



Exposición laboral a nanopartículas y partículas ultrafinas generadas en procesos industriales.

Título del entregable:

E1. Procesos industriales potencialmente generadores de NPs y PUFs en la Comunidad Valenciana.

Nivel de Confidencialidad

Público / Restringido / Confidencial

Información del Documento			
Paquete de trabajo	PT1	Acción	T1.1
Responsable del paquete	Unimat Prevención		

Contenido

1. Introducción y objetivos	3
2. Procesos industriales potencialmente generadores de PGNPs	4
2.1. Procesos térmicos potencialmente generadores de PGNPs.....	5
2.2. Procesos mecánicos potencialmente generadores de PGNPs.....	8
3. Categorías Económicas potencialmente expuestas a PGNPs en la Comunidad Valenciana	10
4. Bibliografía	14

1. Introducción y objetivos

El creciente estudio de la exposición a nanopartículas (NPs; $D_p < 100\text{nm}$) en ambientes laborales ha puesto de manifiesto que además de la propia fabricación y manipulación de materiales nanométricos manufacturados (MNM), existen otras fuentes que pueden contribuir a la exposición global a NPs. Entre estas fuentes se identifican determinados procesos industriales de alta energía, tanto térmicos como mecánicos, denominándose a las partículas asociadas a los mismos como NPs generadas en proceso (PGNPs) (van Broekhuizen, 2012). Otras fuentes de emisión, relacionadas con el lugar de trabajo, pueden incluir las NPs liberadas a partir de materiales convencionales que contienen una fracción significativa de partículas de tamaño nano, las cuales pueden liberarse cuando se manipula dicho material en estado seco. Estas partículas se las conoce como la fracción de NPs presentes en compuestos convencionales (FCNPs) (van Broekhuizen, 2017). Adicionalmente, la exposición a NPs en ambientes de trabajo puede verse afectada por la contribución del fondo exterior, como, por ejemplo, la contribución del tráfico rodado.

Por consiguiente, la evaluación de la exposición ocupacional a NPs no está sujeta únicamente al estudio de las MNMs, sino que es un reto más generalizado, considerándose necesario incorporar la identificación y caracterización de las PGNPs y las FCNPs para una correcta evaluación del riesgo en el lugar de trabajo (SER 2012). En este sentido, existen estudios que muestran que las concentraciones de PGNPs y FCNPs pueden llegar a ser superiores a las concentraciones de MNMs en algunos ambientes de trabajo (Broekhuizen et al., 2017). No obstante, la caracterización de esta mezcla heterogénea de NPs en el aire es compleja y puede complicar la evaluación del riesgo (van Broekhuizen, 2017).

Una mejora del conocimiento sobre la exposición laboral a PGNPs, objeto de estudio del presente proyecto, presenta un elevado interés científico y social, como consecuencia de que este tipo de NPs son susceptibles de estar presentes en multitud de procesos industriales altamente energéticos. Alguno de estos procesos puede presentar una emisión continua durante la jornada laboral, lo que puede implicar que se produzca una alta concentración de NPs en el lugar de trabajo si no existe un sistema de ventilación bien diseñado (Broekhuizen et al., 2017).

Por ejemplo, estudios previos sobre emisiones de NPs en el proceso cerámico indican que durante la fabricación de cerámicas tradicionales se registraron concentraciones de NPs significativas en la etapa de cocción ($1.4 \times 10^5 - 2.5 \times 10^5 \text{ \#/cm}^3$) (Voliotis et al 2014). Asimismo, la sinterización y ablación de productos cerámicos mediante láser también han sido identificados como procesos significativos, registrándose concentraciones de NPs superiores a $9 \times 10^5 \text{ \#/cm}^3$ (Fonseca et al., 2015).

Esta situación puede conducir a exposiciones crónicas de los trabajadores si no se controlan adecuadamente este tipo de emisiones y se establecen medidas de mitigación apropiadas, siendo actualmente una prioridad el control de los riesgos derivados de la exposición laboral a NPs. Así lo señala la Estrategia Española de Seguridad y Salud en el Trabajo 2015-2020, en la que se establece la necesidad de promover la investigación, con el fin de detectar colectivos y actividades expuestas a estos riesgos y establecer programas reglados de vigilancia de los trabajadores expuestos. Los efectos adversos sobre la salud se han relacionado con la capacidad

que presentan este tipo de partículas para llegar a las regiones más profundas del tracto respiratorio (Landrigan et al., 2017).

En esta línea de trabajo, se están realizando actualmente esfuerzos, con el objetivo de obtener información sobre niveles de exposición bajo condiciones reales de operación, sobre toxicología específica de NPs para poder establecer la relación causa-efecto a su exposición y sobre la determinación de la eficacia de medidas correctoras para mitigar su impacto. Sin embargo, aún se está lejos de poder realizar una evaluación de riesgos cuantitativa apropiada, de acuerdo con lo establecido en el Real Decreto 374/2001 sobre la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo y la guía técnica correspondiente.

Por otro lado, en la actualidad también se están evaluando herramientas de predicción, como por ejemplo modelos teóricos basados en la aplicación de balances de materia, y herramientas de evaluación de riesgos por exposición a agentes químicos. Sin embargo, debido a su relativa novedad, su uso y aplicación para NPs se encuentran a día de hoy bajo discusión, por lo que existe la necesidad de evaluar la validez de estas herramientas en escenarios industriales bajo condiciones reales de operación.

Por todo ello, el proyecto PGNANO propone un enfoque integrado de la salud y seguridad laboral en procesos altamente energéticos, tanto mecánicos como térmicos, con el objetivo de cuantificar la contribución de las emisiones de PGNPs y evaluar la exposición abordando los mecanismos de emisión, toxicidad y propiedades fisicoquímicas de las partículas emitidas, así como las medidas de mitigación para minimizar la exposición. Asimismo, se pretende contribuir en la validación de los modelos de predicción a NPs a través de los estudios a escala industrial y demostrar qué herramientas son las más adecuadas para el control de la exposición a nivel industrial.

