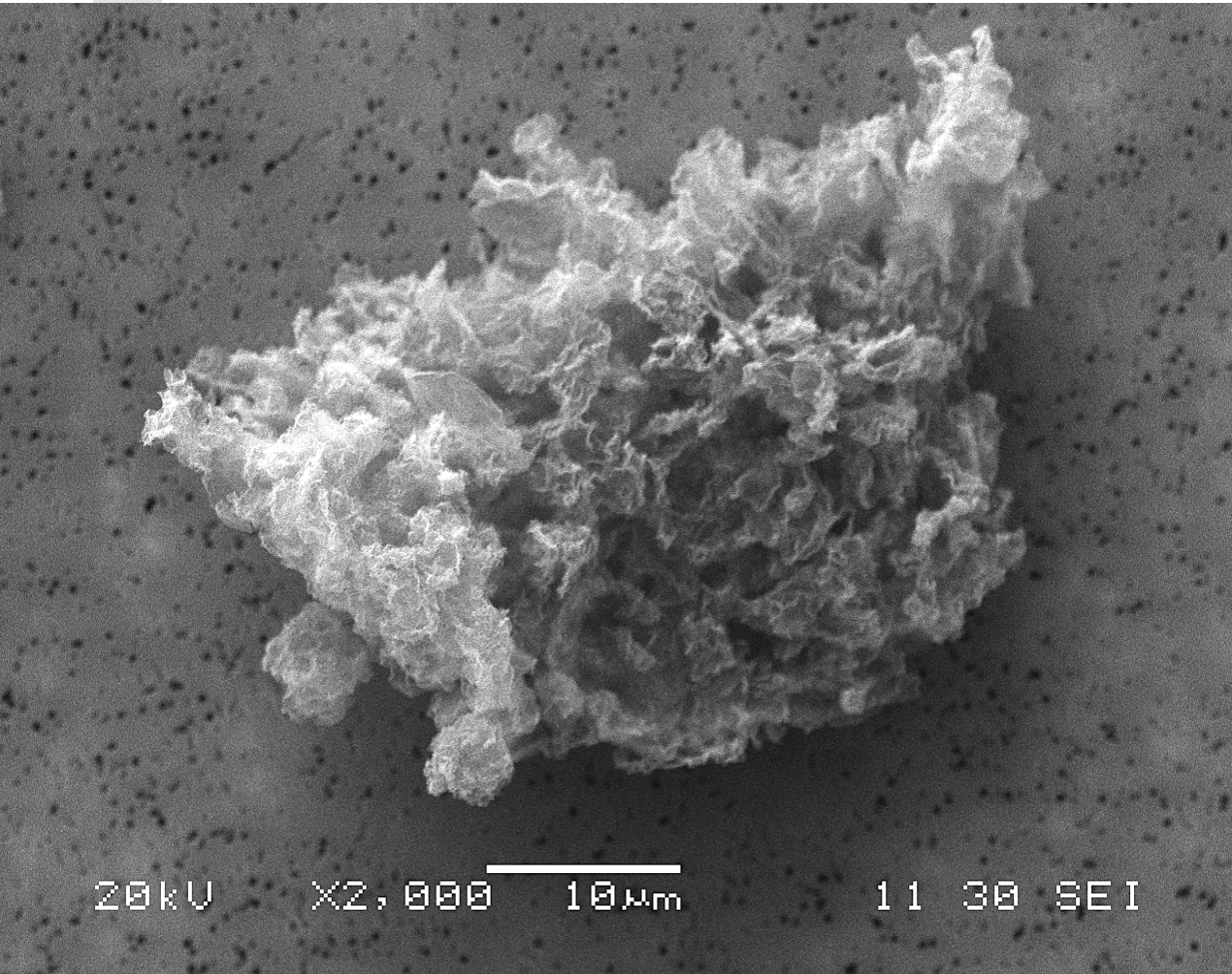




GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO  
DE TRABAJO  
Y ECONOMÍA SOCIAL

insst  
Instituto Nacional de  
Seguridad y Salud en el Trabajo



# Evaluación de la exposición laboral a nanomateriales: 2- Grafeno

**Título:**

Evaluación de la exposición laboral a nanomateriales: 2- Grafeno

**Autor:**

Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O.A., M.P.

**Elaborado por:**

Agurtzane Zugasti Macazaga

Araceli Sánchez Jiménez

Centro Nacional de Verificación de Maquinaria - Bizkaia

Celina Vaquero Moralejo (Fundación Tecnalia Research & Innovation)

**Colaboradores:**

Jorge Concepción Rioja

Alfredo Palacio Simarro

Centro Nacional de Verificación de Maquinaria - Bizkaia

**Edita:**

Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O. A., M.P.

C/ Torrelaguna, 73 - 28027 Madrid

Tel. 91 363 41 00, fax 91 363 43 27

[www.insst.es](http://www.insst.es)

**Composición:**

Servicio de Ediciones y Publicaciones del INSST

**Edición:**

Madrid, noviembre 2023

**NIPO** (en línea): 118-23-047-3

**Hipervínculos:**

El INSST no es responsable ni garantiza la exactitud de la información en los sitios web que no son de su propiedad. Asimismo la inclusión de un hipervínculo no implica aprobación por parte del INSST del sitio web, del propietario del mismo o de cualquier contenido específico al que aquel redirija.

**Agradecimientos:**

El INSST agradece a la Fundación Tecnalia Research & Innovation por colaborar en este estudio y aportar medios técnicos y humanos que han facilitado la realización del mismo.

**Catálogo de publicaciones de la Administración General del Estado:**

<http://cpage.mpr.gob.es>

**Catálogo de publicaciones del INSST:**

<https://www.insst.es/catalogo-de-publicaciones>



# Evaluación de la exposición laboral a nanomateriales:

## 2- Grafeno

## ÍNDICE

RESUMEN	5
Abreviaturas	6
1 INTRODUCCIÓN	7
2 OBJETIVOS	8
3 OPERACIONES CON GRAFENO EN CALANDRA	8
3.1 Descripción de la situación de trabajo	8
3.2 Metodologías cualitativas	9
3.2.1 Métodos	9
3.2.2 Resultados	13
3.2.3 Discusión	15
3.3 Metodologías cuantitativas	16
3.3.1 Método	16
3.3.2 Resultados	18
3.3.2.1 Equipos de lectura directa portátiles	18
3.3.2.2 Toma de muestra y análisis	23
3.3.3 Discusión	25
3.4 Conclusiones	26
4 MANIPULACIÓN DE GRAFENO EN PLANTA DE SÍNTESIS	28
4.1 Descripción de la situación de trabajo	28
4.2 Metodologías cualitativas	29
4.2.1 Métodos	29
4.2.2 Resultados	33
4.2.3 Discusión	33
4.3 Metodologías cuantitativas	35
4.3.1 Método	35
4.3.2 Resultados	37
4.3.2.1 Equipos de lectura directa portátiles	37
4.3.2.2 Toma de muestra y análisis	41
4.3.3 Discusión	45
4.4 Conclusiones	47
BIBLIOGRAFÍA	49

## RESUMEN

Este documento comprende el estudio de dos situaciones de trabajo en las que se manipula polvo de grafeno *nanoplatelet* y polvo de óxido de grafeno reducido. Los objetivos del estudio incluyen estudiar el comportamiento de los equipos de lectura directa portátiles y muestreadores, determinar y evaluar los niveles de exposición por inhalación al grafeno, evaluar la eficacia de las medidas de control implementadas y validar algunas de las metodologías cualitativas aplicables a los nanomateriales con las metodologías cuantitativas, comparando los resultados de ambas.

El uso conjunto de los equipos portátiles empleados en el estudio, CPC, OPS y DiSCmini permite determinar la concentración en número de partículas en el rango de 10 nm a 10  $\mu$ m. La respuesta del DiSCmini es similar a la del CPC cuando el tamaño de las partículas está dentro del intervalo de medida del equipo (10 nm - 700 nm), mientras que sobreestima la concentración si se supera dicho intervalo. Es importante complementar los resultados obtenidos con los equipos portátiles con el análisis por microscopía electrónica (SEM o TEM) para determinar la posible presencia de grafeno y conocer la morfología de las partículas generadas. En relación con los muestreadores empleados, el tiempo de muestreo del MPS es un factor crítico que, dependiendo del número de partículas presentes en el aire, las muestras pueden no ser válidas para el análisis TEM debido a que no se pueden diferenciar unas partículas de otras en caso de que se recoja demasiada cantidad de muestra.

Al analizar las tareas que se realizan en ambas situaciones de trabajo, la que presenta mayor riesgo es el trasvase y pesada del grafeno. Los resultados muestran que no hay exposiciones significativas de partículas de tamaño entre 10 nm y 1000 nm. El análisis químico de las muestras no detecta carbono elemental en las mismas, mientras que la microscopía SEM y TEM permite identificar algunos aglomerados de grafeno de tamaño micrométrico. Considerando los resultados obtenidos, no se puede excluir una posible exposición al grafeno debido a la actividad realizada.

Con respecto a las medidas de control implementadas, las actividades de trasvasar y pesar el grafeno se realizan dentro de una vitrina de gases con protección frontal, pero con el sistema de extracción apagado en la primera de las situaciones de trabajo, mientras que, en la segunda, el grafeno se manipula dentro de una vitrina de gases de recirculación sin conducto con el sistema de extracción encendido. En ambos casos, se recomienda llevar a cabo estas actividades dentro de vitrinas de gases con el sistema de extracción encendido y siguiendo buenas prácticas.

Por último, la medida de control propuesta a partir de la aplicación de las metodologías cualitativas (CB Nanotool 2.0, Stoffenmanager Nano 1.0 e ISO/TS 12901-2:2014), el uso de sistemas cerrados (contención de la fuente) con extracción localizada, guarda coherencia con las conclusiones alcanzadas a partir de los resultados de las mediciones realizadas.

## Abreviaturas

as	<i>At source</i> (fuente)
BG	<i>Background</i> (nivel de fondo)
CMRS	Cancerígeno, mutágeno, tóxico para la reproducción o sensibilizante
CPC	<i>Condensation Particle Counter</i> (Contador de partículas por condensación)
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva)
FDS	Ficha de Datos de Seguridad
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Mass Spectrometry</i> (Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente)
MPS	<i>Mini Particle Sizer</i> (Clasificador mini de partículas)
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
OCDE	Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico
OPS	<i>Optical Particle Sizer</i> (Clasificador óptico de partículas)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopía electrónica de barrido)
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopía electrónica de transmisión)

## 1 INTRODUCCIÓN

La evaluación de la exposición laboral a nanomateriales se debe realizar de manera diferente a la habitual para los agentes químicos, debido, entre otras razones, a la falta de valores límite ambientales específicos para los mismos. Por ello, y con el objeto de facilitar esta actuación a los/as técnicos/as de prevención, se presenta una colección de documentos basados en estudios de investigación realizados sobre la evaluación de la exposición laboral a distintos nanomateriales en diferentes situaciones de trabajo, en los que las mediciones de las exposiciones por inhalación se realizan con equipos de lectura directa portátiles y diversos muestreadores, para posterior análisis químico y por microscopía electrónica.

El primer documento publicado de la colección corresponde al dióxido de titanio [1], mientras que este segundo se centra en un nanomaterial de unas características totalmente diferentes al dióxido de titanio como es el grafeno. La especificación técnica UNE-CEN ISO/TS 80004-13:2020 [2] define el término grafeno como una única capa de átomos de carbono en la que cada uno de ellos está unido a otros tres en una estructura de panal. Los términos grafeno de 2, 3 o unas pocas capas se refieren al material que consiste en 2, 3 o hasta 10 capas apiladas de grafeno bien definidas. Asimismo, se incluye el término *nanoplatelet* de grafeno, definiéndose como una nanoplaca de varias capas de grafeno en la que el espesor de estas se encuentra entre 1 nm y 3 nm y las dimensiones laterales están aproximadamente entre 100 nm y 100 µm. Por otro lado, se considera el óxido de grafeno como un material de una única capa con un elevado contenido de oxígeno, generalmente caracterizado por una relación atómica C/O inferior a 3 y cercana a 2. En el caso del óxido de grafeno reducido, su contenido de oxígeno es inferior al óxido de grafeno.

Este documento incluye el estudio de dos situaciones de trabajo. En la primera de ellas, se trasvasa, pesa y mezcla polvo de grafeno *nanoplatelet*, mientras que en la segunda, se trasvasa y pesa polvo de óxido de grafeno reducido.

Actualmente se dispone de varios métodos cualitativos específicos para gestionar los posibles riesgos derivados de la exposición a nanomateriales. Para que estas herramientas ofrezcan confianza en cuanto a su resultado, necesitan validarse en estudios de situaciones reales en las que se compare la medida de control derivada del método cualitativo con las mediciones de la concentración de nanomaterial en la zona respiratoria del trabajador durante la tarea [3, 4, 5].

Con respecto a las metodologías cuantitativas, ante la ausencia de valores límite ambientales específicos para los nanomateriales, se han desarrollado estrategias de medición que permiten determinar la probabilidad de exposición debido a la actividad con los mismos.

Finalmente, considerando las características de los posibles equipos de medición a utilizar por los/as técnicos/as de prevención, al igual que lo indicado en diferentes documentos [6,7], el estudio de investigación que se describe a continuación demuestra que el uso conjunto de equipos de lectura directa portátiles y muestreadores permite determinar si existe una posible emisión/exposición a los nanomateriales en el lugar de trabajo. Por tanto, permite, entre otros objetivos, evaluar la exposición por inhalación a los mismos.

## 2 OBJETIVOS

El objetivo del estudio es facilitar la actuación a los/as técnicos/as de prevención en la evaluación de la exposición laboral al grafeno. Para ello, se proporciona información sobre la estrategia de medición y los resultados de las mediciones de las exposiciones realizadas con equipos de lectura directa portátiles y diversos muestreadores.

Los objetivos específicos del estudio son:

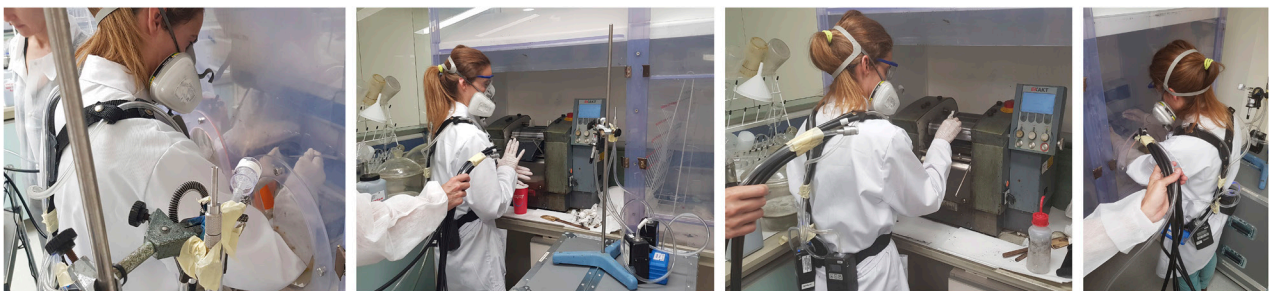
- estudiar el comportamiento de los equipos de lectura directa portátiles y muestreadores en dos escenarios en los que se manipula grafeno;
- determinar los niveles de exposición por inhalación al grafeno;
- evaluar la exposición por inhalación al grafeno;
- evaluar la eficacia de las medidas de control implementadas; y
- validar algunas metodologías cualitativas aplicables a los nanomateriales con las metodologías cuantitativas, comparando los resultados de ambas en dos situaciones de trabajo.

## 3 OPERACIONES EN CALANDRA

### 3.1 Descripción de la situación de trabajo

La situación de trabajo, objeto de estudio, consiste en la incorporación de polvo de grafeno *nanoplatelet* a una matriz orgánica, que se realiza en un laboratorio de investigación. Para ello, en primer lugar, se pesa una cantidad de resina (100 g), a continuación, el polvo de grafeno (2,46 g), y posteriormente, se mezclan los dos componentes manualmente en un recipiente. Esta tarea se realiza dentro de una vitrina de gases (I) a la que se le ha incorporado una protección frontal con entrada para brazos. La tarea se realiza con el sistema de extracción apagado para evitar que el grafeno se disperse. A continuación, la mezcla de resina y grafeno se lleva en el recipiente tapado a otra vitrina de gases (II), próxima a la anterior, en la que está situada la calandra. La mezcla se procesa durante varios ciclos, a diferentes condiciones, entre los rodillos de la calandra que giran en sentido contrario hasta obtener una mezcla homogénea de los dos componentes. Una vez finalizada la operación, se limpian manualmente los cilindros de la calandra con acetona y papel. Mientras se realizan las tareas en la vitrina (II) el sistema de extracción está apagado.

