UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA EMPRESA

TITULACIÓN: MASTER INTERUNIVERSITARIO DE PREVENCIÓN DE RIESGOS LABORALES

TRABAJO FIN DE MASTER



TÍTULO: RIESGOS EMERGENTES: NANOMATERIALES

Alumno/a: Camila Martina Ríos Armijos

Director/a: María José Roca Hernández

Índice

RESUMEN		1
ABSTRACT		2
1. INTROI	DUCCIÓN	3
2. OBJETI	vos	4
3. METOD	OOLOGÍA	5
4. RESULT	ΓADOS	ϵ
4.1. Def	inición y clasificación de nanomateriales manufacturados	ϵ
4.1.1.	Clasificación de los nanomateriales	7
4.2. Car	npos de aplicación de la nanotecnología	16
4.3. Leg	islación aplicable a nanomateriales	18
4.4. Tip	os de exposición y principales riesgos	19
4.4.1.	Riesgos para la seguridad	21
4.4.2.	Riesgos para la salud	22
4.4.3.	Vigilancia de la salud	26
4.5. Téc	nicas de evaluación para la exposición a nanopartículas	29
4.5.1.	Valores límite de exposición	29
4.5.2.	Métodos cualitativos	31
4.5.3.	Métodos cuantitativos y equipos de medición	32
4.6. Med	didas de prevención y control.	34
4.6.1.	Medidas de seguridad	34
4.6.2.	Medidas organizativas	36
4.6.3.	Protección personal	38
5. CONCL	USIONES	40
6. BIBLIO	GRAFÍA	Δ1

Índice de figuras

Figura 1: Comparación de tamaños moleculares Fuente: INSHT, 2015	6
Figura 2: Dióxido de titanio al Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Fuente: INRS	
(2020)	. 11
Figura 3: Estructura del Fullereno Fuente: Gutiérrez Alonso et al., 2015	. 12
Figura 4: Configuración del grafeno Fuente: modificado de (Argote, 2019)	. 13
Figura 5: Nanotubo de carbono Fuente: Nanotec.es, 2019	. 13
Figura 6: Organización estructural de un dendrímero Fuente: modificado de INRS, 2020	. 14
Figura 7: Puntos cuánticos de grafeno fluorescente Fuente: Irving, 2017.	. 15
Figura 8: Esquema representativo de la estimación de las partículas que alcanzan el tracto	
respiratorio Fuente: INRS, 2020	. 24
Figura 9: Nanofibras de SiO2 Fuente: Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo,	
2015	26
Figura 10: Fibras de amianto Fuente: Geosfera: Image, 2016	. 27
Figura 11: Posibles puntos de medición señalizados: A, B, C, D, E y F Fuente: INRS, 2020	.33
Figura 12: Pictograma sugerido por el instituto francés para la señalización del "riesgo por	
exposición a nanomateriales". Fuente: INRS, 2020	. 37
Índice de tablas	
Tabla 1: Clasificación de los sectores con aplicabilidad de nanomaterias basada en el informe	
NanoData Landscape Compilation (2017)	. 17
Tabla 2: Procesos en los que se genera nanopartículas de forma involuntaria Fuente: INRS,	
2020	
Tabla 3: Relación de enfermedades con el sector de exposición Fuente: Elaboración propia	
Tabla 4:" Listado complementario de enfermedades cuyo origen profesional se sospecha y cu	-
inclusión podría contemplarse en el futuro". Fuente: Modificación RD 1299/2006	
Tabla 5: Valores límite sugeridos por diferentes países. Fuente: de la Cruz Navarro, 2014	
Tabla 6: Niveles de riesgo que indican las medidas preventivas a aplicar en cada caso. Fuente	
INSST, 2014	31
INSST, 2015 & INRS, 2020	22
111001, 2010 & 11110, 2020	. 33

RESUMEN

El presente trabajo es una redacción actualizada de la información disponible sobre

nanomateriales y su relación con la prevención de riesgos laborales y emergentes, es decir

en cómo la manipulación, uso y fabricación de este tipo de sustancias podría influir en la

salud de los trabajadores y en la seguridad laboral. Así mismo, se realiza un desarrollo y

clasificación de los tipos de materiales a escala nanométrica que actualmente se usan y

aprovechan en los diferentes sectores, incorporando medidas de prevención y control en

base al principio de precaución, en esto se incluirían las medidas organizativas, métodos

de evaluación, uso de EPI's, etc. Por otro lado, la escasa información de la que se dispone

actualmente sobre las repercusiones que generan en la salud laboral, requiere la

introducción de conceptos formativos e informativos que expongan estrategias de trabajo

adecuadas para el tratamiento de nanomateriales. Por tanto, es importante, que el personal

sea conocedor de los potenciales riesgos a los que se enfrenta con este tipo de materias.

Por ahora el desarrollo nanotecnológico no tiene una legislación específica, ni tampoco

tiene establecido unos Valores Límite Profesionales (VLP) que aporte información de

base a los técnicos. No obstante, se exponen los métodos cualitativos y cuantitativos de

los que se dispone actualmente y son aceptados para la valoración de la exposición por

nanopartículas.

Palabras clave: nanomateriales, riesgos laborales y emergentes, salud laboral, seguridad

laboral

~ 1 ~

ABSTRACT

The current report is an updated version of the information available on nanomaterials and their relationship with the prevention of occupational and emerging risks, that is, how the handling, use and manufacture of this type of substance could influence the health of workers and in job security. As well as, a development and classification of the types of nanometric-scale materials that are currently used and exploited in the different sectors is carried out, incorporating preventive and control measures based on the precautionary principle, this would include organizational measures, evaluation methods, use of PPE, etc. On the other hand, the scant information that is currently available on repercussion they generate on occupational health requires the introduction of training and information concepts that expose appropriate work strategies for the treatment of nanomaterials. Therefore, it is important that they be knowledgeable personnel of the potential risks their face with this type of material.

For now, nanotechnological development does not have specific legislation, nor has it established Professional Limit Values (PLV) that provide basic information to technicians. However, the qualitative and quantitative methods that are currently available and accepted for the assessment of exposure by nanoparticles are presented.

Keywords: nanomaterials, occupational and emerging risks, occupational health, occupational safety

1. INTRODUCCIÓN

El presente Trabajo Fin de Máster es una revisión de la información que deriva de las investigaciones llevadas a cabo sobre la influencia que representan los nanomateriales en el entorno laboral y de cómo la prevención de riesgos laborales se aplica a los riesgos emergentes que se sugieren de la nanotecnología. Atendiendo al inevitable desarrollo y surgimiento de nuevas tecnologías y la necesidad de un aumento de la producción y mejora de las condiciones de desarrollo, la producción y manipulación de nanomateriales ha experimentado un incremento durante la última década, lo que conlleva la liberación de partículas nanométricas al ambiente, y por ende generan un potencial riesgo de exposición para los trabajadores.

El actual desconocimiento de los riesgos emergentes por la producción, uso y manipulación de este tipo de sustancias, desemboca en una preocupación real sobre las situaciones de seguridad y salud de aquellos trabajadores que se encuentran en primera línea de exposición, y dado que no existe un conocimiento exhaustivo de las consecuencias a corto y largo plazo de las posibles afecciones, parece lógico adoptar una actitud de precaución. Esto implica la necesidad de ampliar el conocimiento e información de los riesgos derivados de los nanomateriales. De hecho, la OMS estableció en su trabajo titulado "WHO Guidelines on Protecting Workers from Potential Risks of Manufactured Nanomaterials" (2017) una serie de pautas a seguir con el objetivo de "proteger a los trabajadores de los riesgos potenciales de los nanomateriales". Dichas recomendaciones están destinadas a ayudar a los responsables políticos y profesionales en el campo de la seguridad y salud ocupacional.

El área de trabajo de los nanomateriales manufacturados tiene un sinfín de posibilidades y aplicaciones gracias a las características específicas que presentan, lo que provoca un comportamiento distinto a materiales que con la misma composición química tienen un mayor tamaño. Si bien los beneficios y las aplicaciones (potenciales) de la nanotecnología son numerosos, existe cierta preocupación por los efectos potenciales que las nanopartículas pueden tener sobre la salud de las personas que se encuentran expuestas en el lugar de trabajo.

Varias organización internacionales están activas y colaboran estrechamente en el área de seguridad de los nanomateriales, siendo altamente influyentes la European Chemicals Agency (ECHA), la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos

(OCDE), la Organización Internacional de Normalización (ISO), así como la Comisión Europea para "contribuir en la aplicación de la legislación de la UE sobre productos químicos en relación con los nanomateriales" (ECHA, n.d).

Uno de los objetivos principales de esta redacción es aportar una serie de recomendaciones a aquellos Servicios de Prevención que asuman la prevención de empresas que desarrollen su actividad en ámbitos basados en la manipulación o fabricación de nanotecnología. De esta forma, conseguir una comunicación estrecha entre los departamentos de Medicina del Trabajo y la parte técnica encargada de la Higiene Industrial, así como sentar las bases necesarias para un futuro desarrollo legislativo.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo es proporcionar información actualizada sobre los riesgos emergentes a causa del uso, fabricación y manipulación de nanomateriales. Gracias a los estudios e investigaciones que se efectúan actualmente sobre este tipo de materias es posible tener una información cada vez más concreta sobre sus alcances, prestando especial atención en cómo pueden influir sobre la salud humana a causa de las exposiciones en el lugar de trabajo. Por tanto, el desarrollo del actual documento pretende:

- Actualizar la información de relevancia acerca del estado de los estudios, análisis e investigaciones llevadas a cabo con el fin de adquirir datos sobre las influencias de los nanomateriales en el entorno laboral.
- Identificar aquellos sectores de producción donde el contacto con este tipo de materias puede acarrear un efecto negativo sobre la salud de los trabajadores expuestos.
- Identificar y clasificar los tipos de nanomateriales más relevantes y con mayor implicación.
- Detectar las posibles afecciones que se pueden producir tras la exposición y las principales vías de entrada, así como plantear recomendaciones tanto a la parte correspondiente a Medicina del Trabajo, como a la respectiva parte técnica de Higiene Industrial.
- Proponer medidas preventivas y desarrollar medidas de control a distintos niveles, garantizando la seguridad y salud laboral frente a los riesgos asociados a la exposición de nanomateriales

• Identificar los equipos de protección personal que más se ajusten a los riesgos que pueden presentar los trabajadores por exposición a nanopartículas.

3. METODOLOGÍA

El tipo de estudio llevado a cabo se corresponde con un análisis teórico de los datos de la literatura científica sobre el estado del arte de los nanomateriales, prestando especial cuidado a su clasificación, los efectos para la salud, evaluación de los riesgos laborales y en como establecer medidas de prevención y control.

La metodología de trabajo establecida para el desarrollo del presente informe se ha realizado a través de un amplio análisis bibliográfico específico sobre el tema de estudio. Dicha búsqueda bibliográfica se ha basado fundamentalmente en la recopilación de información a través de revistas, libros, portales especializados y páginas web que contienen información científica, contrastada y legal sobre el estado del arte de la presencia de nanomateriales en los entornos laborales. A excepción de datos históricos y de publicaciones de normativa aún vigente, la consulta comprende un periodo no superior a 10 años. Las bases de datos de carácter científico consultadas han sido PubMed y ScienceDirect, donde existe una amplia recopilación de ensayos y estudios experimentales de nanomateriales y sus influencias.