2. Procesos industriales potencialmente generadores de PGNPs

La identificación de procesos industriales potencialmente generadores de PGNPs se ha llevado a cabo mediante una exhaustiva revisión bibliográfica de artículos científicos, proyectos, guías, etc., relacionados con la materia. Esta revisión ha permitido conocer los procesos industriales altamente energéticos, tanto térmicos como mecánicos, capaces de generar PGNPs en ambientes laborales.

La Figura 1 muestra las concentraciones máximas de PGNPs generadas durante la ejecución de una serie de operaciones altamente energéticas, que de forma habitual se desarrollan en multitud de procesos industriales comunes. De forma general, estos procesos pueden clasificarse en:

- Procesos térmicos: combustión, soldadura, fundición, retractilado, corte por plasma, pulverización por plasma, ablación láser, sinterización láser, grabado láser, impresión 3D, fabricación de productos de caucho, fabricación de tubos fluorescentes, etc.
- Procesos mecánicos: trituración, abrasión, esmerilado, corte, taladrado, moldeo, asfaltado, pulido, lijado, etc.

A continuación, se describe el comportamiento de los principales procesos térmicos y mecánicos en cuanto a la generación de PGNPs.

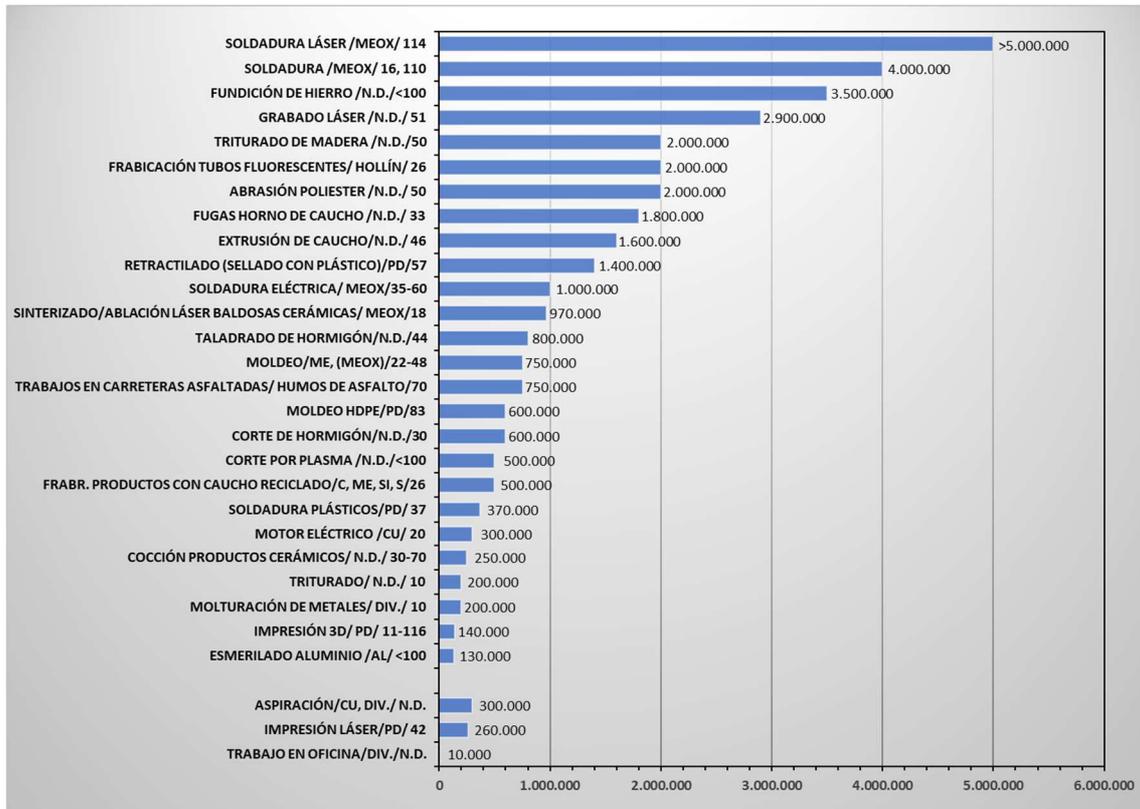


Figura 1: Resumen de la liberación máxima de PGNPs, (#/cm³) medidos en diferentes actividades habituales en la industria. Eje Y: fuente / composición / diámetro medio. MeOx = óxidos metálicos; PD = productos de degradación; n.d.= no determinado; div. = diverso. (Fuente: van Broekhuizen et al., 2012b)

2.2 Procesos térmicos potencialmente generadores de PGNPs

Soldadura de metales:

Las diferentes técnicas de soldadura existentes presentan tamaños promedio de PGNPs en diferentes rangos. Por ejemplo, la soldadura manual de arco de metal protegido (MMAW), la soldadura por gas inerte de metal (MIG), y la soldadura de metal con gases activos (MAG), identificadas como técnicas que emiten mayores concentraciones en masa, presentaron un tamaño promedio de PGNPs entre los 100-200nm. En cambio, las técnicas TIG (Tugsten Inert Gas) y RSW (soldadura por puntos de resistencia), comúnmente consideradas técnicas “limpias”, registraron un diámetro promedio de PGNPs inferior a 50 nm (Brand et al., 2012; Lehnert et al., 2012).

En lo que respecta a las concentraciones de PGNPs, Brand et al. (2012) concluyó que las diferentes técnicas de soldadura estudiadas registraron valores promedios similares ($2 \times 10^6 \#/\text{cm}^3$), con la excepción de la soldadura por láser que registró concentraciones un orden de magnitud mayor (valor promedio $5 \times 10^7 \#/\text{cm}^3$).

Graczyk et al. (2016) confirmó la elevada emisión de PGNPs durante la soldadura TIG, ya que se registraron concentraciones en la zona de respiración del trabajador de $1,7 \times 10^6 \#/\text{cm}^3$, con un tamaño medio de 45nm.