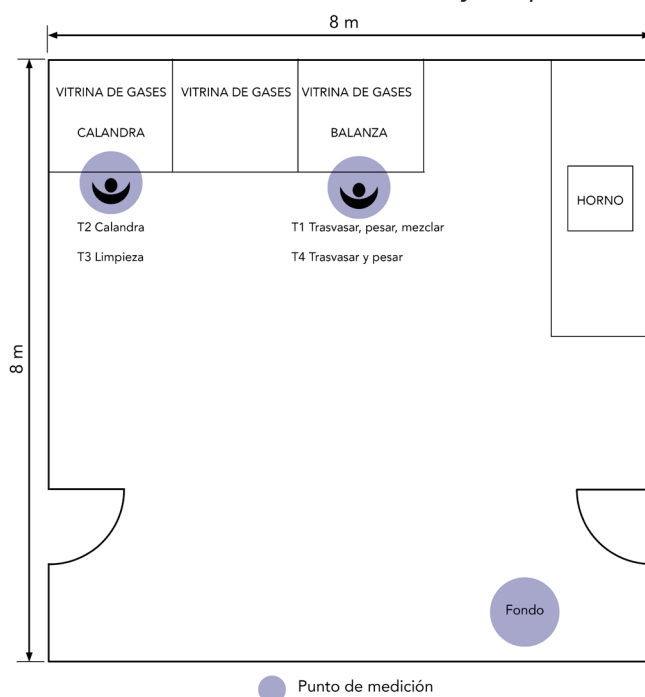
De las tres tareas que se realizan con el grafeno: T1- Trasvasar, pesar y mezclar materiales, T2- Mezcla en calandra y T3- Limpieza de calandra, la de mayor riesgo de exposición es la pesada debido a que el grafeno está en forma de polvo y puede dispersarse cuando se manipula. Por ello, se decide reproducir esta tarea realizando varias pesadas de alrededor de unos 3 g. En la figura 1 pueden verse las imágenes que corresponden a cada una de las tareas realizadas en los ensayos.



**Figura 1.** Tareas realizadas en los ensayos: (T1- Trasvasar, pesar y mezclar materiales), (T2- Calandra), (T3- Limpieza de calandra) y (T4- Trasvasar y pesar grafeno).



Las tareas se realizan en un laboratorio con ventilación general. Durante los ensayos, las condiciones ambientales son 25 °C y 64 % de humedad relativa. La figura 2 muestra un esquema del laboratorio en el que se indican la ubicación de cada una de las tareas y los puntos de medición.



**Figura 2.** Esquema del laboratorio. T1- Trasvasar y pesar resina y grafeno. Mezclar los dos componentes manualmente. T2- Operaciones en calandra. T3- Limpieza de calandra. T4- Trasvasar y pesar grafeno.

Por otro lado, la persona que realiza las distintas tareas está equipada con bata de laboratorio de algodón, mascarilla con filtro P3, doble guante de nitrilo y gafas de montura universal.

## 3.2 Metodologías cualitativas

### 3.2.1 Métodos

Los métodos cualitativos que se aplican en el estudio a la tarea de trasvasar y pesar el grafeno son los siguientes: CB Nanotool 2.0 [8], Stoffenmanager Nano 1.0 [9] e ISO/TS 12901-2:2014 [10]. Al igual que en estudios anteriores se utiliza el formulario [Nanomateriales en los lugares de trabajo. Recogida de información y medición de la exposición](#) [11] para la recogida de la información contextual de la situación de trabajo, así como los datos relativos a las mediciones.

Los tres métodos requieren, entre otros, la información toxicológica del nanomaterial. En el caso estudiado se dispone de la ficha de datos de seguridad (FDS) [12] del producto utilizado, Graphene nanoplatelet, powder – GP500. En la ficha, en el apartado de identificación de peligros, se incluyen los pictogramas de tóxico agudo y peligro para la salud, mientras que en el apartado de información toxicológica se señala que esta se está evaluando. Por otro lado, se ha consultado el dossier del grafeno publicado por la Agencia Europea de Agentes Químicos (ECHA) [13], en el que se recoge que no está justificada la clasificación del grafeno como tóxico agudo de acuerdo al Reglamento CLP [14]. Por otro lado, en la información resumida de las sustancias que publica la ECHA, además de la información toxicológica del dossier, se indica que los fabricantes identifican al grafeno como irritante ocular severo y que puede causar irritación del tracto respiratorio [15]. En otra publicación de la ECHA [16] sobre los efectos del grafeno en la salud y el medio ambiente, se concluye que debido a los diferentes ensayos de caracterización y las diferentes características fisicoquímicas de los materiales testados es difícil llegar a conclusiones sobre sus efectos tóxicos y se mencionan efectos citotóxicos que dependen de la dosis. Debido a que dichos efectos dependen de las

características fisicoquímicas del grafeno, se decide utilizar los datos proporcionados en la FDS del fabricante.

El primero de los métodos, el CB Nanotool 2.0, proporciona información sobre las medidas de control a adoptar en función de las puntuaciones obtenidas en las bandas de severidad y probabilidad de la exposición. La banda de severidad se calcula a partir de las propiedades fisicoquímicas del nanomaterial y de las características toxicológicas de este y del material a mayor escala. Por otro lado, la banda de probabilidad considera factores que se basan en el potencial de los nanomateriales para dispersarse en el aire.

En la tabla 1 se indican los factores a considerar y los valores aplicados en este estudio para el cálculo de las bandas de severidad y probabilidad en la situación de trabajo analizada. Algunos de estos datos, se obtienen a partir de la última versión de la ficha de datos de seguridad [12] del producto utilizado, Graphene nanoplatelet, powder - GP500, y de la ficha técnica del mismo [17].

**Tabla 1.** CB Nanotool 2.0: factores y valores considerados para el cálculo de las bandas de severidad y probabilidad.

BANDA DE SEVERIDAD			
Material escala nanométrica		Material escala no nano	
Factor	Valor	Factor	Valor
Reactividad superficial	Desconocida	Valor límite ambiental	2 mg/m <sup>3</sup>
Forma de la partícula	Desconocida	Cancerígeno	No
Diámetro de la partícula	> 40 nm	Peligroso para la reproducción	No
Solubilidad	Insoluble	Mutágeno	No
Cancerígeno	Desconocido	Peligroso por vía dérmica	No
Peligroso para la reproducción	Desconocido	Asmágeno	No
Peligroso por vía dérmica	Desconocido		
Mutágeno	Desconocido		
Asmágeno	Desconocido		
BANDA DE PROBABILIDAD			
Factor		Valor	
Cantidad de nanomaterial utilizada durante la tarea		> 100 mg	
Pulverulencia		Desconocida	
Número de trabajadores expuestos		1	
Frecuencia de la tarea		Semanal	
Duración de la tarea		< 30'	

En relación con los factores asociados al material en escala nanométrica, se considera que se desconoce la forma de la partícula ya que ninguna de las opciones propuestas por la aplicación se ajusta a la morfología del grafeno. Con respecto al diámetro de la partícula, se indica superior a 40 nm ya que la ficha técnica del producto muestra que el grafeno empleado en el estudio tiene un tamaño lateral entre 40 y 300 nm.

Los factores relacionados con el material a escala no nano corresponden al grafito. El valor límite ambiental establecido [18] es de 2 mg/m<sup>3</sup> para la fracción respirable. Por otro lado, la información sobre el resto de los factores se obtiene a partir de una ficha de datos de seguridad publicada en 2023 [19].

Si se analizan los factores del material en escala nanométrica incluidos en la banda de severidad, el de máxima puntuación corresponde a la insolubilidad del grafeno en agua, seguido del desconocimiento de algunos de ellos, mientras que los asociados al material en escala no nano, es decir, al grafito, no contribuyen a la puntuación final.

Con respecto a la banda de probabilidad aplicada a la tarea en estudio, los factores que más contribuyen en la puntuación son la cantidad utilizada, máxima puntuación, y la pulverulencia, cuyo valor se desconoce.

El segundo de los métodos empleados, el Stoffenmanager Nano 1.0, proporciona información sobre la prioridad del riesgo asociado a la situación de trabajo estudiada. Para ello, en primer lugar, se estima la banda de peligro en la que se sigue un enfoque escalonado, considerando la solubilidad, la forma y las propiedades toxicológicas del nanomaterial. Cuando esta última información es insuficiente, se recurre a la del mismo material a escala no nanométrica. Una vez que se determina la banda de peligro, se calcula la banda de exposición basándose en un modelo de exposición, por inhalación, que considera la potencial emisión del nanomaterial, las medidas de control adoptadas para evitar la transmisión y el uso de equipos de protección individual. El método proporciona dos valores de priorización del riesgo: uno, en función de la exposición debida a la tarea realizada y el otro, ponderado en el tiempo en el que se considera, además de los factores relacionados con la exposición, la duración y frecuencia de la tarea. Asimismo, esta aplicación facilita al usuario una lista de posibles medidas de control que pueden implementarse para disminuir la exposición, por tanto, el riesgo.

En la tabla 2 se recogen los factores a considerar y los valores que se utilizan en la aplicación para el cálculo de las bandas de peligro y de exposición en la situación de trabajo estudiada.

En el caso del grafeno, en el método se indica que se desconoce la información toxicológica debido a que se está evaluando, aunque en la FDS se recoge que se ha identificado el peligro de irritación. Por otro lado, el grafeno tampoco se encuentra entre los nanomateriales considerados por el Stoffenmanager Nano 1.0 como ampliamente utilizados y parcialmente caracterizados, por lo que la banda de peligro se caracteriza por las propiedades cancerígenas, mutágenas, tóxicas para la reproducción o sensibilizantes del material en escala no nano. El grafito no presenta estas características, por lo que el método asigna al grafeno la banda de peligro D.

El cálculo de la banda de exposición tiene en cuenta diferentes factores entre los que se encuentra la pulverulencia del material. El método asigna la categoría máxima cuando se desconoce dicho valor e indica que el usuario puede seleccionar una categoría inferior si conoce el valor de la pulverulencia de la sustancia.

En relación con el parámetro de las medidas de control en la fuente, se analizan dos posibles situaciones. En la primera, se consideran las condiciones en las que se realiza la tarea de pesada (dentro de una vitrina de gases con la extracción apagada y a la que se le ha incorporado una protección frontal con entrada para brazos). La medida de control que ofrece el Stoffenmanager Nano 1.0 que más se aproxima a las condiciones de trabajo es la contención, aunque el foco de emisión no está totalmente encerrado. En la segunda situación, se indica que se dispone de un sistema de contención con extracción localizada.

Tabla 2. Stoffenmanager Nano 1.0: factores y valores considerados para el cálculo de las bandas de peligro y exposición.

BANDA DE PELIGRO	
Factor	Valor
Solubilidad en agua	Insoluble
El producto contiene fibras	No
Información toxicológica del nanomaterial	Desconocida
El material en escala no nano está clasificado como CMRS	No

BANDA DE EXPOSICIÓN	
Factor	Valor
Aspecto del producto	Polvo
Concentración del nanocomponente en el producto	100 %
Pulverulencia	Desconocida
Contenido de humedad	Producto seco (< 5 %)
Tipo de tarea	Manipulación de productos en pequeña escala (hasta 100 g)
Duración de la tarea	1 - 30 minutos/día
Frecuencia de la tarea	Semanal
Tarea en la zona respiratoria	Sí
Limpieza regular de la zona de trabajo	Sí
Inspección y mantenimiento de equipos	Sí
Volumen del local	192 m <sup>3</sup>
Ventilación de la zona de trabajo	Mecánica y/o natural
Medidas de control en la fuente	Contención de la fuente/ Contención con extracción localizada
Uso de equipos de protección individual	Mascarilla con filtro P3

El tercero de los métodos corresponde a la especificación técnica ISO/TS 12901-2:2014, que facilita información sobre las medidas de control a adoptar en función de las bandas de peligro y exposición. La banda de peligro se calcula de forma similar al método Stoffenmanager Nano 1.0, mientras que para la banda de exposición se considera la cantidad de nanomaterial manipulado, la pulverulencia del mismo y el tipo de proceso. En la tabla 3 se indican los factores a considerar y los valores que se utilizan para el cálculo de las bandas de peligro y de exposición en la situación de trabajo estudiada.

Debido a que se desconocen los datos toxicológicos del nanomaterial [12], como recomienda la herramienta, la banda de peligro se calcula a partir de la ficha de datos de seguridad del grafito [19]. Para el grafito, dicha banda es de categoría A. La especificación técnica ISO/TS 12901-2 indica que, en estos casos, como medida de precaución, se debería asignar la categoría C a la banda de peligro del nanomaterial.

Con respecto a la banda de exposición, se considera que la tarea realizada presenta un alto potencial de generación de polvo debido a las características intrínsecas del grafeno. Aunque se desconoce el valor de la pulverulencia del mismo, presenta una gran capacidad para dispersarse en el aire.

**Tabla 3.** ISO/TS 12901-2: 2014: factores y valores considerados para el cálculo de las bandas de peligro y exposición.

BANDA DE PELIGRO	
Factor	Valor
Solubilidad en agua	Insoluble
Fibra	No
Datos toxicológicos del nanomaterial	Desconocido
Datos toxicológicos del material escala no nanométrica	FDS [19]

BANDA DE EXPOSICIÓN	
Factor	Valor
Manipulación en forma de polvo	Banda de exposición 3
Cantidad de NM > 0,1 g	
Alto potencial de generación de polvo	

### 3.2.2 Resultados

Una vez establecidas las bandas de Severidad/Peligro y Probabilidad/Exposición resultantes de los métodos utilizados, se calcula, para cada uno de ellos, la medida de control a adoptar o la prioridad del riesgo asociada. En la tabla 4 se indican los valores asignados a cada banda y el resultado de la combinación de ellas, así como la medida de control a adoptar.

En el método CB Nanotool 2.0, al aplicar las correspondientes bandas de severidad y probabilidad, se obtiene un nivel de riesgo 2 que implica el uso de vitrina de gases o extracción localizada como medida de control a implementar.

Por otro lado, en el método Stoffenmanager Nano 1.0 se calcula la prioridad del riesgo para dos posibles opciones: contención de la fuente y sistema de contención de la fuente con extracción localizada. Para la banda de exposición, el método proporciona dos valores: uno, ponderado en la tarea, en el que solamente se considera la exposición durante el periodo en el que transcurre dicha tarea, y otro, ponderado en el tiempo, en el que se tiene en cuenta, además de la intensidad de la exposición durante la tarea, la duración y frecuencia de la misma. Como puede observarse en la tabla 4, para las dos opciones analizadas (contención y contención con extracción localizada), la exposición ponderada en la tarea es media, mientras que la ponderada en el tiempo es baja. En ambos casos, la prioridad del riesgo tanto ponderada en tarea como en tiempo es media. Cabe señalar que este método considera como contención el encerramiento completo de la fuente. Sin embargo, en las condiciones de trabajo, la protección frontal de la cabina tiene una entrada para los brazos, lo que implica que la fuente no está totalmente encerrada.

Al aplicar el método descrito en ISO/TS 12901-2:2014, se obtiene la banda de control 3 que tiene asociada como medida de control el uso de sistemas cerrados de ventilación.

Tabla 4. Resultados de la aplicación de los métodos cualitativos.

Método	Severidad/ Peligro	Probabilidad/Exposición		Nivel de Riesgo/ Prioridad del Riesgo		Medida a adoptar
CB Nanotool 2.0	Media (47,5 puntos)	Probable (57,5 puntos)		Nivel de Riesgo 2		Uso de vitrina de gases o extracción localizada
Stoffenmanager Nano 1.0 <sup>(1)</sup>	D	Ponderada en la tarea 2	Ponderada en el tiempo 1	Ponderada en la tarea II	Ponderado en el tiempo II	(3)
Stoffenmanager Nano 1.0 <sup>(2)</sup>	D	Ponderada en la tarea 2	Ponderada en el tiempo 1	Ponderada en la tarea II	Ponderado en el tiempo II	(3)
ISO/TS 12901-2:2014	C	Banda de Exposición 3		Banda de Control 3		Sistemas cerrados de ventilación

<sup>1</sup> El método se aplica a las condiciones de trabajo (contención de la fuente).

<sup>2</sup> El método se aplica considerando que se dispone de contención con extracción localizada como medida de control.

<sup>3</sup> El método no proporciona la medida de control a adoptar sino la prioridad del riesgo ponderado en la tarea y ponderado en el tiempo.

### 3.2.3 Discusión

Como resultado de la aplicación de los tres métodos cualitativos a la situación de trabajo estudiada, la tabla 4 muestra las medidas de control que propone cada método para la tarea de pesada de grafeno *nanoplatelet*. En el Stoffenmanager Nano 1.0 la prioridad del riesgo tanto ponderada en tarea como en tiempo es media para las dos medidas de control analizadas (contención y contención con extracción localizada). Sin embargo, las condiciones de trabajo no se realizan bajo contención total debido a que la protección frontal de la cabina dispone de entrada para brazos. Considerando los tres métodos cualitativos aplicados a la situación de trabajo, puede concluirse que la medida de control a implementar es el uso de sistemas cerrados (contención de la fuente) con extracción localizada como pueden ser las vitrinas de gases de pesada.

### 3.3 Metodologías cuantitativas

#### 3.3.1 Método

La estrategia de medición utilizada en el estudio está basada en la norma UNE-EN 17058:2022 [6] y en el documento publicado por la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE) [7]. Consiste en un enfoque escalonado armonizado para medir y evaluar la potencial emisión/exposición a nanomateriales en los lugares de trabajo. El método consta de tres etapas: recogida de la información contextual relacionada con la situación de trabajo, determinación de la exposición a nivel básico y determinación de la exposición a nivel detallado. En el estudio, se han empleado las dos primeras etapas, la recopilación de la información y la determinación de la exposición mediante equipos de lectura directa portátiles y muestras recogidas sobre filtros para su posterior análisis.

