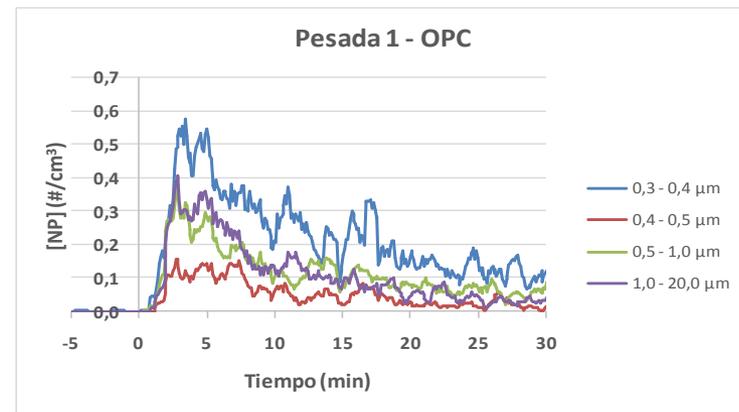
## Pesaje

Se ha empleado una espátula de laboratorio.  
Repetición de la operación 10 veces seguidas  
 $M_{\text{total}} = 300 \text{ mg}$  de  $\text{SiO}_2@ \text{Ru}(\text{phen}_3)$  NP en polvo

**Atmósfera libre de partículas ambientales**



NPS (partículas entre 5 y 500 nm)



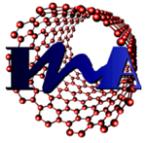
OPC (partículas entre 300 nm y 20 µm)

Ligero aumento en la concentración de número de partículas mientras se está realizando la operación de pesaje.

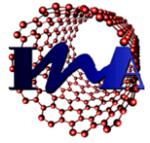
Luego desciende hasta un ligero fondo residual de material nanoparticulado en fase aerosol.

La mayor parte de la materia NP en el ambiente se encuentra en tamaños entorno a 300 nm.

# Manipulación de NM



## Operaciones Mixtas - Tamizado

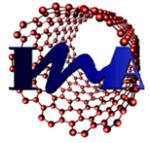


## Operaciones Mixtas - Tamizado

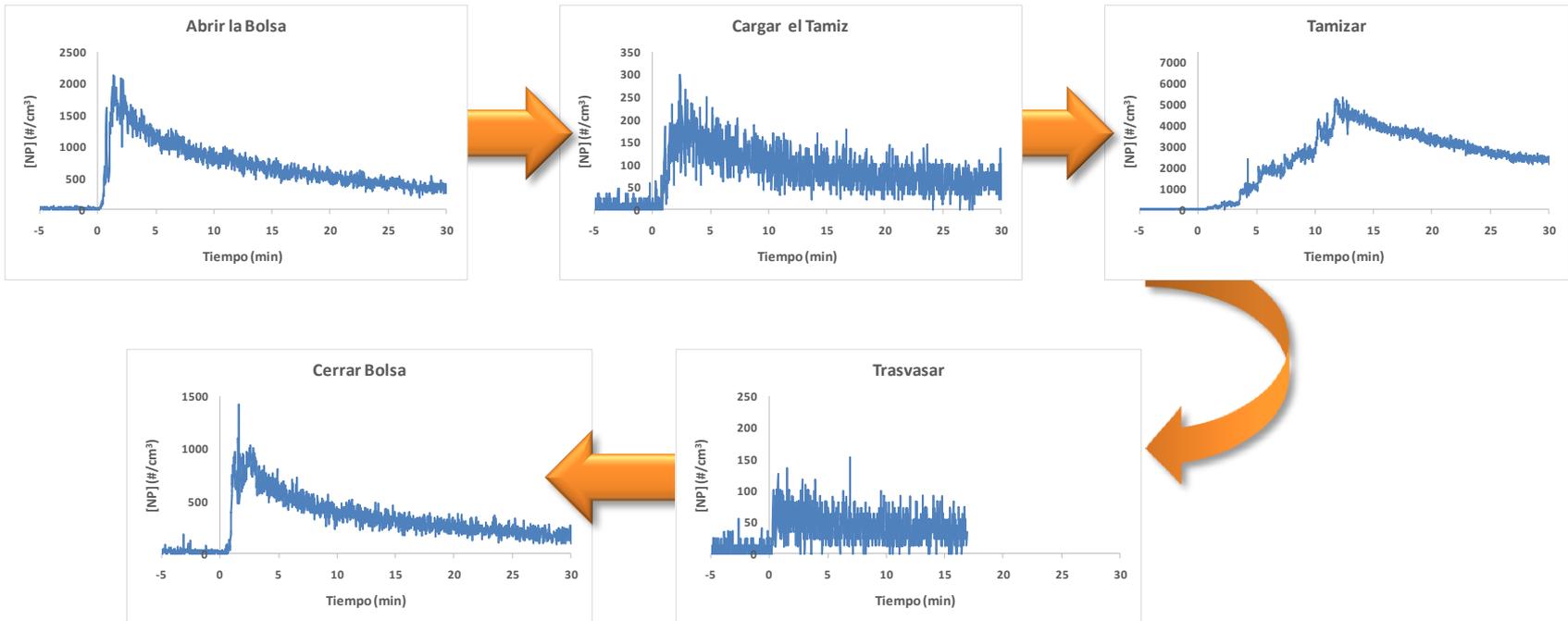
- Manejo de material NP en polvo:  
***apertura del recipiente,***  
***trasvase hasta el tamiz,***  
***tamizado,***  
***vaciado del tamiz,***  
***cierre del recipiente*** que contiene el material NP.
- Purga del aire interior de la cámara de guantes entre etapas.
- El tamizado se ha realizado empleando tamices de bastidor de acero inoxidable de 100 mm $\varnothing$  x40 mm H.
- Atmósfera libre de partículas ambientales.
- Se han manipulado 5g de NP SiO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich)