Finalmente, cabe destacar que la IARC (Agencia Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer) ha clasificado los humos de soldadura como cancerígenos de Grupo 2B (posible cancerígeno para humanos) (IARC, 1990).

Soldadura plásticos, retractilado e impresión 3D:

La soldadura de materiales plásticos semiacabados se describe como el proceso de unión por efecto del calor y la presión de las superficies ablandadas. Estudios científicos mostraron concentraciones de PGNPs elevadas asociadas al proceso de soldadura de plásticos (4×10^6 #/cm³) (Wake et al., 2002).

Durante el calentamiento de plásticos retractiles mediante aporte de calor directo, Zilaout et al. (2013) registró concentraciones de PGNPs superiores a 1×10^6 #/cm³, con diámetro medio de 57nm. El origen de estas partículas se asocia al proceso de degradación de los plásticos, y al propio proceso de combustión.

Stephens et al. (2013) estudió la formación de PGNPs durante la impresión 3D de dos tipos de termoplásticos, alcanzándose un valor máximo de concentración de $1,4 \times 10^4$ #/cm³, con una distribución granulométrica entre 11 y 116 nm.

Motores:

El uso de motores diésel es una práctica ampliamente extendida en el interior de instalaciones industriales (Gaines et al., 2008). Salmatonidis et al. (2019) registró niveles de PGNPs de $1,1 \times 10^5$ #/cm³, con un diámetro medio de 39 nm, en el interior de una planta industrial mientras circulaban carretillas elevadoras con motor diésel. La sustitución de carretillas de motor diésel por motores eléctricos mostró una reducción en la concentración de PGNPs del 92%.

Respecto a las distribuciones granulométricas asociadas a motores diésel, Burstcher et al. (2005) determinó que las partículas primarias presentaban un rango entre 15-40 nm, y los aglomerados entre 60-100 nm. Por otra parte, Taxell and Sartonen et al. (2016), determinaron que más del 90% de las partículas presentaban un tamaño inferior a 30 nm.

En 2013, la IARC clasificó los gases de escape de los motores diésel como cancerígenos para los seres humanos (Grupo 1), basándose en la evidencia de una asociación causal entre la exposición a gases de los motores diésel y el incremento de riesgo al cáncer de pulmón en los humanos (IARC, 2013).

En cuanto al uso de motores eléctricos, se registraron concentraciones en número superiores a 3×10^5 #/cm³ (Scymczak et al., 2007). Los motores estudiados generaron PGNPs durante el deslizamiento de las escobillas de grafito sobre las barras de contacto del conmutador. Las PGNPs emitidas fueron ricas en cobre. El uso de motores eléctricos sin escobillas no registra emisiones de PGNPs (Kim et al., 2014).

Técnicas láser:

Los estudios realizados sobre la generación de PGNPs asociada al uso de técnicas láser incluyen la conservación y limpieza de obras de arte (de materiales como el papel, el metal, la piedra, etc.), el grabado, la ablación y la sinterización de piezas cerámicas, y la impresión.

En trabajos de restauración de obras de arte, Barcikowki et al. (2007) observó como el diámetro medio y la generación de PGNPs dependían en gran medida de los parámetros de

funcionamiento del láser, así como del material tratado. Se observó que el 78% de las partículas emitidas presentaba un rango entre 30-100nm al aplicarse una mayor energía de pulso.

Durante el grabado de tubos de aluminio por láser se registraron concentraciones elevadas de PGNPs, alcanzándose niveles máximos en torno a $3 \times 10^6 \#/\text{cm}^3$ (Zilaout et al., 2013).

En procesos de ablación y sinterización láser de piezas cerámicas a escala piloto, se registraron valores promedio de PGNPs próximos a $1 \times 10^6 \#/\text{cm}^3$ y con un diámetro medio de 18 nm (Fonseca et al., 2015). A escala industrial, se alcanzaron valores máximos alrededor de $6 \times 10^5 \#/\text{cm}^3$ durante la ablación láser de piezas cerámicas ya cocidas, con un tamaño medio de partícula de 109 nm (Salmatonidis et al., 2019).

Los niveles de PGNPs obtenidos durante el uso de impresoras láser fueron del orden de $2,5 \times 10^5 \#/\text{cm}^3$ (Koivisto et al., 2010).

Recubrimiento por plasma atmosférico:

Viana et al. (2017) determinó durante el uso de plasma atmosférico en una planta piloto concentraciones de PGNPs, en la zona del trabajador, superiores a $2 \times 10^6 \#/\text{cm}^3$ y con un diámetro de partícula entre 33-48nm.

En el estudio realizado por Salmatonidis et al. (2019) se registraron concentraciones de PGNPs entre $3,7 \times 10^5 \#/\text{cm}^3$ y $1,5 \times 10^6 \#/\text{cm}^3$ en la zona de operación del plasma y entre $3,3 \times 10^3 \#/\text{cm}^3$ y $5,4 \times 10^4 \#/\text{cm}^3$ en la zona habilitada para el trabajador, asociadas a diferentes escenarios de exposición. El tamaño de partícula obtenido fue entre 23 y 59 nm en ambas zonas de estudio.

Cocción de productos cerámicos:

Las emisiones de PGNPs caracterizadas durante la cocción de cerámicas tradicionales, en un taller artesanal, presentaban concentraciones de PGNPs significativas ($1,4 \times 10^5 - 2,5 \times 10^5 \#/\text{cm}^3$) (Voliotis et al 2014).

Salmatonidis et al. (2019) evaluó las emisiones de PGNPs asociadas a la cocción de baldosas cerámicas, en una planta industrial bajo condiciones reales de operación. Las medidas se realizaron en dos hornos de distinta tecnología y que presentaban una antigüedad < 10 años y < 2 años. En el horno de mayor antigüedad (< 10 años) se registraron las concentraciones más elevadas ($8 \times 10^5 \#/\text{cm}^3$) en la zona de máxima temperatura, mientras que en el horno más nuevo (< 2 años) las concentraciones fueron menores ($1,6 \times 10^5 \#/\text{cm}^3$), manteniéndose estables durante el ciclo de cocción completo.

