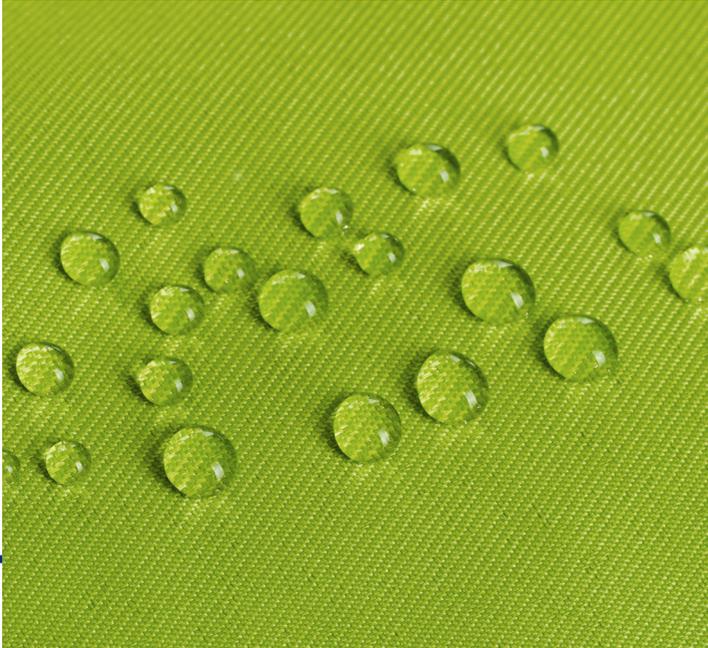




GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO  
DE TRABAJO  
Y ECONOMÍA SOCIAL



# RIESGOS DERIVADOS DE LA EXPOSICIÓN A NANOMATERIALES EN EL SECTOR TEXTIL

---

**Título:**

Riesgos derivados de la exposición a nanomateriales en el sector textil

**Autor:**

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

**Elaborado por:**

Josefa Aguilar Franco  
Mercedes Colorado Soriano  
Ruth Jiménez Saavedra  
María Teresa Sánchez Cabo  
María de la Encarnación Sousa Rodríguez  
Centro Nacional de Nuevas Tecnologías (CNNT) - Madrid. INSST

**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)

**Edición:**

Madrid, diciembre 2020

**NIPO (en papel):** 118-20-056-6

**NIPO (en línea):** 118-20-057-1

**Déposito legal:** M16370-2020

**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.

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

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

**Catálogo de publicaciones del INSST :**

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



**RIESGOS DERIVADOS DE  
LA EXPOSICIÓN A NANOMATERIALES  
EN EL SECTOR TEXTIL**



## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL .....	7
1. INTRODUCCIÓN AL SECTOR .....	10
2. PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOTEXTILES .....	12
3. PRINCIPALES NANOMATERIALES EN EL SECTOR .....	16
4. NANOTOXICOLOGÍA .....	19
5. EXPOSICIÓN A NANOMATERIALES .....	23
6. MEDIDAS PREVENTIVAS .....	28
6.1. Eliminación y sustitución .....	28
6.2. Medidas técnicas de control.....	29
6.3. Medidas organizativas .....	30
6.4. Protección individual .....	31
7. ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA EXPOSICIÓN A NANOMATERIALES .....	33
7.1. Objeto .....	33
7.2. Alcance .....	34
7.3. Nanomateriales seleccionados para el estudio .....	35
7.4. Metodología .....	38
7.5. Descripción de los procesos (escenarios de exposición).....	40
7.6. Equipos de medida .....	48
7.7. Procedimiento de medida .....	50
7.8. Resultados del estudio .....	51
7.9. Conclusiones del estudio cuantitativo .....	70
BIBLIOGRAFÍA .....	72



## INTRODUCCIÓN GENERAL

Las extraordinarias propiedades químicas y físicas que presentan los nanomateriales (materiales que contienen partículas con alguna de sus dimensiones entre 1 nm y 100 nm, ver figura 1) están dando lugar a un incremento de sus aplicaciones en distintos sectores y actividades económicas, al aportar nuevas características de funcionalidad y mejorar la calidad de los productos empleados. A pesar del incremento en el desarrollo de nuevos nanomateriales y aunque en los últimos años está aumentando el número de estudios que ponen de manifiesto los peligros que este tipo de materiales pueden suponer para la salud, actualmente falta información sobre qué riesgos conlleva la exposición para la salud humana y el medio ambiente.

La estimación del riesgo debe considerar dos aspectos: la peligrosidad intrínseca del nanomaterial (toxicidad) y el nivel de exposición al mismo.

Figura 1. Clasificación y definiciones de los nanomateriales manufacturados [1].



La **peligrosidad intrínseca de los nanomateriales** manufacturados está relacionada fundamentalmente con su tamaño, forma, estructura, solubilidad y estado de agregación o de aglomeración. Debido a su pequeño **tamaño**, el área superficial de los nanomateriales es mucho mayor que la del material de la misma composición a escala micro, además de ser más reactivos por unidad de masa, y presentan características físico-químicas distintas. Aparte del tamaño, la **forma** también tiene un papel fundamental en la toxicidad. Así, por ejemplo, las partículas esféricas parecen ser menos peligrosas que las que tienen forma de fibra. La **solubilidad** también es un factor importante, ya que al disolverse el nanomaterial en el organismo se comportaría como un material de tamaño no nano. Respecto al **estado de agregación o aglomeración**, cabe considerar que este influye en la posibilidad real de exposición al material. Los agregados se forman por la unión de partículas nanométricas primarias, con la característica de que quedan fuertemente enlazadas, haciendo que la superficie del agregado sea considerablemente menor que la suma de las superficies de cada partícula individual. Por

el contrario, aunque compartiendo el mismo concepto en cuanto a su formación, los aglomerados se caracterizan por uniones débiles que hacen que la superficie del aglomerado sea similar a la que proporciona la suma de las superficies de las partículas individuales. Los agregados y aglomerados pueden alcanzar unas dimensiones externas superiores a los 100 nm. Igualmente, la estructura, amorfa o cristalina, también afectaría a la intensidad de cualquier peligro potencial del material. Aunque actualmente no se dispone de suficiente información sobre los mecanismos de toxicidad para la mayoría de los nanomateriales, se puede considerar que el principal mecanismo es la inducción del estrés oxidativo, mediante la generación de radicales libres y peróxidos que alteran el estado normal redox, produciendo un daño en los componentes de las células, las proteínas, los lípidos y el ADN.

Además de la peligrosidad intrínseca, el riesgo está también asociado a **la exposición a los nanomateriales**. El riesgo será más importante en las operaciones en las que los nanomateriales puedan ser inhalados (por ejemplo, en operaciones de nebulización, tareas de mecanización) o absorbidos por vía dérmica (por ejemplo, durante la manipulación de soluciones líquidas que contengan nanomateriales).

Poco a poco, se van realizando más estudios sobre la toxicidad y la exposición de los trabajadores a nanomateriales en los lugares de trabajo, así como sobre sus posibles efectos sobre la salud. No obstante, se desconocen las consecuencias que pueden tener a largo plazo sobre los trabajadores expuestos. Es precisamente en este ámbito en el que se enmarca este documento divulgativo, que pertenece a una colección de documentos sobre exposición a nanomateriales en distintos sectores elaborados por el Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST). Entre los documentos publicados, se encuentran los siguientes:

- Riesgos derivados de la exposición a nanomateriales en el sector de la automoción (2016).
- Exposición potencial a nanomateriales en el sector de la construcción (2017).

El objetivo de estos documentos es describir con carácter divulgativo y conforme al conocimiento actual, los riesgos que los nanomateriales puedan suponer para los trabajadores en distintas actividades económicas y proponer medidas preventivas para eliminar o reducir el riesgo.