Complementariamente a las bases de datos, se han consultado diversas páginas web de carácter oficial tanto nacionales como internacionales destacando las siguientes instituciones: Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), L'Institut National de Recherche et de Securité (INRS), la Organización Mundial de la Salud (OMS), así como la Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado (BOE), donde se exponen las legislaciones de aplicación en materia de seguridad y salud laboral. De tal manera que, se han consultado desde Notas Técnico Preventivas (NTP), Informes y normativa nacional e internacional.

Para la selección de artículos y documentos informativos, las palabras clave usadas para la búsqueda han sido las siguientes:

- Nanomateriales
- Riesgos laborales y emergentes
- Salud laboral

Seguridad laboral

4. RESULTADOS

4.1. Definición y clasificación de nanomateriales manufacturados

Aunque no está claro desde cuándo empezó realmente el aprovechamiento de los nanomateriales, no fue hasta el año 1960 que el premio Nobel de Física Richard Feynman se dirigió a la American Physical Society con una conferencia titulada "There is plenty of room at the bottom", "Hay mucho sitio por debajo", donde remarcó la utilidad que supondría para la sociedad la "capacidad de atrapar y situar átomos y moléculas en posiciones determinadas, y fabricar artefactos con una precisión de unos pocos átomos" (Gutiérrez Alonso et al., 2015).

Actualmente existen numerosas definiciones de distintas fuentes de lo que es un nanomaterial, no obstante, la mayoría coinciden con la Comisión Europea (2011) que un nanomaterial hace referencia a "un material natural, secundario o fabricado que contenga partículas, sueltas o formando agregado o aglomerado y en el que el 50 % o más de las partículas en la granulometría numérica presente una o más dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendidos entre 1 nm y 100 nm" (1 nanómetro equivale a 10^{-9} metros). De manera similar lo define Lizarazo-Salcedo et al., (2018) donde indica además que los constituyentes son átomos o moléculas.

La figura 1 proporciona una comparativa visual del tamaño referido.

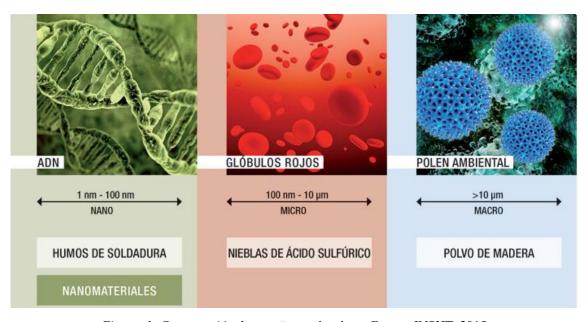


Figura 1: Comparación de tamaños moleculares Fuente: INSHT, 2015

Llegados a este punto, se hace necesaria la definición de los siguientes conceptos recogidos en la ISO/TS 80004-2:2015:

- Nanotecnología: manipulación de estructuras a escala nanométrica (10⁻⁹ metros),
 mediante su diseño, caracterización, producción y aplicación.
- Nanómetro: unidad de medida aceptada por el Sistema Internacional de Unidades
 (SI) equivalente a una milmillonésima de metro (10⁻⁹ m). Símbolo: nm.
- Nanociencia: estudio de los procesos de tratamiento de los materiales a escala nanométrica (atómica, molecular y macromolecular).
- Nanopartícula: partículas cuyas dimensiones abarcan un rango comprendido en 100 nm o menos.
- Nanomaterial: material con una o más dimensiones, ya sea a nivel interno o externo, comprendidas en la escala nano.
- Nanocompuestos: materiales integrados en los que al menos una de las fases tiene una de sus tres dimensiones en la nanoescala.
- Aglomerados: nanopartículas unidas mediante fuerzas relativamente débiles tipo
 Van Der Waals, lo que resulta sencillo de separar por medios mecánicos.
- Agregados: grupos de partículas fuertemente asociadas por enlaces covalentes.

Sus particulares dimensiones les confiere un comportamiento muy deseable, que incluye, entre otros, una mayor reactividad o una conductividad más alta. La explotación de estas propiedades ha aumentado durante la última década, para aplicaciones industriales y de consumo, siendo varios los tipos de nanomateriales los que participan en sectores como el aeroespacial, cosméticos, alimentos, electrónica, construcción y medicina, entre otros. No obstante, presentan importantes desafíos para la caracterización del riesgo ya que las propiedades toxicológicas dentro del organismo pueden variar según sus propiedades fisicoquímicas. Por tanto, es desconocida la cifra del personal que posiblemente se situé en riesgo de exposición a ese material y en tiempos actuales lo hace más complejo el aumento de la producción industrial (INSST, 2018).

4.1.1. Clasificación de los nanomateriales

La presencia de nanomateriales puede proceder tanto de fuentes naturales como de fuentes artificiales, de hecho, en el entorno natural se pueden distinguir diversos ejemplos de estructuras comprendidas en la escala nanométrica, uno de los ejemplos más evidentes se distinguen en las moléculas esenciales que componen el cuerpo humano (figura 1)

(ADN, proteínas, fosfolípidos, lípidos, células, etc.), aunque su producción deliberada para modificar moléculas y estructuras, se remontan a épocas recientes. (Lizarazo-Salcedo *et al.*, 2018).

A) Nanomateriales de origen natural

Las nanopartículas de origen natural se encuentran desde hace millones de años representadas en forma de "nanofósiles", así definen Lippert & Zachos, (2007) a los procedentes de una "actividad química natural o biológica". Muchos virus y bacterias se encuentran en la escala nanométrica, así mismo existen sustancias nanométricas de origen mineral como el polvo procedente del desierto y otras de origen medioambiental como la producción de nieblas o los humos derivados de la actividad volcánica o los producidos en los incendios forestales (Gutiérrez González et al., 2013).

B) Nanomateriales generados o manufacturados

Las nanopartículas y nanomateriales generados por la actividad humana, se pueden producir de manera involuntaria (metalurgia, tubos de escape, etc.) y de manera deliberada (nanotecnología). Aquellos que se van a producir de manera involuntaria son los que se generan sobre todo en procesos de origen industrial, en los que es necesario trabajar con temperaturas elevadas, así como en otros procesos cotidianos como las combustión de los motores diésel, la obtención de pigmentos o en procesos domésticos tales como humos de aceite (Argote, 2019).

La implementación comercial a gran escala de técnicas de nanofabricación brinda oportunidades interesantes para el desarrollo sin precedentes de nuevas tecnologías. Por tanto, para la producción deliberada de nanomateriales, la nanotecnología aplica dos métodos de síntesis a nivel industrial. La primera consiste en la miniaturización de los microsistemas, y la segunda en desarrollar las estructuras a partir de niveles inferiores (Biswas *et al.*, 2012).

Zanella, (2012) desarrolla en su publicación "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño" la metodología efectuada para la obtención y generación de nanomateriales:

1. **Método top-down** o a escala descendente: la obtención de nanomateriales se lleva a cabo por diferentes procesos que implican el desvanecimiento de las piezas de

tamaño superior para originar las nanoestructuras deseadas, en los que se involucran principalmente métodos físicos. Se distinguen los siguientes métodos:

- a) Evaporación térmica
- b) Depósito químico en fase vapor
- c) Preparación de clusters gaseosos
- d) Implantación de iones
- e) Molienda
- 2. Método bottom-up o escala ascendente: estrategia que constituye nanomateriales partiendo de moléculas o átomos individuales, en la que es necesario que se produzca un mecanismo de unión (selfassembly). El ensamblaje o posicionamiento de átomos, moléculas o agregados se realiza de manera controlada. Para la obtención de nanopartículas uniformes y de pequeño tamaño, es aconsejable el uso de procesos químicos:
 - a) Método coloidal
 - b) Reducción fotoquímica y radioquímica
 - c) Irradiación con microondas
 - d) Utilización de dendrímeros
 - e) Síntesis solvotermal
 - f) Método sol-gel

Entre los nanoobjetos, es posible distinguir tres categorías, atendiendo a las dimensiones externas que se encuentren dentro de la escala nanométrica (INRS, 2020):

- Tres dimensiones a escala nanométrica: se distinguen en este formato a nanocristales y fullerenos.
- Dos dimensiones a escala nanométrica: nanoobjetos con dos dimensiones externas en escala nanométrica y otra significativamente mayor. Ejemplos: nanotubos, nanohilos y nanofibras.
- Una dimensión a escala nanométrica: nanoobjetos de los cuales una dimensión externa se encuentra en la escala nanométrica y las otras dos dimensiones son significativamente mayores. Ejemplo: nanoplacas

Las nanopartículas no suelen encontrarse de forma aislada, como se ha definido anteriormente se suelen formar agrupaciones tales como agregados o aglomerados.

La Organización para la Cooperación y el Desarrollo económicos (OCDE) estableció el "Grupo de Trabajo sobre Nanomateriales Manufacturados" (WPMN) para estimular el debate sobre la valoración de los peligros y los riesgos de los nanomateriales. Su principal aportación hasta el momento ha sido una evaluación de cómo pueden aplicarse las "directrices de ensayo" de la OCDE actuales a los 11 nanomateriales usados con mayor frecuencia (EUON, n.d.). En base a lo establecido por la OCDE, tanto el INSST como el INRS, agrupa los nanomateriales manufacturados de la siguiente manera:

 Inorgánicos. En este grupo se incluyen nanomateriales de origen metálico y óxidos.

Óxidos: los nanoobjetos de óxidos metálicos pueden producirse con variedad de formas simples como nanovarillas, nanotubos, nanocopos y otras estructuras más complejas como nanocepillos y nanocintas (AENOR, 2010).

- Sílice (SiO₂). El polvo de nano-SiO₂ es un nanomaterial de sílice y su tamaño de partícula promedio es de 20 a 60 nm. El silicio a escala nanométrica está aportando nuevas aplicaciones gracias a su servicio como antideslizante y por su gran resistencia a la abrasión, siendo utilizado en recubrimientos, plásticos, medicina y otros campos (Hu et al., 2022).
- Dióxido de titanio (TiO₂, figura 2). Es uno de los nanomateriales más utilizados actualmente, debido a sus numerosas aplicaciones al ser fotocatalíticas y protectoras de rayos ultravioleta. Actualmente las propiedades fotocatalíticas de este compuesto permite descomponer múltiples materiales orgánicos e inorgánicos. La química de estos nanocompuestos tiene dos vertientes que no se pueden despreciar (Zanella, 2012).

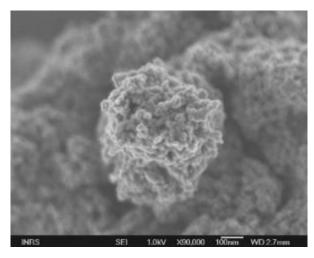


Figura 2: Dióxido de titanio al Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Fuente: INRS (2020)

Otros compuestos: las nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃) son empleados por sus propiedades de gran resistencia a la abrasión, las de óxido de cerio (CeO₂) y óxido de zinc (ZnO) ofrecen aplicaciones tales como la protección ante radiación ultravioleta y como agentes antimicrobianos (Farouk *et al.*, 2012).