El objetivo del método empleado es determinar si hay una posible exposición a nanomateriales debido a la actividad realizada con los mismos. Para ello, las concentraciones medidas en la proximidad de la zona respiratoria de la persona que manipula el nanomaterial, (*at source*, *as*), se comparan con el valor de referencia adoptado que corresponde al nivel de fondo (*background*). Este último se determina en una zona lejana del foco de emisión en la que no se detecte la presencia de nanomateriales provenientes del mismo y en la que la contribución de las partículas de fondo sea similar a las encontradas en la zona donde se está realizando la actividad con el nanomaterial. Las mediciones de las exposiciones a nanomateriales se basan en diferentes parámetros y por tanto, conlleva el uso de distintos equipos de medida, debido a la falta de valores límite ambientales específicos para los nanomateriales y, a que no se ha alcanzado un acuerdo sobre el parámetro a utilizar en este tipo de mediciones [6]. En este estudio, los parámetros utilizados son: concentración en número y distribución de tamaño de partículas, diámetro de partícula medio y área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar.

Todos los equipos que se utilicen en las mediciones, tanto los de lectura directa como las bombas de muestreo, deben estar calibrados. Asimismo, es importante realizar todas las comprobaciones de funcionamiento, por ejemplo, el cero de los equipos o el caudal de muestreo, antes y después de realizar las mediciones.




En la tabla 5 se muestran los equipos de lectura directa portátiles utilizados en el estudio. Los equipos CPC 3007 y OPS 3330 se colocan por duplicado en la proximidad de la zona respiratoria de la persona que manipula el grafeno y en el considerado fondo (a unos 3 metros del área donde se manipula el nanomaterial), mientras que el DiSCmini se sitúa en la proximidad de la zona respiratoria de la persona debido a que, en el momento de las mediciones, únicamente se dispone de un equipo. Para realizar las mediciones en la proximidad de la zona respiratoria de la persona (*at source*, *as*), las entradas de los equipos se sitúan tan cerca de la misma como es posible. Para ello, se usan tubos de conexión conductores excepto para el DiSCmini que se conecta con tubo de Tygon, siendo la longitud de los tubos aproximadamente de 50 cm.

La velocidad del aire en los diferentes puntos de medida se determina con una sonda de hilo caliente conectada al equipo Testo 480, resultando ser de 0,1 m/s.

Además de las mediciones con los equipos de lectura directa, se toman muestras personales y ambientales en las zonas referenciadas como fuente (en el exterior de la cabina, en la proximidad de una de las entradas para los brazos de la protección frontal de la cabina a una altura aproximada de 1,50 m) y fondo para análisis de carbono elemental [20] y caracterización de la morfología mediante microscopía electrónica SEM y TEM.







Tabla 5. Equipos de lectura directa utilizados.

Equipo	Rango de medida	Métrica	Localización
CPC 3007 <sup>(4)</sup> 	10 nm - 1 µm	Concentración total de partículas	Zona respiratoria y Fondo
OPS 3330 <sup>(5)</sup> 	0,3 µm - 10 µm	Distribución de tamaño de partículas Concentración total de partículas	Zona respiratoria y Fondo
DiSCmini 	20 nm - 700 nm	Concentración total de partículas Área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar Diámetro de partícula medio	Zona respiratoria

La tabla 6 recoge la información de los muestreadores utilizados. Así, los ciclones de aluminio y de plástico captan la fracción respirable en filtros de cuarzo de 25 mm a un caudal de 2,5 l/min y 2,2 l/min, respectivamente. Las muestras para microscopía electrónica SEM se recogen mediante una cassette abierta de poliestireno a 2 l/min con filtro de policarbonato de 25 mm, mientras que las muestras para TEM se toman con el *Mini Particle Sampler* a 0,5 l/min en rejilla. Los muestreadores mencionados se conectan a diferentes bombas de muestreo personal en las que la diferencia entre los caudales iniciales y posteriores a la toma de muestra es inferior al 5 %. La tabla 7 recoge la información de las muestras tomadas.

Tabla 6. Muestreadores utilizados.

Muestreador	Caudal (l/min)	Determinación	Tipo de muestra
Ciclón de aluminio 	2,5	Masa de partículas	Ambiental (fuente) Personal
Ciclón de plástico 	2,2 <sup>(6)</sup>	Masa de partículas	Ambiental (fondo)
Cassette abierta de poliestireno 	2	Microscopía electrónica SEM	Ambiental (fuente y fondo) Personal
MPS 	0,5	Microscopía electrónica TEM	Ambiental (fuente) Personal

<sup>4</sup> Condensation Particle Counter (Contador de partículas por condensación).

<sup>5</sup> Optical Particle Sizer (Clasificador óptico de partículas).

<sup>6</sup> Las mediciones se realizaron antes de que el fabricante modificara el caudal de muestreo del ciclón de plástico a 3 l/min.

Tabla 7. Muestras recogidas para posterior análisis.

Nº muestra	Localización	Carbono elemental	SEM	TEM
1	Personal	X		
1S	Personal		X	
1T	Personal			X
2	Ambiental (fuente)	X		
2S	Ambiental (fuente)		X	
2T	Ambiental (fuente)			X
3	Ambiental (fondo)	X		
3S	Ambiental (fondo)		X	

### 3.3.2 Resultados

#### 3.3.2.1 Equipos de lectura directa portátiles

Con respecto a la concentración en número de partículas, antes de realizar las mediciones en la actividad que conlleva la manipulación del grafeno, se compara la respuesta de los dos equipos CPC 3007, situándolos uno frente al otro. Las series temporales de datos muestran que los valores medidos por los dos equipos son muy semejantes y que las diferencias se encuentran dentro del rango de precisión indicado por el fabricante para estos equipos (20 %).

La figura 3 muestra las series temporales medidas de la concentración en número de partículas con los dos pares de equipos CPC y OPS situados en la proximidad de la zona respiratoria y fondo, respectivamente. Como puede observarse, la concentración en número de partículas va disminuyendo debido a que en el periodo anterior a realizar las mediciones, en el laboratorio hubo un horno encendido que se apagó antes de empezar las tareas de manipulación del grafeno y las correspondientes mediciones. En dicha figura puede observarse que la respuesta de los dos CPC para todas las tareas es similar. En la tarea T3 que corresponde a la limpieza de la calandra con acetona, los dos CPC muestran un incremento de la concentración de partículas que no lo detectan los OPS, por lo que el tamaño de estas partículas es inferior a 300 nm. El aumento de concentración detectado por los CPC puede ser debido a la apertura de la puerta del laboratorio que está próxima al CPC situado en el fondo, por lo que el incremento de concentración no se puede asignar a la tarea realizada (T3). Con relación a los OPS, la respuesta de los dos equipos es parecida excepto en la tarea T2-Calandra en la que el equipo situado en la proximidad de la zona respiratoria de la persona registra pequeños aumentos de concentración de partículas que no se observan en el OPS de fondo ni en el resto de los equipos. No obstante, hay que indicar que los valores promedio de las diferentes tareas son prácticamente idénticos.

La figura 4 muestra las series temporales de la concentración en número de partículas medidas con los equipos situados en la proximidad de la zona respiratoria de la persona (CPC, OPS y DiSCmini). La respuesta de los dos equipos que miden en el intervalo nanométrico, el CPC y el DiSCmini, es similar.

La tabla 8 muestra el valor medio de la concentración en número de partículas (media aritmética) y la desviación estándar (s) calculados a partir de los datos ofrecidos por los equipos de lectura directa en cada tarea. Estos valores deben tomarse con precaución debido a que la concentración de las partículas al inicio de las mediciones es elevada a causa de la fuente secundaria antes mencionada.

Asimismo, en la tabla se incluye una columna con el valor denominado R que corresponde al criterio de decisión que permite determinar si las exposiciones al nanomaterial son significativas [6]. La norma UNE-EN 17058:2022 indica que la exposición a un nanomaterial es significativa cuando la diferencia entre las concentraciones medias durante la tarea en la zona respiratoria de la persona y en el fondo es mayor que tres veces la desviación estándar de la concentración del fondo<sup>7</sup>. Como puede observarse en la tabla, todos los valores de R son inferiores a la unidad, por lo que se puede concluir que ninguna de las tareas genera una emisión significativa de partículas en el rango de medida del equipo CPC (aproximadamente, partículas inferiores a 1  $\mu\text{m}$ ).

---

<sup>7</sup> El criterio de decisión es igual al establecido por la OCDE [7].

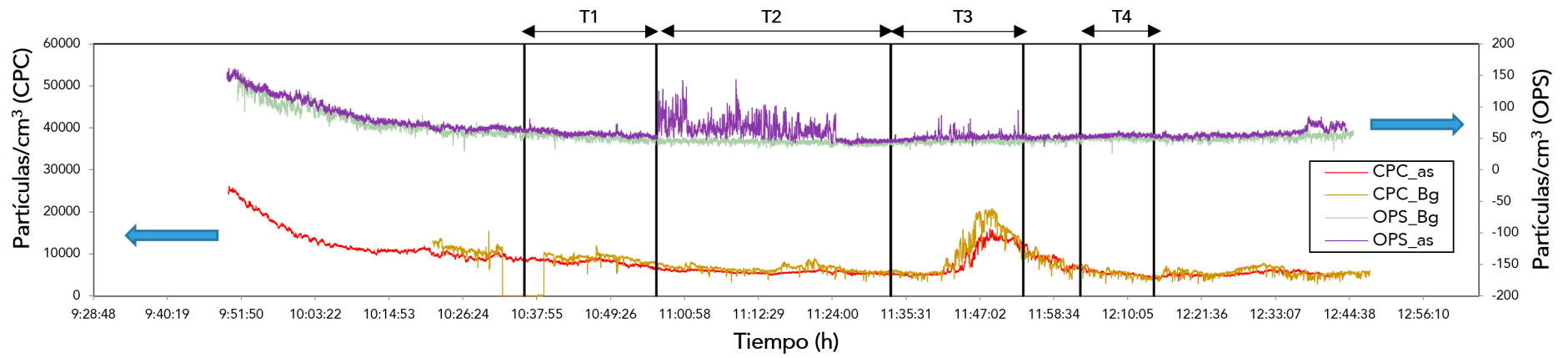


Figura 3. Series temporales de la concentración en número de partículas medidas con el CPC y OPS en la proximidad de la zona respiratoria (as) y fondo (BG).

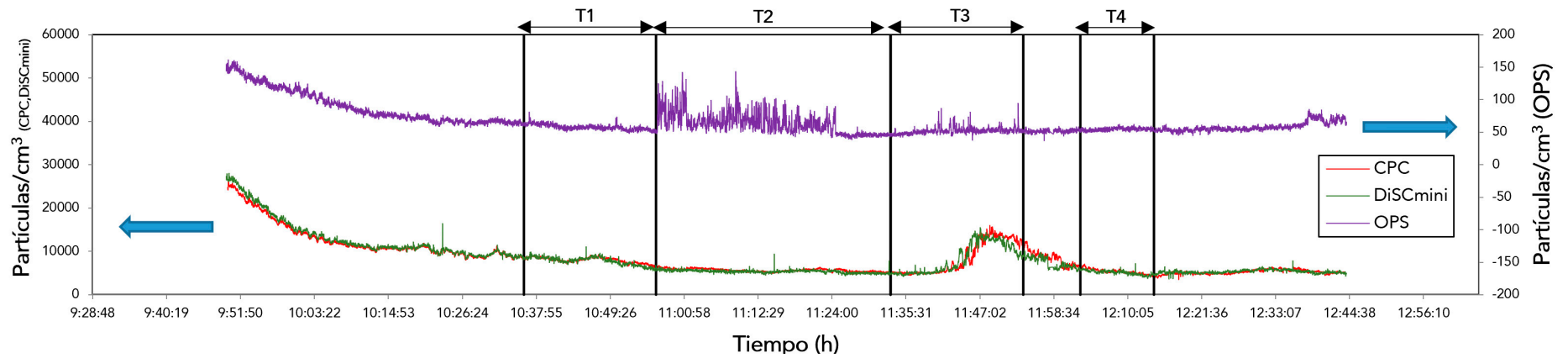


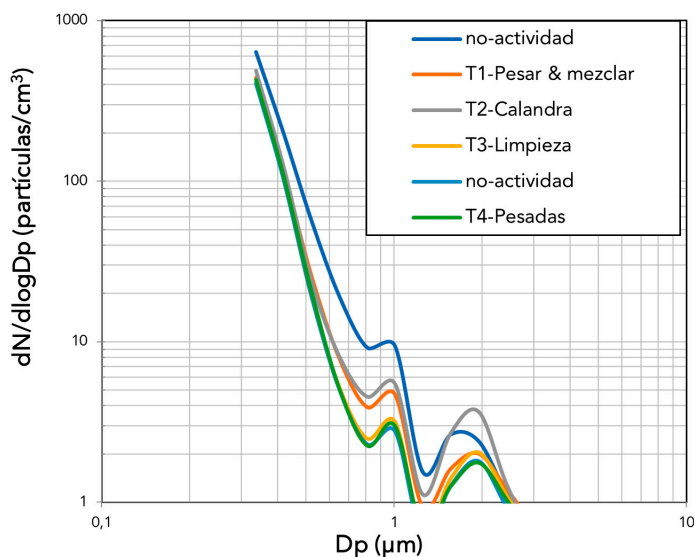
Figura 4. Series temporales de la concentración en número de partículas medidas en la proximidad de la zona respiratoria por los equipos CPC, OPS y DiSCmini.

Tabla 8. Valor medio de la concentración en número de partículas (media) y desviación estándar (s) de cada tarea y el ratio (R) actividad/fondo. [as (at source): fuente; BG (background): fondo; pt: partículas].

	CPC-as (pt/cm <sup>3</sup> )		CPC-BG (pt/cm <sup>3</sup> )		R <sup>(8)</sup>	DiSCmini (pt/cm <sup>3</sup> )		OPS-as (pt/cm <sup>3</sup> )		OPS-BG (pt/cm <sup>3</sup> )	
	Media	s	Media	s		Media	s	Media	s	Media	s
No actividad	12 694	4287	8349	4783		13 177	4695	90	26	80	23
T1-Trasvasar, pesar materiales y mezclar	7985	642	7599	3250	< 1	7808	902	58	4	52	5
T2-Calandra	5655	360	6430	766	< 1	5362	353	63	17	44	3
T3-Limpieza de calandra	8485	3770	10 502	5300	< 1	8329	3395	52	5	45	3
No actividad	8399	1605	8203	1672		7271	1260	52	2	47	3
T4-Trasvasar y pesar grafeno	5364	580	5301	910	< 1	5062	480	55	2	50	3
No actividad	5199	461	5511	903		5314	378	59	7	51	4

<sup>8</sup>  $R = (C_{as} - C_{BG}) / 3 * s_{BG}$

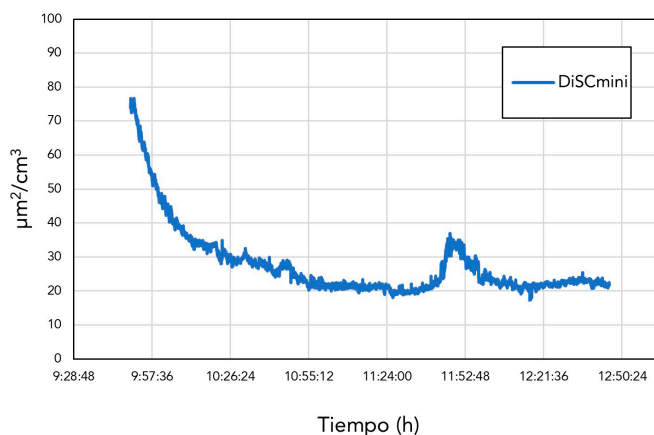
Otro de los parámetros utilizados en el estudio es la distribución de tamaño de partículas. El equipo OPS, además de proporcionar la concentración en número, permite conocer la distribución de tamaño de las partículas. En la figura 5 se observa que la distribución de tamaño de las partículas no cambia durante las tareas y, por tanto, se descartan posibles emisiones de dispersión de polímero y grafeno en la operación con la calandra. La moda de la distribución se sitúa en  $0,3 \mu\text{m}$ , valor inferior del rango de medida del equipo, mostrando que la mayoría de las partículas tienen un tamaño de  $0,3 \mu\text{m}$  o inferior.



**Figura 5.** Distribución de tamaño de partículas medida por el OPS en la proximidad de la zona respiratoria de la persona.

El tercer parámetro empleado en las mediciones es el diámetro de partícula medio. En este caso, el equipo DiSCmini, además de la concentración en número de partículas, proporciona información sobre el diámetro de partícula medio en el intervalo de 20 nm a 300 nm. Los datos obtenidos muestran que el diámetro oscila entre 37 nm y 81 nm durante todo el periodo de medida.