Además, en el caso de la publicación del sector de la construcción y en el que se describe en este documento del sector textil, se incluye un apartado en el que se recoge un estudio cuantitativo de los niveles de exposición de diferentes tareas del sector. En el caso que nos ocupa del sector textil, el estudio se llevó a cabo realizando diferentes visitas a empresas y centros tecnológicos del sector, con el objetivo de definir la potencial exposición a nanomateriales, sus agregados y/o aglomerados en procesos vinculados al sector textil.

Teniendo en cuenta la incertidumbre sobre el riesgo real que supone la exposición a los nanomateriales, las recomendaciones sobre las medidas recogidas en

cada documento están propuestas bajo el **principio de precaución**, tomando en consideración que, para garantizar la seguridad y salud de los trabajadores, la aplicación de este principio se hará más necesaria a medida que aumenta la toxicidad de los nanomateriales y el nivel de exposición esperado.

Finalmente, cabe destacar que las indicaciones y recomendaciones recogidas deben adaptarse a cada situación concreta y se tienen que entender como complementarias a las obligaciones, y sin perjuicio de las mismas, establecidas en la normativa de prevención de riesgos laborales, especialmente las indicadas en el Real Decreto 374/2001, sobre la protección de la seguridad y la salud de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo.

## 1. INTRODUCCIÓN AL SECTOR

La industria textil-confección constituye un sector heterogéneo y diverso que comprende un amplio número de actividades productivas, desde la producción de las fibras hasta la elaboración de la prenda de vestir o artículo textil final que llega al consumidor. En los últimos años, la industria textil-confección ha sufrido los efectos recesivos derivados del estancamiento de la demanda interna y del endurecimiento de la competencia. Ante estas dificultades, las empresas del sector han reaccionado adoptando modificaciones tecnológicas y organizativas que les han permitido mantener la competitividad, para lo que han desarrollado lo que denominan "textiles técnicos" [2].

La industria textil española se caracteriza por una presencia mayoritaria de pequeñas y medianas empresas (Pymes). Las actividades textiles de cabecera (materia prima, hilatura, tejeduría, tinturas y acabados) se localizan en Cataluña y Comunidad Valenciana, mientras que el género de punto y talleres de confección se distribuyen por todo el territorio español, con especial presencia en Madrid, Galicia y Castilla-La Mancha [3].

Dentro del sector textil se pueden distinguir tres segmentos en base a su mercado final: prendas de vestir/moda, textiles de interior (hogar/muebles) y textiles técnicos. Tradicionalmente, el segmento mayoritario ha sido el de textiles para ropa, seguido de los textiles para el hogar/muebles, con el 60% y el 35% del mercado total, respectivamente. Sin embargo, el segmento de los textiles técnicos ha experimentado un fuerte crecimiento en los últimos años (principalmente en textiles para uso médico, deportivo y militar), alcanzando un 30% en el año 2008 [4].

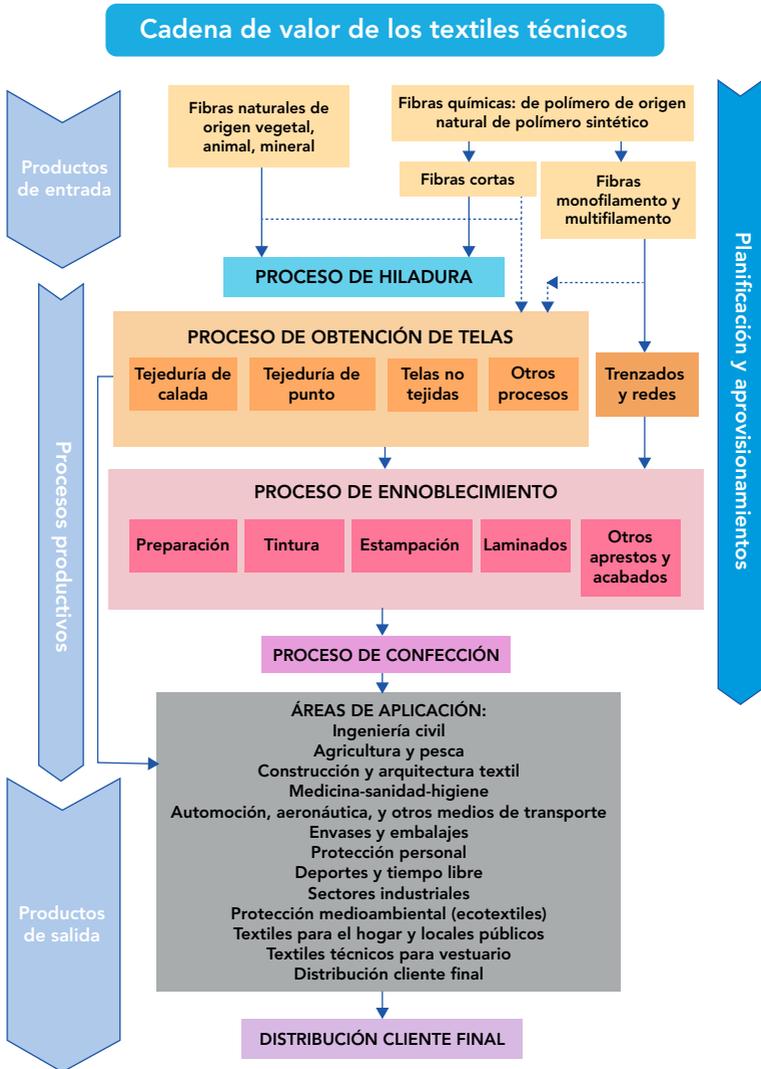
Ante esta perspectiva del sector, la innovación tecnológica juega un papel fundamental para impulsar la industria del textil y las actividades que se desarrollan en el campo de I+D se centran en alcanzar objetivos como [4, 5]:

1. Mejorar las propiedades actuales y la eficiencia de los materiales textiles (por ejemplo, mejora de la resistencia al desgarrar y al desgaste, propiedades hidrófilas o hidrófobas, propiedades aislantes y resistencia a las llamas).
2. Producir textiles con funcionalidades innovadoras, no disponibles hasta el momento en los textiles convencionales (propiedades antimicrobianas, autolimpieza, protección frente a rayos UV, conductividad, liberación controlada de agentes activos, etc.).
3. Desarrollar textiles inteligentes, es decir, textiles con nuevas funciones a través de la integración de la ingeniería en los tejidos, para mostrar o modificar propiedades específicas, o con capacidades de detección y actuación (ver figura 2).

Para ello, se ha recurrido al uso de nanomateriales en el sector, con el fin de buscar nuevas prestaciones y mejoras en los procesos que permitan la consecución

de los objetivos descritos. No obstante, en la actualidad, el uso de nanomateriales se ve condicionado por el elevado coste que supone su incorporación en los tejidos que, aunque consigue mejoras de calidad de las propiedades del producto, aún tienen una alta competencia con productos convencionales que consiguen una propiedad similar con un coste menor

Figura 2. Cadena de valor de los textiles técnicos.



Cadena de valor de los textiles técnicos: Fuente COTEC, "Textiles técnicos"

## 2. PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOTEXTILES

La producción de nanotextiles se puede conseguir mediante distintos procesos llevados a cabo en las diferentes etapas del ciclo de vida de un textil. Cuando se habla de "nanotextiles" se hace referencia a productos textiles convencionales en los que se incorporan nanomateriales (normalmente nanopartículas) o sobre los cuales se ha aplicado una superficie nanoestructurada [6]. Principalmente, se emplea en la etapa de fabricación de la fibra, del hilo o del tejido, mediante su incorporación a la matriz integrándose en las fibras, o en la etapa de acabado, aplicado sobre la superficie de la fibra como recubrimiento u otros tratamientos finales (ver figura 3).

Figura 3. Etapas del ciclo de vida de un textil y procesos asociados.



Cuando se usan nanomateriales en el proceso de fabricación y acabado, estos materiales se integran en el volumen de la fibra o se aplican como un recubrimiento sobre el textil (ver figura 4) [7].