# Manipulación de NM

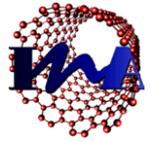


## Operaciones Mixtas - Tamizado

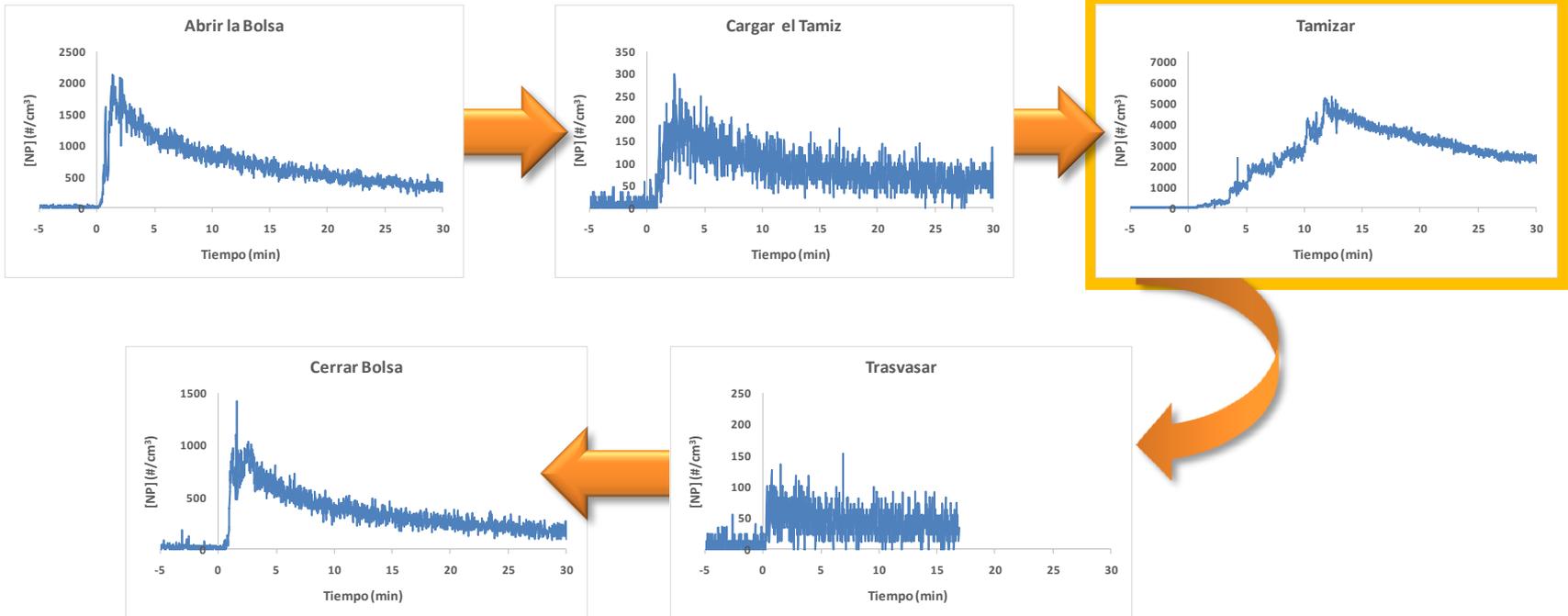


En todas se aprecia un aumento en la concentración partículas mientras se está realizando la operación objeto de estudio, para luego descender hasta que queda un ligero fondo residual de material nanoparticulado en fase aerosol.