Finalmente, las mediciones también se han realizado en función del área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar. La figura 6 muestra la serie temporal del área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar determinada con el DiSCmini durante el periodo de medida. Como puede observarse, no se producen aumentos del área superficial durante las tareas, lo que sugiere que no se producen emisiones de partículas. En la tarea T3 se observa un incremento que puede deberse a la apertura de la puerta del laboratorio.



**Figura 6.** Área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar medidas por el DiSCmini.

### 3.3.2.2 Toma de muestra y análisis

La tabla 9 recoge los resultados de las muestras, personal y dos ambientales, tomadas durante todas las tareas con los ciclones en las que se determina el carbono elemental. En todas ellas, el contenido de carbono elemental se encuentra por debajo del límite de detección del método de análisis.

Tabla 9. Concentración de carbono elemental en las muestras.

Nº muestra	Localización	Caudal (l/min)	t muestreo (min)	Carbono elemental (µg)
1	Personal	2,5	101	< LD <sup>(9)</sup>
2	Ambiental (fuente)	2,5	101	< LD <sup>(9)</sup>
3	Ambiental (fondo)	2,2	101	< LD <sup>(9)</sup>

Las muestras recogidas en los filtros de policarbonato se analizan mediante microscopía electrónica SEM. La figura 7 incluye imágenes SEM correspondientes a la muestra ambiental (fuente) recogida. El análisis exhaustivo del filtro permite observar que hay muy pocas partículas en el mismo, imagen 7 (a), en su mayoría son partículas ambientales, por ejemplo, de fragmentos de polímeros. Asimismo, se han identificado algunos aglomerados de grafeno de varios micrómetros de tamaño como los mostrados en las figuras 7 (b) y (c). Por otro lado, las muestras que se toman con el MPS se analizan por microscopía electrónica TEM. La figura 8 muestra las imágenes de las rejillas en las que se recogen muchas partículas de tamaño nanométrico, resultando muy difícil llegar a una conclusión sobre la posible presencia de grafeno.

<sup>9</sup> Límite de detección (1 µg).

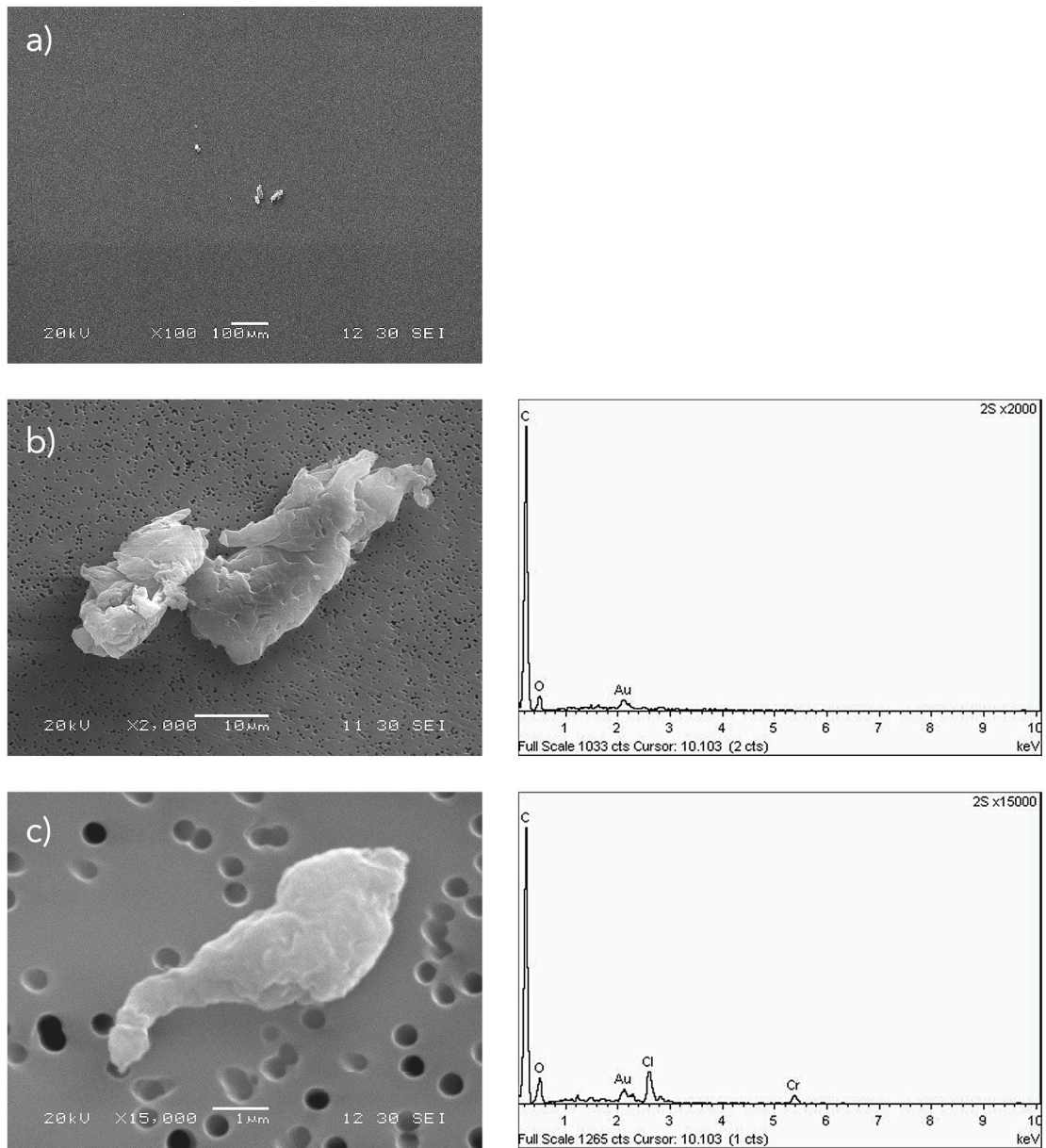


Figura 7. Imágenes SEM y EDX de partículas observadas en la muestra ambiental (fuente, 2S).

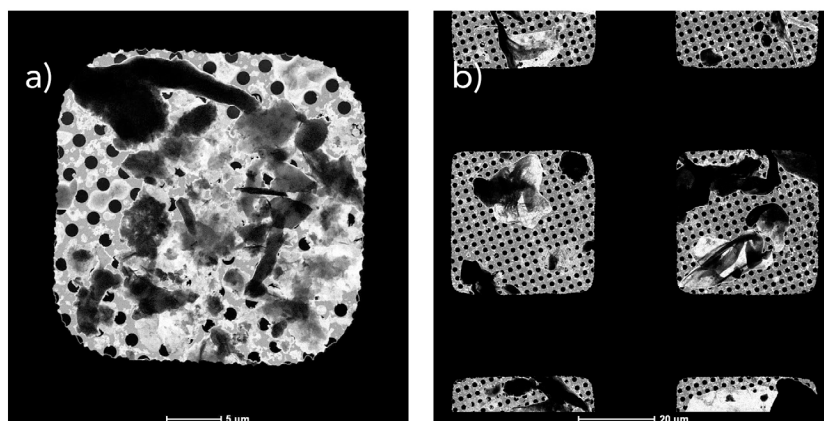


Figura 8. Imágenes TEM de las muestras: a) personal (1T) y b) ambiental (fuente, 2T).



### 3.3.3 Discusión

Los equipos de lectura directa portátiles utilizados en el estudio permiten realizar mediciones en el intervalo de tamaño de partícula de 10 nm a 10  $\mu$ m, empleando diferentes medidas (número de partículas, distribución de tamaño de partículas, área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar y diámetro de partícula medio).

Los dos equipos CPC utilizados para determinar la concentración en número de partículas presentan una respuesta similar, por lo que pueden usarse de forma simultánea, situando uno en el área próxima a la zona respiratoria de la persona que manipula grafeno, y el otro, en una zona alejada, denominada fondo.

Cabe resaltar que la presencia de una fuente secundaria de partículas nanométricas (procedentes de un horno) en el periodo anterior a realizar las mediciones, hace que la concentración de partículas al inicio de estas sea la más alta de todo el periodo de medida. Por ello, los cálculos que se realizan para identificar posibles exposiciones significativas deben tomarse con precaución.

Durante todo el periodo de medición, tanto el CPC situado en la zona respiratoria como el de fondo presentan una respuesta similar, lo que sugiere que no hay exposiciones significativas durante las tareas realizadas. En la operación de limpieza de la calandra (tarea 3), los dos equipos CPC registran un leve aumento de la concentración total de partículas, posiblemente debido a la apertura de la puerta del laboratorio que está próxima al CPC situado en el fondo. El incremento de concentración no se puede asignar a la tarea realizada (T3) en sí, sino a una posible entrada de partículas nanométricas de las zonas adyacentes al laboratorio donde se realizan las mediciones.

Por otro lado, el DiSCmini, proporciona valores de concentraciones de partículas similares a los del CPC. Asimismo, aporta datos sobre el diámetro de partícula medio y el área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar, no encontrándose diferencias entre las diferentes tareas.

Con respecto a los equipos OPS, la respuesta de ambos es similar, aunque en la tarea T2- Calandra el equipo situado en la proximidad de la zona respiratoria detecta pequeños aumentos de concentración de partículas que no afectan a los valores promedio. Estos pequeños aumentos pueden deberse a que la vibración de la calandra hace que las partículas ambientales depositadas previamente en la superficie de esta pasen de nuevo al ambiente. En principio, estas partículas no serían de grafeno ya que este se encuentra incorporado en la suspensión y, por tanto, es improbable que se libere de la misma debido a la actividad con la calandra. Asimismo, el análisis de las distribuciones de tamaño de partículas en las tareas realizadas muestra que no hay diferencias entre ellas.

Por otro lado, el análisis químico de las muestras revela que la concentración de carbono elemental en todas ellas está por debajo del límite de detección del método empleado [20]. El análisis exhaustivo por SEM/EDX del filtro correspondiente a la muestra ambiental (fuente) detecta que hay muy pocas partículas en el filtro, correspondiendo la mayoría de ellas a partículas presentes en el ambiente, por ejemplo, fragmentos de polímero, aunque también se identifican algunos aglomerados de grafeno de tamaño micrométrico. Por otro lado, el análisis por microscopía TEM no permite llegar a ninguna conclusión en relación con la posible presencia de grafeno debido a que se han recogido demasiadas partículas nanométricas en la rejilla como para poder caracterizarlas.

Finalmente, y de acuerdo con la norma UNE-EN 17058:2022, para poder concluir si en la situación de trabajo analizada hay una posible exposición al grafeno debido a la actividad realizada con el mismo, se debe tener en cuenta la información contextual, los resultados de los equipos de medición y los de los análisis de las muestras. Por un lado, los equipos de medición muestran que la

exposición al grafeno debido a la actividad realizada no es significativa y por otro, el análisis químico de las muestras indica que el carbono elemental en las mismas se encuentra por debajo del límite de detección del método analítico empleado. En principio, con estos dos datos se podría concluir que la exposición al grafeno debido a la tarea realizada con el mismo es improbable. Sin embargo, el análisis mediante SEM/EDX del filtro correspondiente a la muestra ambiental (fuente) identifica algunos aglomerados de grafeno de tamaño micrométrico, por lo que no se puede descartar una posible exposición al grafeno debido a la actividad con el mismo. Por ello, y aunque la manipulación de este se realiza dentro de una cabina de extracción con protección frontal con entrada para brazos, desde un punto de vista preventivo, se recomienda implementar alguna medida de control más efectiva que la que se dispone, como pueden ser los sistemas cerrados con extracción localizada, por ejemplo, las vitrinas de gases de pesada, que permiten contener el foco de emisión y eliminar las partículas generadas. Asimismo, se aconseja que el sistema de extracción de la cabina donde está ubicada la calandra esté encendido mientras se realizan las correspondientes tareas.

### 3.4 Conclusiones

El estudio sobre la incorporación de polvo de grafeno *nanoplatelet* a una matriz orgánica, que se realiza en un laboratorio de investigación, ha permitido alcanzar los siguientes objetivos: estudiar el comportamiento de los equipos de lectura directa portátiles y muestreadores, conocer los niveles de exposición al nanomaterial en el lugar de trabajo, evaluar la exposición por inhalación y validar las metodologías cualitativas aplicadas en la situación de trabajo con los resultados de las mediciones.

Las conclusiones más destacadas, para cada uno de los objetivos propuestos, y que pueden ser de ayuda en situaciones de trabajo similares, son las siguientes:

#### Comportamiento de los equipos de lectura directa portátiles y muestreadores

- De los resultados de las series temporales se demuestra que tanto el CPC como el DiSCmini son sensibles a los cambios de las concentraciones que se producen durante la actividad.
- El tiempo de muestreo del MPS depende del número de partículas presentes en el ambiente, resultando ser un factor crítico ya que las muestras pueden no ser válidas para el análisis TEM debido a que no se pueden diferenciar unas partículas de otras en caso de que se recoja demasiada muestra.

#### Niveles de exposición al nanomaterial

- La presencia de una fuente secundaria de partículas nanométricas (horno) en el periodo anterior a realizar las mediciones, determina que los resultados para identificar posibles exposiciones significativas deban tomarse con precaución.
- No hay exposiciones significativas de partículas cuyo tamaño se encuentra entre 10 nm y 1000 nm. Tampoco hay diferencias entre las tareas realizadas para el intervalo de tamaño de 0,3  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . Hay que señalar que en la tarea T3, limpieza de calandra, las concentraciones detectadas por el CPC de fondo son similares a las de la fuente, por lo que este aumento de concentración no es debido a la tarea en sí, sino a la apertura de la puerta del laboratorio que provoca un aumento del número de partículas nanométricas ambientales en el laboratorio donde se realizan las tareas.
- El diámetro de partícula medio (37 nm - 81 nm) y el área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar (28  $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) se mantiene durante el periodo de medición sin aumentos, no observándose diferencias entre las tareas realizadas.

- El análisis químico de las muestras no detecta carbono elemental en las mismas, mientras que la microscopía SEM permite identificar algunos aglomerados de grafeno de tamaño micrométrico en la muestra considerada como fuente.

### Evaluación de la exposición por inhalación

- Los equipos de medición muestran que la exposición al grafeno debido a la actividad realizada no es significativa. No obstante, debido a la presencia de una fuente secundaria de partículas en el laboratorio (horno) que ha estado en funcionamiento en el periodo anterior a realizar las mediciones, hace que los resultados para determinar si la exposición es significativa deban tomarse con cautela. Con respecto a los resultados del análisis químico de las muestras, estos quedan por debajo del límite de detección del método analítico. Considerando estos dos resultados podría concluirse que la exposición al grafeno debido a la tarea realizada es a niveles insignificantes. El análisis mediante microscopía SEM/EDX del filtro correspondiente a la muestra ambiental (fuente) identifica algunos aglomerados de grafeno de tamaño micrométrico, por lo que no se puede excluir una posible exposición al grafeno debido a la actividad realizada. Sin embargo, se puede confirmar que la exposición es a aglomerados y no a partículas de tamaño nanométrico.
- Se recomienda implementar alguna medida de control más efectiva que la que se dispone en el laboratorio como puede ser el uso de sistemas cerrados con extracción localizada.

### Validación de algunas metodologías cualitativas con datos de mediciones

- Para el caso estudiado, la medida de control propuesta a partir de la aplicación de las metodologías cualitativas, uso de sistemas cerrados (contención de la fuente) con extracción localizada, por ejemplo, vitrinas de gases de pesada, guarda coherencia con las conclusiones alcanzadas a partir de los resultados de las mediciones realizadas.

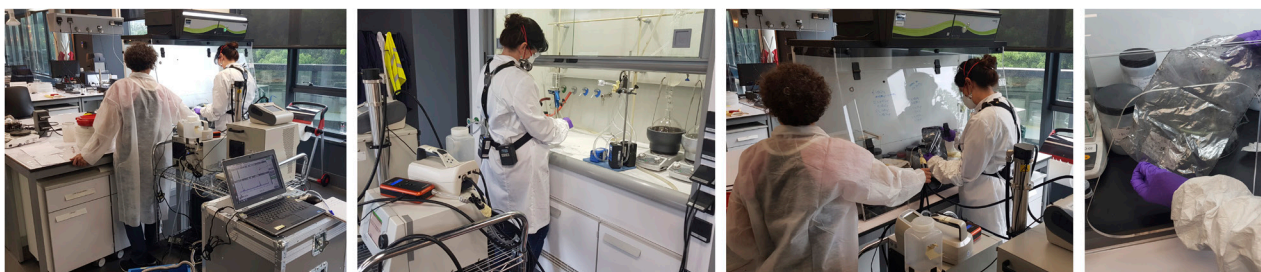
## 4 MANIPULACIÓN DE GRAFENO EN PLANTA DE SÍNTESIS

### 4.1 Descripción de la situación de trabajo

La situación de trabajo, objeto del segundo estudio, se encuentra en una planta de síntesis de grafeno. El proceso de fabricación consiste en la oxidación de grafito en medio ácido para formar óxido de grafeno en dispersión. El material obtenido puede considerarse como producto final o bien, puede reducirse mediante un proceso térmico para dar lugar al óxido de grafeno reducido (rGO) en polvo. El proceso de reducción del óxido de grafeno se realiza en otra empresa, que posteriormente envía el rGO a la planta de síntesis donde se envasa. El estudio se centra en las tareas de manipulación del rGO en polvo debido a que son las que presentan mayor riesgo de generar posibles exposiciones.