Figura 4. Formas de incorporar nanomateriales en textiles [7].



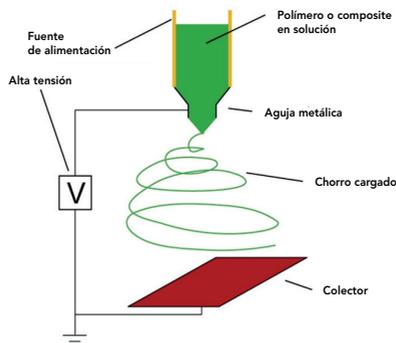
Por tanto, hay muchas rutas posibles para que la nanotecnología se incorpore a los tejidos y obtener nanotextiles con rendimientos y propiedades extraordinarias [8]. Los procesos en los que intervienen los nanomateriales se describen a continuación:

- Introducción de los NM funcionales en las materias primas para la producción de la fibra o el tejido (etapa de síntesis).** Las nanopartículas se pueden añadir durante la fabricación de la fibra o el tejido mezclándolas con el polímero orgánico (que asegura una buena adhesión de las nanopartículas a la superficie textil), antes del hilado de la fibra, combinando incluso las características originales de la fibra con las funcionalidades aportadas por los nanomateriales [4]. En este proceso, las nanopartículas se distribuyen uniformemente en el volumen de la fibra, pudiéndose hablar en estos casos de materiales nanocompuestos, y se incrustan firmemente en la fibra textil, proporcionando un efecto de alta durabilidad. El contenido de nanopartículas en la fibra será variable, aunque puede ser suficiente un contenido tan bajo como el 0,1% para obtener la funcionalización deseada. Al estar las nanopartículas dentro de la fibra, normalmente solo se van a liberar por abrasión.

El electro-hilado (figura 5) es una de las técnicas disponibles que utiliza fuerzas electrostáticas y mecánicas para la obtención de nanofibras con las que luego se confeccionan telas no tejidas, nanotextiles, con características mejoradas o nuevas propiedades [4]. Previamente, el polímero debe ser disuelto en un solvente [6]. Las nanofibras aportan múltiples propiedades como elevada área superficial, pequeño diámetro, buenas propiedades filtrantes y alta permeabilidad.

Este proceso se aplica, por ejemplo, para la producción de fibras de poliéster, poliamida y polipropileno en la nanoescala. También pueden producirse mediante este proceso nanofibras compuestas formadas por dos o más sustancias en tamaño nanométrico, reuniendo el material resultante las propiedades combinadas de los componentes [9].

Figura 5. Proceso de electrohilado [5].



Las fibras compuestas nanoestructuradas han supuesto un auge de la nanotecnología y se emplean en rellenos de tamaño nanométrico: nanopartículas de arcilla, nanopartículas de óxido metálico, negro de humo, nanofibras de grafito o nanofibras de carbono.

- **Teñido y estampación.** El teñido es el proceso para colorear el material textil. Esta operación se puede realizar durante varias etapas (en la fibra, hilo, tejido y producto) solo o junto con otros tratamientos. Implica la preparación del tinte, teñido, fijación, lavado y secado. El polipropileno teñible es uno de los nanomateriales utilizados en esta fase. Su función es actuar como colorante en la impresión textil y en el estampado.
- **Procesos de acabado (etapa de producción).** En otros casos, la incorporación se hace durante el acabado del tejido convencional, lo que permite una modificación de la superficie, confiriendo las propiedades deseadas. Las técnicas de recubrimiento son las más utilizadas para aplicar nanopartículas en textiles, contando con diferentes métodos para llevarlo a cabo como la impresión por transferencia, pulverización, *padding*, lavado y aclarado, entre otros. Algunos de los acabados más frecuentes son [5]:
  - **Impresión por transferencia:** proceso en el que los pigmentos que generalmente son insolubles, se aplican sobre el tejido para dar patrones específicos, por ejemplo, un “texto” sobre la prenda. Los posibles contaminantes de la impresión son tintes o pigmentos y disolventes orgánicos.
  - **Recubrimiento y laminado:** son los procesos más versátiles y ampliamente utilizados para la mayoría de las aplicaciones de nanopartículas, existiendo diferentes procedimientos para realizarlos: deposición química de vapor (CVD) y deposición de vapor físico (PVD), electrodeposición, recubrimiento por pulverización, monocapas auto ensamblables (SAM), deposición de capa atómica (ALD), tecnología Sol-Gel (hidrólisis y condensación) o mediante emulsiones a nanoescala.
  - **Padding:** el tejido se sumerge en una solución de acabado que incorpora los nanomateriales y a su salida del baño se hace pasar entre dos rodillos para eliminar el exceso de solución de acabado [10]. Mediante este proceso se consigue un recubrimiento del tejido por las dos caras del mismo.
  - **Injerto (grafting):** es un proceso superficial utilizado para funcionalizar materiales que no tienen grupos químicos funcionales en su superficie, es decir, cambiando la superficie del material mediante la adición o modificando grupos químicos a través de reacciones químicas para hacerla más reactiva y conferir propiedades diferentes al material.
  - **Tratamientos con plasma:** un plasma es un gas parcialmente ionizado que contiene iones, electrones, átomos y especies neutras. El uso del plasma permite crear una superficie nanoestructurada en el textil con partículas altamente reactivas. Por ejemplo, se pueden insertar nanopartículas en la superficie y obtener así una superficie repelente al agua (hidrófoba) [11].

Estas técnicas de acabado varían en función de la forma de aplicar la solución con nanomateriales que formará el recubrimiento, cuya composición normalmente consiste en nanopartículas, un surfactante, ingredientes y un medio portador [9]. De esta forma, se consiguen textiles funcionales, con propiedades diferentes al tejido convencional y mayor valor añadido. El **acabado** incluye todos aquellos tratamientos, mecánicos y químicos, realizados para mejorar el aspecto y la textura.

### 3. PRINCIPALES NANOMATERIALES EN EL SECTOR

La aplicación de la nanotecnología en el sector textil ofrece una amplia gama de propiedades con potencial para conseguir una mejora en las propiedades de un producto o el desarrollo de nuevos productos con nuevas funcionalidades. Entre los nanomateriales más usados en la fabricación de nanotextiles se encuentran la plata, la sílice, el dióxido de titanio, el óxido de zinc, el óxido e hidróxido de aluminio, las nanoarcillas (principalmente montmorillonita), los nanotubos de carbono y el negro de carbón. En menor medida se utilizan cobre, oro, óxido e hidróxido de hierro, polipirrol y polianilina [7].

Las propiedades específicas que aporta la incorporación de nanomateriales en el sector textil son las siguientes:

- Resistencia a las manchas (repelencia a la suciedad).
- Propiedades antiarrugas.
- Resistencia al desgarro.
- Resistencia al desgaste.
- Retardante de llama.
- Propiedades antimicrobianas.
- Propiedades antiestáticas.
- Propiedades aislantes.
- Propiedades hidrófilas.
- Propiedades hidrófobas (repelencia al agua).
- Propiedades de autolimpieza ("efecto flor de loto").
- Propiedades desodorizantes.
- Propiedades antipolen.
- Protección frente a la radiación ultravioleta.
- Mejora de la tinción.
- Control de la humedad.
- Liberación controlada de agentes activos.

Las nanopartículas de **dióxido de titanio** ( $\text{TiO}_2$ ) y **óxido de zinc** ( $\text{ZnO}$ ), al ser materiales eléctricamente conductores, se utilizan para disipar la electricidad estática [9].

Las nanopartículas de  $\text{ZnO}$  han demostrado conferir propiedades protectoras frente a la radiación UV en telas de algodón [13].

Mediante la utilización de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se puede conseguir un alto nivel de repelencia al agua en superficies de seda y propiedades de autolimpieza en telas de poliéster.