Metales:

- Nanopartículas de oro (Au). Las nanopartículas que proceden de dicho metal son una de las más ampliamente estudiadas, actualmente los nanohilos de oro se usan activamente en la industria electrónica por sus propiedades conductoras, además se aplican en la industria cosmética por su acción antibacteriana (Rivero et al., 2015).
- Nanopartículas de plata (Ag). La plata en nanoforma es la nanopartícula metálica producida en mayor volumen (AENOR, 2010), y se aplica como componente para prevenir el ataque de bacterias y otros microorganismos (Construction and Exterior Protection, 2014).
- **2. De carbono.** Los tres primeros en general están formados por átomos de carbono unidos a otros tres átomos de carbono lo que les permite formar hexágonos y pentágonos, los más conocidos son los fullerenos (C60) y el grafeno.
 - Fullerenos. Los fullerenos son nanomateriales compuestos por un número par de átomos de carbono formando una estructura de caja cerrada, que puede oscilar desde 28 a más de 100 átomos. La posibilidad

de formar estructuras tridimensionales surge por la constitución de anillos hexagonales de carbono con un formato parecido al grafito, así mismo pueden llegar a disponerse anillos en formas pentagonales y heptagonales. La forma más notable de los fullerenos se conoce como "Buckmister" o "Buckyball" en la que se incluyen 60 átomos de carbono, C60 (figura 3). "Los fullerenos son materiales químicamente estables e insolubles en disoluciones acuosas" (INSHT, 2015).

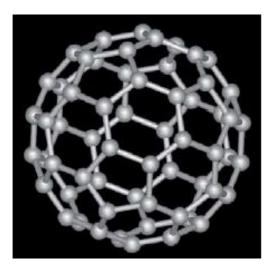


Figura 3: Estructura del Fullereno Fuente: Gutiérrez Alonso et al., 2015

Grafeno. El grafeno (figura 4) se caracteriza por la distribución en forma de red de panal de los átomos de carbono constituyendo una lámina plana de un átomo de espesor. Es un nanomaterial que se extrae de las formaciones naturales de grafito, aprovechando sus ventajas y que se llega a sintetizar a nivel industrial. Las ventajas que presenta son su dureza, resistencia, flexibilidad y ligereza, ofreciendo innumerables aplicaciones en el sector industrial. Actualmente, se usan mucho en dispositivos electrónicos flexibles (Urcuyo *et al.*, 2020).

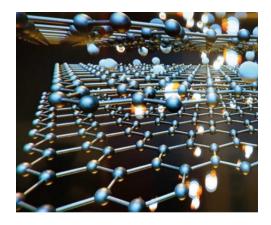


Figura 4: Configuración del grafeno Fuente: modificado de (Argote, 2019)

- Nanotubos de carbono también conocidos como NTC`s, son capaces de presentarse en formatos moleculares distintos, en el mismo estado físico. Su estructura se debe al enrollamiento de una lámina de grafeno sobre sí misma, encontrando dos tipos de nanotubos diferenciados por las capas de grafito que los forman (Andrade Guel et al., 2012).
 - Nanotubos de pared sencilla → SWCNT's
 - Nanotubos de pared múltiple → MWCNT's

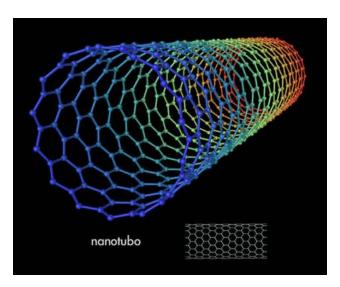


Figura 5: Nanotubo de carbono Fuente: Nanotec.es, 2019

Las aplicaciones que tienen este tipo de nanomateriales son muy numerosas, demostrando en investigaciones recientes que pueden ser un potente administrador de fármacos (Wilczewska *et al.*, 2012). No obstante, cabe mencionar que este tipo de forma en que se

presentan estos nanomateriales son los más tóxicos, recordando por similitud con las fibras de amianto.

- Negro de carbón. Es un material parcialmente amorfo, prácticamente carbono puro elemental producido por procesos químicos en condiciones controladas. Suele presentarse formando agregados con un diámetro de 80 nm 500 nm (AENOR, 2010). Al presentar una elevada conductividad y resistencia mecánica tienen diversas aplicaciones, principalmente para endurecer el caucho de los neumáticos (ICBA, 2016).
- **3.** Nanopolímeros y dendrímeros. Los nanopolímeros son materiales conductores con alta superficie especifica que se pueden presentar poliméricos y con una o varias de sus dimensiones en la escala nano.

Por su parte, los dendrímeros (figura 6) "son macromoléculas de tamaño nanométrico que se caracterizan por tener una estructura poli-ramificada tridimensional compuesta por un núcleo, unas ramificaciones que forman la matriz dendrítica y la periferia constituida por un gran número de grupos funcionales" (INSST, 2015). Pueden mostrar características tanto hidrofílicas como hidrofóbicas y pueden acomodar una amplia variedad de grupos funcionales para aplicaciones médicas.

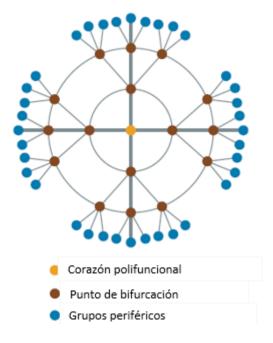


Figura 6: Organización estructural de un dendrímero Fuente: modificado de INRS, 2020.

Hay una variedad muy extensa y las recientes investigaciones demuestran que las ventajas que presentan a nivel médico radican en el transporte de medicamentos a determinados órganos del cuerpo favoreciendo que las dosis de estos medicamentos sean mucho más pequeñas, con lo cual los efectos secundarios también serán menos importantes, su defecto aún no es conocido (Urrejola *et al.*, 2018).

4. Quantum dots (puntos cuánticos). Son nanocristales esféricos comprendidos en un tamaño de 2 a 10 nm, se han convertido en un material luminiscente de electroquimioluminiscencia ideal debido a sus increíbles propiedades ópticas, buena solubilidad en agua y buena monocromaticidad de electroquimioluminiscencia debido a los efectos cuánticos, de ahí su nombre (Wang et al., 2022). Las aplicaciones que ofrecen sus propiedades semiconductoras son muy importantes, debido a que se usan como sondas fluorescentes en diagnóstico médico con imágenes (Gutiérrez González et al., 2013).



Figura 7: Puntos cuánticos de grafeno fluorescente Fuente: Irving, 2017.

5. Nanoarcillas. Son materiales cerámicos de origen mineral que se presentan con estructura laminar. Pueden existir de forma natural o sintetizarse para obtener aplicaciones específicas. Sus características más representativas se distinguen por su alta resistencia mecánica y efecto barrera frente a la humedad y el oxígeno (INSHT, 2015). Se usan para darle suavidad a las prendas a través de los suavizantes, se usa también en el tratamiento de aguas residuales (Cisneros Gómez & Laura Pezo, 2019).

4.2. Campos de aplicación de la nanotecnología

La elaboración de nanomateriales se puede llevar a cabo a pequeña escala, en plan piloto, como ocurre en las actividades de investigación y desarrollo, o a gran escala (AENOR, 2010). La creación de nuevos materiales conduce al desarrollo de nuevas aplicaciones muy interesantes y que actualmente se aprovechan en diferentes sectores.

En 2017, la Comisión Europea realizó un informe actualizado de ocho informes de "NanoData Landscape Compilation" en el que anuncia datos sobre los resultados de la investigación (proyectos, publicaciones y patentes) y cómo se utilizan dichos resultados en la aplicación de la nanotecnología (tabla 1).

Teniendo en cuenta las diversas funciones que se pueden obtener de la nanotecnología y a la luz de las investigaciones realizadas, a continuación, se mencionan algunos de los estudios llevados a cabo con diferentes aplicaciones:

- La contribución de la nanociencia al diseño de estructuras avanzadas y nanodispositivos de alto rendimiento, ha permitido su uso como nanocatalizadores, cuyas aplicaciones derivan en el abatimiento de la contaminación atmosférica, producción y purificación de combustibles, así como aplicaciones industriales (Zanella, 2012).
- Fulaz *et al.*, (2019) llevaron a cabo un estudio sobre las interacciones entre nanopartículas y biopelículas de comunidades bacterianas, donde concluyeron que la nanotecnología es una ruta prometedora para nuevos enfoques antimicrobianos.
- Nosrati et al. (2020) en su estudio sobre "Nucleación y crecimiento de cristales de brusita sobre láminas de grafeno para su aplicación como cementos óseos", determinaron que dichos materiales tienen excelentes propiedades mecánicas y biológicas, definiendo una biocompatibilidad que puede aprovecharse en el tratamiento de enfermedades óseas.
- Recientemente, se ha realizado un estudio sobre la estrategia de señal basada en puntos cuánticos (Wang et al., 2022), en la que se estudia su aplicación como sensores de electroquimioluminiscencia.

Tabla 1: Clasificación de los sectores con aplicabilidad de nanomaterias basada en el informe NanoData Landscape Compilation (2017)

Sector de actividad	Aplicaciones		
Tecnologías de la	Se estima un crecimiento de volumen de mercado para los productos que		
Información y la	ya se comercializan, proyectando un mayor crecimiento para los puntos		
Comunicación (TIC)	cuánticos (quantum dots) y dedicarlos a la para optoelectrónica.		
Fabricación (manufacturación de nanomateriales)	La aplicación comercial de la fabricación de nanotecnología identificadas en el campo de la fabricación incluye nanoherramientas (microscopios ópticos de campo cercano) y nanomateriales (nanopartículas sólidas, nanocompuestos, películas delgadas a nanoescala y grafeno).		
Salud (farmacia,	La comercialización actual de la nanotecnología para aplicaciones		
biomedicina y	relacionadas con la salud y medicina incluye la suministración de fármacos		
biotecnología)	a órganos diana, así como en la incorporación de prótesis.		
Energía	La nanotecnología aplicada a la energía radica en la producción de dispositivos aplicables a células solares, tecnologías inalámbricas y baterías y nanomateriales aplicados al rendimiento de energía alternativa.		
Fotónica	La comercialización de la fotónica se basa en la aplicación en láseres (para cirugía ocular), en sensores (para diagnóstico médico y mejorar los sistemas que favorezcan la vida independiente) y en diagnósticos.		
Medio ambiente	La nanotecnología aplicada a este sector tiene el potencial de abordar problemas medioambientales, mejorando la eficiencia de las técnicas dedicadas a detectar la degradación medioambiental, así como su remediación y la producción de mejores materiales menos dañinos.		
Transporte	La influencia de la nanotecnología en el sector del transporte se refleja en la mejora de los materiales para hacerlos más duraderos, económicos optimizando su rendimiento influyendo en la sostenibilidad a escala medioambiental.		
Construcción	Actualmente muchos de los materiales de construcción tienen en su composición nanomateriales que contribuyen a la mejora de sus propiedades (más livianos, más efectivos, aumento de la resistencia, bajo precio, etc.).		

4.3. Legislación aplicable a nanomateriales

Aunque no existe un marco regulador específico que cubran los riesgos potenciales para la salud, la seguridad y el medio ambiente relativos a los nanomateriales, existe documentación legislativa que le es de aplicación. Por su parte, la European Chemicals Agency (ECHA) colabora junto con la Comisión Europea y las autoridades competentes de los Estados miembros de la Unión Europea, las ONG y las asociaciones del sector, así como organizaciones internacionales, como la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE), para asistir a la "aplicación de la legislación de la UE sobre productos químicos en relación a los nanomateriales" (ECHA, n.d.).

Mientras tanto, a nivel nacional la institución encargada de abordar los temas referentes a medios de Seguridad y Salud Laboral corren a cargo del Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo y a la normativa vigente correspondiente a la Ley 31/1995, de Prevención de Riesgos Laborales.