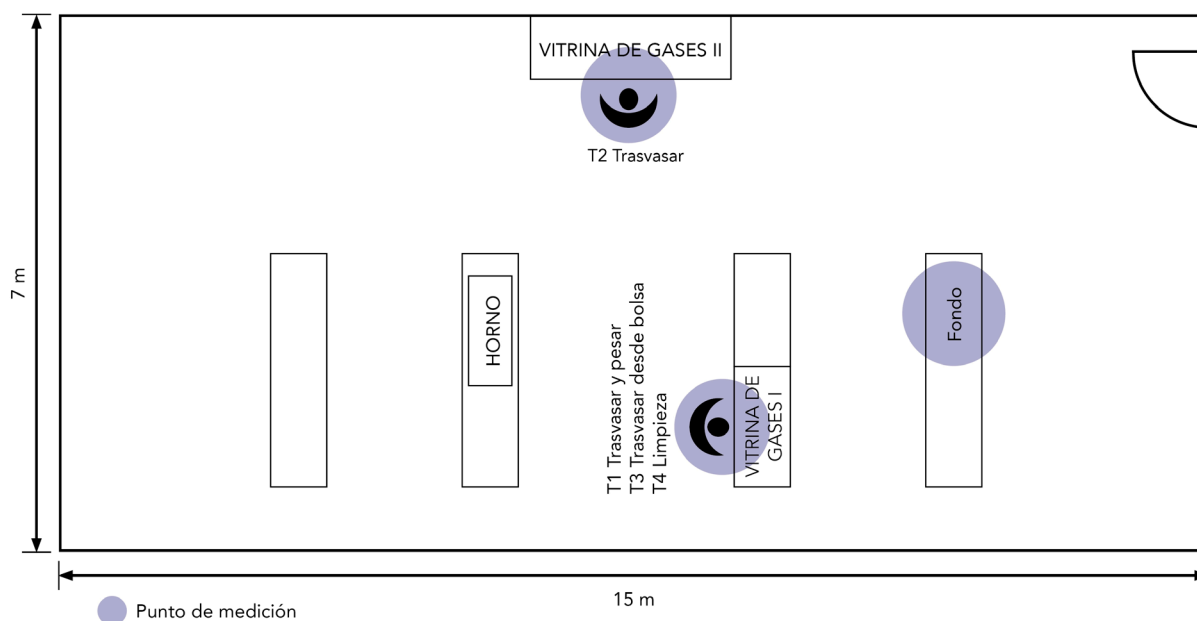
Las tareas que se realizan de forma habitual son trasvasar y pesar el rGO en polvo dentro de una vitrina de gases y la limpieza de esta. En el estudio se considera de interés que, además de estas dos tareas, se incluyan otras dos más, por lo que las mediciones se realizan en las siguientes tareas (figura 9):

- Tarea T1: Trasvasar y pesar en vitrina de gases I.  
Se saca del horno el recipiente que contiene el polvo de rGO y se lleva a la vitrina de gases I, donde el rGO se trasvasa de forma manual a recipientes más pequeños para su pesada. La vitrina de gases I es una vitrina de gases de recirculación sin conducto. Durante la actividad, la guillotina de la vitrina está bajada y el sistema de extracción funcionando.
- Tarea T2: Trasvasar en vitrina de gases II (*ad hoc*).  
Se trasvasa el polvo de rGO desde un recipiente grande a otros más pequeños en la vitrina de gases II que tiene salida al exterior. Durante la tarea, se decide apagar el sistema de extracción de la vitrina debido a que la velocidad del aire provoca que el rGO se disperse.
- Tarea T3: Trasvasar desde bolsa (*ad hoc*).  
Se abre una bolsa con rGO y se trasvasa el material a recipientes en la vitrina de gases I, en este caso, con el sistema de extracción apagado, con el objetivo de simular la apertura y trasvase de materiales adquiridos en formato bolsa.
- Tarea T4: Limpieza de vitrina de gases I.  
La limpieza se realiza con el sistema de extracción encendido.



**Figura 9.** Tareas realizadas en los ensayos: (T1- Trasvasar y pesar polvo de rGO en vitrina de gases I), (T2- Trasvasar en vitrina de gases II) y (T3- Trasvase desde bolsa en vitrina de gases I) y (Detalle de una bolsa vacía de rGO).

Las tareas se realizan en el laboratorio de la planta, contiguo a la zona de síntesis del óxido de grafeno. El sistema de ventilación general del laboratorio es independiente de las otras instalaciones. El aire de entrada en el sistema de ventilación se filtra previamente. Durante las mediciones, las condiciones de temperatura, humedad relativa y velocidad del aire son 23 °C, 59,7 % y 0,11 m/s, respectivamente. La figura 10 muestra un esquema del laboratorio, así como la localización de los puntos de medida.



**Figura 10.** Esquema del laboratorio. T1- Trasvasar y pesar polvo de rGO en vitrina de gases I, T2- Trasvasar en vitrina de gases II, T3- Trasvase desde bolsa en vitrina de gases I y T4- Limpieza de la vitrina I.

Por otro lado, la persona que realiza las distintas tareas está equipada con bata de laboratorio de algodón, mascarilla autofiltrante FFP3, doble guante de nitrilo y gafas de montura universal.

## 4.2 Metodologías cualitativas

### 4.2.1 Métodos

Al igual que en el estudio de las operaciones con grafeno en calandra, los métodos cualitativos que se aplican a la tarea de trasvasar y pesar el rGO en la vitrina de gases I son: CB Nanotool 2.0 [8], Stoffenmanager Nano 1.0 [9] e ISO/TS 12901-2:2014 [10]. Asimismo, para la recogida de la información contextual de la situación de trabajo, así como los datos relativos a las mediciones se hace uso del formulario [Nanomateriales en los lugares de trabajo. Recogida de información y medición de la exposición](#) [11].

Los tres métodos requieren, entre otros, la información de las propiedades toxicológicas del nanomaterial. En el caso estudiado se dispone de la FDS [21] del producto utilizado, Óxido de grafeno reducido. En la ficha, en el apartado de identificación de peligros, se indica que la sustancia no está clasificada como sustancia peligrosa de acuerdo con el Reglamento CLP [14]. A continuación, se señala que para la identificación del peligro se han considerado las propiedades del grafito y que las propiedades de la nanoforma están en proceso de evaluación y, por tanto, no se conocen. La publicación de la ECHA [16] que también incluyó los efectos tóxicos del óxido de grafeno concluye que al igual que para el grafeno, debido a los diferentes ensayos de caracterización y las diferentes características de los materiales testados, es difícil llegar a conclusiones sobre sus efectos tóxicos y se mencionan efectos citotóxicos que dependen de la dosis.

El primero de los métodos, el Nanotool 2.0, calcula las bandas de severidad y probabilidad para la situación de trabajo analizada en función de los factores y valores asignados, tal como se muestra en la tabla 10. Algunos de estos datos, se han obtenido a partir de la ficha de datos de seguridad [21] del producto utilizado, Óxido de grafeno reducido, y de la ficha técnica del mismo [22].

En relación con los factores asociados al material en escala nanométrica, se considera que se desconoce la forma de la partícula ya que ninguna de las opciones propuestas por la aplicación se ajusta a la morfología del rGO. Con respecto al diámetro de la partícula, se indica superior a 40 nm ya que la ficha técnica del producto muestra que el  $D_{10}$  del rGO se encuentra en el intervalo de 1  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ .

Con respecto a los factores del material a escala no nanométrica, el valor límite ambiental establecido [18] es de 2  $\text{mg}/\text{m}^3$  para la fracción respirable. Por otro lado, la información sobre el resto de los factores se ha obtenido a partir de una ficha de datos de seguridad actualizada en 2023 [19]. De forma similar al estudio descrito en el apartado anterior del documento, los factores asociados al material en escala no nano, es decir, al grafito, no contribuyen a la puntuación final de la banda de severidad.

Tabla 10. CB Nanotool 2.0: factores y valores considerados para el cálculo de las bandas de severidad y probabilidad.

BANDA DE SEVERIDAD			
Material escala nanométrica		Material escala no nano	
Factor	Valor	Factor	Valor
Reactividad superficial	Desconocida	Valor límite ambiental	2 $\text{mg}/\text{m}^3$
Forma de la partícula	Desconocida	Cancerígeno	No
Diámetro de la partícula	> 40 nm	Peligroso para la reproducción	No
Solubilidad	Insoluble	Mutágeno	No
Cancerígeno	Desconocido	Peligroso por vía dérmica	No
Peligroso para la reproducción	Desconocido	Asmágeno	No
Peligroso por vía dérmica	Desconocido		
Mutágeno	Desconocido		
Peligroso por vía dérmica	Desconocido		
Asmágeno	Desconocido		
BANDA DE PROBABILIDAD			
Factor		Valor	
Cantidad de nanomaterial utilizada durante la tarea		> 100 mg	
Pulverulencia		Desconocida	
Número de trabajadores expuestos		1	
Frecuencia de la tarea		1 día cada 2 semanas	
Duración de la tarea		< 30'	

En el segundo de los métodos, el Stoffenmanager Nano 1.0, los factores que se incluyen en la aplicación, así como los valores asignados para el cálculo de las bandas de peligro y de exposición en la situación de trabajo estudiada se recogen en la tabla 11. Como se ha indicado anteriormente, las propiedades toxicológicas del rGO se están evaluando y por tanto, se indicará en la aplicación que se desconocen. Por otro lado, este material no se encuentra entre los nanomateriales considerados por el Stoffenmanager Nano 1.0 como ampliamente utilizados y parcialmente caracterizados, por lo que el cálculo de la banda de peligro se realiza considerando las propiedades CMRS del material en escala no nano. Al igual que para el grafeno, el material a mayor escala corresponde al grafito que no presenta características CMRS y por tanto, el método asigna al rGO la banda de peligro D.

En relación con el parámetro de las medidas de control en la fuente, se analizan dos posibles situaciones. En la primera, se consideran las condiciones en las que se realiza la tarea de trasvasar y pesar el rGO (dentro de la vitrina de gases I). En la segunda, se aplica una medida de control que proporciona mayor protección que la anterior como son las bolsas o cajas de guantes con sistema de extracción localizada, en las que se encapsula o encierra de forma permanente el foco de emisión, no pudiendo acceder al mismo durante la actividad.

Tabla 11. Stoffenmanager Nano 1.0: factores y valores considerados para el cálculo de las bandas de peligro y exposición.

BANDA DE PELIGRO	
Factor	Valor
Solubilidad en agua	Insoluble
El producto contiene fibras	No
Información toxicológica del nanomaterial	Desconocida
El material en escala no nano está clasificado como CMRS	No

BANDA DE EXPOSICIÓN	
Factor	Valor
Aspecto del producto	Polvo
Concentración del nanocomponente en el producto	100 %
Pulverulencia	Desconocida
Contenido de humedad	Producto seco (< 5 %)
Tipo de tarea	Manipulación de productos en pequeña escala (hasta 100 g)
Duración de la tarea	1 - 30 minutos
Frecuencia de la tarea	1 día / 2 semanas
Tarea en la zona respiratoria	Sí
Limpieza regular de la zona de trabajo	Sí
Inspección y mantenimiento de equipos	Sí
Volumen del local	525 m <sup>3</sup>
Ventilación de la zona de trabajo	Mecánica y/o natural
Medidas de control en la fuente	Contención con extracción localizada
Uso de equipos de protección individual	Mascarilla autofiltrante FFP3

El tercero de los métodos, la especificación técnica ISO/TS 12901-2:2014, facilita información sobre las medidas de control a adoptar en función de las bandas de peligro y exposición. La banda de peligro se calcula de forma similar al método Stoffenmanager Nano 1.0, mientras que para la banda de exposición se considera la cantidad de nanomaterial manipulado, la pulverulencia del mismo y el tipo de proceso. En la tabla 12 se indican los factores a considerar y los valores que se utilizan para el cálculo de las bandas de peligro y de exposición en la situación de trabajo estudiada.

La banda de peligro se calcula a partir de la ficha de datos de seguridad del grafito [19] debido a que no se dispone de datos toxicológicos del rGO, resultando ser de categoría A. La especificación técnica ISO/TS 12901-2:2014 indica que, en estos casos, como medida de precaución, se debería asignar la categoría C a la banda de peligro del nanomaterial.

Con respecto a la banda de exposición, se considera que la tarea realizada presenta un alto potencial de generación de polvo debido a las características del rGO. Aunque se desconoce el valor de la pulverulencia del mismo, presenta una gran capacidad para dispersarse en el aire.

Tabla 12. ISO/TS 12901-2: 2014: factores y valores considerados para el cálculo de las bandas de peligro y exposición.

BANDA DE PELIGRO	
Factor	Valor
Solubilidad en agua	Insoluble
Fibra	No
Datos toxicológicos del nanomaterial	Desconocidos
Datos toxicológicos del material escala no nanométrica	FDS [19]

BANDA DE EXPOSICIÓN	
Factor	Valor
Manipulación en forma de polvo	Banda de exposición 3
Cantidad de NM > 0,1 g	
Alto potencial de generación de polvo	



## 4.2.2 Resultados

Una vez establecidas las bandas de Severidad/Peligro y Probabilidad/Exposición resultantes de los métodos utilizados, se calcula, para cada uno de ellos, la medida de control a adoptar o la prioridad del riesgo asociada. En la tabla 13 se indican los valores asignados a cada banda y el resultado de la combinación de ellas, así como la medida de control a adoptar.

Al aplicar las bandas de severidad y probabilidad calculadas en el método CB Nanotool 2.0, se obtiene como resultado un nivel de riesgo 2, que conlleva como medida de control, el uso de vitrina de gases o extracción localizada.

En el caso del Stoffenmanager Nano 1.0 se consideran dos opciones como medidas de control para el cálculo de la prioridad del riesgo: sistema de contención de la fuente con extracción localizada y caja/bolsa de guantes con extracción localizada. Como puede verse en la tabla 13, la banda de exposición ponderada en la tarea es media para las condiciones de trabajo y baja si se utiliza una bolsa/caja de guantes. Con respecto a la banda de exposición ponderada en el tiempo en las dos situaciones se considera baja. Combinando las dos bandas, peligro y exposición, la prioridad del riesgo tanto ponderada en tarea como en tiempo es media para las dos opciones de medida de control analizada. Por tanto, dado que la prioridad del riesgo es media para las dos opciones estudiadas y que dicha prioridad no puede reducirse debido a que la banda de peligro es de tipo D, se puede concluir que el sistema de contención de la fuente con extracción localizada es una medida de control adecuada para la situación de trabajo analizada.

Finalmente, considerando las bandas de peligro y de exposición calculadas de acuerdo con el método descrito en ISO/TS 12901-2:2014, se obtiene como resultado la banda de control 3 que tiene asociada como medida de control el uso de sistemas cerrados de ventilación.

## 4.2.3 Discusión

La tabla 13 muestra como resultado las medidas de control a adoptar y la prioridad del riesgo que se obtiene al aplicar los métodos cualitativos a la tarea de trasvasar y pesar el rGO. Considerando dichos resultados, se llega a la conclusión de que la medida de control a implementar en la tarea analizada es el uso de un sistema cerrado con extracción localizada.

Tabla 13. Resultados de la aplicación de los métodos cualitativos.

Método	Severidad/ Peligro	Probabilidad/Exposición		Nivel de Riesgo/ Prioridad del Riesgo		Medida a adoptar
CB Nanotool 2.0	Media (47,5 puntos)	Probable (57,5 puntos)		Nivel de Riesgo 2		Uso de vitrina de gases o extracción localizada
Stoffenmanager Nano 1.0 <sup>(10)</sup>	D	Ponderada en la tarea 2	Ponderada en el tiempo 1	Ponderada en la tarea II	Ponderado en el tiempo II	(12)
Stoffenmanager Nano 1.0 <sup>(11)</sup>	D	Ponderada en la tarea 1	Ponderada en el tiempo 1	Ponderada en la tarea II	Ponderado en el tiempo II	(12)
ISO/TS 12901-2:2014	C	Banda de Exposición 3		Banda de Control 3		Sistemas cerrados de ventilación

<sup>10</sup> El método se aplica a las condiciones de trabajo (contención de la fuente y extracción localizada).

<sup>11</sup> El método se aplica considerando que se dispone de caja/bolsa de guantes con extracción localizada como medida de control.

<sup>12</sup> El método no proporciona la medida de control a adoptar sino la prioridad del riesgo ponderado en la tarea y ponderado en el tiempo.




## 4.3 METODOLOGÍAS CUANTITATIVAS

### 4.3.1 Método

La estrategia de medición utilizada en el estudio, al igual que en el descrito en el apartado 3 de este documento, está basada en la norma UNE-EN 17058:2022 [6] y en el documento publicado por la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico [7]. En dicho apartado puede encontrarse información detallada de la misma.