Fundición de metales:

La fusión de metales y la posterior operación de vertido han sido identificadas como las principales fuentes de emisión de PGNPs en una planta de fundición, registrándose concentraciones entre $1,9 \times 10^4$ y $3,5 \times 10^6 \#/\text{cm}^3$ (Evans et al., 2008).

El análisis por microscopía de partículas emitidas en un proceso de fundición mostró partículas de morfología irregular, con un tamaño inferior a 100 nm y ricas en Si, Fe, Mg, Mn y Al (Blamey et al., 2016).

Fabricación de productos de caucho:

La fabricación de productos de caucho, a partir del reciclado de neumáticos, registró concentraciones de PGNPs de $3 \times 10^5 \#/\text{cm}^3$ asociadas principalmente a la etapa de curado (Kim et al., 2013). La caracterización química de las muestras presentaba partículas ricas en C, Si y S y en metales pesados como el Zn, Fe y Mn.

Por otro lado, Zilaout et al. (2013) registró niveles de PGNPs superiores a $3 \times 10^6 \#/\text{cm}^3$ durante la etapa de extrusión de caucho, siendo esta una de las operaciones más significativas del proceso de fabricación del caucho en cuanto a la generación de PGNPs.

2.2 Procesos mecánicos potencialmente generadores de PGNPs

Pulido:

Los resultados del estudio realizado sobre la emisión de PGNPs durante el proceso de pulido de distintas superficies (madera dura, aluminio, acero, PTFE, cerámica y granito) con una herramienta rotativa, muestran que las PGNPs se forman por vaporización o combustión del material pulido, alcanzándose concentraciones máximas de 10^4 - $10^5 \#/\text{cm}^3$ para un tamaño de partícula en torno a los 10 nm (Zimmer et al., 2002).

Lijado:

Durante el lijado profesional se registraron concentraciones máximas de PGNPs de $6 \times 10^4 \#/\text{cm}^3$, presentando una composición similar al material de la matriz (Gohler et al., 2010; Vorbau et al., 2009). No se observó una diferencia significativa entre los recubrimientos que contienen y los que no contienen aditivos con NPs.

Otro estudio (Gohler et al., 2013) muestra que el material, la composición y el estado de la muestra, y el tipo de tratamiento mecánico tienen un efecto significativo sobre la generación de partículas. Por ejemplo, los recubrimientos artificiales intemperizados mostraron, en el caso del lijado, una mayor liberación de PGNPs que las muestras no intemperizadas.

Koponen et al. (2009) evaluó la emisión de PGNPs durante el lijado de tableros de fibra de densidad media, mediante máquinas manuales eléctricas. Estos tableros estaban barnizados con pinturas que incorporaban nanomateriales en su composición (una pintura con NPs de carbón y otra de TiO_2). En el muestreo se identificaron picos de concentración para un tamaño de partícula $< 20\text{nm}$ y de 200 nm. Las partículas $< 20\text{nm}$ se asociaron al motor eléctrico de la lijadora, mientras que las partículas de 200 nm presentaban una combinación de partículas del motor eléctrico y de la propia matriz.

En el lijado de las piezas de poliéster se han determinado concentraciones en número de PGNPs de $2 \times 10^6 \#/\text{cm}^3$, con un diámetro promedio de 38 nm (Zilaout et al., 2013).

Finalmente, durante el raspado de una pintura con llana de dientes y con lija se registraron concentraciones medias de $1,8 \times 10^4$ y $8,5 \times 10^3 \#/\text{cm}^3$ respectivamente, con tamaños medio de partícula de 60 y 80 nm. En el caso del lijado de una pintura fotocatalítica con nanopartículas de TiO_2 se obtuvo una concentración media de $8,6 \times 10^3 \#/\text{cm}^3$ y un diámetro medio de 60 nm (INSSBT, 2017).

Esmerilado:

El esmerilado de aluminio con una sierra de cinta abrasiva a velocidades relativamente bajas generó una gran fracción de partículas ultrafinas (96%), registrándose concentraciones en número superiores a $1,3 \times 10^5 \#/\text{cm}^3$ (Elihn et al., 2009).

Fabricación de núcleos y moldeo:

El 90% de las partículas generadas durante la fabricación de núcleos y el moldeo de metales presentó un tamaño nanométrico (22- 48 nm), alcanzándose concentraciones en el rango de $2,5 - 7,5 \times 10^4 \#/\text{cm}^3$ (Elihn et al., 2009). Es probable que estas partículas se originen durante la fundición y el llenado de metal fundido en moldes.

Operaciones de corte con radial en el sector de la construcción:

En lo que se refiere al corte de diferentes materiales se procedió a estudiar el corte con radial portátil y con sierra radial fija. Se estudiaron diferentes materiales: mortero de albañilería y morteros fotocatalíticos que incorporan nanomateriales en su composición.

En el caso del corte con radial portátil se obtuvieron concentraciones medias en el rango de $1-4 \times 10^4 \#/\text{cm}^3$ con diámetros medios entre 60-120 nm (INSSBT, 2017). Con radial fija se registraron concentraciones inferiores a $5 \times 10^3 \#/\text{cm}^3$ y un diámetro medio próximo a 90 nm (INSSBT, 2017).

Aplicación de pinturas con pistola:

En el estudio de la exposición a PGNPs durante la aplicación por pulverizado de diferentes tipos de pinturas y recubrimientos se registraron concentraciones medias en el rango de 9×10^3 y $5 \times 10^4 \#/\text{cm}^3$, alcanzándose las concentraciones más elevadas durante el pulverizado de un recubrimiento fotocatalítico con NPs de TiO_2 (1.5% de concentración máxima) (INSSBT, 2017).