Por su parte, el INSST sólo ha publicado dos notas técnicas preventivas: NTP 797 (INSST, 2008), "sobre aspectos generales de la nanotecnología y la seguridad ocupacional respecto a nanomateriales" y la NTP 877 (INSST, 2010), "sobre la evaluación del riesgo por exposición a nanopartículas". Ambas notas técnico preventivas se establecieron hace más de una década y hasta fecha de este informe no se conoce una actualización de las mismas. En el año 2015, el Instituto editó el documento titulado "Seguridad y Salud en el trabajo con nanomateriales", con el fin de proporcionar información y recomendaciones sobre qué medidas es posible adoptar para garantizar la seguridad y salud de los trabajadores expuestos a este tipo de nanomateriales en los lugares de trabajo. No obstante, la Ley 31/1995, de Prevención de Riesgos Laborales establece la normativa vigente en vigilancia de la salud.

A falta de legislación específica se deberá cumplir con las sugerencias de la Unión Europea y aplicar los marcos reguladores que se establecen para las sustancias químicas, siendo así, se tendrán en cuenta:

• Reglamento relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (CE) n.º 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de diciembre de 2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y Preparados Químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos, se modifica

la Directiva 1999/45/CE y se derogan el Reglamento (CEE) n.º 793/93 del Consejo y el Reglamento (CE) n.º 1488/94 de la Comisión, así como la Directiva 76/769/CEE del Consejo y las Directivas 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE y 2000/21/CE de la Comisión (DO L 396, 30 de diciembre de 2006) (Diario Oficial de la Unión Europea,2007).

- Reglamento sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas (CE)
 n.º 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas (Reglamento CLP), DO L 353, 31 de diciembre de 2008 (BOE, 2008).
- Real Decreto 665/1997 sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes cancerígenos durante el trabajo (BOE, 2006).
- Real Decreto 374/2001 sobre protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo (BOE, 2001).
- Real Decreto 349/2003 por el que se modifica el Real Decreto 665/1997, sobre la
 protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a
 agentes cancerígenos durante el trabajo, y por el que se amplía su ámbito de
 aplicación a los agentes mutágenos (BOE, 2003).

En este caso, la aplicación de la normativa específica sobre agentes químicos no exime la adopción de la normativa general de seguridad y salud en el trabajo que se encuentra establecida a nivel nacional e internacional.

4.4. Tipos de exposición y principales riesgos

Para nanomateriales o nanopartículas de origen natural siempre hay riesgo de exposición, ya que su origen puede ser mineral o medioambiental y como se ha mencionado anteriormente, se encuentra también en subproductos involuntarios de las actividades humanas.

Para la exposición ocupacional por nanomateriales se distinguen dos tipos de exposición (INRS, 2020):

a) Exposición por generación de partículas ultrafinas, cuya finalidad no es la producción de nanopartículas, pero por su implementación se generan en diferentes procesos (tabla 2).

Tabla 2: Procesos en los que se genera nanopartículas de forma involuntaria Fuente: INRS, 2020

Procesos térmicos	Procesos mecánicos	Combustión	
 Procesos de refinado y fundición 	Mecanizado (incluida	 Emisión de humos y gases 	
de metales como acero, aluminio,	la electroerosión)	producidos en la	
hierro, etc.	■ Lijado	combustión en motores.	
 Metalización, galvanizado, etc. 	Taladrado	■ Planta de	
• Actividades de soldadura y corte	Pulido	incineración, térmica,	
de metales.		cremación.	
■ Tratamiento térmico de		 Ahumado de alimentos. 	
superficies (láser, proyección		 Calentamiento a gas 	
térmica, etc.).			
 Utilización de resinas, ceras, etc. 			

- b) Exposición relacionada con la fabricación y uso intencionado de nanomateriales (INRS, 2020 & INSST, 2015):
- Transferencia, muestreo, pesaje, suspensión e incorporación a una matriz de nanopolvos (formación de atmósferas con partículas en suspensión).
- Transferencia, agitación, mezcla y secado de una suspensión líquida que contiene nanomateriales (formación de gotas).
- Vaciado o llenado de un reactor.
- Mecanización de nanocompuestos mediante procesos de corte, pulido, taladrado, etc.
- Envasado, embalaje, almacenamiento y transporte de productos.
- Limpieza y conservación de equipos e instalaciones.
- Recogida, embalaje, almacenamiento y transporte de residuos de nanomateriales.
- Operaciones degradadas o incidentes (fuga de un reactor).

Este tipo de elementos pueden presentar riesgos a nivel de seguridad por la probabilidad de incendio y explosión, así como riesgos para la salud de los individuos expuestos.

4.4.1. Riesgos para la seguridad

Se tiende a pensar que, con la reducción de tamaño de partícula, se incrementan las probabilidades de ignición y que se produzcan con mayor violencia explosiva, sabiendo que, en función del tamaño, dichos elementos pueden permanecer más tiempo en el aire, sobre todo cuando se manipulan en grandes cantidades y en forma de polvo (CEPYME, 2018).

Riesgo de incendio y explosión

Las recientes publicaciones del Instituto Francés (INRS, 2020), exponen que no existen datos disponibles sobre los riesgos de explosión por nanomateriales, sin embargo, es posible extrapolar su comportamiento al de polvos finos y ultrafinos.

Atendiendo a este enfoque surgen dudas, ya que las propiedades físicas y químicas varían cuando se habla de dimensiones nanométricas. En este caso, cuanto más fino es el polvo, mayor es el aumento de la presión por lo que la energía de activación requerida será menor. Por lo tanto, los nanomateriales tienden a ser más reactivos, incluso más explosivos, que aquellos con una mayor dimensión y misma composición química (SCENIHR, 2009).

Esto implica que, para aquellas tareas en las que se producen o manipulan materiales en forma de polvo (esmerilado, lijado o pulido) deba prestarse una atención específica. Así mismo, en la "Segunda Revisión Normativa sobre Nanomateriales", la Comisión Europea (2012) expresa "Los efectos catalíticos y el riesgo de incendio o explosión deben tenerse en cuenta en el riesgo y evaluación de la manipulación de polvos compuestos por nanomateriales (nanopolvos), en particular nanopolvos metálicos".

Particularmente susceptibles a este riesgo son algunos metales fácilmente oxidables, como el aluminio, el magnesio o el litio, así como algunos productos orgánicos como los nanotubos de carbono.

No queda demostrado que las nanopartículas puedan formar atmósferas explosivas (ATEX), no obstante, no sobra remarcar que los parámetros que determinan la aparición o no de ATEX son relativos a la concentración, a las condiciones de uso (temperatura y presión), así como a las características de la sustancia, el tamaño de la partícula y la concentración de oxígeno (comburente), pudiendo afectar drásticamente a la inflamabilidad (de Gea Rodríguez, 2021).

4.4.2. Riesgos para la salud

Los riesgos potenciales que pueden incidir en la salud por la exposición a agentes químicos, en este caso, nanomateriales, se asocian a la magnitud y a la duración de la exposición. La persistencia o duración de la sustancia dentro del organismo dependerá de la toxicidad intrínseca del material y al estado de salud o susceptibilidad de la persona expuesta (SCENIHR, 2009).

Existe cierta incertidumbre sobre si las características singulares de los nanomateriales manufacturados suponen también riesgos únicos para la salud laboral. Actualmente existe un exceso de confianza al conocer las propiedades de los materiales no nano y extrapolarlas al material nano, sobre todo cuando la información es deficiente.

No se ha verificado que existan efectos nocivos para la salud humana por exposición a nanomateriales, no obstante, se han realizado estudios con seres vivos que determinan un efecto toxicológico. En general, estos datos de estudios in vitro no pueden extrapolarse a humanos sin información adicional. Las primeras investigaciones con experimentación en animales, reflejan que la respuesta biológica (ya sea beneficiosa o perjudicial) a ciertas nanopartículas incidentales o manufacturadas puede ser mayor que la obtenida para la misma masa de partículas de mayor tamaño y composición química semejante (Veiga-Álvarez *et al.*, 2015).

Aunque no se tiene la información necesaria para catalogar enfermedades profesionales relativas a la exposición a nanomateriales, si se dispone de la información suficiente para tener en cuenta las vías de exposición, la toxicocinética de las sustancias nano y como podrían influir en el cuerpo humano. Además, se dispone de estudios que han dado un adelanto claro de lo que supone trabajar en entornos con presencia de nanopartículas (Santana Báez *et al.*, 2018).

De hecho, la European Food Safety Authority, (2021) ha actualizado su evaluación de seguridad del aditivo alimentario TiO₂ (E171), en el que se concluye que dicho componente ya no se considera seguro y no puede continuar aplicándose como tal. Esta información debe servir como pauta para futuras investigaciones en las que se obtengan datos concluyentes en cómo influye en la salud humana.

Las principales vías de intoxicación para nanomateriales se pueden dar por inhalación, ingestión o absorción cutánea, se destaca a los pulmones, ya que son un excelente portal

de entrada debido al área de superficie que representan, la delgadas barreras epiteliales y su extensa vasculatura. Hoy en día, es conocido y sirve de experiencia que la inhalación de partículas y fibras biopersistentes que da como resultado la inflamación local y cáncer, es el amianto (INSST, 2015a).

Los efectos toxicológicos, dependerán de:

- Exposición
- o Factores personales
- Toxicidad intrínseca de la sustancia

La Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), publicó la UNE EN ISO/TR 12885:2010, cuyo contenido sobre las potenciales vías de entrada de nanomateriales son las siguientes:

- Dérmica: actualmente no se dispone de estudios concluyentes de la penetrabilidad de los nanomateriales, ya sea a través de piel sana o piel dañada, se conoce que son capaces de atravesar las barreras biológicas, pero no existen datos que aporten información que sea determinante y, por lo tanto, se aplica el principio de precaución. En base a este principio se tomarán medidas preventivas para el trabajador expuesto a través de protecciones personales.
- Digestiva: puede ser a través de la boca o mucosas. Normalmente suele darse por situaciones higiénicas deficientes a nivel personal. Un ejemplo de mala praxis sería trabajar en zonas de sintetización de materiales y colocar alimentos o bebidas cerca de la fuente de exposición. Los estudios llevados a cabo para investigar la entrada y deposición de nanomateriales en el tracto gastrointestinal son muy escasos.
- Parenteral. De las más eficaces y menos comunes ya que se produce directamente al torrente sanguíneo. La intoxicación mediante vía parenteral en el lugar de trabajo puede ocurrir principalmente debido a accidentes.
- Via inhalatoria. Considerada como la ruta principal, los nanomateriales entran en forma de partículas libres. Una vez inhalados, se depositarán en las regiones del tracto respiratorio, dependiendo del tamaño de la partícula. La figura 8, muestra el depósito por fracciones de las partículas inhaladas, en las regiones nasofaríngea, traqueobronquial y alveolar del tracto respiratorio humano para respiración nasal, utilizando el modelo matemático predictivo del IRCP.