**Figura 6.** Ejemplos de propiedades que se pueden conseguir añadiendo nanocomponentes a los tejidos [12].



Las telas se pueden funcionalizar en su superficie para conseguir la administración de fármacos o tratamientos tópicos, como el uso de **quitina** para la curación de heridas. Cuando se usan nanopartículas, el número de partículas por unidad de área se incrementa, por lo que se pueden maximizar los efectos antimicrobianos [14].

Las **nanopartículas de plata** se utilizan en productos de uso sanitario, como vendajes para quemaduras o apósitos, aportando propiedades desinfectantes y antimicrobianas. Se ha demostrado su eficacia en telas de algodón frente a bacterias como *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* y sus propiedades contra hongos como *Fusarium solani* y *Candida albicans* [13].

Las **nanofibras de carbono** y las **nanopartículas de negro de carbón** son materiales de refuerzo efectivos para fibras compuestas. Ambos nanomateriales también conducen a una alta resistencia química y conductividad eléctrica cuando se usan en fibras compuestas [9].

Las fibras compuestas con **nanoarcillas o escamas** (silicato de aluminio hidratado) muestran propiedades excelentes como retardantes de llama, aportan protección frente a radiación UV y resistencia frente a sustancias corrosivas [9].

Existen textiles con propiedades térmicas, conductores, con sensores, cromáticos, etc. con aplicaciones en el campo médico, deportes y ocio, militar y aplicaciones inteligentes en edificios. En este caso, los nanomateriales se incorporan en las fibras, consiguiendo una mejora en las propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas o biológicas. Sin embargo, también se puede usar una amplia variedad de rellenos, fibras finas de óxido metálico y nanofibras en recubrimientos nanocompuestos [9]. Los **nanotubos de carbono (CNT)** presentan un elevado coste y, por el

momento, solo se utilizan en productos de alta tecnología y no en los productos textiles normales.

En la tabla 1 se muestran algunas de las propiedades que pueden conseguirse con la inclusión de nanomateriales en los tejidos.

**Tabla 1.** Nanomateriales en el sector textil [15].

PROPIEDADES		NANOMATERIALES
MECÁNICAS	Resistencia mecánica	CNT, grafeno, SiO <sub>2</sub> , nanoarcillas, CaCO <sub>3</sub> , nanocelulosa, dendrímeros
	Estabilidad dimensional	Grafeno, SiO <sub>2</sub> , nanoarcillas
	Resistencia al impacto, persistencia y rigidez	CNT, grafeno, SiO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> , nanocelulosa, dendrímeros
	Baja densidad, bajo peso	CNT, nanoarcillas
	Resistencia a arañazos	CNT, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
	Durabilidad	CNT, SiO <sub>2</sub> , nanocelulosa
	Suavidad	SiO <sub>2</sub>
	Facilitador del procesado	CNT, grafeno
ELÉCTRICAS	Conductividad, antiestática	Grafeno, nanoarcillas
ÓPTICAS Y TÉRMICAS	Resistencia a la temperatura	Grafeno, nanoarcillas
	Protección frente a radiación UV	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZnO, puntos cuánticos
	Transparencia y efectos ópticos	CNT, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , puntos cuánticos, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Mejoras de color	SiO <sub>2</sub> , puntos cuánticos
	Conductividad térmica	CNT
	Absorción de IR	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
QUÍMICAS	Resistencia química	CNT, grafeno, dendrímeros
	Reactividad química	Dendrímeros
	Retardante de llama	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , nanoarcillas, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Antimicrobiano	Ag
	Propiedades barrera	SiO <sub>2</sub> , nanocelulosa, grafeno, nanoarcillas
AUTONOMÍA	Autolimpiable	TiO <sub>2</sub>
	Autoregeneración	CNT

## 4. NANOTOXICOLOGÍA

En los lugares de trabajo, la exposición a agentes químicos en general, y a nanomateriales en particular, puede suponer un riesgo para la salud de los trabajadores, ya que estos pueden provocar efectos adversos para la salud.

Las propiedades fisicoquímicas particulares de las nanopartículas (tamaño, forma, área superficial, carga superficial y estado de agregación) influyen en su interacción con las células diana y pueden causar efectos tóxicos como inflamación y muerte celular, probablemente por estrés oxidativo en la mayoría de los casos. De hecho, el tamaño no solo hace que sean químicamente más reactivas, sino que también puedan tener una entrada más fácil en las células y ejercer su acción en sitios no alcanzados por partículas más grandes.

La relación inversa entre tamaño y toxicidad parece aplicarse también dentro del rango nanométrico. Nanopartículas de plata de 10 a 100 nm mostraron in vivo diferencias significativas (frente a las de mayor tamaño), mayor difusión y dispersión, y una mayor capacidad de inducir apoptosis en las células de menor tamaño [16]. En otro estudio se encontró que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con un tamaño de 21 nm producían una inflamación pulmonar 43 veces superior a la producida por otras de un tamaño de 250 nm [17].

Las principales vías de entrada de los nanomateriales al organismo son la vía inhalatoria y la vía dérmica. No obstante, se ha evidenciado que la inhalación es la vía más crítica durante la exposición a un aerosol nanoestructurado.

En relación con la toxicocinética, las partículas de mayor tamaño entran en el tracto respiratorio y se depositan en las vías aéreas superiores, siendo eliminadas rápidamente. Sin embargo, los nanomateriales se depositan en el pulmón y pueden pasar al torrente sanguíneo, pudiendo ser trasladados a otros órganos.

En el caso de la vía dérmica, se están desarrollando varias normas dentro del Comité Europeo de Normalización, entre ellas, una dedicada al desarrollo y aplicación de un método de ensayo para evaluar la exposición dérmica en donde se considera la transferencia de las nanopartículas del textil a la piel por efecto de la abrasión y el sudor [6].

La penetración de las nanopartículas no solo depende de sus características intrínsecas, como el tamaño o la forma. Existen otros factores que también intervienen, como el estado o la integridad de la piel (si se encuentra en buen estado o dañada) y la vía de penetración a través de la piel. En una revisión bibliográfica reciente se concluye que las nanopartículas más pequeñas, con dimensiones inferiores a 4 nm, pueden penetrar fácilmente a través de la piel intacta, mientras que las que tienen un tamaño comprendido entre 4 nm y 20 nm, pueden penetrar potencialmente la piel intacta y dañada. Las nanopartículas de tamaños entre 21 nm y 45 nm solo pueden penetrar y permear la piel dañada mientras que aquellas con tamaños superiores a 45 nm no pueden penetrar ni permear la piel [6, 18].

Además, las nanopartículas metálicas pueden disolverse en medios fisiológicos y causar efectos locales y sistémicos, como sensibilización o toxicidad [18].

En la tabla 2 se incluyen los nanomateriales más utilizados en el sector textil, junto con los resultados obtenidos en distintos estudios sobre su toxicología.