En la tabla 14 se muestran los equipos de lectura directa portátiles utilizados en el estudio. Los equipos CPC 3007 y OPS 3330 se colocan en la proximidad de la zona respiratoria de la persona que manipula el rGO durante las tareas T1, T2 y T4, excepto al final de la tarea T1, en la que los tubos de entrada a los equipos se sitúan dentro de la vitrina, próximos al punto de trasvase del rGO, identificándose estos datos como T1(a). Con respecto a la tarea T3, las mediciones en fuente se realizan con los tubos de entrada dentro de la vitrina de gases, con el objetivo de registrar la posible emisión de partículas durante la apertura y trasvase de material desde una bolsa y sin ventilación, simulando la peor situación. Además del CPC y del OPS, también se dispone de un DiSCmini. Por otro lado, las mediciones correspondientes al fondo se realizan en una posición lejana del foco de emisión con otros dos equipos CPC y OPS.

Tabla 14. Equipos de lectura directa utilizados.

Equipo	Rango de medida	Métrica	Localización
CPC 3007 	10 nm - 1 µm	Concentración total de partículas	Zona respiratoria y Fondo
OPS 3330 	0,3 µm - 10 µm	Distribución de tamaño de partículas Concentración total de partículas	Zona respiratoria y Fondo
DiSCmini 	20 nm - 700 nm	Concentración total de partículas Área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar del pulmón Diámetro de partícula medio	Zona respiratoria

La velocidad del aire en los diferentes puntos de medida se determina con una sonda de hilo caliente conectada al equipo Testo 480, resultando ser de 0,1 m/s.

Además de las mediciones con los equipos de lectura directa, se toman muestras personales y ambientales referenciadas como fuente (dentro de la vitrina, próximas al foco de emisión) y fondo para análisis de carbono elemental [20] y caracterización morfológica mediante microscopía electrónica SEM y TEM.

La tabla 15 recoge la información de los muestreadores utilizados. Así, los ciclones de aluminio y de plástico captan la fracción respirable en filtros de cuarzo 25 mm a un caudal de 2,5 l/min y 2,2 l/min, respectivamente. Las muestras para microscopía electrónica SEM se recogen mediante una cassette abierta de poliestireno a 2 l/min con filtro de policarbonato de 25 mm, mientras que las muestras para TEM se toman con el *Mini Particle Sampler* a 0,5 l/min en rejilla. La tabla 16 recoge la información de las muestras correspondientes a las tareas T1 y T2 por un lado, y T3 y T4 por otro. Debido a la similitud de las tareas T1 y T2 y a que el tiempo dedicado a cada una de ellas es inferior

al tiempo mínimo de muestreo requerido por el método de análisis del carbono elemental, se opta por agruparlas en una única muestra. Asimismo, también se agrupan las tareas T3 y T4 debido a que el tiempo de duración de cada una de ellas es inferior al tiempo mínimo de muestreo. Con respecto a las muestras para microscopía, las de SEM se recogen de acuerdo con la distribución anterior, mientras que las de TEM se toman durante la tarea T1.

Tabla 15. Muestreadores utilizados.





Muestreador	Caudal (l/min)	Determinación	Tipo de muestra
Ciclón de aluminio 	2,5	Masa de partículas	Ambiental (fuente) Personal
Ciclón de plástico 	2,2 <sup>(13)</sup>	Masa de partículas	Ambiental (fondo)
Cassette abierta de poliestireno 	2	Microscopía electrónica SEM	Ambiental (fuente y fondo)
MPS 	0,5	Microscopía electrónica TEM	Ambiental (fuente) Personal

Tabla 16. Muestras recogidas para posterior análisis.

Tareas	Muestra	Localización	Carbono elemental	SEM	TEM
T1 y T2	4	Personal	X		
	4S	Personal		X	
	5 5S	Ambiental (fuente) Ambiental (fuente)	X	X	
	6 6S	Ambiental (fondo) Ambiental (fondo)	X	X	
T1	4T 5T	Personal Ambiental (fuente)			X X
	T3 y T4	7 7S	Personal Personal	X	X
8 8S		Ambiental (fuente) Ambiental (fuente)	X	X	
9 9S		Ambiental (fondo) Ambiental (fondo)	X	X	

<sup>13</sup> Las mediciones se realizaron antes de que el fabricante modificara el caudal de muestreo del ciclón de plástico a 3 l/min.

## 4.3.2 Resultados

### 4.3.2.1 Equipos de lectura directa portátiles

Las mediciones se basan en la determinación de los siguientes parámetros: concentración en número y distribución de tamaño de partículas, diámetro de partícula medio y área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar.

En relación con la concentración en número de partículas, al igual que en el estudio anterior, antes de realizar las mediciones, se compara la respuesta de los dos equipos CPC 3007. Las series temporales muestran que los valores de ambos son muy semejantes y que las diferencias se encuentran dentro del rango de precisión indicado por el fabricante para estos equipos (20 %).

La figura 11 muestra las series temporales correspondientes a la concentración en número de partículas medidas con los dos pares de equipos CPC y OPS situados en la proximidad de la zona respiratoria, excepto durante las tareas T1(a) y T3 en las que los tubos de entrada a los equipos se encuentran dentro de la vitrina de gases, próximos al foco de emisión, y en la zona conocida como fondo, respectivamente. Por otro lado, la figura 12 presenta las series temporales de la concentración en número de partículas medidas con los equipos situados en la proximidad de la zona respiratoria de la persona (CPC, OPS y DiSCmini), salvo en las tareas T1(a) y T3 tal como se ha indicado anteriormente.

Como se puede ver en ambas figuras, la concentración total de partículas es muy baja durante todo el periodo de medida. La respuesta del CPC situado en fuente, próximo a la zona respiratoria o al foco de emisión según la tarea, es similar al CPC situado en el fondo. Se observan pequeños aumentos de concentración durante los periodos de no actividad, que corresponden al traslado de los equipos, y en la tarea T2. Asimismo, al final del periodo de medida aumenta ligeramente la concentración de partículas en fuente y fondo con respecto a la registrada al inicio debido a la apertura de las puertas del laboratorio que permanecen cerradas durante el resto del tiempo.

Con respecto al OPS situado en fuente, su respuesta es similar a la del OPS en fondo, excepto en las tareas T2 y T3, en las que aumenta desde unos valores promedio de 2-3 partículas/cm<sup>3</sup> hasta 65 y 12 partículas/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

El tercer equipo utilizado, el DiSCmini, presenta una respuesta similar al CPC durante las tareas T1 y T4 y en los periodos de no actividad. Sin embargo, muestra diferencias en las tareas T2 y T3, alcanzándose en esta última valores de hasta 31 000 partículas/cm<sup>3</sup>. Estos valores tan elevados pueden deberse a que el DiSCmini sobreestime la concentración de partículas cuando el tamaño de estas supera el intervalo de medida del equipo (10 nm - 700 nm).

La tabla 17 muestra el valor medio de la concentración total de partículas (media aritmética) y la desviación estándar (s) calculados a partir de los datos proporcionados por los equipos de lectura directa en cada tarea. Para determinar si las exposiciones al nanomaterial son significativas se utiliza el criterio de decisión recogido en la norma UNE-EN 17058:2022 [6]. Así, una exposición se considera significativa cuando la diferencia entre las concentraciones medias durante la tarea en la zona respiratoria de la persona y en el fondo es mayor que tres veces la desviación estándar de la concentración del fondo<sup>14</sup>. En la tabla 17 se incluye una columna que muestra el valor denominado R que corresponde al criterio de decisión. Para el cálculo de dicho valor, se ha considerado el fondo temporal, es decir, la concentración de partículas antes de que se inicien las actividades con el nanomaterial [6], en lugar del espacial, debido a que los equipos CPC y OPS situados en el fondo están debajo de una entrada de aire filtrado/climatizado. Como se observa en la tabla 17, el valor de R es superior a la unidad en la tarea T2, por lo que se considera que la exposición es significativa durante esta tarea.

<sup>14</sup> El criterio de decisión es igual al establecido por la OCDE [7].

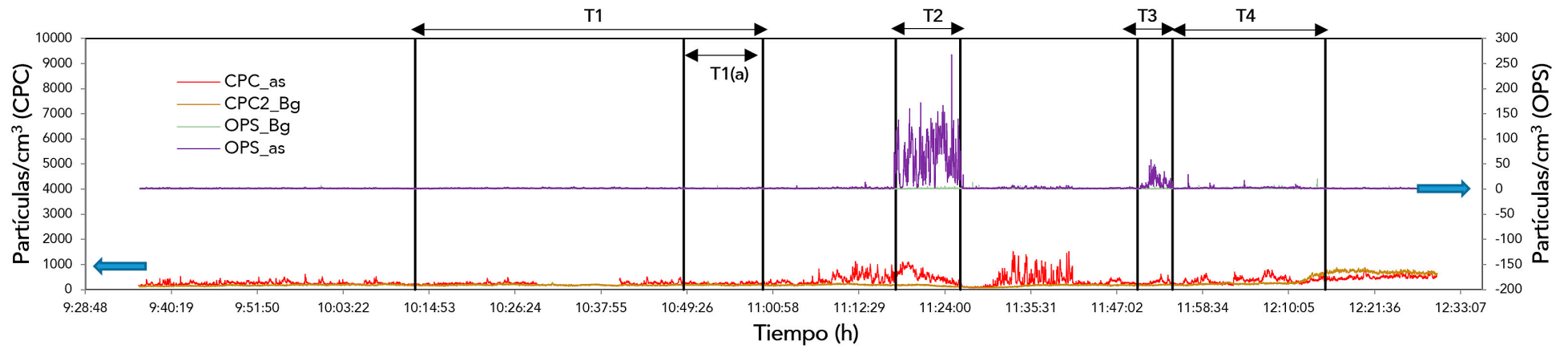


Figura 11. Series temporales de la concentración en número de partículas medidas con el CPC y OPS en proximidad de zona respiratoria (as) y fondo (BG).

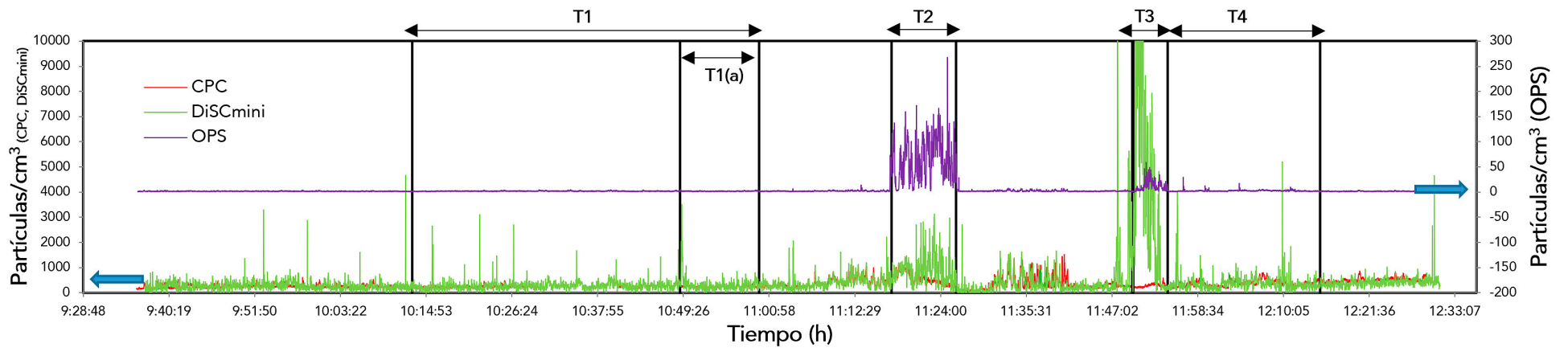


Figura 12. Series temporales de la concentración en número de partículas medidas en proximidad de zona respiratoria por los equipos CPC, OPS y DiSCmini.

Tabla 17. Valor medio de la concentración en número de partículas (media) y desviación estándar (s) de cada tarea y ratio (R) zona respiratoria/fondo. [as (at source): zona respiratoria (T1, T2 y T4) / fuente (T1(a) y T3); BG (background): fondo; pt: partículas].

Período	CPC-as (pt/cm <sup>3</sup> )		CPC-BG (pt/cm <sup>3</sup> )		R <sup>(15)</sup>	DiSCmini (pt/cm <sup>3</sup> )		OPS-as (pt/cm <sup>3</sup> )		OPS-BG (pt/cm <sup>3</sup> )	
	Media	s	Media	s		Media	s	Media	s	Media	s
No-actividad	252	58	175	26		270	199	2	0	1	0
T1- Trasvasar y pesar en vitrina I	249	52	184	19	<1	271	183	2	1	1	0
T1(a)- Trasvasar y pesar en vitrina I (dentro)	246	36	188	20	< 1	302	277	2	0	1	0
No actividad	393	174	194	22	< 1	389	243	3	5	1	0
T2- Trasvasar en vitrina II	548	235	161	30	> 1	891	545	65	42	1	1
No actividad	340	254	152	43	<1	418	824	2	3	1	1
T3-Trasvase desde bolsa	290	80	185	16	<1	4391	4993	12	11	1	1
T4-Limpieza de vitrina I	366	199	277	118	<1	366	317	3	2	2	1
No actividad	505	81	705	52	>1	405	137	2	0	1	0

<sup>15</sup>  $R(\text{temporal}) = (C_{as} - C_{BG \text{ temporal}}) / 3 * s_{BG \text{ temporal}}$

La distribución de tamaño de partículas para cada una de las tareas se muestra en la figura 13. Como puede observarse, la mayoría de las partículas son inferiores a  $0,3 \mu\text{m}$  y en todas las distribuciones aparece la moda entre  $1 \mu\text{m}$  y  $3 \mu\text{m}$ . En la tarea T2, a diferencia de las otras, aparece otra moda a  $400 \text{ nm}$ .

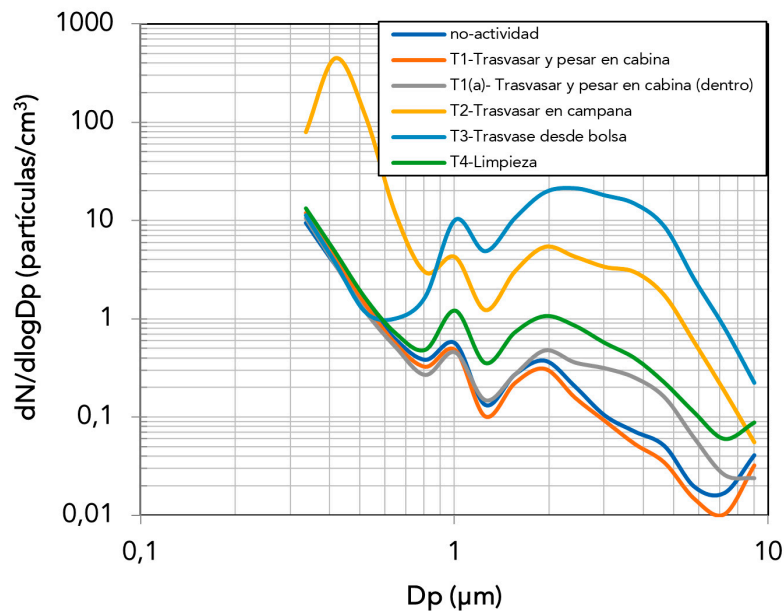


Figura 13. Distribución de tamaño de partículas medida por el OPS en zona respiratoria de la persona/ fuente, dependiendo de la tarea.

Con respecto al diámetro de partícula medio, los valores que muestra el DiSCmini se encuentran entre cero y valores cercanos a  $40 \text{ nm}$ , llegando en la tarea T3 a  $140 \text{ nm}$ . Cabe destacar que estos valores se deben tomar con precaución debido a que la concentración total de partículas está muy próxima al límite inferior de medida del equipo ( $500 \text{ partículas/cm}^3$  para partículas de  $100 \text{ nm}$ ).

Finalmente, el área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar determinada con el DiSCmini durante el periodo de medida se muestra en la figura 14. Como puede observarse, los valores obtenidos son próximos a cero. Al igual que en el apartado anterior, estos valores deben tomarse con precaución debido a que el número de partículas presentes en el lugar de trabajo está en torno al límite inferior de medida del equipo ( $500 \text{ partículas/cm}^3$  para partículas de  $100 \text{ nm}$ ).

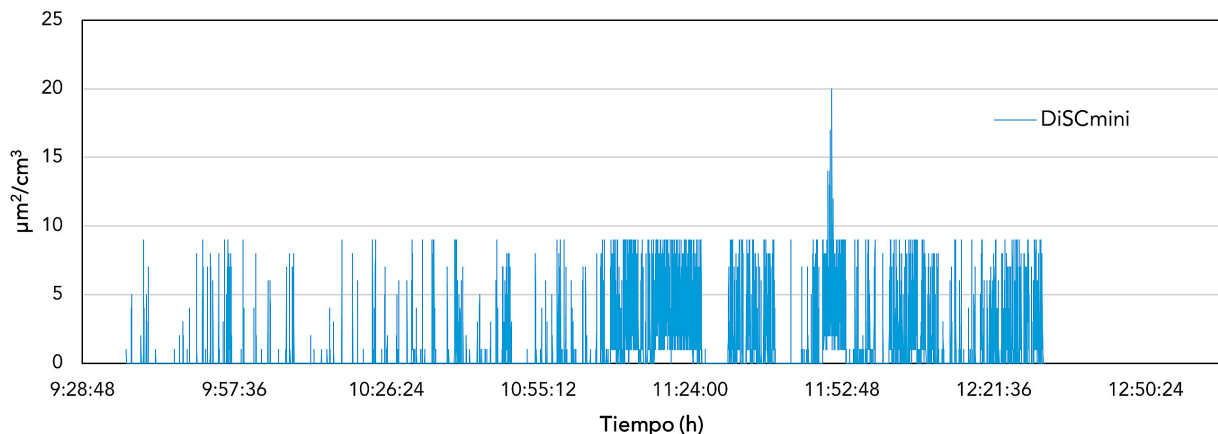


Figura 14. Área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar medidas por el DiSCmini.