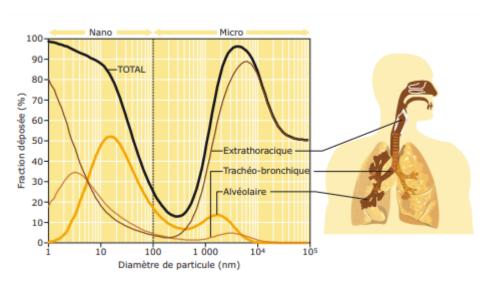


Figura 8: Esquema representativo de la estimación de las partículas que alcanzan el tracto respiratorio Fuente: INRS, 2020

"De acuerdo con este modelo, el 80 % de las nanopartículas de 1 nm se depositan en la región nasofaríngea, con un 20 % depositadas en la región traqueobronquial y menos de 1 % en la región alveolar. Sin embargo, para partículas de 20 nm, el 50 % se deposita en la región alveolar y el 25 % en las regiones nasofaríngea y traqueobronquial" (AENOR, 2010).

4.4.2.1. Toxicidad intrínseca de los nanomateriales

Una de las características más importantes de los nanomateriales es su gran superficie específica, lo que se traduce en una interacción con el medio que le confiere propiedades importantes, sin embargo, la actividad biológica que puedan tener estas partículas está íntimamente ligada a la toxicidad que pueden generar.

Composición química y solubilidad. El factor químico correspondiente a la composición de los nanomateriales hace referencia a los componentes químicos adheridos a la gran superficie específica que presentan. En el caso de que las partículas sean solubles en fluido biológico, estas pierden su carácter toxicológico al no presentarse como nanocompuesto, por tanto, las propiedades de superficie química ya no son importantes. Por otro lado, las partículas que no son solubles, presentan importantes riesgos al mantener su peligrosidad estén donde estén y los propios fluidos biológicos serán los encargados de transportarlas a cualquier parte del cuerpo (INSST, 2015).

- Tamaño. Se piensa que cuanto menor es el tamaño del nanomaterial, mayor es su toxicidad debido a que adquiere una mayor superficie específica, por lo tanto, el número de átomos que interactúe superficialmente será mayor, lo que se traduce en una respuesta biológica mucho mayor (INSSST, 2015).
- Forma. Las formas de tipo fibra o nanotubo tienen una peligrosidad mucho mayor que aquellos elementos de forma esférica
- Estructura cristalina. La estructura cristalina, para compuestos minerales (como sílice), es de ayuda para modular las propiedades toxicológicas de los nanomateriales (INRS, 2020).
- Estado de agregación. Los nanomateriales se pueden presentar en forma de agregados o aglomerados, lo que influye en la zona de depósito en el cuerpo, ya que pueden modificar su penetración a través de las células y sus efectos biológicos (INRS, 2020).

4.4.2.2. Genética y metabolismo

La ruta metabólica de estos compuestos es la misma que para los demás agentes químicos. Por lo tanto, aquellos nanomateriales solubles en fluidos biológicos, se eliminarán químicamente en todas las regiones del tracto respiratorio (Argote, 2019).

La eliminación física de los nanomateriales implica el transporte de nanoobjetos insolubles o poco solubles a varias zonas del cuerpo. Varios estudios parecen indicar que los nanomateriales presentes en forma de partícula individual, no son fagocitados eficazmente por los macrófagos. Esto puede resultar en una acumulación significativa de nanomateriales en los alvéolos pulmonares, lo que conduce al posible desarrollo de determinadas patologías respiratorias a largo plazo (INRS, 2020).

En su informe de 2015 "Seguridad y Salud en el Trabajo con Nanomateriales", el INSST, expone que una de las características especiales que presentan en la distribución por el cuerpo humano, es el fenómeno de traslocación, consistente en la "capacidad de atravesar barreras biológicas sin perder su integridad", en esta biotransformación pueden ocurrir procesos de oxidación y pasar a un estado de solubilidad mayor, adquiriendo la capacidad de trasladarse por todo el cuerpo. Una partícula puede biotransformarse, trasladarse, y a través de reacciones químicas, volver a transformarse en una zona diferente. Los procesos son complejos y por eso no se dispone de suficiente información.

4.4.3. Vigilancia de la salud

La vigilancia de la salud es una de las especialidades que se aplican por los Servicios de Prevención de acuerdo con los artículos 14.2, 22, 28.3 de la Ley 31/1995 de Prevención de Riesgos Laborales. Esto se realiza a partir de exámenes médicos y para ciertos casos existen protocolos establecidos que debe seguir el personal sanitario cuyos objetivos generales incluyen la identificación de problemas de salud y la evaluación de intervenciones con carácter preventivo con el fin de obtener un informe médico laboral concluyente.

A) Enfermedades de origen profesional. En el Anexo I del Real Decreto 1299/2006, de 10 de Noviembre, por el que se aprueba el cuadro de Enfermedades Profesionales en el Sistema de La Seguridad Social y se establecen criterios para su notificación y registro., se encuentran clasificadas y recogidas las diferentes enfermedades profesionales de origen conocido y aunque actualmente ninguna de estas enfermedades guarda relación a la exposición a nanopartículas, pueden asociarse a aquellas enfermedades que guarden ciertas similitudes. En este caso en concreto, se destaca la similitud con las fibras de amianto (asbestosis) y la sílice cristalina o dióxido de silicio (SiO₂) al que se le asocian enfermedades broncopulmonares por inhalación de polvos de los citados compuestos.

Se ofrece una comparativa de la forma adquirida por el SiO₂ en nanofibra (Figura 9) y las fibras de amianto (Figura 10).

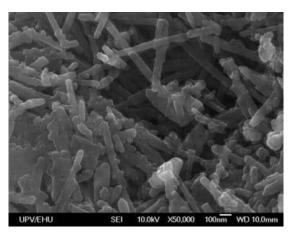


Figura 9: Nanofibras de SiO2 Fuente: Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, 2015.

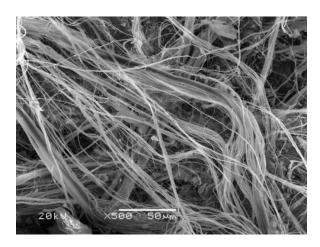


Figura 10: Fibras de amianto Fuente: Geosfera: Image, 2016

La institución a nivel nacional en su informe sobre "Enfermedades profesionales de naturaleza respiratoria" (2015), recoge las distintas enfermedades de carácter respiratorio y los sectores donde se ha visto una mayor incidencia.

Tabla 3: Relación de enfermedades con el sector de exposición Fuente: Elaboración propia

Enfermedad	Agente	Sectores de riesgo		
Silicosis	Sílice	Trabajos dedicados a tallar y pulir las rocas silíceas y en		
(Ministerio de	cristalina	general, en canteras.		
Sanidad, 2020)	SiO_2	Actividades realizadas en seco, como la trituración,		
		tamizado y tratamiento de rocas o minerales.		
		Fabricación de materiales como vidrio, porcelana, loza		
		y demás productos cerámicos.		
		Utilización de sílice para manufacturación y		
		conservación de ladrillos refractarios.		
		Procesado de abrasivos y de polvos detergentes de		
		pinturas, plásticos y gomas		
Fibrosis	Asbesto	Las principales fuentes de exposición del amianto se		
pulmonar o		encontraban en su fabricación. Actualmente, desde su		
Asbestosis		prohibición en 2002, los trabajados relacionados con el		
(Ministerio de		tratamiento del amianto se destinan a la manipulación		
Sanidad, 2013)		de los materiales instalados en su día.		

Cabe mencionar que el citado Real Decreto 1299/2006 reúne en su Anexo II, aquellas enfermedades que no se citan en la lista del Anexo I, y cuyo carácter y origen profesional podrían implantarse en el futuro. Atendiendo a la tabla resumen de propiedades y aplicaciones que recoge el INSST en su publicación sobre "Seguridad y Salud en el Trabajo con nanomateriales" (2015) y al Anexo II del citado RD, se recoge la tabla 4, donde ciertos compuestos figuran como dudosos de provocar "Enfermedades Profesionales".

Tabla 4: "Listado complementario de enfermedades cuyo origen profesional se sospecha y cuya inclusión podría contemplarse en el futuro". Fuente: Modificación RD 1299/2006

Lista	Grupo	Agente	Código	Descripción
С				Lista complementaria de enfermedades cuyo origen
				profesional se sospecha
	1			Enfermedades provocadas por agentes químicos:
		16	C116	Plata.
		19	C119	Zinc.
		29	C129	Óxido de silicio.

B) Protocolos de Vigilancia

El Ministerio de Sanidad en España no tiene recogido ningún protocolo de vigilancia establecido que guarde relación, ya que los datos actuales no son suficientes para interceder con exámenes médicos específicos para los trabajadores potencialmente expuestos, esto no excluya la importancia de considerar especialmente importantes a los órganos que se conozca o sospeche que pueden verse afectados, especialmente el sistema respiratorio.

Por su parte, NIOSH (2009) plantea un programa para la vigilancia de la salud que titula "Interim Guidance for Medical Screening and Hazard Surveillance for Workers Potentially Exposed to Engineered Nanoparticles". Dicho protocolo consta de una serie de puntos a tener en cuenta, así como la realización de preguntas relevantes para efectuar el programa de vigilancia correctamente.

Como se ha mencionado anteriormente, la similitud con las fibras de amianto y la sílice cristalina, puede servir de pauta para un futuro establecer exámenes médico-laborales que guarden relación con los protocolos ya establecidos para este tipo de elementos.

C) Principio de precaución en salud laboral

Las afecciones a la salud solo pueden evitarse tomando las medidas adecuadas y es posible detectarlas a tiempo al pasar por el reconocimiento médico laboral de forma programada.

En el año 2017 un Servicio de Prevención Ajeno obtuvo la razón en un juicio interpuesto por un aspirante a un puesto de trabajo recientemente doctorado en nanotecnología. El trabajador en cuestión se sometió a trasplante renal, tras pasar el examen médico laboral se le consideró no apto para trabajar en escenarios con exposición a nanomateriales, concretamente se determinó lo siguiente (Aramendia vs Martín, 2017):

"Reconocimiento sin alteraciones significativas; apto con limitaciones laborales por trasplante renal" para el puesto "deposición de materiales - impresión funcional".

Sugerencia de medidas preventivas:

"No debe realizar tareas con riesgo de exposición a: nanomateriales, productos considerados nefrotóxicos o mutagénicos ni radiaciones ionizantes"

4.5. Técnicas de evaluación para la exposición a nanopartículas

El acelerado uso de las nanotecnologías y la aplicación de nuevos materiales sintetizados, han originado la desactualización de los datos en los que se reconozcan daños específicos en la salud y en la seguridad que pueden implicar estos materiales.

En la actualidad, no existe un método de consenso para medir la exposición humana a los aerosoles nanoparticulados.

4.5.1. Valores límite de exposición

Llegados a este punto, se informa sobre el proceso de evaluación por exposición de los trabajadores a los nanomateriales en etapas de su producción, manejo y uso. El marco científico para la evaluación de la exposición se analiza considerando las rutas de exposición y el mensurando que es más apropiado utilizar. Hasta la fecha no se han establecido datos concretos en los que se defina un umbral de exposición, no obstante, diferentes entidades de diferentes países han establecido unos valores recomendados que se reúnen en la Tabla 5.

Tabla 5: Valores límite sugeridos por diferentes países. Fuente: de la Cruz Navarro, 2014.