**Tabla 2.** Efectos para la salud de algunos nanomateriales utilizados en el sector textil.

NANOMATERIAL	EFECTOS
<p><b>Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)</b></p>	<p>Por vía inhalatoria puede producir efectos inflamatorios y genotóxicos. La inflamación, que en ocasiones puede ser reversible, depende de la relación área superficial por unidad de masa y de la duración y concentración de la exposición.</p> <p>Hay estudios que muestran que la toxicidad de la forma anatasa del TiO<sub>2</sub> es mayor que la de la forma rutilo [19]. En estudios <i>in vitro</i>, el TiO<sub>2</sub> anatasa induce estrés oxidativo en el tejido pulmonar humano con daño en el ADN. En exposiciones a largo plazo, se han observado efectos cancerígenos [20]. A través de la piel intacta no se absorbe el TiO<sub>2</sub>.</p> <p>El TiO<sub>2</sub> puede causar bronquiolitis obliterante con neumonía organizada (BONO), tal como se observó en la aplicación de pintura en polvo poliéster, en la que era el principal mineral inorgánico [21].</p>
<p><b>Plata (Ag)</b></p>	<p>El conocimiento de los efectos tóxicos producidos por las partículas nanométricas de plata es escaso. Al penetrar por vía inhalatoria se distribuyen por la sangre, pudiéndose acumular en diversos tejidos y producir efectos en el hígado y el sistema inmunológico. A través del nervio olfativo pueden alcanzar el cerebro. De la plata en tamaño nano se conoce su efecto letal en bacterias y fibroblastos [22]. En estudios <i>in vitro</i>, en macrófagos pulmonares, llevados a cabo con agregados de partículas nanométricas de plata, se ha observado mayor toxicidad que la producida por el crisotilo.</p> <p>En pacientes quemados tratados con un apósito que contenía nanocristales de plata, con un tamaño medio de 15 nm, se observó un efecto hepatotóxico de la plata, reversible tras el cese de la exposición [23].</p>
<p><b>Nanotubos de carbono (CNT)</b></p>	<p>Pueden ser de pared simple (SWCNT) o de pared múltiple (MWCNT). Ejercen toxicidad pulmonar: inflamación, fibrosis y granulomas epiteliales. La toxicidad de los CNT está relacionada con el tipo de nanotubo (SWCNT o MWCNT), la rigidez y su relación longitud/diámetro. También influye en la toxicidad el proceso de síntesis y la presencia de grupos activos, por ejemplo, ácidos carboxílicos. Durante la síntesis se utilizan catalizadores como hierro y níquel que pueden quedar como pequeñas impurezas y aumentar su toxicidad. Se puede asumir unas reacciones similares al amianto en el caso de los nanotubos de cualquier composición que se presenten en forma de fibras sueltas, no como fibras cortas o enmarañadas. Se ha observado que los CNT con longitud superior a 20 µm estarían relacionados con el mesotelioma [24].</p>

NANOMATERIAL	EFECTOS
<p><b>Dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>)</b></p>	<p>La toxicidad depende de la estructura cristalina que presente. La sílice amorfa, al contrario que la sílice cristalina, presenta baja toxicidad y no produce fibrosis progresiva. El humo de sílice está compuesto principalmente por sílice amorfa, aunque puede contener mayor o menor porcentaje de sílice cristalina, dependiendo del proceso productivo [25].</p> <p>En trabajadores expuestos, por vía inhalatoria, a nanopartículas de sílice y nanosilicatos pudo observarse una inflamación pulmonar inespecífica, fibrosis pulmonar y granulomas pleurales de cuerpo extraño [26].</p>
<p><b>Óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b></p>	<p>Las nanopartículas de óxido de aluminio muestran un bajo nivel de toxicidad, aunque se han observado respuestas inflamatorias pulmonares a dosis muy altas.</p>
<p><b>Óxido de zinc (ZnO)</b></p>	<p>Estudios epidemiológicos relacionan la inhalación de nanopartículas de ZnO con un mayor riesgo de enfermedad cardiovascular e inflamación pulmonar. Niveles de nanopartículas de ZnO superiores a 1 mg/m<sup>3</sup> producían claros efectos sistémicos, que no se producían a 0,5 mg/m<sup>3</sup>. Entre 1-1,5 mg/m<sup>3</sup> se observaron efectos claros con respecto a la proteína C reactiva (CRP) y un aumento de amiloide sérico A (SAA) [27]. La distribución en el organismo se ve afectada por la solubilidad de las partículas. En estudios <i>in vitro</i> se ha observado efectos genotóxicos, mientras que en estudios <i>in vivo</i> dichos efectos fueron negativos. Por vía dérmica la absorción es limitada y no se observaron efectos locales [28].</p>
<p><b>Nanoarcillas</b></p>	<p>Los estudios de toxicidad de las nanoarcillas dan resultados diferentes según su composición y su estructura en placas o tubulares. Estudios en cultivos de células pulmonares humanas, las que se presentan en las plaquetas fueron más citotóxicas que las tubulares, aunque son necesarios más estudios [29].</p> <p>En las nanoarcillas de montmorillonita, a veces se requiere que esté funcionalizada con polímeros para modificar sus propiedades y hacerla organofílica, hecho que modifica también sus efectos tóxicos.</p>
<p><b>Puntos cuánticos</b></p>	<p>Son nanocristales semiconductores que tienen un núcleo reactivo que controla sus propiedades ópticas. Se ha observado que los puntos cuánticos de Cd-Se pueden no ser tóxicos con un recubrimiento apropiado [17]. Los puntos cuánticos de lipofílico recubiertos de CdSe/ZnS producen genotoxicidad en neuronas de ratas, pero no en pulmón [30].</p>

De acuerdo con los datos obtenidos en el estudio realizado por el proyecto EU Life ECOTEXNANO (LIFE2012 ENV/ES/000667) [10], los efectos tóxicos sobre el medio ambiente y la salud humana se pueden clasificar para los siguientes nanomateriales, de mayor a menor peligrosidad, de la siguiente manera:

**Nano-Ag > Nano-TiO<sub>2</sub> > Nano- PFHxA (C6) > Nano-Arcillas.**

La preocupación acerca de los posibles efectos negativos para la salud y para el medioambiente de los nanomateriales ha llevado a restricciones sobre los nanotextiles. De hecho, la etiqueta ecológica GOTS (*Global Organic Textil Standard*) prohíbe la presencia de nanoacabados en textiles [6].

## 5. EXPOSICIÓN A NANOMATERIALES

Dada la variedad de aplicaciones y el desarrollo de la nanotecnología en la industria textil, cabe esperar que los nanomateriales estén cada vez más presentes en el sector, provocando que cada vez haya más trabajadores que puedan estar expuestos a nanomateriales cuando se utiliza un producto o material que los contenga. Por tanto, se debe proteger su salud frente a los riesgos potenciales inducidos por estos.

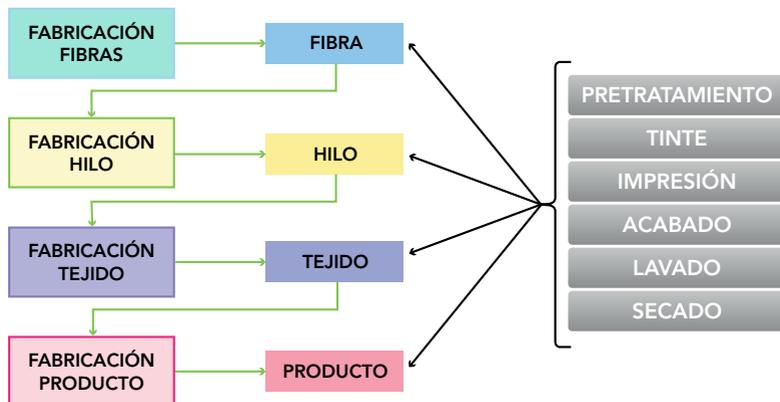
Para hablar de exposición, hay que comenzar conociendo cuándo puede producirse la liberación de los nanomateriales presentes en los textiles, que va a depender de los siguientes factores [7]:

- La forma de incorporación del nanomaterial en el textil (por ejemplo, en el forro o vaina o núcleo de la fibra, o en el revestimiento).
- Tipo y resistencia del enlace entre nanomateriales y fibras textiles (por ejemplo, un enlace covalente).
- Propiedades textiles como la resistencia a la abrasión y la flexibilidad del revestimiento.

Por tanto, la exposición de los trabajadores se debe a los nanomateriales que conforman las fibras, los hilos o tejidos y puede producirse durante la manipulación de los nanomateriales en las etapas de síntesis, funcionalización y producción, en las que se incorpora el nanomaterial, o en procesos de etapas posteriores en las que pueda liberarse el nanomaterial como consecuencia de la propia actividad. Aunque existe mayor preocupación en el proceso de acabado del tejido, debido a la manipulación de productos químicos con nanopartículas y del tejido en sí, no hay que olvidar que también puede haber exposición de los trabajadores en el proceso de fabricación de la prenda, debido a la liberación de nanopartículas originada por la manipulación de nanotextiles en las operaciones de corte, costura y prensado, por ejemplo. La mayoría de los nanotextiles presentes en los productos de consumo incorporan los nanomateriales en el proceso de acabado de la tela [6].