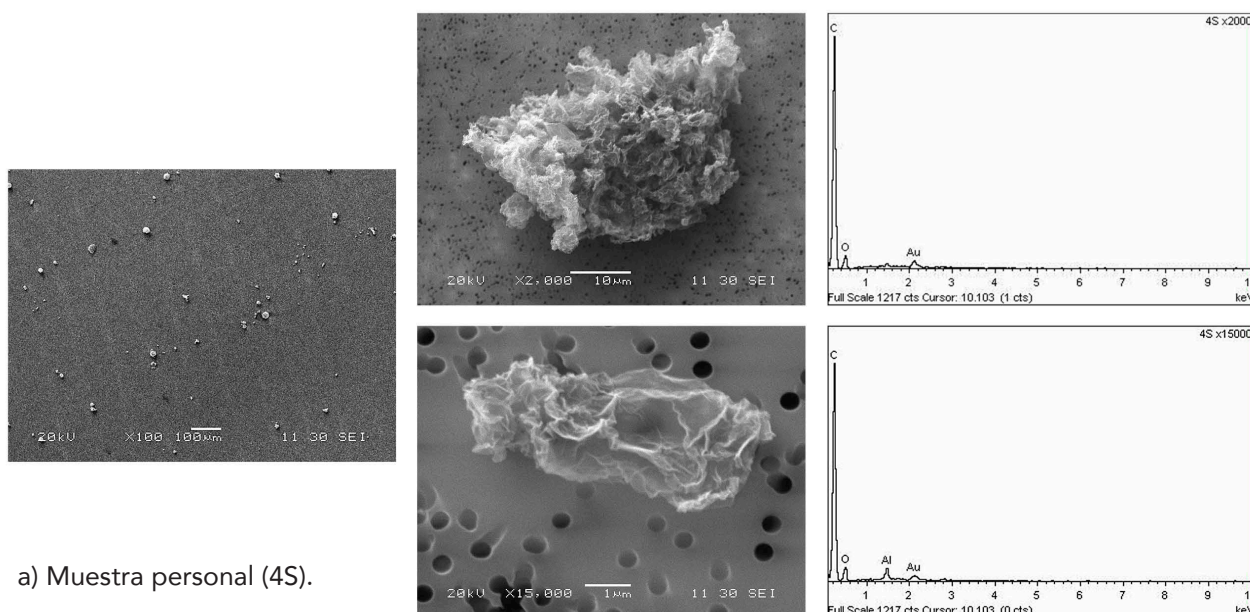
### 4.3.2.2 Toma de muestra y análisis

En la tabla 18 se pueden observar los resultados de las muestras de la fracción respirable, personal y dos ambientales, en las que se determina el carbono elemental. En todas ellas, el contenido de carbono elemental se encuentra por debajo del límite de detección del método de análisis.

Tabla 18. Concentración de carbono elemental en las muestras.

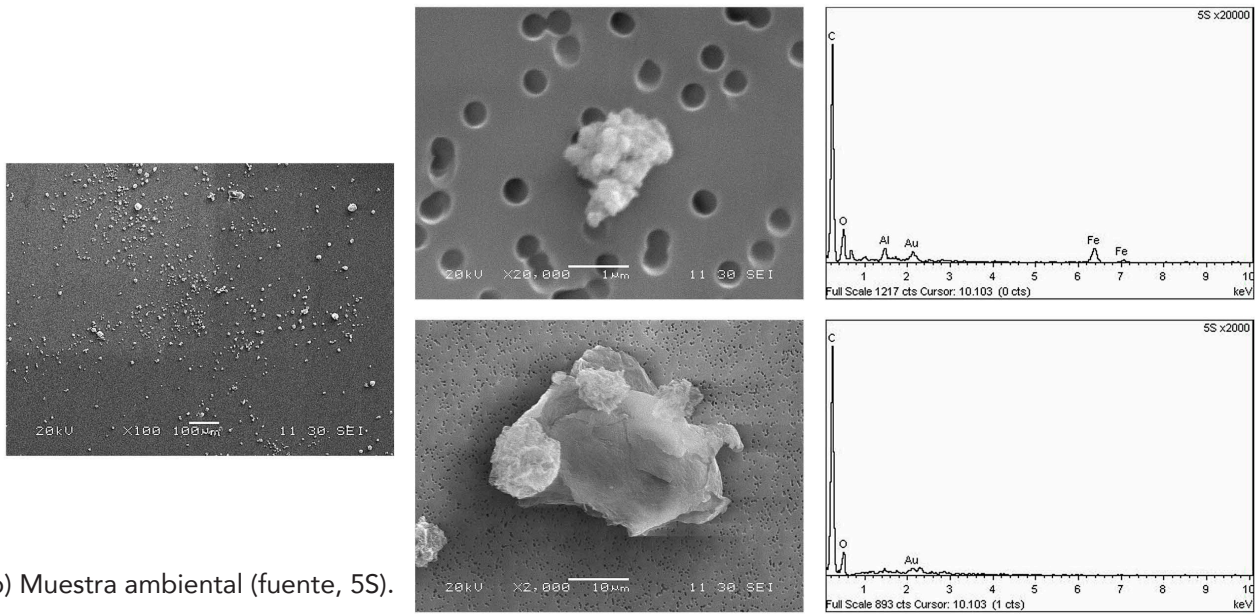
Tareas	Nº muestra	Localización	Caudal (l/min)	t muestreo (min)	Carbono elemental ( $\mu\text{g}$ )
T1 y T2	4	Personal	2,5	78	< LD <sup>(16)</sup>
	5	Ambiental (fuente)	2,5	78	< LD <sup>(16)</sup>
	6	Ambiental (fondo)	2,2	78	< LD <sup>(16)</sup>
T3 y T4	7	Personal	2,5	35 <sup>(17)</sup>	< LD <sup>(16)</sup>
	8	Ambiental (fuente)	2,5	35 <sup>(17)</sup>	< LD <sup>(16)</sup>
	9	Ambiental (fondo)	2,2	35 <sup>(17)</sup>	< LD <sup>(16)</sup>

La figura 15 muestra imágenes SEM de las muestras recogidas durante las tareas T1 y T2 correspondientes a la muestra personal y a la ambiental tomada en la fuente, dentro de la vitrina. Como es de esperar, se observan muchas menos partículas en la muestra personal que en la ambiental. En ambas, se identifican aglomerados de grafeno de tamaño micrométrico desde alrededor de 1  $\mu\text{m}$  hasta varias decenas de micrómetros.



<sup>14</sup> Límite de detección (1  $\mu\text{g}$ ).

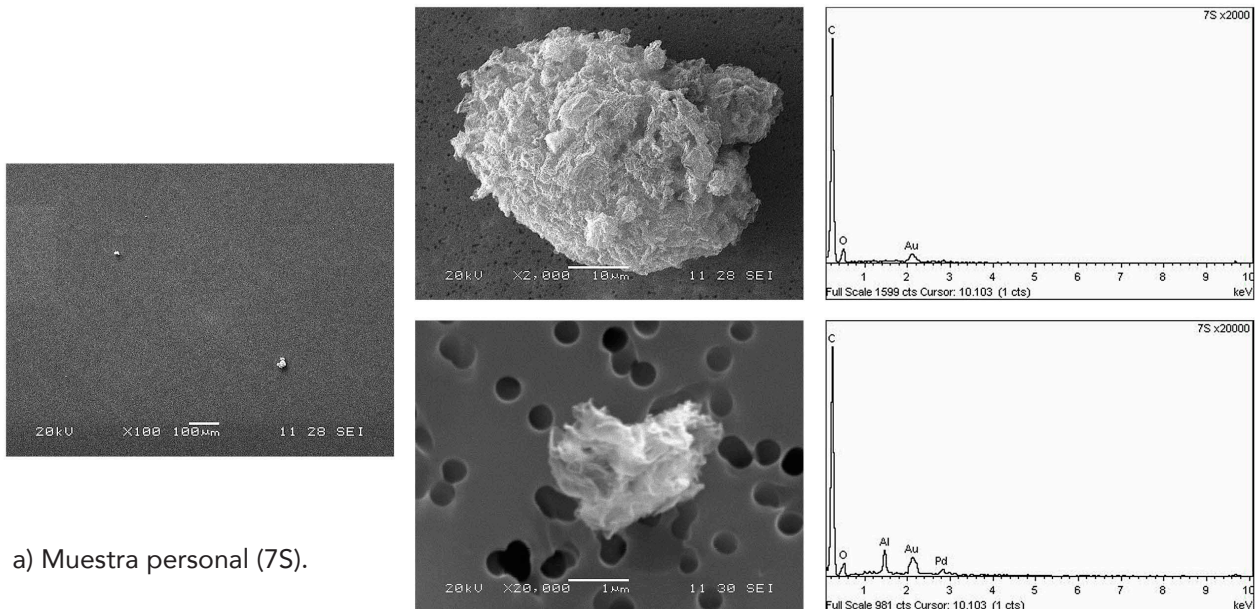
<sup>15</sup> Valores superiores al tiempo mínimo de muestreo.



b) Muestra ambiental (fuente, 5S).

Figura 15. Imágenes SEM y EDX de partículas de las muestras recogidas durante las tareas T1 y T2.

En la figura 16 se muestran imágenes SEM de las muestras recogidas durante las tareas T3 y T4 correspondientes a la muestra personal y a la ambiental tomada en la fuente, dentro de la vitrina. Al igual que en las tareas T1 y T2, la muestra personal tiene muchas menos partículas que la ambiental.



a) Muestra personal (7S).

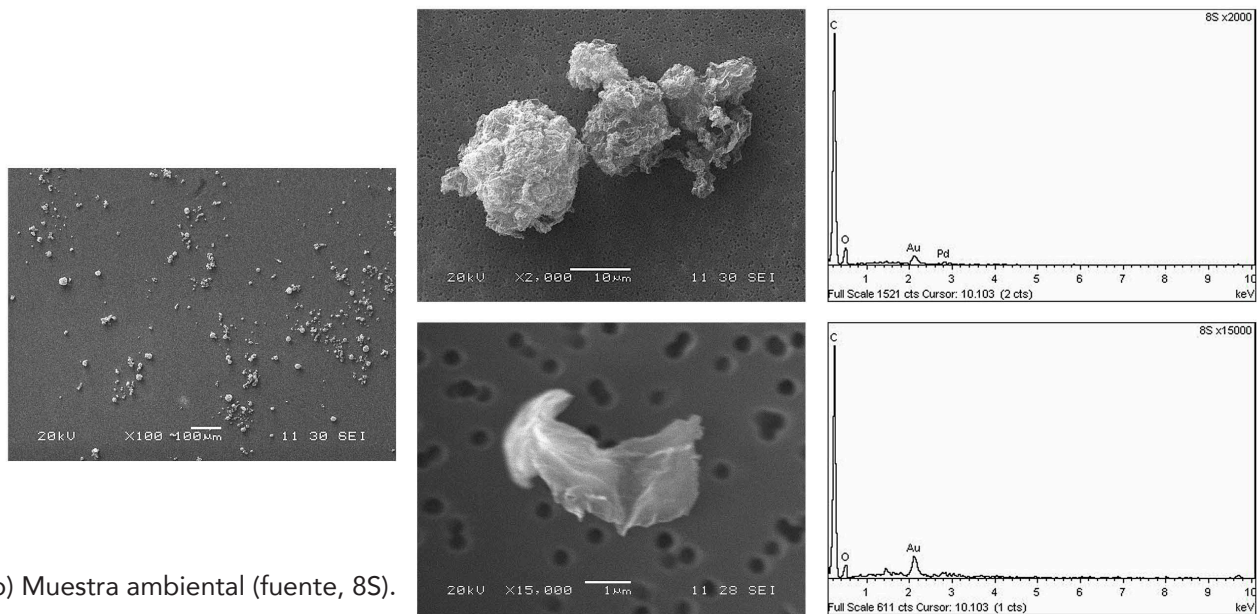
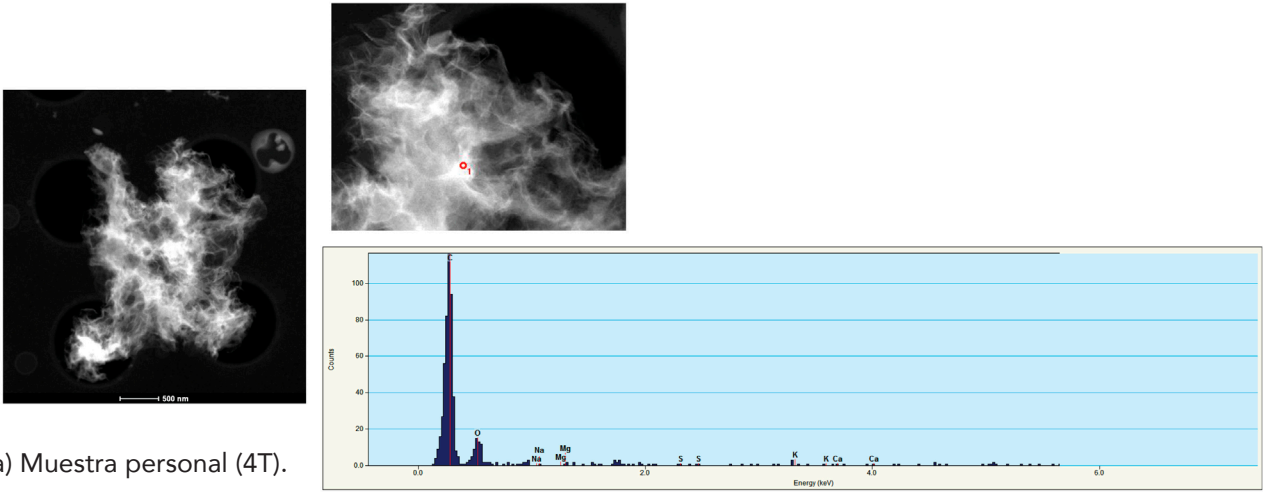


Figura 16. Imágenes SEM y EDX de partículas de las muestras recogidas durante las tareas T3 y T4.

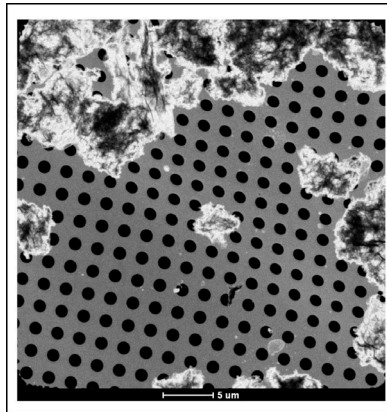
Al comparar de forma cualitativa las imágenes de las dos muestras personales, se observa que la muestra 4S (T1 y T2) tiene más partículas que la muestra 7S (T3 y T4). Esta observación guarda relación con la respuesta en concentración en número de partículas obtenida con los equipos en cada una de las tareas. Así, los datos de la tarea T2 son superiores a los del resto, por lo que podría interpretarse que las partículas recogidas en la muestra 4S proceden principalmente de la tarea T2.

Con respecto a las imágenes de las muestras ambientales en fuente, se observa que los aglomerados de la muestra 8S recogida durante las tareas T3 y T4 son de mayor tamaño que los recogidos en la muestra 5S durante las tareas T1 y T2. Esta observación cualitativa es coherente con los datos proporcionados por los equipos, que muestran que las partículas emitidas durante la tarea T3 son de mayor tamaño que las de la tarea T2. La presencia de aglomerados de mayor tamaño durante la tarea T3 puede deberse a que la manipulación con la bolsa de plástico hace que las láminas de rGO se aglomeren en mayor medida.

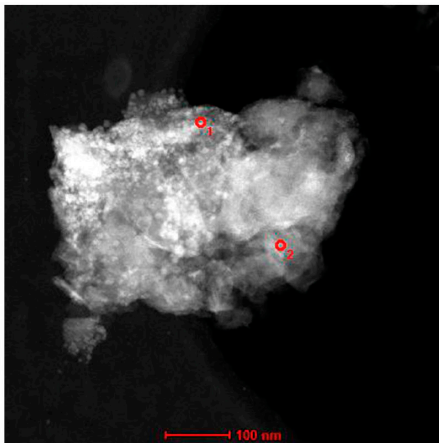
La figura 17 muestra imágenes TEM de las muestras personal (4T) y ambiental en fuente, dentro de la vitrina (5T) recogidas con el MPS durante la tarea T1. En la figura 17 (a) se puede observar una partícula de rGO recogida en la zona respiratoria de la persona que manipula el nanomaterial. Por otro lado, en la figura 17 (b) se pueden ver aglomerados de rGO de tamaño micrométrico, mientras que en (c) se muestra un aglomerado de rGO de menor tamaño, del orden de 500 nm, con partículas de hierro y calcio en la superficie.



a) Muestra personal (4T).



b) Muestra ambiental (fuente, 5T).



c) Muestra ambiental (fuente, 5T).