Corte y taladrado de hormigón:

Los resultados del trabajo de investigación desarrollado por Azarmi et al. (2014), muestran que durante el desarrollo de actividades de corte de hormigón se produce una mayor liberación de nuevas partículas en comparación con otras actividades como el taladrado de hormigón o el mezclado de hormigón fresco (incorporando cemento Portland con escoria granulada y cenizas). En concreto, se obtuvieron valores de concentración de PGNPs $>6 \times 10^5 \#/\text{cm}^3$, con un 85% de su distribución granulométrica en el rango de 5-30 nm.

En otro estudio se obtuvo una emisión media de $2,2 \times 10^4 \#/\text{cm}^3$ asociada al corte de hormigón, registrándose picos de concentración entre $5 \times 10^4 - 1 \times 10^5 \#/\text{cm}^3$, y un diámetro medio de partícula de 98 nm (Elihn et al., 2009).

Trabajos en carreteras asfaltadas:

Los operarios encargados de pavimentar y realizar operaciones de mantenimiento en carreteras se encuentran expuestos principalmente a hidrocarburos aromáticos, a óxidos de nitrógeno y a partículas en la fracción micro y nanométrica.

De acuerdo con el estudio realizado por Elihn et al. (2008) las PGNPs se originan principalmente durante el proceso de asfaltado (concentración media $3,4 \times 10^4 \#/\text{cm}^3$ y diámetro medio 70 nm)

y por la circulación de vehículos con motor diésel (15-50 nm; Gidhagen et al., 2005; Wehner et al., 2002).

Además, los estudios llevados a cabo en las instalaciones de una planta de asfalto muestran que el propio asfalto caliente es una fuente de emisión de PGNPs, registrándose picos de concentración entre $1,5 - 2,5 \times 10^5 \text{ \#/cm}^3$ durante la operación de llenado con asfalto caliente.

3. Categorías Económicas potencialmente expuestas a PGNPs en la Comunidad Valenciana

La exhaustiva revisión bibliográfica llevada a cabo ha permitido describir los procesos altamente energéticos, tanto térmicos como mecánicos, potencialmente generadores de PGNPs. Con el objetivo de identificar cuáles de estos procesos tienen lugar en el tejido empresarial de la Comunidad Valenciana, en primer lugar, se han identificado las principales Categorías Económicas que realizan su actividad en la misma (Tabla 1).

Tabla 1: Número de empresas de la Comunidad Valenciana agrupadas por código CNAE (Fuente: DIRCE)

Nº de Empresas	2019
CNAE (10+11+12): Industria de la alimentación, bebidas y tabaco	2518
CNAE (13+14): Industria textil y confección	2423
CNAE 15: Industria del cuero y del calzado	2534
CNAE (16+31): Industria de la madera y fabricación de muebles	2690
CNAE (17+18): Industria del papel y Artes gráficas	1783
CNAE (19+20+21): Industria química, refino petróleo e industria farmacéutica	584
CNAE 22: Fabricación de productos de caucho y plásticos	908
CNAE 23: Fabricación de otros productos minerales no metálicos	1286
CNAE (24+25+26+27+28+33): Industrias del metal	7281
CNAE 29: Fabricación de vehículos de motor, remolques y semirremolques	134
CNAE 30 Fabricación de otro material de transporte	76
CNAE 32: Otras industrias manufactureras	1283

La información recogida en la Tabla 1 muestra un elevado número de empresas relacionadas con la industria del metal, conformada por: fabricación de productos de hierro, acero y ferroaleaciones (CNAE 24), fabricación de productos metálicos (CNAE 25), fabricación de productos informáticos, electrónicos y ópticos (CNAE 26), fabricación de material y equipo eléctrico (CNAE 27), fabricación de maquinaria y bienes de equipo (CNAE 28) y reparación e instalación de maquinaria (CNAE 33).

En conclusión, la Comunidad Valenciana cuenta con grandes sectores y agrupaciones sectoriales, siendo los más significativos el sector metal, automóvil, alimentación, cerámico, químico, plástico, calzado y textil-confección.

Respecto a la ocupación industrial, la industria de la Comunidad Valenciana representa el 18,2% del total de ocupados industriales en España. Cuenta con 382.400 ocupados en el tercer trimestre de 2019 (EPA (Encuesta Población Activa)), mientras que, en lo que respecta a las cifras que ofrece la Seguridad Social (afiliados por cuenta ajena, suelen presentar valores menores a los de la EPA por la no contabilización de los autónomos en la industria y la posible ocupación

sumergida), se han constatado 280.770 ocupados industriales en 2019 (tercer trimestre). La Tabla 2 muestra el número de ocupados agrupados por actividades (código CNAE) para el último trimestre de 2019.

Tabla 2: Afiliados Seguridad Social: Industria - por ramas de actividad (Fuente: Servei de Coordinació, Planificació i Difusió Estadística – GVA)

Agrupación de actividades (sólo trabajadores por cuenta ajena)	Afiliados Seguridad Social 2019
CNAE (10+11+12): Industria de la alimentación, bebidas y tabaco	38154
CNAE (13+14): Industria textil y confección	16647
CNAE 15: Industria del cuero y del calzado	17725
CNAE (16+31): Industria de la madera y fabricación de muebles	15290
CNAE (17+18): Industria del papel y artes gráficas	13548
CNAE (19+20+21): Industria química, refino petróleo e industria farmacéutica	16352
CNAE 22: Fabricación de productos de caucho y plásticos	16534
CNAE 23: Fabricación de otros productos minerales no metálicos	25899
CNAE (24+25+26+27+28+33): Industrias del metal	50462
CNAE 29: Fabricación de vehículos de motor, remolques y semirremolques	16865
CNAE 30 Fabricación de otro material de transporte	1865
CNAE 32: Otras industrias manufactureras	5033

Observando los valores de la Tabla 2 es posible apuntar que los tres sectores con mayor número de ocupados son la agrupación de la industria del metal (CNAE 24, 25, 26, 27, 28 y 33), de la industria de alimentación, bebidas y tabaco (CNAE 10, 11 y 12), y de la fabricación de productos minerales no metálicos (CNAE 23).