Cada tipo de tratamiento tendrá unas características específicas que van a determinar la exposición del trabajador al nanomaterial, tanto la vía de exposición por la que puede entrar el agente químico al organismo, como la concentración a la que estará expuesto. Por ello, es importante conocer cómo se desarrolla el **proceso general de fabricación de un tejido** para detectar las situaciones de riesgo (ver figura 7).

Figura 7. Proceso general de fabricación de un tejido.



Los procesos de **pretratamiento** (desencolado, decapado, decoloración y merceizado) se realizan en la fibra para eliminar el material no deseado y mejorar la afinidad para los posteriores tratamientos de teñido, estampado y acabado. Todos ellos implican el uso y la descarga de una amplia gama de productos químicos.

Los procesos de **acabado** se pueden clasificar de forma genérica en dos grandes grupos [5]:

- Los **acabados en húmedo**, que son tratamientos químicos realizados con reacciones basadas en agua como tintes o dispersión de productos químicos.
- Los **acabados en seco**, que consisten en tratamientos en fase gaseosa o sólida que se realizan por procesos físicos, químicos y mecánicos, en operaciones como recubrimientos, injerto (*grafting*) o laminación.

También existen otras operaciones como son el corte, **lavado**, **secado** y reciclaje del producto textil, en los que puede existir exposición, ya que se manipula el producto con el nanomaterial incorporado y éste puede ser liberado. Esto va a depender de los procesos de fabricación en los que se hayan incorporado los nanomateriales, ya que puede haber variaciones en la fuerza de unión de estos con el material. Este factor de unión y el uso que esté previsto realizar del mismo son determinantes para saber la probabilidad de liberación de nanomateriales.

Los nanomateriales generalmente se aplican en forma de dispersión líquida, pudiendo ser pulverizados sobre la prenda o incorporados mediante inmersión del tejido en la solución (*padding*). Aunque cada proceso utilice unos agentes químicos, técnicas y equipos específicos para conseguir un producto concreto, la mayoría presenta en común unas operaciones susceptibles de presentar exposición, en las que tendrá que evaluarse si existe riesgo de exposición o no.

Estas operaciones son:

- Llenado de depósito con nanomateriales.
- Mezcla, dispersión o disolución en el depósito de la mezcla.
- Llenado de la máquina.
- Aplicación del acabado.
- Teñido del tejido.
- Corte y enrollado del tejido.
- Secado del textil.
- Limpieza de la máquina.
- Mantenimiento de la máquina.
- Gestión de residuos.

Una vez conocidos los posibles escenarios susceptibles de que exista exposición, es importante determinar la repercusión sobre las vías de entrada de nanomateriales al organismo.

En el caso de la exposición por vía inhalatoria, la mayor o menor liberación de nanomateriales al ambiente va a depender de las características del proceso que se realice (básicamente dependerá de la energía utilizada y del tipo de unión del nanomaterial al tejido). Las tareas que impliquen la manipulación manual de nanomateriales en forma de polvo o grano pueden favorecer la exposición potencial del trabajador a nanomateriales; por ejemplo, en el proceso de teñido puede haber exposición durante la operación de pesaje del tinte y preparación de la solución de teñido. El estado físico en el que se presente el tinte es determinante en la exposición potencial, ya que la manipulación de los tintes puede generar una cierta proporción de partículas ultrafinas de tal forma que la exposición será mayor si se utilizan tintes en forma de polvo, pero podrá reducirse si se utiliza un aglutinante (a base de aceite mineral, que reduce la liberación de polvo al pesarse manualmente), o en forma líquida [11].

También deben tenerse en cuenta los derrames accidentales, el trasvase de material en polvo o los procesos de transferencia, que también pueden producir una emisión de nanomateriales al ambiente.

La vía dérmica en este sector también adquiere una gran importancia, ya que se está en contacto con los tejidos que tienen los nanomateriales incorporados.

En el proceso de *padding* puede darse exposición por contacto con la piel, principalmente cuando se realizan las tareas de limpieza del baño, mientras que la exposición por vía inhalatoria se reduce significativamente al ser una técnica de inmersión en la que se utilizan soluciones con nanomateriales en forma líquida que no se liberan al ambiente [11].

Lo mismo ocurre en la impresión por transferencia, en la que puede haber exposición por contacto con la piel, por ejemplo, durante el trabajo de limpieza, pero no por vía inhalatoria, puesto que no se liberan las nanopartículas del colorante al estar en forma de dispersión y transferirse la tinta completamente al textil [11].

Pero no solo hay que prestar atención a la exposición relacionada con las operaciones anteriormente descritas, ya que la permanencia de los nanomateriales en los tejidos se puede ver afectada por otros factores como el sudor y los lavados. La cantidad de nanopartículas liberadas durante el lavado va a depender de las características del nanomaterial, del líquido de lavado y del tipo de proceso, pero las cantidades pueden llegar a ser elevadas. En líneas generales se sabe que los textiles pueden perder entre un 5% y un 20% de su masa durante su uso como resultado de la abrasión, la influencia mecánica, el sudor, la radiación, los detergentes o las variaciones de temperatura [6].

Algunos estudios en textiles con nanoplatina han demostrado que pueden perder hasta el 35% de la plata en un solo lavado [6]. No obstante, aunque el porcentaje del total de plata emitido durante un lavado de los textiles puede variar considerablemente entre los distintos productos, se ha visto que la mayoría de la fracción de plata liberada (alrededor del 75%) corresponde a partículas mayores de 450 nm, por lo tanto, fuera de la escala nanométrica. Asimismo, se observa que la liberación durante el lavado es menor en condiciones alcalinas que en neutras, como en agua [31].

Por otra parte, en función del proceso de fabricación puede haber variaciones en la fortaleza de la unión entre el nanomaterial y el material textil. Estos factores y el uso que se haga del textil determinarán si se pueden liberar las nanopartículas y en qué medida. Dependiendo de la localización de las nanopartículas en el textil (dónde están integradas) la exposición a influencias externas será mayor o menor. Además, puede haber distintos tipos de unión entre la nanopartícula y el textil (enlace covalente, iónico, Van der Waals), que pueden verse afectados por los siguientes factores: tipo de nanopartícula (composición química, forma, etc.), tipo de tela, envejecimiento de la funcionalización con nanopartículas (por ejemplo, reacciones foto-oxidativas en la superficie de las nanopartículas pueden causar la destrucción de grupos funcionales y el enlace covalente al tejido), parámetros del proceso y tratamientos de acabado previos o posteriores. La estabilidad de las nanopartículas no depende solo de su unión al tejido sino también del impacto sobre el tejido a lo largo de su ciclo de vida: abrasión, estrés mecánico (tensiones, presión), radiación UV, sudor, agua (lluvia o lavado), disolventes, detergentes y cambios de temperatura [6].

Otra fuente de exposición puede ser la limpieza de los depósitos o máquinas en los que haya nanomateriales en forma de polvo, por lo que hay que extremar las precauciones también en esas tareas en las que se pueden subestimar los riesgos al no manipular directamente los nanomateriales.

A la hora de realizar la **evaluación de riesgos** hay que tener en cuenta que las sustancias activas se incorporan en productos de acabado textil en cantidades inferiores al 5%. Esto implica una reducción del riesgo potencial.