# Manipulación de NM

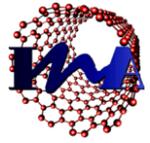


## Operaciones Mixtas - Tamizado

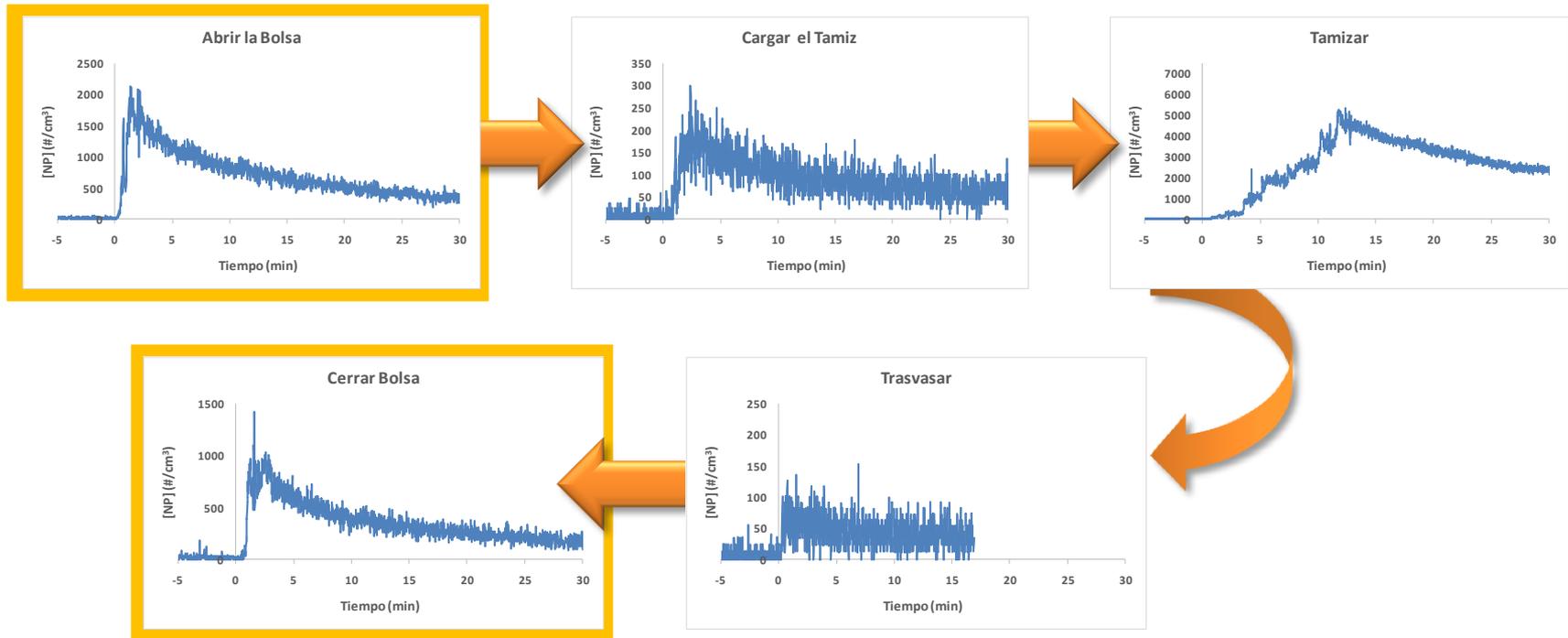


En todas se aprecia un aumento en la concentración partículas mientras se está realizando la operación objeto de estudio, para luego descender hasta que queda un ligero fondo residual de material nanoparticulado en fase aerosol.

# Manipulación de NM

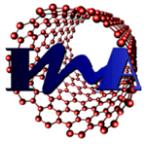


## Operaciones Mixtas - Tamizado



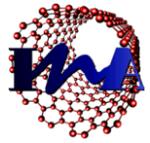
En todas se aprecia un aumento en la concentración partículas mientras se está realizando la operación objeto de estudio, para luego descender hasta que queda un ligero fondo residual de material nanoparticulado en fase aerosol.

# Manipulación de NMs



Trasvase

# Manipulación de NMs



## Trasvase

Trasvase de material NP empleando dos recipientes, realizando la operación (**10 veces seguidas**).

Atmósfera: presencia o no de materia ambiental.

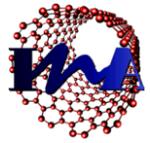
Se ha manipulado una masa total de unos 500 mg de NP-SiO<sub>2</sub>@Ru(phen<sub>3</sub>) en polvo.

Evolución de la **concentración de partículas** en el entorno y su **distribución de tamaños de partícula**.