La información recogida en la Tabla 1 y 2 se ha utilizado como base para la selección de los procesos industriales a estudiar en el presente proyecto, con el fin de evaluar la exposición laboral de los trabajadores potencialmente expuestos a PGNPs en la Comunidad Valenciana. Por tanto, los sectores de mayor interés son el sector metal, alimentación y cerámico.

Entre estos tres sectores, principalmente el proyecto se centrará en el estudio de los procesos industriales que se desarrollan dentro del sector metal, y que han sido identificados como potencialmente generadores de PGNPs en el apartado 2 del presente entregable, ya que el sector alimentación a priori no presenta procesos altamente energéticos y el sector cerámico ha sido ampliamente estudiado en el proyecto CERASAFE.

Debido a la imposibilidad de tratar todos los procesos existentes en empresas del sector de tratamiento de superficies metálicas, se ha realizado una selección, atendiendo al grado de implantación de los mismos en empresas de la Comunidad Valenciana. Por otra parte, cada proceso puede presentar diferentes modos de aplicación, dando lugar a diferentes subprocesos, de los que se ha considerado las particularidades de mayor interés. Esta información se ha obtenido de la guía PREVEN-METAL, elaborada conjuntamente por Unión de Mutuas y el Instituto Tecnológico Metalmeccánico (AIMME) para las industrias del sector metalmeccánico de la Comunidad Valenciana.

A continuación, se detallan los procesos industriales que presentan un mayor interés para su evaluación experimental en entornos industriales bajo condiciones reales de operación:

Soldadura TIG:

La soldadura TIG (Tungsten Inert Gas) se caracteriza por emplear un electrodo de tungsteno, no consumible, en atmósfera protectora de gas inerte. La TIG es la técnica de soldadura más utilizada para acero inoxidable de pequeños espesores, ya que, mediante esta técnica no se alcanzan temperaturas excesivamente elevadas del material, evitándose deformaciones del mismo.

El electrodo de tungsteno, habitualmente puro, puede contener pequeñas cantidades de zirconio o torio en porcentajes inferiores al 2%. Si es necesario el aporte de metal a la soldadura, se realiza de forma externa mediante una varilla.

Los gases más utilizados para la protección del arco son helio o argón, o una mezcla de ambos, aportados a través de una tobera en la torcha o pistola de soldadura.

Durante la realización de las tareas de soldadura TIG, los trabajadores pueden resultar expuestos a humos metálicos procedentes tanto del metal base como de las varillas de aportación, si se utilizan, y a gases procedentes de reacciones ambientales.

Los agentes químicos que pueden estar presentes en estas tareas de soldadura son:

Procedentes del material base: compuestos de cromo (III), compuestos de cromo (VI), compuestos inorgánicos insolubles de níquel, óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), óxido de manganeso (IV) (MnO_2).

Procedentes de las varillas de aportación: en general, serán los mismos agentes presentes en el material base, aunque también podrían contener pequeños porcentajes de otros materiales incluidos para mejorar características específicas.

Procedente de la acción de la radiación ultravioleta del arco sobre el oxígeno del aire: ozono (O_3).

Soldadura MIG:

La soldadura MIG (Metal Inert Gas) es un proceso de soldadura por arco bajo gas protector con electrodo consumible. El arco se produce mediante un electrodo formado por un hilo continuo y las piezas a unir, quedando este protegido de la atmósfera circundante por un gas inerte.

La soldadura MIG es un proceso versátil, pudiendo depositar el metal a una gran velocidad y en todas las posiciones. Este procedimiento es muy utilizado en espesores pequeños y medios en estructuras de acero y aleaciones de aluminio, especialmente donde se requiere un gran trabajo manual.

La soldadura por gas inerte de metal (MIG) utiliza un electrodo de metal que sirve como material de relleno para la soldadura y se consume durante la soldadura.

El gas primario utilizado en la soldadura MIG es el argón, a menudo mezclado con dióxido de carbono.

Durante la realización de las tareas de soldadura, los trabajadores pueden resultar expuestos a humos metálicos procedentes tanto del metal base como del revestimiento y de los electrodos utilizados. Los agentes químicos que pueden estar presentes en las tareas de soldadura MIG son:

1. Procedentes del material base y del alma del electrodo: óxido de hierro (III) (Fe_2O_3) y óxido de manganeso (IV) (MnO_2).

2. Procedentes del revestimiento del electrodo: Ácido: sílice amorfa (SiO_2), Básico: fluorita (F_2Ca), Rutilo: óxido de titanio (TiO_2).
3. Procedentes del recubrimiento del material base: Galvanizado: óxido de cinc (ZnO), pintado con minio: monóxido de plomo (PbO) y tetraóxido de plomo (Pb_3O_4).

Mecanizado por Láser:

El mecanizado por láser se basa en la generación de un haz láser de elevada potencia, el cual es dirigido mediante un sistema de espejos de reflexión de alta precisión y una lente de enfoque convergente hacia la pieza a mecanizar. En la zona de incidencia del rayo se consigue una elevada densidad de energía térmica concentrada, que produce la fusión y volatilización del material.

El mecanizado por láser posibilita el mecanizado de figuras y piezas de pequeñas dimensiones, permitiendo obtener esquinas vivas y agujeros de pequeño diámetro.

Los principales procesos de mecanizado por láser son: taladro de agujeros, corte láser, abrasión, marcado por láser, ablación láser y soldadura láser. En estos procesos el operario se encuentra expuesto a la emisión de nanopartículas formadas principalmente por mecanismos de nucleación, fusión y ondas de choque.

Esmerilado y pulido:

El esmerilado / pulido tiene como objeto el alisamiento de superficies rugosas hasta la obtención de superficies más planas, precisas y uniformes.

El esmerilado pretende suprimir las asperezas macroscópicas más irregulares. En función del tamaño, de la dureza y del ligante del abrasivo, se elimina más o menos materia.