País	Nanomaterial Concentración	
EEUU	Fine TiO2 (respirable) 2.4 mg/m ³	
EEUU	Ultrafine TiO2 (respirable) EEUU 0.3 mg/m³ 0.3 mg/m³	
EEUU	Nanotubos de carbono Nanofibras de carbono 1 μg/m³ Ambos fracción respirable	
Japón	TiO2 0.6 mg/m ³	
Japón	Fullerenos (C60 0.39 mg/m ³	
Japón	Nanotubos de carbono 0.03 mg/m³	
Reino Unido	Nanofibras 0.01 fibra/mL	

Dado que no existen datos disponibles para realizar una evaluación de riesgos de nanomateriales, se debe extrapolar un planteamiento análogo de la evaluación de agentes químicos (INSST, 2010). Obtenemos toda la información relevante de los productos, atendiendo a toda la información disponible como las fichas de datos de seguridad de los agentes químicos, teniendo en cuenta:

- a. Forma y tamaño
- b. Superficie específica
- c. Composición química
- d. Solubilidad en medios biológicos
- e. Facilidad de paso a la atmósfera
- f. Inflamabilidad

En definitiva, si no tenemos la información pertinente para establecer una evaluación, se aplica el principio de precaución y se lleva a cabo suponiendo que el material nano, tiene la mismas características que su material no nano.

Se deben tener en cuenta los siguientes puntos para llevar a cabo la valorización de la exposición:

- Tareas con probabilidad de exposición
- Estado físico del material
- Cantidades y concentraciones posibles
- Trabajadores expuestos
- Frecuencia

Actualmente, las metodologías de evaluación se pueden basar en cualitativas y cuantitativas.

4.5.2. Métodos cualitativos

Cuando no se dispone de valores límite para realizar una comparación y tampoco de datos toxicológicos, se desconoce la peligrosidad de la sustancia y, por tanto, no es posible comparar. A priori, la primera tendencia es realizar una evaluación cualitativa de los riesgos, esta permite jerarquizarlos, evaluar en fase de diseño, justificar porque no se realiza medición y por dónde se debe empezar a tomar medidas preventivas. Por su parte, los equipos de medición cuantitativa, son muy costosos y en su mayoría voluminosos, además, la toxicidad no depende solo de la masa, no se conoce el índice más adecuado para medir y no se dispone de métodos de toma de muestra analizados y estandarizados.

Actualmente, los dos métodos aceptados para la evaluación cualitativa del riesgo por exposición a nanomateriales, son los siguientes:

Control Banding Nanotool 2.0

Esta herramienta permite la evaluación cualitativa de riesgos a nivel pequeño, principalmente a nivel de laboratorio, no se recomienda su aplicación a nivel industrial (Liguori *et al.*, 2016).

La CB Nanotool tiene en cuenta "15 factores basados en las propiedades físico-químicas del nanomaterial" que determinan el grado en que los trabajadores pueden estar potencialmente expuestos. Este sistema asigna 4 bandas de peligro (puntuación de gravedad) y 4 bandas para exposición (puntuación de probabilidad) y 4 bandas de control de nivel de riesgo (Tabla 6). El nivel general de riesgo y la banda de control correspondiente se determina mediante una matriz dispuesta con las puntuaciones de probabilidad en las columnas y las puntuaciones de gravedad en las filas. La puntuación máxima de probabilidad/gravedad es 100 (Liguori et al., 2016).

Tabla 6: Niveles de riesgo que indican las medidas preventivas a aplicar en cada caso. Fuente: INSST, 2014

Niveles de riesgo
Nivel de Riesgo 1: Ventilación general.
Nivel de Riesgo 2: Extracción localizada.
Nivel de Riesgo 3: Confinamiento.
Nivel de Riesgo 4: Solicitar asesoramiento externo

El principal inconveniente con el que se va a encontrar el técnico en prevención es la falta de información sobre las características que presentan los nanomateriales, sobre todo en aquellos que no se producen de forma intencionada (INSST, 2014).

Stoffenmanager Nano

La herramienta informática Stoffenmanager Nano se ha desarrollado para ofrecer un enfoque práctico para empleadores y empleados con el fin de priorizar los riesgos en situaciones de exposición, debido a que actualmente no es posible realizar una evaluación cuantitativa del riesgo. Stoffenmanager Nano puede evaluar el riesgo tanto excluyendo como incluyendo medidas de gestión de riesgos, como la ventilación por extracción localizada y el equipo de protección individual. Stoffenmanager Nano asigna 5 bandas para peligro, 4 bandas para exposición y 3 para bandas de control (Liguori et al., 2016).

Solo es de aplicación para nanomateriales insolubles, ya que los solubles se tratarán como agente químico normal. En este caso se consideran insolubles aquellos nanomateriales cuya solubilidad es inferior a 0,1 g/l. Este método se puede aplicar tanto a nivel industrial como a nivel de laboratorio. Expresa una matriz, donde valora la exposición, la severidad de peligro con 3 niveles de peligrosidad, si donde 1 es el máximo.

4.5.3. Métodos cuantitativos y equipos de medición

Los métodos cuantitativos se extrapolan a los métodos que se usaría para los agentes químicos con tamaño no nano.

En general, es necesario implementar métodos de medición (INRS, 2020):

- Concentraciones de partículas en el aire a tiempo real.
- Integrar la recogida de muestras de aerosoles con vistas a la observación de partículas elementales o con vistas al análisis de la composición química de la muestra tomada.

Aunque existen más sistemas de medición, la tabla 7 indica los equipos de medición más usados que actualmente se aplican para la determinación de la presencia de nanomateriales.

Tabla 7: Equipos de medición utilizados para medir nanoaerosoles. Fuente: AENOR, 2010, INSST, 2015 & INRS, 2020

	Cargador por difusión (DC)	Área superficial activada del aerosol en tiempo real. Requieren un preseparador apropiado para NP.
Área superficial directamente	Contador de partículas por condensación (CPC)	Instrumento ampliamente utilizado. Consiste en la condensación de vapor sobre nanopartículas que provocan su crecimiento hasta un rango de tamaños que permite detectarlas ópticamente.
	ELPI TM Electrical Low Pressure Impactor	Se cargan las NP en un cargador iónico y se muestrean mediante un impactador de cascada.
	Microscopia electrónica (MET y MEB)	Análisis off-line de muestras. El análisis por MET proporciona información del área proyectadas de las NP
Área superficial mediante cálculo	Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) y ELPI TM utilizados en paralelo	Los datos se pueden expresar como área superficial del aerosol. Se puede estimar el área superficial, midiendo las diferencias entre los diámetros aerodinámicos y de movilidad.

La Figura 11, muestra un operario trabajando con nanomateriales y los posibles puntos de los que se pueden obtener datos de nanopartículas en aerosol.

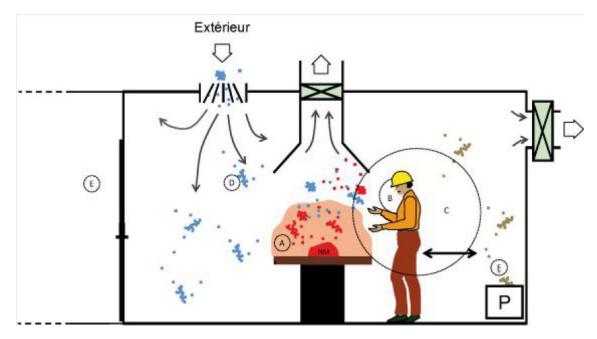


Figura 11: Posibles puntos de medición señalizados: A, B, C, D, E y F Fuente: INRS, 2020

4.6. Medidas de prevención y control.

4.6.1. Medidas de seguridad

Hay que asumir la complejidad de realizar una evaluación de los riesgos derivados de la exposición a nanomateriales. No obstante, se dispone de suficiente información para adoptar la actitud preventiva necesaria y desarrollar medidas de control que nos garanticen cierto grado de seguridad frente a la incertidumbre que genera el manejo de nanomateriales.

Según lo establecido en la Ley 31/1995, de Prevención de Riesgos Laborales, corresponde al empresario la obligación de velar por la seguridad y salud de los trabajadores. En términos concretos, esto implica la definición e implantación de prácticas de trabajo seguras y apropiadas al nivel de riesgo generado.

Las medidas de seguridad convencionales a nivel de Higiene Industrial propuestas por el Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (2015), son las siguientes:

- Eliminación del nanomaterial peligroso. Es prácticamente inviable la eliminación de estas sustancias, ya que se realiza el uso de nanomateriales precisamente por las propiedades y beneficios que aportan. Aunque si se demuestra su peligrosidad, su eliminación será prioritaria.
- 2. Reemplazar el producto con sustancias menos peligrosas.
- 3. Modificación del proceso. A partir de este momento las actuaciones que se lleven a cabo tendrán un efecto mayor sobre la seguridad de los trabajadores. Este punto en concreto se basa en la modificación del proceso para llevar a cabo una manipulación que implique un menor riesgo de exposición.

Para reducir el riesgo por inhalación de nanosustancias es aconsejable manipular el material en forma de pasta, líquida o gel, disminuyendo la probabilidad de que las partículas se encuentren en suspensión y sean fácilmente respirables. En cuanto a su toxicología, se propone modificar la nanopartícula para que sea biocompatible y disminuir su peligrosidad.

En efecto, favorecer que el proceso se produzca en ciertas condiciones de humedad podría evitar situaciones de riesgo.

- 4. Confinamiento y aislamiento. La manipulación de nanomateriales en recintos aislados, evita su dispersión por el ambiente de los laboratorios (INRS, 2020). Se aconseja las siguientes medidas de control:
 - Operaciones en circuito cerrado, donde haya un procedimiento informativo muy exhaustivo.
 - Cabinas de seguridad microbiológica tipo III. Lo ideal es dotar a las campanas, aspiradoras de "filtros de alta eficacia HEPA de clase H14 y ULPA" (Urcuyo et al., 2020).
 - Bolsas y cajas de guantes.
 - Encerramiento de procesos o reactores, de trasvase de nanomateriales.
 - Espacio separado y ventilado, controlando la presión.
 - Salas limpias.
 - Sistemas de control remoto, pensado para la sustitución de personas en actividades muy peligrosas, sobre todo en sistemas que generan proyecciones o generación de aerosoles.
- 5. Extracción localizada y ventilación.
 - Extracción localizada. Es aconsejable colocar el medio extractor lo más cerca posible de la fuente de contaminación.
 - Cabinas de seguridad biológica con nanotubos de carbono, que también vale para combatir el cáncer.
 - Cabinas de flujo ascendente.
 - Cabinas de flujo descendente.
 - Ventilación general mecánica.

En cuanto a la posibilidad de generarse un riesgo de incendio y explosión, la Nota Técnico Preventiva 797, sugiere como medidas de prevención:

- Es aconsejable la disposición de medios eléctricos antiexplosivos, donde los equipos eléctricos se encuentren protegidos frente al polvo que se puede generar.
- Selección cuidadosa del equipamiento contra incendios.

- Manipulación y obtención de los nanomateriales en medios líquidos u acuosos.
- Controlar las atmosferas de manipulación y almacenaje de nanomateriales.
- Proteger y envolver los nanomateriales mediante una capa de protección constituida por diferentes polímeros fácilmente eliminables antes de la utilización del producto.
- Prevenir la generación de electricidad estática.
- Uso de ropa y calzado antiestático, evitando una posible fuente de ignición.
- Instalaciones de toma de tierra.
- Condiciones óptimas de limpieza y adecuada ventilación, evitando la generación de polvo acumulado y posibles nubes explosivas.

4.6.2. Medidas organizativas

<u>Minimizar al máximo la cifra de trabajadores expuestos</u>. La organización de los trabajadores designados a determinadas tareas, debe ser una de las principales medidas a tener en cuenta.

<u>Minimizar el tiempo de exposición.</u> Los trabajadores destinados al trabajo con nanomateriales deberán cumplir con protocolos específicos de actuación.