Se han tomado muestras del material particulado presente en la **fase aerosol** durante los ensayos para su posterior análisis mediante técnicas de microscopía avanzada (TEM y SEM)



# Manipulación de NMs

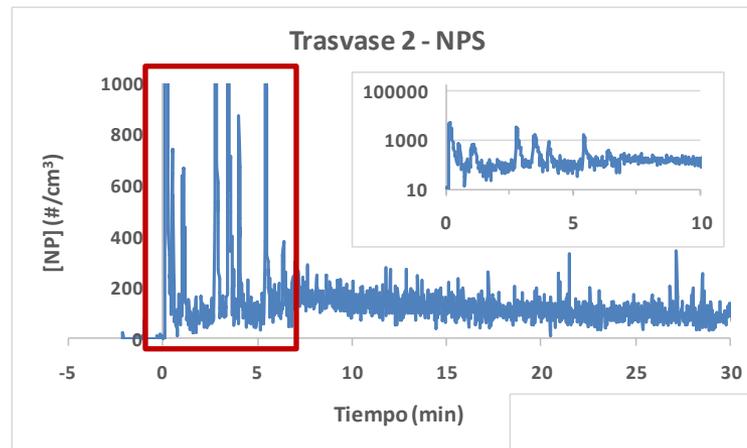


## Trasvase

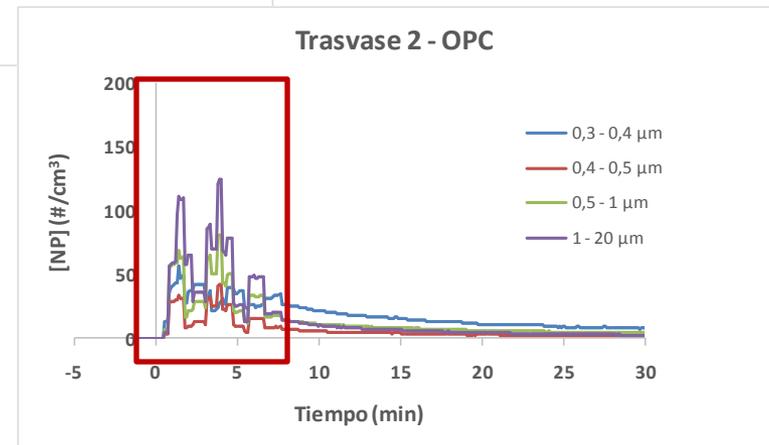


Cámara de guantes de policarbonato de 270 L

Atmósfera libre de partículas ambientales

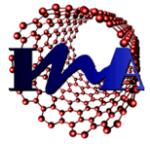


NPS (partículas entre 5 y 500 nm)

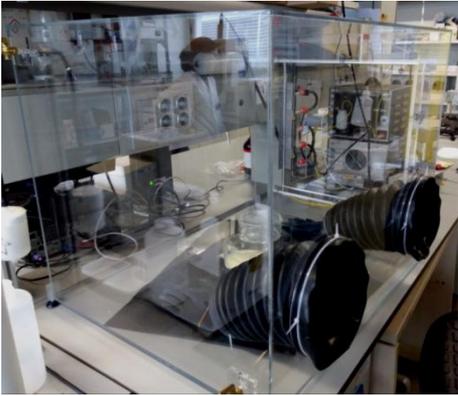


OPC (partículas entre 300 nm y 20 μm)

# Manipulación de NMs

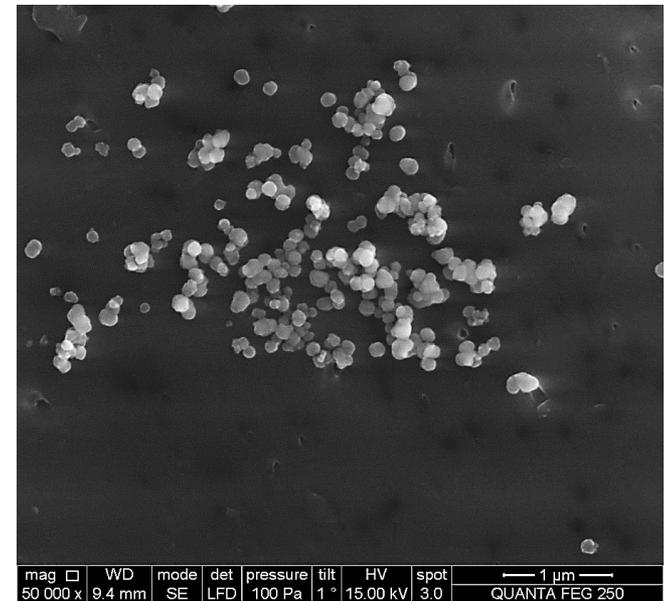
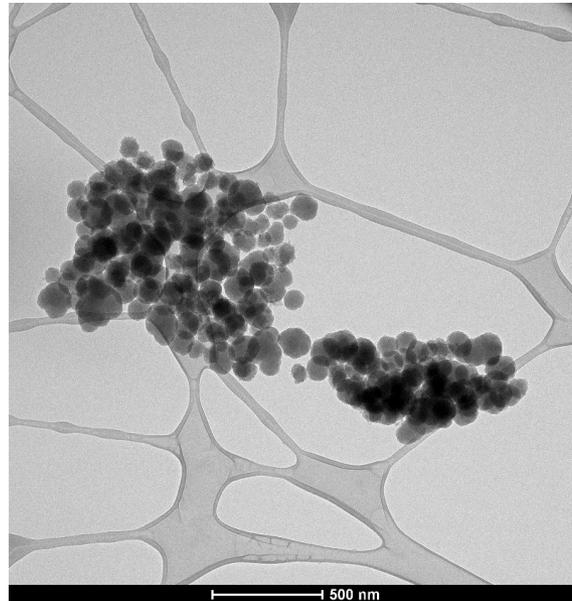


## Trasvase



*Cámara de guantes de polycarbonato de 270 L*

## Atmósfera libre de partículas ambientales



Los **aerosoles** se componen principalmente de aglomerados de cientos de nanómetros formados por nanopartículas de unos 70 nm.