La determinación cuantitativa es compleja puesto que las actuales técnicas disponibles aún no permiten cuantificar con precisión la exposición personal, ya que además la métrica a utilizar en términos de concentración en masa podría no ser la adecuada. Por ello, se valora la concentración en número, masa y área superficial, a lo que habría que añadir una caracterización mediante técnicas de microscopía electrónica para identificar el nanomaterial de interés. Esta dificultad ha generado el desarrollo de técnicas cualitativas para proponer medidas preventivas o correctoras teniendo en cuenta la posible toxicidad del nanomaterial y la exposición potencial.

En la actualidad, algunos reglamentos de la UE ya incluyen una mención específica a los nanomateriales; es el caso de los alimentos (incluidos aditivos y envases), biocidas y productos cosméticos, pero este todavía no es el caso de los textiles [6].

## 6. MEDIDAS PREVENTIVAS

No existen medidas preventivas específicas para nanomateriales. Sin embargo, esto no quiere decir que las ya existentes para otros riesgos no sean eficaces. Del resultado de la evaluación de riesgos se obtendrá la necesidad de adoptar medidas preventivas. En ese caso, como criterio de orden de prioridad para la selección de las mismas, se seguirán las indicadas en el art. 5 del RD 374/2001 sobre la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo [32] (eliminación, medidas técnicas, organizativas y uso de equipos de protección individual). En el caso concreto de los nanomateriales, existe una gran incertidumbre relacionada tanto con su toxicidad como con la metodología para estimar el nivel de exposición. Por lo tanto, a la hora de implantar medidas preventivas, se deberá seguir el principio de precaución (considerando los nanomateriales como peligrosos), a no ser que haya suficiente información que demuestre lo contrario.

A continuación, se indica la jerarquía de las medidas preventivas que podrían aplicarse cuando la evaluación de riesgos realizada muestra que son necesarias (ver figura 8). Las medidas preventivas serán similares a las que se emplean para reducir la generación o controlar la dispersión de polvo en los puestos de trabajo, sin que necesariamente sean específicas para nanomateriales.

Figura 8. Pirámide de prioridades de las medidas preventivas.



### 6.1. Eliminación y sustitución

Aunque la eliminación y la sustitución son las medidas prioritarias para eliminar el riesgo, no es fácil su aplicación cuando se trata de nanomateriales. Los nanoma-

teriales se añaden de forma intencionada a los textiles con un objetivo concreto: conferirle unas propiedades especiales y, a veces, únicas. Por ello, esta actuación supone valorar, por un lado, los beneficios y, por otro, los riesgos asociados a su uso.

La sustitución del estado físico del nanomaterial suele ser más factible, evitando la utilización de nanomateriales en forma de polvo que incrementan la posibilidad de generación de aerosoles. También, la utilización de *masterbatch* con nanopartículas para la fabricación de hilo mediante procesos de extrusión puede ser una buena opción desde el punto de vista preventivo.

## 6.2. Medidas técnicas de control

Estas medidas se aplicarán en aquellas operaciones en las que se genere una mayor concentración de polvo o niebla con el fin de reducir y/o controlar estas emisiones, entre ellas:

- En las operaciones de síntesis en reactor, realizar purga, siempre que sea posible, antes de abrir para evitar la exposición. Realizar las operaciones de mantenimiento de las partes del reactor en el interior de una vitrina para controlar la liberación de partículas residuales que pueden ocurrir durante estas operaciones.
- Automatización, siempre que sea posible, por ejemplo, para la dosificación de los productos químicos.
- Encerramiento de los procesos más contaminantes.
- Utilización de vitrina de gases, cabina de bioseguridad, cabinas de guantes o extracción localizada, provista de filtros HEPA H14 o ULPA, ya que han demostrado ser eficaces para la captura de partículas nanométricas [14, 17].
- Siempre que sea posible, selección preferente de aquellos procesos de acabado en los que se lleva a cabo la inmersión de la tela o el tejido en un baño para su recubrimiento, como el *padding*, frente a procesos de pulverización que producen aerosoles de las soluciones con nanopartículas, que deben ser evitados.
- Utilización de tintes y colorantes en forma líquida preferentemente o uso de aglutinantes de polvo en los procesos de teñido. Otra buena práctica es la incorporación de colorante mediante *masterbatch*, que evita también la manipulación de colorante en polvo.
- Utilización de protocolos de actuación en trabajos especialmente contaminantes.
- Adopción de medidas preventivas específicas de espacios confinados cuando se realice la limpieza de autoclaves, tanques y agitadores.

### 6.3. Medidas organizativas

Las medidas organizativas constituyen un buen complemento de las medidas técnicas. A continuación, se detallan algunos ejemplos [17]:

- Limitar al mínimo necesario la presencia de trabajadores durante las operaciones en las que se pueda generar polvo y que se puedan liberar nanomateriales.
- Delimitar y señalizar los puestos de trabajo donde se emite polvo que puede contener nanomateriales.
- Limpiar los puestos de trabajo con presencia de nanomateriales mediante aspiración, utilizando para ello aspiradores industriales equipados con filtros HEPA H14 o filtros ULPA, o mediante métodos húmedos, limpiando con trapos o toallitas húmedas la campana y otras superficies del laboratorio después de su uso o al finalizar el día. Nunca se debe barrer ni utilizar aire comprimido en estos puestos. Para la limpieza de máquinas donde se genera nanopolvo o se procesan nanomateriales [11], se deben seguir las mismas indicaciones (se realizará mediante aspiración y se prohíbe el barrido con escoba o limpieza con aire comprimido).
- Disponer de los productos en polvo en envases de pequeño tamaño preferentemente en la zona de trabajo y realizar el transporte de los mismos en la fábrica, cuando sea necesario, en recipientes cerrados y correctamente identificados.
- Prestar atención a las medidas de higiene personal en las pausas y al finalizar las tareas con presencia de nanomateriales.
- Garantizar el adecuado mantenimiento de los equipos de trabajo y de los equipos de extracción y ventilación, especialmente en los lugares cerrados (depósitos, arquetas, etc.).
- Disminuir la velocidad del contenedor o bañera de teñido. Con ello, se reduce la energía del proceso y la cantidad de agentes químicos utilizados [33].
- Disminuir la altura de los bidones de tintes u otros productos. Habitualmente, estos bidones tienen una altura de entre 75 y 90 cm, haciendo que los trabajadores tengan que meter la cabeza en los recipientes para su manipulación. Se recomienda que la altura no sea superior a 63 cm, lo que permite que la zona de respiración del trabajador quede más alejada del producto químico.
- Almacenar en contenedores cerrados y trasladar los residuos fuera del lugar de trabajo tan pronto como sea posible. Cumplir con la legislación sobre residuos peligrosos en cuanto al envasado y etiquetado cuando no se disponga de otra información.
- Dar formación e información a los trabajadores sobre los materiales que puedan suponer exposición a nanomateriales, los riesgos asociados y las medidas preventivas a adoptar.

## 6.4. Protección individual

Los equipos de protección individual están indicados cuando las medidas de control colectivas son insuficientes o técnicamente inviables, cuando se trata de operaciones puntuales o ante situaciones de emergencia. Cuando se manipulen nanomateriales de elevada peligrosidad, o cuando exista un alto grado de desconocimiento de las propiedades peligrosas de los mismos, se recomienda utilizar equipos de protección individual como complemento a las otras medidas adoptadas. Cuando sea necesario recurrir a estos, se llevará a cabo un programa para la adecuada selección, ajuste, entrenamiento y mantenimiento de los equipos que se vayan a usar.