El pulido tiene por objeto la eliminación microscópica con la finalidad de obtener una superficie alisada y uniforme, proporcionando a su vez brillo. Cabe destacar que durante el pulido no se elimina materia, sino que se realiza simplemente un proceso de nivelación.

Para que la acción del abrasivo sea efectiva, el mineral debe encontrarse enlazado a un soporte o solución que favorezca y optimice el proceso de esmerilado / pulido. Según la disposición del abrasivo podemos encontrar: muelas, cintas abrasivas, pasta de pulir y abrasivos tridimensionales (corindón artificial, carburo de silicio, etc.).

En la exposición laboral los operarios se ven expuestos al riesgo por la inhalación del polvo fino que se origina en el desgaste gradual de los materiales abrasivos durante su uso, así como de partículas procedentes del desbaste realizado sobre la pieza. Dicho riesgo puede ocasionar patologías respiratorias asociadas a la inhalación de polvo particulado. Entre ellas destacan la silicosis (abrasivos con alto contenido en sílice) y siderosis (óxidos de hierro). Otros compuestos (cromo, níquel, cadmio), aunque menos frecuentes, resultan tóxicos, influyendo la concentración presente en el ambiente y el porcentaje de estos metales en la composición de la pieza.

Pintado:

La operación de pintado puede realizarse mediante el uso de pinturas convencionales con disolventes (pinturas líquidas) o de pinturas en polvo. Las pinturas en polvo son 100% de extracto seco, por lo que se consideran sólidos pulverulentos. La formación de la capa se efectúa por fusión de las partículas sobre la superficie a recubrir. Estos recubrimientos deben someterse

posteriormente a un curado a temperaturas altas (150-210° C) y habitualmente es necesario precalentar las piezas.

Entre las distintas formas de aplicación de las pinturas líquidas, las que pueden generar una mayor emisión de partículas finas son la pulverización neumática (la pintura se transfiere en forma de finas gotas pulverizadas) y la electrostática (consiste en utilizar las fuerzas de un campo electrostático elevado para favorecer la formación y la división de las partículas de pintura dentro de la niebla de pulverización).

Las pinturas sólidas pueden aplicarse por lecho fluidificado (las piezas se precalientan y se introducen en un tanque en el cual las partículas se funden produciendo una capa alrededor del objeto), pulverización electrostática (el polvo se carga eléctricamente antes de ser dirigido hacia el objeto, una vez se deposita una capa pulverulenta, se somete a cocción para formar el revestimiento definitivo), o lecho fluidificado electrostático (las partículas se cargan electrostáticamente mediante conductores de alta tensión).

Generalmente, todas las operaciones de manipulación de pintura en polvo, como, por ejemplo, alimentación, evacuación, trasvase, son susceptibles de generar emisiones de partículas, pudiendo producir una exposición de los trabajadores a concentraciones elevadas de partículas. El riesgo de intoxicación se debe a la penetración de las partículas dentro del organismo, principalmente por vía respiratoria.

4. Bibliografía.

- Azarmi F, Kumar P, Mulheron M, (2014), "The exposure to coarse, fine and ultrafine particle emissions from concrete mixing, drilling and cutting activities", J. Haz. Mat. 279 268-279.
- Barcikowski S, N. Bärsch, A. Ostendorf (2007) Generation of Nano-Particles During Laser Ablation – Risk Assessment of Non-beam Hazards During Laser Cleaning In: Lasers in the Conservation of Artworks, Volume 116, Springer proceedings in physics pp 631-640.
- Blamey X., Mosquera E., Díaz F., 2016. Estudio exploratorio II. Identificación de nanopartículas en procesos industriales de soldadura y de minería. Cinec. Trab. Vol.18 no.55 Santiago.
- Brand P, Lenz K, Reisgen U et al. (2012) Number size distribution of fine and ultra-fine fume particles from various welding processes. Ann Occup Hyg; 57: 305–13.
- Broekhuizen van, Pieter (2012a), Nano Matters – Building blocks for a Precautionary Approach, Thesis University of Amsterdam.
- Broekhuizen van, Pieter, Fleur van Broekhuizen, Ralf Cornelissen, Lucas Reijnders (2012b), Workplace exposure to nanoparticles and the application of provisional nanoreference values in times of uncertain risks, J Nanopart Res 14(4):770-795
- Broekhuizen van, Pieter. (2017). Applicability of provisional NRVs to PGNPs and FCNPs. 10.13140/RG.2.2.18241.25445.
- Burtscher H (2005), Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review, J Aerosol Science 36:896-932.
- Elihn K , Ulvestad B , Hetland S, Wallén A, & Randem BG, (2008) Exposure to Ultrafine Particles in Asphalt Work, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 5:12, 771-779.
- Elihn K, Berg P (2009), Ultrafine particle characteristics in seven industrial plants. Ann Occup Hyg. 53- 5:475-484