## Trasvase

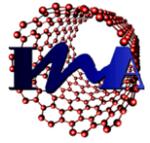
El empleo de los **marcadores fluorescentes** abre la posibilidad de identificar aquellas regiones del **área de trabajo con mayor acumulación de NP:**

- *Parte inferior del área de trabajo,* incluyendo las partes móviles y guantes de la cámara.
- También se ha localizado un depósito relevante de nanomateriales marcados en la *parte frontal de la cámara de ensayos,* a la altura de las vías respiratorias del(a) operario(a).

## Atmósfera libre de partículas ambientales



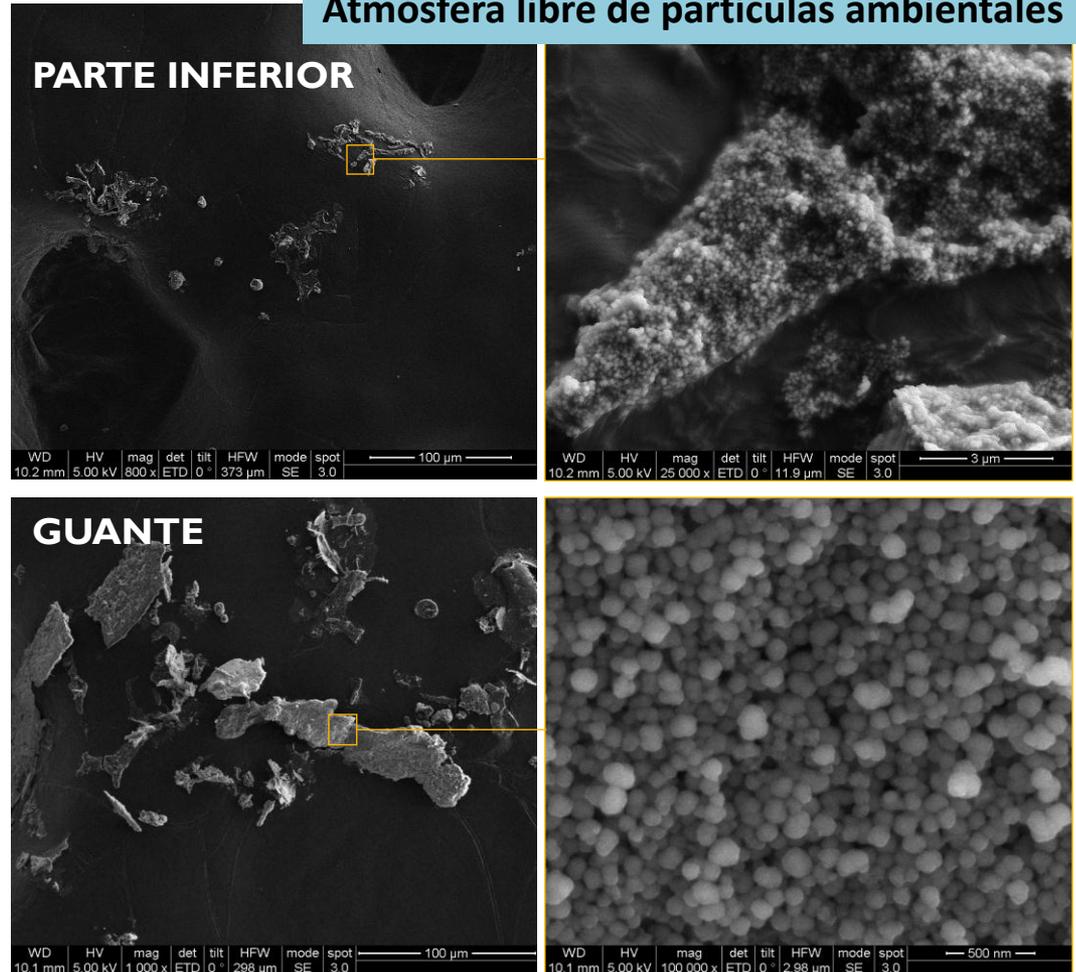
# Manipulación de NMs



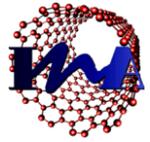
## Trasvase

Los análisis **por microscopía SEM** de los testigos de cinta de carbono colocados en el **dorso del guante izquierdo** y en la **parte inferior de la zona de trabajo** revelan la presencia de aglomerados de material de decenas de micras **depositado sobre estas superficies.**