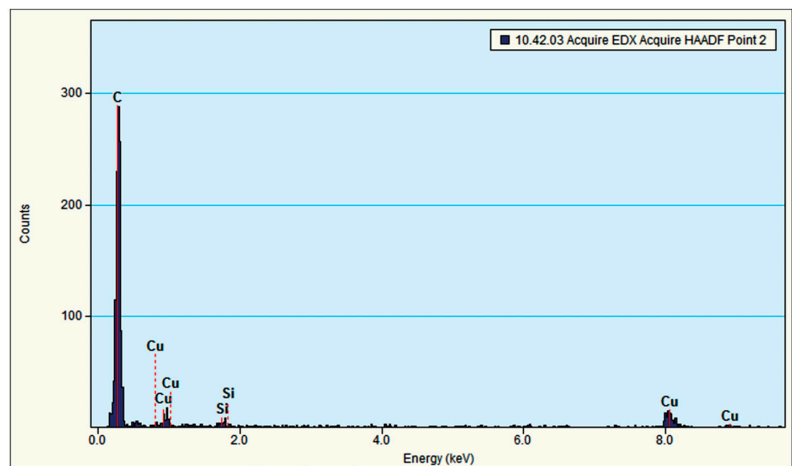
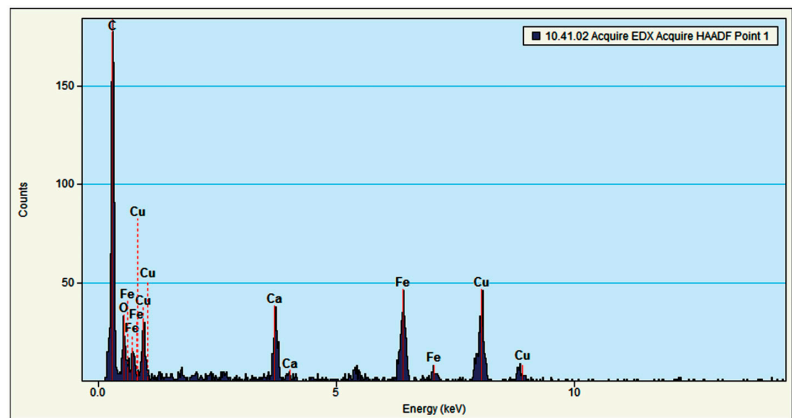


Figura 17. Imágenes TEM y EDX de partículas de las muestras recogidas durante la tarea T1.

### 4.3.3 Discusión

Los equipos de lectura directa portátiles utilizados en el estudio permiten realizar mediciones en el intervalo de tamaño de partícula de 10 nm a 10  $\mu\text{m}$ , empleando diferentes medidas (número de partículas, distribución del tamaño de partículas, área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar y diámetro de partícula medio).

La concentración total de partículas determinadas en el escenario analizado es muy baja debido, entre otras razones, a que se filtra el aire de entrada al sistema de ventilación general del laboratorio. Así, los equipos CPC y OPS muestran valores inferiores a 600 y 250 partículas/ $\text{cm}^3$ , respectivamente, durante todo el periodo de medida.

Habitualmente, para identificar posibles emisiones/exposiciones significativas debido a la actividad realizada con los nanomateriales, se consideran los datos obtenidos con los equipos situados en la proximidad del foco de emisión o de la zona respiratoria de la persona que manipula los nanomateriales, además de los proporcionados por los equipos situados en la zona conocida como fondo, es decir, una zona alejada del foco de emisión y no afectada por la actividad con el nanomaterial. En el estudio se ha considerado el fondo temporal, es decir, la concentración de partículas antes de que se inicien las actividades con el nanomaterial [6], debido a que los equipos CPC y OPS situados en el fondo están debajo de una entrada de aire filtrado/climatizado.

Los resultados obtenidos para las distintas tareas son los siguientes:

T1- Trasvasar y pesar en vitrina de gases I con sistema de extracción encendido. No se identifican posibles exposiciones significativas.

T2- Trasvasar en vitrina de gases II con sistema de extracción apagado. A partir de los datos del CPC, se identifica una posible exposición significativa. Asimismo, el OPS detecta un aumento de concentración de partículas debido a la actividad realizada. La distribución de tamaño de estas presenta dos modas, la primera en torno a 400 - 500 nanómetros y la segunda, alrededor de 3  $\mu\text{m}$ .

T3- Trasvasar desde bolsa en vitrina de gases I con sistema de extracción apagado. Considerando los datos obtenidos con el CPC no se identifican emisiones significativas a nanomateriales. Sin embargo, el OPS detecta un aumento de la concentración del número de partículas en el intervalo de 1  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ .

T4- Limpieza de vitrina de gases I con sistema de extracción encendido. No se identifican exposiciones significativas.

Con respecto al tercero de los equipos utilizados en las mediciones, el DiSCmini, presenta una respuesta similar al CPC durante las tareas T1 y T4. Sin embargo, muestra diferencias en las tareas T2 y T3, que pueden deberse a que el tamaño de las partículas generadas durante esas tareas supere el intervalo de medida del equipo (10 nm - 700 nm).

El análisis químico de las muestras personales y ambientales revela que el contenido de carbono elemental en las mismas se encuentra por debajo del límite de detección del método de análisis. Con respecto a la microscopía electrónica SEM, en las imágenes de las muestras se identifican aglomerados de rGO de tamaño micrométrico, siendo los de las tareas T3 y T4 de mayor tamaño que los de las tareas T1 y T2. Por otro lado, las muestras analizadas por microscopía electrónica TEM, permiten identificar alguna partícula de rGO en la muestra personal, mientras que en la ambiental, tomada en la proximidad del foco de emisión dentro de la vitrina, se observan aglomerados de rGO de tamaño micrométrico.

Considerando los resultados obtenidos con los equipos de medición y el análisis de las muestras, además de la información contextual de la actividad realizada con el rGO, la norma UNE-EN 17058:2022 permite alcanzar una conclusión sobre la probabilidad de exposición debida a la actividad con el nanomaterial. Como se ha comentado en el apartado correspondiente a la descripción de la situación de trabajo (4.1), el laboratorio realiza de forma habitual las tareas T1, trasvasar y pesar el rGO en vitrina de gases y T4, limpieza de la vitrina. Las otras dos tareas, T2 y T3, se realizan *ad hoc* debido a que se consideran de interés para el estudio.

Al aplicar la norma UNE-EN 17058:2022 a cada una de las tareas, se alcanzan las siguientes conclusiones:

T1- Trasvasar y pesar en vitrina de gases I con sistema de extracción encendido. Los equipos no identifican posibles exposiciones significativas debido a la actividad. Por otro lado, no se detecta carbono elemental en la muestra personal ni en las ambientales (fuente y fondo). Con respecto a las muestras de microscopía, las de SEM se toman durante las tareas T1 y T2, por lo que no proporcionan información específica de cada una de ellas, mientras que las de TEM corresponden únicamente a la tarea T1, observándose partículas de rGO en ellas. De acuerdo con la norma UNE-EN 17058:2022, la probabilidad de exposición debida a la actividad realizada con el nanomaterial durante esta tarea es posible y no puede excluirse. Aunque la tarea se realiza dentro de una vitrina de gases, se recomienda seguir buenas prácticas para evitar que el rGO manipulado pudiera salir de la vitrina [23].

T2- Trasvasar en vitrina de gases II con sistema de extracción apagado. A partir de la respuesta de los equipos se identifica una posible exposición significativa. El análisis químico de las muestras indica que los valores están por debajo del límite de detección del método de análisis. Las muestras de microscopía SEM ofrecen imágenes de aglomerados de rGO. Aunque estas muestras corresponden a las tareas T1 y T2, posiblemente la mayor parte de las partículas correspondan a la tarea T2 debido a que los equipos detectan un aumento de la concentración de partículas. Por tanto, teniendo en cuenta toda la información relacionada con los resultados asociados a la tarea T2, la norma UNE-EN 17058:2022 considera la probabilidad de exposición debida a la actividad con el nanomaterial dentro de la categoría de probable. Por tanto, en aquellas situaciones en las que se realice este tipo de actividad, habría que implementar alguna medida de control como puede ser una vitrina de gases diseñada para este tipo de operaciones en la que el sistema de extracción esté en funcionamiento.

T3- Trasvasar desde bolsa en vitrina de gases con sistema de extracción apagado. En esta tarea no se identifican emisiones significativas a partir de los datos del CPC pero se detecta un aumento del número de partículas en el intervalo de 1  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ . Al igual que en las anteriores tareas, la cantidad de carbono elemental en las muestras está por debajo del límite de detección del método, mientras que las muestras analizadas por SEM indican la presencia de aglomerados de rGO. Estas últimas muestras corresponden a las tareas T3 y T4 pero dada la respuesta de los equipos en cada una de ellas, se podría sugerir que los aglomerados de las muestras proceden de la tarea T3. Considerando los resultados obtenidos durante esta tarea y, de acuerdo con la norma, la probabilidad de exposición debida a la actividad con el nanomaterial se considera como probable. Por ello, es necesario realizar el trasvase del rGO desde bolsa dentro de una vitrina de gases con el sistema de extracción encendido.

T4- Limpieza de vitrina de gases I con sistema de extracción encendido. A partir de los datos de los equipos no se identifican exposiciones significativas. Con respecto a las muestras, la cantidad de carbono elemental está por debajo del límite de detección del método y la microscopía

SEM indica la presencia de aglomerados de rGO pero como se ha comentado en el párrafo anterior, corresponderían a los generados en la tarea T3. Por tanto, de acuerdo con la norma UNE-EN 17058:2022, la probabilidad de exposición debida a la limpieza de la vitrina de gases se considera como improbable.

#### 4.4 Conclusiones

El estudio de las tareas de manipulación del óxido de grafeno reducido (trasvasar a otros recipientes y pesar en vitrina de gases), que se realizan en una planta de síntesis de grafeno, junto con otras tareas *ad hoc*, ha permitido alcanzar los siguientes objetivos: estudiar el comportamiento de los equipos de lectura directa portátiles y muestreadores, conocer los niveles de exposición al nanomaterial en el lugar de trabajo, evaluar la exposición por inhalación y validar las metodologías cualitativas aplicadas en la situación de trabajo con los resultados de las mediciones.

Las conclusiones más destacadas, para cada uno de los objetivos propuestos, y que pueden ser de ayuda en situaciones de trabajo similares, son las siguientes:

##### Comportamiento de los equipos de lectura directa portátiles y muestreadores

- La respuesta del DiSCmini es similar a la del CPC cuando el tamaño de las partículas está dentro del intervalo de medida del equipo (10 nm - 700 nm), mientras que sobreestima la concentración si se supera dicho intervalo.
- Los valores del diámetro medio de partícula y del área superficial de las partículas depositadas en la zona alveolar proporcionados por el DiSCmini se deben tomar con precaución debido a que el número de partículas presentes en el lugar de trabajo está en torno al límite inferior de medida del equipo (500 partículas/cm<sup>3</sup> para partículas de 100 nm).
- Para identificar, a partir de los datos de los equipos, posibles exposiciones significativas debidas a la actividad con el nanomaterial, además del fondo espacial, se puede considerar el fondo temporal.

##### Niveles de exposición al nanomaterial

- Durante las tareas no hay exposiciones significativas de partículas de tamaño entre 10 nm y 1000 nm, excepto en la tarea T2 en la que se generan partículas de alrededor de 400 nm.
- En las tareas T2 y T3 aumenta la concentración de partículas de tamaño entre 1 µm y 3 µm.
- El análisis químico de las muestras no detecta carbono elemental en las mismas, mientras que la microscopía SEM y TEM permite identificar aglomerados de rGO de tamaño micrométrico.

##### Evaluación de la exposición por inhalación

- En la tarea T1, trasvasar y pesar en vitrina de gases de recirculación sin conducto, con sistema de extracción encendido, no se puede excluir la probabilidad de que pueda haber una exposición al rGO debido a la actividad realizada. En este caso, la tarea se lleva a cabo dentro de una vitrina, por lo que para minimizar la posible exposición se recomienda seguir buenas prácticas en el uso de la misma [23].
- La tarea T2 (*ad hoc*) consiste en trasvasar rGO en vitrina de gases con salida al exterior y con el sistema de extracción apagado debido a que la velocidad del aire provoca que el rGO se

disperse. En esta tarea es probable que haya exposición al nanomaterial debido a la actividad realizada. Para minimizar la exposición, se debería adoptar como medida de control el uso de una vitrina de gases diseñada para este tipo de operaciones en la que el sistema de extracción esté en funcionamiento.

- En la tarea T3 (*ad hoc*), trasvasar desde bolsa en vitrina de gases con sistema de extracción apagado, se detecta un aumento de la concentración de partículas de tamaño entre 1  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$ . Como se ha comentado anteriormente, esta tarea T3 trata de simular la apertura de las bolsas de rGO cuando no se dispone de ninguna medida de control, aunque al realizarla dentro de la cabina, ésta proporciona cierta contención del foco de emisión. Al igual que en la tarea anterior, la actividad debería realizarse dentro de una vitrina de gases diseñada para este tipo de operaciones en la que el sistema de extracción esté en funcionamiento.
- En la tarea T4, limpieza de vitrina de gases I con sistema de extracción encendido, la probabilidad de exposición debida a la actividad con el nanomaterial se considera como improbable.
- Se recomienda realizar las tareas de trasvase y pesada de pequeñas cantidades de nanomateriales dentro de cabinas de extracción (vitrinas de gases), en las que la velocidad del aire en el interior sea baja con el objetivo de evitar la generación de turbulencias y el riesgo de liberación de nanomateriales al exterior. Asimismo, una vez instaladas, se deben seguir las recomendaciones del fabricante y realizar el mantenimiento preventivo de las mismas para que sigan ofreciendo las prestaciones de partida [23].

#### Validación de algunas metodologías cualitativas con datos de mediciones.

- Las metodologías cualitativas se han aplicado a la tarea T1. La medida de control propuesta por las mismas es el uso de sistemas cerrados (contención de la fuente) con extracción localizada, guardando coherencia con las conclusiones alcanzadas a partir de los resultados de las mediciones realizadas.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] INSST (2021). Evaluación de la exposición laboral a nanomateriales: 1- Dióxido de titanio.
- [2] UNE-CEN ISO/TS 80004-13:2020 (Ratificada) Nanotecnologías, Vocabulario. Parte 13: Grafeno y materiales bidimensionales (2D) relacionados (ISO/TS 80004-13:2017) (Ratificada por la Asociación Española de Normalización en octubre de 2020.)
- [3] Dunn K. H. et al. (2018). Control banding tools for engineered nanoparticles: what the practitioner needs to know. *Annals of work exposures and health*, vol. 62, 3, 362 - 388.
- [4] Zalk D. M. et al. (2019). A quantitative validation of the control banding nanotool. *Annals of work exposures and health*, vol. 63, 8, 898 - 917.
- [5] Eastlake A. et al. (2016). Can control banding be useful for the safe handling of nanomaterials? A systematic review. *Journal of Nanoparticle Research*, 18, 1 - 24.
- [6] UNE - EN 17058:2022. Exposición en el lugar de trabajo. Evaluación de la exposición por inhalación de nano-objetos y sus aglomerados y agregados.
- [7] OECD (2015). ENV/JM/MONO/19 Harmonized tiered approach to measure and assess the potential exposure to airborne emissions of engineered nano-objects and their agglomerates and aggregates at workplaces.
- [8] CB Nanotool 2.0
- [9] Stoffenmanager Nano 1.0
- [10] ISO/TS 12901-2: 2014. Nanotechnologies. Occupational risk management applied to engineered nanomaterials. Part 2: Use of the control banding.
- [11] INSST (2018). Nanomateriales en los lugares de trabajo. Recogida de información y medición de la exposición.
- [12] Ficha de datos de seguridad Graphene nanoplatelet, powder - GP500.
- [13] ECHA, dossier grafeno.
- [14] 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.
- [15] ECHA, brief profile grafeno.
- [16] ECHA (2022). Assessment of the potential impact of graphene, graphene oxide and other 2D materials on health and environment.
- [17] Ficha técnica Graphene nanoplatelet, powder - GP500
- [18] INSST (2023). Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España.
- [19] Ficha de datos de seguridad Grafito.

[20] NIOSH (2003) Method 5040, elemental carbon (diesel particulate). NIOSH manual of analytical methods (NMAM). Cincinnati, Ohio, Washington, DC: U.S. Department of Health and Human Services Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health.

[21] Ficha de datos de seguridad Óxido de grafeno reducido.

[22] Ficha técnica Óxido de grafeno reducido.

[23] INSST (2022). Nanomateriales: Medidas preventivas en laboratorios de investigación.



EEN.1.1.23