Modificar las prácticas de trabajo.

- Utilización de alfombras adhesivas.
- Intentar reducir el tamaño de contenedores que la persona va a manipular o usar algún tipo de dispositivo extensible.
- Utilización de bombas peristálticas para manipular en estado líquido.

Limpieza.

- Evitar utilizar cosas reutilizables. Toallitas húmedas
- Se necesita una limpieza diaria de las instalaciones
- Superficies de fácil limpieza
- Previsto el caso de derrames o fugas, se debe tener un kit preparado

Higiene personal

Se recomienda doble taquilla

- Tener lavaojos cerca
- Lavarse las mano con frecuencia
- Evitar tocarse la cara
- No usar cosméticos ya que facilitan la absorción

<u>Mantenimiento preventivo de las máquinas e instalaciones</u>. Las condiciones óptimas de las instalaciones y equipos evitarán exposiciones por fugas, derrames, etc., o por posibles accidentes.

<u>Señalización y limitación del acceso</u>. El área de trabajo debe estar claramente marcada y delimitada. Es adecuado la colocación de pictogramas que indiquen el "Riesgo de exposición a nanomateriales".

Actualmente, no existe un pictograma armonizado a nivel europeo, el INRS sugiere el indicado en la Figura 11.



Figura 12: Pictograma sugerido por el instituto francés para la señalización del "riesgo por exposición a nanomateriales". Fuente: INRS, 2020

<u>Formación e información de los trabajadores</u>. Todo el personal debe estar formado e informado sobre los posibles riesgos y demás procedimientos referidos al trabajo con riesgo de exposición a nanomateriales. Es precisamente por la falta de conocimiento de los posibles efectos en la salud humana, que se considera la instrucción de los trabajadores en procedimientos seguros de trabajo como herramienta básica para la prevención de accidentes e incidentes.

4.6.3. Protección personal

Cuando ya no sea posible garantizar la seguridad y salud de los trabajadores con medidas colectivas u organizativas, el Real Decreto 773/1997, de 30 de Mayo, sobre disposiciones mínimas de seguridad y salud relativas a la utilización por los trabajadores de Equipos de Protección Individual., determina que "el empresario está obligado a proporcionar a los trabajadores los equipos de protección individual" necesarios para desarrollar la actividad con seguridad.

Aunque no hay ensayos armonizados donde se indique cuáles son los equipos de protección personal destinados a limitar la exposición a nanomateriales es preciso dotar a los trabajadores del equipamiento ajustándolos al riesgo (INSST, 2015b)

En la Jornada Técnica sobre Nanomateriales (2015), el INSST expone algunos de los ensayos que se han llevado a cabo para comprobar la posible afección sobre la piel y el sistema respiratorio por lo que aconseja dotar a los trabajadores de los equipos expuestos a continuación.

A) Protección respiratoria

En aquellas industrias donde el aire es susceptible de estar contaminado por polvos, humos, neblinas, vapores o gases potencialmente nocivos se genera un peligro adicional al trabajador. Por tanto, cuando no sea posible controlar el riesgo es preciso la utilización de equipos auxiliares de protección respiratoria.

- Para trabajos esporádicos de corta duración se recomienda el uso de mascarillas con filtro FFP3 no reutilizable, no siendo recomendable la reutilización de dichos equipos.
- Para trabajos habituales que corta duración comprendidos en rangos de 30 minutos a 2 horas, es recomendable el uso de medias máscaras con filtros P3, al que se le pueden acoplar gafas de montura integral.
- En el caso de realizar trabajado habituales y de larga duración (transferencia o desacondicionamiento de nanopolvos), el INRS (2020) recomienda llevar un dispositivo de protección respiratoria aislante, más precisamente una máscara facial completa, una capucha o un traje completo con suministro de aire comprimido.

El sellado facial para los equipos de protección respiratoria es muy importante, ya que se ha demostrado que un sellado deficiente entre el EPI y la piel, permite que partículas de entre 30 a 1000 nm penetre de 7 a 20 veces más por la infiltración del sellado facial que por el filtro de la mascarilla (Grinshpun *et al.*, 2021).

La adecuada y eficaz utilización de los equipos de protección respiratoria requieren de un programa adecuado y bien planificado sobre su uso y mantenimiento.

B) Protección cutánea

La piel a menudo es considerada menos permeable, pero se sugiere que es una ruta importante de entrada de nanopartículas, tanto en entornos laborales como contacto accidental y, por tanto, debe ser considerado como un riesgo (Gautam *et al.*, 2011)

Tanto el Instituto Nacional (INSST), como el Instituto Francés (INRS) recomiendan "seleccionar guantes de protección contra productos químicos y microorganismos". Los guantes de butilo, neopreno, vinilo o nitrilo parecen constituir, a la vista de los primeros trabajos de investigación, una barrera eficaz frente a los nanomateriales. No obstante, es aconsejable evitar el uso de los guantes de nitrilo, ya que Vinches *et al.* (2017) demostraron que nanopartículas de oro (Au) atravesaron los guantes protectores de nitrilo (73 µm de espesor), tras sufrir deformaciones mecánicas y estar en contacto con una solución fisiológica que simulaba el sudor humano.

Si se tiene previsto un contacto prolongado, es aconsejable es uso de dobles guantes o con un mayor grosor, ya que la resistencia química del guante varía en función del fabricante, modelo y espesor. Para evitar el uso y aplicación inadecuada de los equipos de protección se recomienda consultas las tablas y datos que pone el fabricante pone a disposición del consumidor.

En el caso de que las exposiciones puedan suponer el contacto con el cuerpo entero, tanto el INRS como el INST recomiendan llevar ropa de protección contra riesgo químico tipo 5 (ropa de protección contra productos químicos en forma de partículas sólidas) fabricada en Tyvek®. Se sugiere llevar una prenda de un solo uso, y en particular un mono desechable con capucha (o bata) con ajuste en cuello, muñecas y tobillos, sin pliegues ni puños y bolsillos con solapa. También se puede considerar el uso de mangas Tyvek®.

Se sugiere el uso de cubrezapatos para evitar la contaminación de áreas fuera del lugar de trabajo.

C) Protección ocular

Para la protección de los ojos, los equipamientos se asignarán teniendo en cuenta el estado de presentación de los materiales, es decir si se manipulan en estado sólido, liquido o en forma de aerosol, así como de la actividad o tarea que se vaya a realizar.

- Gafas de montura universal para el tratamiento de materiales sólidos para evitar el contacto involuntario mano-ojo.
- Pantallas faciales para la manipulación de líquidos, evitando el contacto por salpicaduras.
- Máscaras completas a efectos de estar en contacto con nanomateriales en forma de aerosol, ya que el contacto puede afectar tanto a ojos como vías respiratorias.

5. CONCLUSIONES

Aunque de momento no se han obtenido pruebas concluyentes que demuestren y valoren el daño que puede suponer para la salud el uso, fabricación y manipulación de nanomateriales, debemos adoptar el principio de precaución basado en la experiencia, recordando que hicieron falta alrededor de cien años para demostrar el efecto de las fibras de amianto y las enfermedades que provocaban en los trabajadores expuestos al material. Incorporando las medidas preventivas adecuadas, es posible anticiparnos a las posibles consecuencias, ya que la utilización de la nanotecnología es cada vez mayor. En este sentido es vital que la parte técnica y la parte correspondiente a la Medicina del Trabajo estén totalmente comunicados para establecer las medidas más adecuadas de prevención de accidentes, incidentes y enfermedades profesionales.

En base a las últimas publicaciones de entidades nacionales e internacionales, así como las investigaciones científicas llevadas a cabo con nanomateriales, se expone la necesidad de implantar un reconocimiento de las exposiciones a nanocompuestos para los puestos de trabajo con mayores riesgos. Esto supone la incorporación de datos útiles que pueden aplicarse en un futuro a estudios de carácter epidemiológico, permitiendo evaluar y asociar dichas exposiciones a los impactos sobre el estado de salud de los trabajadores.

Por tanto, todas aquellas medidas citadas, incluyendo el estado al día de la formación e información a los trabajadores sobre los peligros que se derivan del desarrollo de su actividad y los equipos de protección individual sugeridos pueden valorarse para su implantación en los puestos de trabajo que actualmente se ocupen nanomateriales.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Andrade Guel, M. L., López López, L. I., & Sáenz Galindo, A., 2012. Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas. *Rev. Mex. Cienc. Farm*, 43(3), versión impresa ISSN 1870-0195 http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-01952012000300002
- Argote, J. I., 2019. Nanomateriales: riesgos para la salud y recomendaciones en el manejo de nanopartículas en entornos laborales *Protección Laboral*. https://www.interempresas.net/Proteccion-laboral/Articulos/250630-Nanomateriales-riesgos-salud-recomendaciones-manejo-nanoparticulas-entornos-laborales.html
- Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), 2010. UNE EN ISO/TR 12885:2010. Nanotecnologías. Prácticas de seguridad y salud en lugares de trabajo relacionados con las nanotecnologías.
- Asociación Internacional Negro de Carbón (ICBA), 2016. Guía del usuario Negro de Carbón. www.carbon-black.org.
- Biswas, A., Bayer, I. S., Biris, A. S., Wang, T., Dervishi, E., & Faupel, F., 2012. Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Advances in Colloid and Interface Science*, *170*(1–2): 2–27. https://doi.org/10.1016/J.CIS.2011.11.001
- Real Decreto 665/1997, de 12 de mayo, sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes cancerígenos durante el trabajo. *Boletín Oficial del Estado*. https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-1997-11145
- Real Decreto 374/2001, de 6 de abril, sobre la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo. *Boletín Oficial del Estado*. https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2001-8436
- Real Decreto 349/2003, de 21 de marzo, por el que se modifica el Real Decreto 665/1997, de 12 de mayo, sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes cancerígenos durante el trabajo, y por el que se amplía su ámbito de aplicación a los agentes mutágenos. *Boletín Oficial del Estado*. https://www.boe.es/eli/es/rd/2003/03/21/349
- Reglamento (CE) nº 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) nº 1907/2006. *Boletín Oficial del Estado*. https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2008-82637
- Real Decreto 773/1997, de 30 de mayo, sobre disposiciones mínimas de seguridad y salud relativas a la utilización por los trabajadores de equipos de protección individual.