- Evans DE, Heitbrink WA, Slavin TJ, Peters TM (2008), Ultrafine and Respirable Particles in an Automotive Grey Iron Foundry, *Ann. Occup. Hyg.*, 52-1: 9–21.
- Fonseca AS, Viana M, Querol X, Moreno N, de Francisco I, Estepa C, de la Fuente GF, (2015), Ultrafine and nanoparticle formation and emission mechanisms during laser processing of ceramic materials, *Journal of Aerosol Science* 88: 48–57
- Gaines, L.L., Elgowainy, A., Wang, M.Q., 2008. Full Fuel-Cycle Comparison of Forklift Propulsion Systems. Argonne, IL. <https://doi.org/10.2172/946421>.
- Gidhagen, L., C. Johansson, J. Langner, and V.L. Foltescu, (2005), Urban scale modeling of particle number concentration in Stockholm. *Atmos. Environ.* 39:1711–1725.
- Göhler D, Nogowski A, Fiala P, and Stintz M, (2013), Nanoparticle release from nanocomposites due to mechanical treatment at two stages of the life-cycle, *Journal of Physics: Conference Series* 429 (2013) 012045.
- Göhler D, Stintz M, Hilleman L, Vorbau M. (2010), Characterization of nanoparticle release from surface coatings by the simulation of a sanding process, *Ann. Occup. Hyg.* 54-6: 615–624.
- Graczyk H, Lewinski N, Zhao J, Concha-Lozano N and Riediker M (2016), Characterization of Tungsten Inert Gas (TIG) Welding Fume Generated by Apprentice Welders, *Ann. Occup. Hyg.* Vol. 60, No. 2, 205–219.
- IARC (2013). Diesel and gasoline engine exhaust and some nitrosoarenes. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans Vol.105. 753pp. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer.
- IARC. (1990) Welding. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 49: 447–525. Lyon, France: International Agency on Cancer Research. Available at <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/mono49.pdf>.
- INSSBT, Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el Trabajo, 2017. Exposición potencial a nanomateriales en el Sector de la Construcción. <https://www.insst.es/documents/94886/538970/Exposici%C3%B3n+potencial+a+nano+materiales+en+el+sector+de+la+construcci%C3%B3n.pdf/ad7ebc4f-4577-4abc-87b1-4b553102e8c6>
- Kim B, Kim H, and Y IJ, (2014) Assessment of Nanoparticle Exposure in Nanosilica Handling Process: Including Characteristics of Nanoparticles Leaking from a Vacuum Cleaner, *Industrial Health*, 52, 152–162.
- Kim B, Lee JS, Choi B-S, Park S-Y, Yoon J-H, Kim H, (2013), Ultrafine Particle Characteristics in a Rubber Manufacturing Factory, *Ann. Occup. Hyg* 1-12.
- Koivisto AJ Hussein T, Niemelä R, Tuomi T, Hämeri K, (2010), Impact of particle emissions of new laser printers on modeled office room. *Atmospheric Environment* 44:2140-2146.
- Koponen IK, Jensen KA, Schneider T (2009): Sanding dust from nanoparticle containing paints: physical characterization. *J Phys: Conf Ser*, 151:012048
- Landrigan P.J., Fuller R, Acosta N.J.R., Adeyi O., Arnold R., Basu N., Baldé A.B., Bertollini R., Bose-O'Reilly S., Boufford J.I., Breyse P.N., Chiles T., Mahidol C., Coll-Seck A.M., Cropper M.L., Fobil J., Fuster V., Greenstone M., Haines A., Hanrahan D., Hunter D., Khare M., Krupnick A., Lanphear B., Lohani B., Martin K., Mathiasen K.V., McTeer M.A., Murray C.J.L., Ndahimananjara J.D., Perera F., Potočník J., Preker A.S., Ramesh J., Rockström J., Salinas C., Samson L.D., Sandilya K., Sly P.D., Smith K.R., Steiner A., Stewart R.B., Suk W.A., van Schayck O.C.P., Yadama G.N., Yumkella K., Zhong M., 2017. The Lancet Commission on pollution and health. *Lancet* 391 [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)32345-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)32345-0)
- Lehnert Martin, Beate Pesch, Anne Lotz, Johannes Pelzer, Benjamin Kendzia, Katarzyna Gawrych, Evelyn Heinze, Rainer Van Gelder, Ewald Punkenburg, Tobias Weiss, Markus

- Mattenklott, Jens-Uwe Hahn, Carsten Möhlmann, Markus Berges, Andrea Hartwig, Thomas Brüning and The Weldox Study Group (2012), Exposure to Inhalable, Respirable, and Ultrafine Particles in Welding Fume, *Ann Occup Hyg* 56:557-567.
- Salmatonidis A., Sanfèlix V., Carpio P., Pawlowski L., Viana M., Monfort E., (2019), Effectiveness of nanoparticles exposure mitigation measures in industrial settings. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 222 (926-935) <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.06.009>.
 - SER, 2012. Provisional nano reference values for engineered nanomaterials, Advisory Report 12/01, Sociaal Economische Raad, Den Haag.
 - Stephens B, Azimi P, El Orch Z, Ramos T, (2013), Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers, *Atmospheric Environment* 79: 334-339.
 - Szymczak W, Menzela N, Keck L (2007) Emission of ultrafine copper particles by universal motors controlled by phase angle modulation. *Aerosol Sci* 38:520–531.
 - Taxell P, Santonen T (2016), 149. Diesel Engine Exhaust, The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals and the Dutch Expert Committee on Occupational Safety, ARBETE OCH HÄLSA (Work and Health) SCIENTIFIC SERIAL. No 2016;49(6).
 - Unión de Mutuas, AIMME, 2006. PREVEN-METAL. Buenas prácticas en el tratamiento de superficies metálicas.
 - Viana M., Fonseca A.S., Querol X., López-Lilao A., Carpio P., Salmatonidis A., Monfort E., (2017), Workplace exposure and release of ultrafine particles during atmospheric plasma spraying in the ceramic industry. *Science of the Total Environment* 599-600, 2065-2073.
 - Voliotis A, Bezantakos S, Giamarelou M, Valenti M, Kumarcd P, Biskos G, (2014), Nanoparticle emissions from traditional pottery manufacturing, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 16: 1489
 - Vorbau M, Hillemann L, Stintz M,(2009), Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings, *Aerosol Science* 40: 209 – 217.
 - Wake D, Mark D, Northage C, (2002), "Ultrafine aerosols in the workplace", *Ann.Occup.Hyg.* 46, 235– 238.
 - Wehner, B., W. Birmili, T. Gnauk, and A. Wiedensohler, (2002), Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban-air background: measurements and a simple model study. *Atmos. Environ.* 36:2215–2223.
 - Zilaout H, van Broekhuizen P, van Broekhuizen F, (2013), Workplace Exposure Measurements of Nanoparticles in the Rubber, Cosmetic and the Plastics Industries, IVAM UvA BV, NanoNextNL.