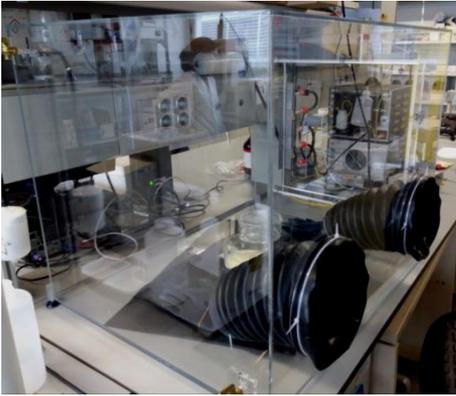
Atmósfera libre de partículas ambientales



# Manipulación de NMs



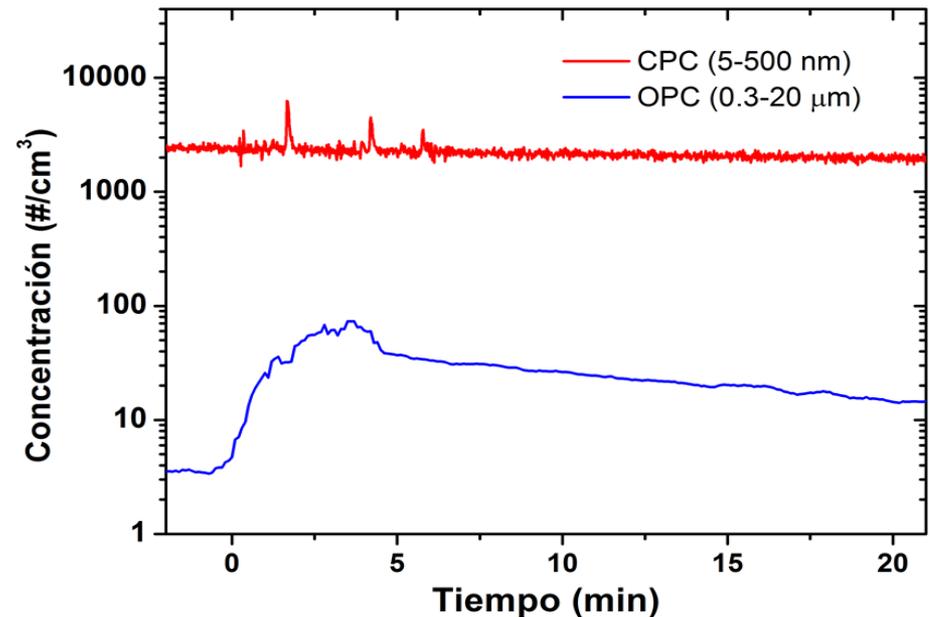
## Trasvase



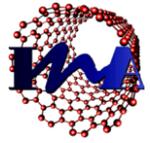
*Cámara de guantes de polycarbonato de 270 L*

**El fondo de partículas** presentes en el entorno de trabajo **oculta gran parte de las nanopartículas generadas** por los ensayos de trasvase de nanomateriales sólidos.

En presencia de partículas ambientales



# Manipulación de NMs



## Trasvase

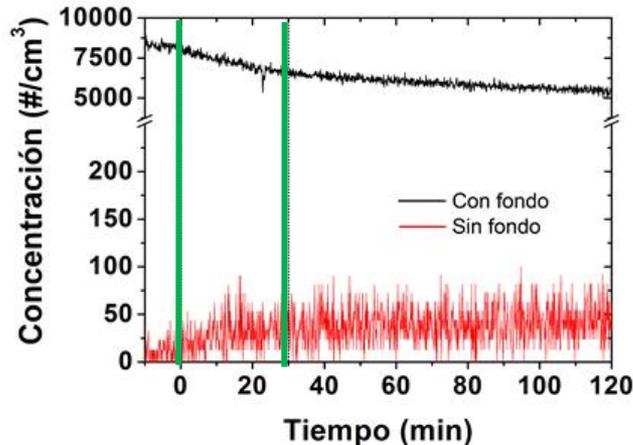


*Cámara de exposición de atmósfera controlada (13 m<sup>3</sup>) con sistema automático de limpieza integral (aire-agua)*