- Boletín Oficial del Estado. Retrieved January 11, 2022, from https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-1997-12735
- Real Decreto 1299/2006, de 10 de noviembre, por el que se aprueba el cuadro de enfermedades profesionales en el sistema de la Seguridad Social y se establecen criterios para su notificación y registro. *Boletín Oficial del Estado*. Retrieved January 18, 2022, from https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2006-22169
- CEPYME, 2018. Atmósferas explosivas en centros de trabajo. Departamento de Economía y Empleo.
- Cisneros Gómez, J. M., & Laura Pezo, D. E., 2019. Aplicación de superficie de respuesta en la cuantificación y remoción de plomo de aguas residuales empleando nanoarcilla montmorillonita y residuos lignocelulósicos de arroz (Oryza Sativa). *Tesis de Licenciatura*. *Universidad Peruana Unión*. https://repositorio.upeu.edu.pe/handle/20.500.12840/1889
- Construction and exterior protection, 2014. Nanocoatings. https://www.mzv.cz/public/8a/2c/ba/3173333_2067163_NanoCoatings_in_Construction.pdf
- de Gea Rodríguez, X., 2021. Clasificación de zonas ATEX. Colección Fichas de Seguridad Contra Incendios. https://www.enginyersbcn.cat/media/upload/arxius/collegi/Manual_Seguretat_Incendis/FITXA-4.1_FINAL_web.pdf
- de la Cruz Navarro, E. (2014). Exposición laboral a nanomateriales: Evaluación de la exposición y valores límite. *Instituto Tecnológico Del Embalaje*, *Transporte y Logística (ITENE)*.
- Definition Nanomaterials Environment European Commission, 2011. https://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm
- Esteban Aramendia Camprubí vs Valentín Martín Monge, 2017. Sentencia Nº 0000658/2016. https://sedejudicial.navarra.es/
- European Chemicals Agency. Nanomaterials. Retrieved January 23, 2022, from https://echa.europa.eu/es/regulations/nanomaterials
- European Comission, 2017. NanoData Landscape Compilation Publications Office of the EU. https://op.europa.eu/es/publication-detail/-/publication/69470216-f1f6-11e8-9982-01aa75ed71a1/language-en
- European Comission, 2012. Types and uses of nanomaterials, including safety aspects. https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=SWD:2012:0288:FIN:EN:PDF
- European Food Safety Authority, 2021. Titanium dioxide: E171 no longer considered safe when used as a food additive. https://www.efsa.europa.eu/en/news/titanium-dioxide-e171-no-longer-considered-safe-when-used-food-additive#faq-%E2%80%93-efsa-2021-safety-assessment-of-titanium-dioxide-e171

- European Union Observatory for Nanomaterials (EUON). *OCDE ECHA*. Retrieved January 25, 2022, from https://euon.echa.europa.eu/es/organisation-for-economic-cooperation-and-development-oecd-
- Farouk, A., Moussa, S., Ulbricht, M., Schollmeyer, E., & Textor, T., 2012. ZnO-modified hybrid polymers as an antibacterial finish for textiles. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, vol. 2012, Article ID 693629, 8 pages. https://doi.org/10.1155/2012/693629.
- Fulaz, S., Vitale, S., Quinn, L., & Casey, E., 2019. Nanoparticle–Biofilm Interactions: The Role of the EPS Matrix. *Trends in Microbiology*, 27(11), 915–926. https://doi.org/10.1016/J.TIM.2019.07.004
- Gautam, A., Singh, D. and Vijayaraghavan, R., 2011. DERMAL EXPOSURE OF NANOPARTICLES: AN UNDERSTANDING. *Journal of Cell and Tissue Research*, 11(1), 2703–2708.
- Grinshpun, S. A., Haruta, H., Eninger, R. M., Reponen, T., McKay, R. T., & Lee, S. A., 2021. Eficacia de la mascarilla facial con filtro de partículas N95 y de la mascarilla quirúrgica durante la respiración humana: dos vías para la penetración de partículas. *https://Doi.Org/10.1080/15459624.2021.1877051, 18(S1), S1–S14. https://doi.org/10.1080/15459624.2021.1877051
- Gutiérrez Alonso, B. J., López Meléndez, A., Rodríguez Liñan, C. Y., & Lázaro López, D. A., 2015. *La nanotecnología a 40 años de su aparición: Logros y tendencias. XVIII*(66).
- Gutiérrez González, L., José Hernández Jiménez, M., Borchert, L. M., Molina Borchert, L., Leonor, C., & Borchert, M., 2013. Daños para la salud tras exposición laboral a nanopartículas. *Medicina y Seguridad Del Trabajo*, *59*(231): 276–296. https://doi.org/10.4321/S0465-546X2013000200007
- Hu, J., Wang, C., Zu, H., Fang, Z., Zhou, H., Zhou, J., Wang, S., & Lyu, M., 2022. Nano-SiO2 inhibits the marine aquatic pathogen Vibrio parahaemolyticus. *Aquaculture Reports*, 23, 101015. https://doi.org/10.1016/J.AQREP.2022.101015
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), 2015. Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales. https://www.insst.es/documents/94886/96076/sst+nanomateriales/bd21b71f-d5ec-4ee8-8129-a4fa58480968
- Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, 2010. Nota técnica de prevención NTP 877.
- Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, 2014. Comparación de los métodos de evaluación cualitativa del riesgo por exposición a nanomateriales CB Nanotool 2.0 y Stoffenmanager nano 1.0. http://publicacionesoficiales.boe.es
- Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, 2015a. Enfermedades profesionales de naturaleza respiratoria. https://www.insst.es/documents/94886/361694/DDC-RES-

- 05.+Neumoconiosis+malignas+A%C3%B1o+2015.pdf/35d4f9bc-a466-492b-b95a-a787d54de81a
- Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, 2015b. Jornada Técnica: Nuevos desarrollos en la evaluación y control de la exposición laboral a nanomateriales: proyecto LIFE NanoRISK. https://www.insst.es/-/jornada-tecnica-nanotecnologia-y-prl-nuevos-desarrollos-en-la-evaluacion-y-control-de-la-exposicion-laboral-ananomateriales-experiencias-en-el-marco-
- Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, 2018. Nanomateriales en los lugares de trabajo. Recogida de información y medición de la exposición. http://www.insst.es/catalogopublicaciones/
- Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), 2008. Notas Técnicas de Prevención Riesgos asociados a la nanotecnología.
- Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), 2010. Nota técnica de prevención NTP 877.
- Irving, M., 2017. How graphene quantum dots can fight cancer, counterfeiting and wine spoilage. https://newatlas.com/graphene-quantum-dots-dotz-nano-interview/48503/
- ISO/TS 80004-2:2015 Nanotechnologies Vocabulary Part 2. Retrieved January 13, 2022, from https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/iso/?c=054440
- Ley 31/1995, de 8 de noviembre, de Prevención de Riesgos Laborales. *Boletín Oficial del Estado*. https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-1995-24292
- Liguori, B., Hansen, S. F., Baun, A., & Jensen, K. A., 2016. Control banding tools for occupational exposure assessment of nanomaterials ¿Ready for use in a regulatory context? *NanoImpact*, 2: 1–17. https://doi.org/10.1016/J.IMPACT.2016.04.002
- L'Institut National de Recherche et de Securité (INRS), 2020. Nanomatériaux, nanoparticules. Prévention des risques Risques *INRS*. https://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/prevention-risques.html
- Lippert, P. C., & Zachos, J. C, 2007. A biogenic origin for anomalous fine-grained magnetic material at the Paleocone-Eocene boundary at Wilson Lake, New Jersey. *Paleoceanography*, 22(4). https://doi.org/10.1029/2007PA001471
- Lizarazo-Salcedo, C. G., González-Jiménez, E. E. G., Arias-Portela, C. Y., & Guarguati-Ariza, J., 2018. Nanomateriales: un acercamiento a lo básico. *Medicina y Seguridad del Trabajo*, 64 (251), On-line ISSN 1989-7790, impresa ISSN 0465-546Xhttps://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0465-546X2018000200109
- Ministerio de Sanidad, 2020. Protocolo de vigilancia sanitaria específica. Silicosis.
- Nanomateriales ECHA. Retrieved January 10, 2022, from https://echa.europa.eu/es/regulations/nanomaterials

- Nanotec, 2019. ¿Qué son los nanotubos de carbono? | Tipos y características | *Nanotec*. https://www.nanotec.es/que-son-los-nanotubos-de-carbono/
- Nosrati, H., Le, D. Q. S., Zolfaghari Emameh, R., Canillas Perez, M., & Bünger, C. E., 2020. Nucleation and growth of brushite crystals on the graphene sheets applicable in bone cement. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2020.05.001
- Reglamento (CE) No 1907/2006 del parlamento europeo y del consejo de 18 de diciembre de 2006 relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos, se modifica la Directiva 1999/45/CE y se derogan el Reglamento (CEE) no 793/93 del Consejo y el Reglamento (CE) no 1488/94 de la Comisión, así como la Directiva 76/769/CEE del Consejo y las Directivas 91/155/CEE,.... (2006). *Diario Oficial de La Unión Europea*. https://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:136:0003:0280:es:PDF
- Rivero, P. J., Urrutia, A., Goicoechea, J., & Arregui, F. J., 2015. Nanomaterials for Functional Textiles and Fibers. *Nanoscale Research Letters* 10(1): 1–22. https://doi.org/10.1186/S11671-015-1195-6
- Sanana Báez, S., Mendoza Martín, M., Quevedo Villegas, M. C., & Gutiérrez Disla, E. J., 2018. Revisión Sistemática sobre los efectos tóxicos de las nanopartículas metálicas en la salud de los trabajadores. *Medicina y Seguridad Del Trabajo*, 64(252). https://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0465-546X2018000300295
- Ministerio de Sanidad, Servicios sociales e Igualdad 2013. Protocolos de vigilancia sanitaria específica. Amianto. https://www.sanidad.gob.es/ciudadanos/saludAmbLaboral/docs/ProtoVigiAmianto 1.pdf
- Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR), 2009. Nanomaterials. https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/nanomaterials/en/index.htm
- The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 2009. Current intelligence bulletin 60: interim guidance for medical screening and hazard surveillance for workers potentially exposed to engineered nanoparticles. https://doi.org/10.26616/NIOSHPUB2009116
- Urcuyo, R., González-Flores, D., & Cordero-Solano, K., 2020. Perspectivas y aplicaciones reales del grafeno después de 16 años de su descubrimiento. http://www.scielo.org.co/pdf/rcq/v50n1/2357-3791-rcq-50-01-51.pdf
- Urrejola, M. C., Soto, L., Zumarán, C. C., Peñaloza, J. P., Álvarez, B., Fuentevilla, I., & Haidar, Z. S., 2018. Polymeric Nanoparticle Systems: Structure, Elaboration Methods, Characteristics, Properties, Biofunctionalization and Self-assembly Layer by Layer Technologies. *Int. J. Morphol*, *36*(4):1463–1471.

- Veiga-Álvarez, Á., Sánchez-de-Alcázar, D., Martínez-Negro, M., Barbu, A., González-Díaz, J. B., & Maquea-Blasco, J., 2015. Riesgos para la salud y recomendaciones en el manejo de nanopartículas en entornos laborales. *Medicina y Seguridad del Trabajo*, 61(239):143–161. https://doi.org/10.4321/S0465-546X2015000200002
- Vinches, L., Zemzem, M., Hallé, S., Peyro, C., Wilkinson, K. J., & Tufenkji, N, 2017. An improved experimental methodology to evaluate the effectiveness of protective gloves against nanoparticles in suspension. *J. Occup. Environ. Hyg.*, 14(7):D95-D101. doi: 10.1080/15459624.2017.1285494.
- Wang, X.-Y., Che, Z.-Y., Bao, N., Qing, Z., & Ding, S.-N., 2022. Recent advances in II-VI quantum dots based-signal strategy of electrochemiluminescence sensor. *Talanta Open*, 100088. https://doi.org/10.1016/J.TALO.2022.100088
- World Health Organization, 2017. WHO Guidelines from Potential Risks on Protecting Workers of Manufactured Nanomaterials. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK525054/pdf/Bookshelf_NBK525054.pdf
- Wilczewska, A. Z., Niemirowicz, K., Markiewicz, K. H., & Car, H., 2012. Nanoparticles as drug delivery systems. *Pharmacological Reports*, 64(5): 1020–1037. https://doi.org/10.1016/S1734-1140 (12)70901-5
- Zanella, R., 2012. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnolgía*, *5*(1): 69–81. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S2448-56912012000100069&script=sci_arttext