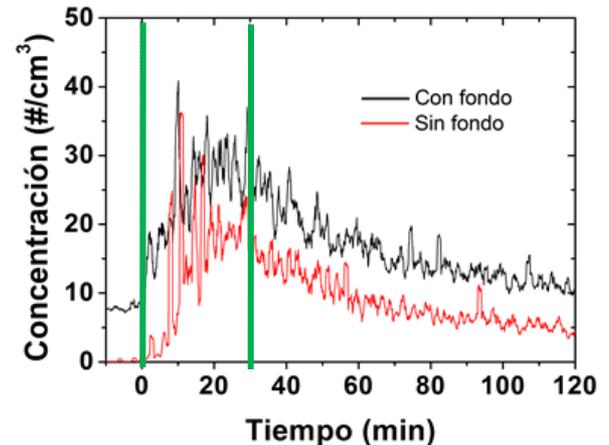


**Trasvase** de 5 g de nanopartículas: **NP SiO<sub>2</sub> comercial de 10 nm**, mezcladas con un 10% en masa de **NP fluorescentes Ru(phen)<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>**

## Trasvase



NPS (partículas entre 5 y 500 nm)



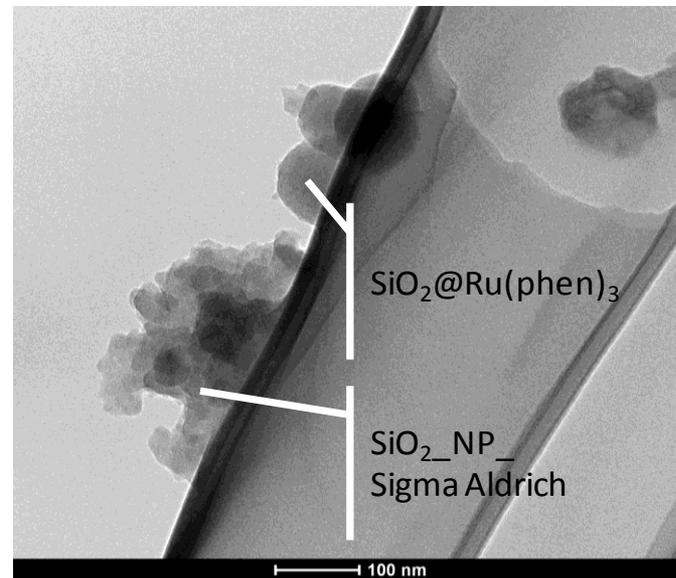
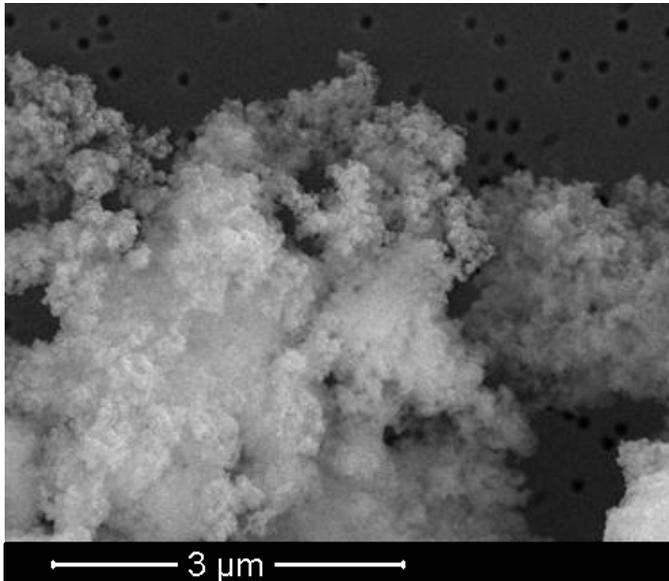
OPC (partículas entre 300 nm y 20 µm)

La operación conlleva la emisión de un aerosol de NP al medio, que se puede seguir **en ausencia de partículas ambientales**.

**En presencia de aerosoles atmosféricos** esta emisión es imperceptible para tamaños de partícula de entre 5 y 500 nm. En rangos de tamaño mayores, la contribución de las partículas atmosféricas es mucho menor y por tanto la emisión asociada al trasvase resulta evidente.

## Trasvase

### Atmósfera libre de partículas ambientales



Las partículas presentes en el aerosol se componen principalmente de aglomerados de tamaño micrométrico.

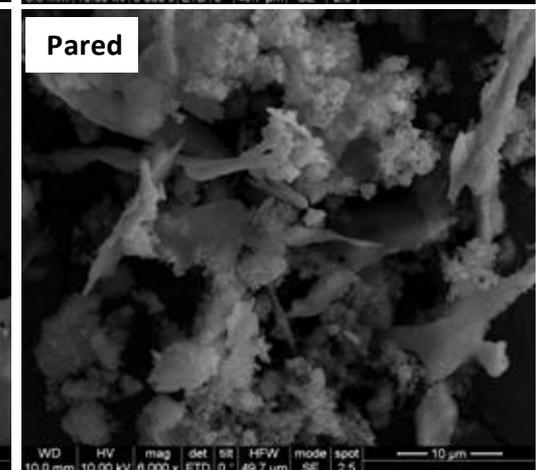
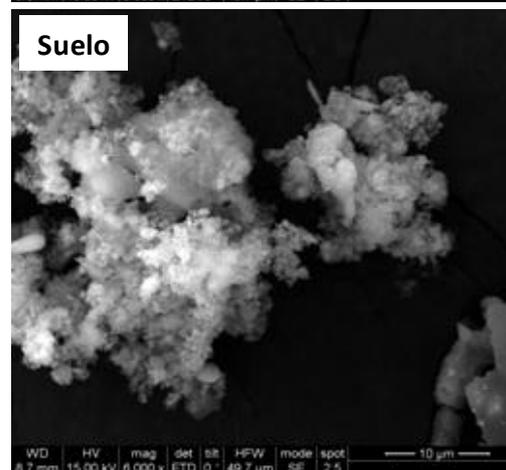
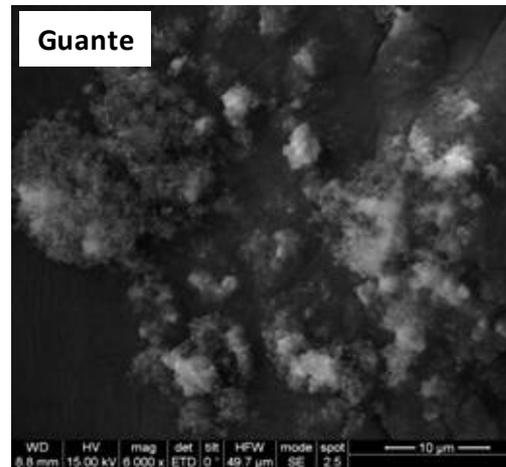
Mayores magnificaciones muestran que su estructura está formada por NP correspondientes a los dos materiales empleados:  $\text{SiO}_2$  nanoparticulada de Sigma-Aldrich y partículas de  $\text{Ru}(\text{Phen})_3@\text{SiO}_2$

## Trasvase

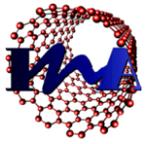
### Contaminación Superficial

Los análisis por microscopía SEM de los testigos de cinta de carbono colocados en el dorso del guante izquierdo, en la máscara facial y en la zona de trabajo revelan **la presencia de aglomerados de material de decenas de micras** formados tanto por **NP de  $\text{SiO}_2$  de Sigma-Aldrich** con estructura fractal, como por **NP de  $\text{SiO}_2@ \text{Ru}(\text{phen})_3$**  con forma esférica

### Atmósfera libre de partículas ambientales



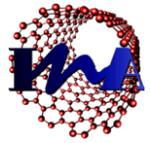
# Manipulación de NMs



## Trasvase

### Contaminación Superficial





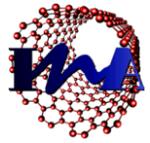
Necesidad de **evaluar la eficacia de las medidas de control** disponibles en cada caso.

Establecer medidas dirigidas a **minimizar la presencia de nanopartículas en el ambiente** (aerosoles):

- Trabajar en zonas/salas aisladas (puertas, paredes...)
- Mantener estas zonas bajo presión negativa respecto al resto de zonas
- Instalar manómetros en las campanas de extracción para asegurar su correcto funcionamiento.
- Siempre que sea posible colocar las campanas de extracción alejadas de puertas y ventanas para evitar la presencia de corrientes cruzadas que interfieran en su buen funcionamiento.
- Emplear filtros en las salidas de las campanas de extracción de alta eficacia (e.j. HEPA)



# Medidas Preventivas



RECOMENDACIONES

Utilización de equipos de protección personal adecuados.  
Algunos ejemplos:

*Equipos  
protección  
respiratoria*



Máscara con filtro P3



Mascarilla (media máscara) con filtro P3



Mascarilla autofiltrante FFP3

*Filtros P3, 99.95% de retención de partículas*

*Ropa de protección*



*Tipo 5 (polvo)  
Tipos 6 (disolución coloidal)  
Polietileno de alta densidad*

*Protección ocular*

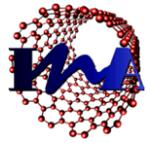


*Guantes*



*2 pares de guantes  
Considerar la naturaleza de otros  
agentes químicos (ej. disolventes)*

# Conclusiones

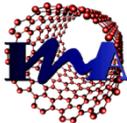


**Implantación segura de la nanotecnología a nivel industrial como motor de la nueva revolución tecnológica y de generación de empleo**

**Información rigurosa y transparente sobre los escenarios de exposición y los avances realizados en cuanto a medidas de preventivas**

**Mejorar las técnicas que permitan monitorizar y controlar el impacto potencial de los nanomateriales sobre los trabajadores**

Gracias



Instituto Universitario de Investigación  
en Nanociencia de Aragón  
Universidad Zaragoza

M. Pilar Lobera  
Investigadora, INA  
[plobera@unizar.es](mailto:plobera@unizar.es)