Hay varios estudios que demuestran que los equipos de protección individual utilizados para partículas en escala micro son eficaces frente a partículas nanométricas [34]. La protección de las vías respiratorias debe realizarse mediante un adaptador facial equipado con un filtro de partículas de tipo P3. Para asegurar la estanqueidad y el correcto funcionamiento del equipo es importante realizar un buen ajuste con la cara del trabajador y respetar las condiciones de uso indicado por el fabricante. Por ello, es recomendable realizar un test de estanqueidad de la protección respiratoria para cada individuo de forma particular. Si el equipo de protección respiratoria no cubre los ojos, debe considerarse la utilización de gafas de protección. En las operaciones en las que se espera un mayor riesgo, debido a la peligrosidad del nanomaterial o a una elevada generación de aerosoles, es recomendable seleccionar equipos que garanticen una mayor protección como máscaras completas acopladas a filtros P3 o equipos motorizados con presión positiva en el interior. Habrá que tener en cuenta la posible existencia de otros contaminantes a la hora de elegir el filtro adecuado. Deben programarse las pausas y los tiempos de utilización en función del equipo seleccionado y del esfuerzo físico requerido para desarrollar la actividad.

La ropa de protección [14] recomendada es un traje desechable de Tipo 5, con materiales no tejidos como, por ejemplo, el polietileno de alta densidad. No se debe utilizar ropa de protección de algodón, ni mezclas de algodón-poliéster. Además, se prestará atención a las costuras y cremalleras de los trajes, siendo preferible el uso de trajes con uniones selladas (en vez de cosidas) y cremalleras con solapas, ya que de este modo se reduce la entrada de polvo por estas uniones.

Cuando se manipulen los nanomateriales y las soluciones que los contengan, las manos deben protegerse con guantes de protección química que ofrezcan resistencia a cualquier solución en la que se encuentren las nanopartículas en suspensión, por lo que serán seleccionados de acuerdo con la naturaleza del nanomaterial y en base a otros agentes químicos que puedan estar presentes. Cuando se trabaje con el material en forma de polvo, el guante debe proporcionar una buena integridad [17].

Los guantes de nitrilo desechables que se usan habitualmente en laboratorio proporcionan una buena protección contra las nanopartículas en la mayoría de los procesos. [17]. Los guantes de nitrilo, látex y neopreno han demostrado ser eficaces en los estudios realizados con partículas nanométricas de dióxido de titanio y platino.

Se pueden usar dos pares de guantes si se prevé un contacto extenso con la piel, así como guantes con puño largo, para evitar la contaminación de las batas de laboratorio o la ropa [17].

En los trabajos en los que exista riesgo de corte, pinchazo, abrasión o rasgado, deberán utilizarse guantes que, además de la protección química, proporcionen protección mecánica. Cuando no se encuentren en el mercado guantes que ofrezcan ambas protecciones (química y mecánica), una solución posible sería utilizar los guantes de protección química debajo de los de protección mecánica durante las operaciones con riesgo de exposición a nanomateriales.

## 7. ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA EXPOSICIÓN A NANOMATERIALES

Antes de abordar la evaluación cuantitativa del riesgo por exposición a nanomateriales se requiere, en primer lugar, la identificación de aquellos procesos o actividades en los que se espera que se puede producir una liberación del nanomaterial y, por tanto, los que a *priori*, pueden considerarse como los escenarios de mayor riesgo. Además, se requiere un conocimiento del tipo de partículas que es esperable encontrar, ya que la medición de los niveles de nanomateriales objeto del estudio debe permitir discriminar las partículas de fondo u otras presentes no relacionadas con los nanomateriales utilizados.

En concreto, los tipos de nanomateriales que se pueden encontrar en el ambiente laboral pueden proceder de tres fuentes diferentes:

- Partículas de tamaño nanométrico procedentes del medio ambiente con origen natural o antropogénico, como puede ser la contaminación ambiental.
- Partículas de tamaño nanométrico generadas como subproducto no intencionado de un proceso (materiales incidentales). Pueden proceder de la propia actividad que se evalúa, pero no ser los nanomateriales manufacturados objeto del estudio, es decir, pueden producirse en un proceso térmico, mecanizado, en la combustión de motores diésel, etc.
- Partículas de tamaño nanométrico diseñadas de forma intencionada con unas propiedades, dimensiones y forma determinadas y producidas a escala de laboratorio o industrial, que se conocen como nanomateriales manufacturados y son las que se evalúan en este estudio.

Por último, no hay que olvidar la tendencia natural que tienen las nanopartículas a formar agregados o aglomerados, por lo que hay que tenerlo en cuenta a la hora de interpretar los resultados.

### 7.1. Objeto

Entre los objetivos principales del estudio se encuentran los siguientes:

- la caracterización de los niveles de nanomateriales presentes en los escenarios de exposición más representativos de la industria textil,
- la identificación de la naturaleza química y morfología de las partículas detectadas y
- la estimación del riesgo potencial para la salud de los trabajadores.

La caracterización de los niveles de concentración de nanomateriales se realizó según diferentes parámetros: partículas/cm<sup>3</sup>, mg/cm<sup>3</sup>, distribución de tamaño y área superficial (µm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>) de partículas depositadas en las regiones traqueo bronquial y alveolar del pulmón.

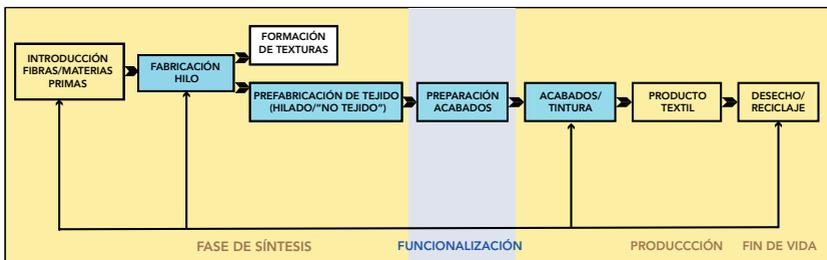
## 7.2. Alcance

Para llevar a cabo este estudio se seleccionaron algunos de los nanomateriales más utilizados en el sector y se eligieron los escenarios de exposición de las actividades más representativas del ciclo de vida del producto, desde la etapa de síntesis, pasando por la funcionalización y/o producción hasta la etapa de fin de vida. Posteriormente, se hizo una comparación con los acabados convencionales que aportan la misma propiedad.

En línea con la figura 3 del apartado 2 “Procesos para la obtención de nanotextiles”, la figura 9 muestra las distintas fases del ciclo de vida de un textil más relevantes en este estudio:

- Síntesis (de una dispersión con nanomateriales dopados con nanopartículas o fabricación de hilo mediante *masterbatch* con nanopartículas).
- Funcionalización (preparación de las soluciones de acabado).
- Fabricación/Producción (teñidos o acabados por spray ultrasónico/*padding*).
- Elaboración de producto final – Fin de vida (corte).

Figura 9. Ciclo de vida del textil con posible exposición a nanomateriales.



Aunque ya se ha explicado más extensamente en apartados anteriores, generalmente, los nanomateriales se utilizan en la fase de síntesis del hilo o tejido y de funcionalización/producción, en forma de dispersión líquida, pulverizados sobre la prenda o bien aplicados mediante un baño (técnica conocida como *padding*). En esta fase, durante la etapa del acabado, aparecen distintos escenarios susceptibles de una potencial exposición a nanomateriales, tales como el llenado del depósito con materias primas y su posterior mezcla, disolución o dispersión, llenado de la máquina de acabado textil, aplicación del acabado, tintado, corte y enrollado del tejido. Posteriormente, se realiza un secado del auxiliar acolchado que se lleva a cabo con temperaturas de aproximadamente 120-150°C. En algunos casos también se incluye la etapa de curado, que se lleva a cabo con temperaturas de entre 150°C y 180°C.

### 7.3. Nanomateriales seleccionados para el estudio

Los nanomateriales objeto del estudio han sido seleccionados en base a aquellos que se utilizan con mayor frecuencia en el sector. Asimismo, se han elegido acabados convencionales con productos sin material nanoestructurado, pero que aportan la misma propiedad, con el fin de comparar dichas exposiciones.

En la tabla 3 se detallan los productos utilizados en las distintas tareas de las etapas del ciclo de vida de un textil en los que se realizó la caracterización, incluyendo la propiedad que aportan al tejido, sustancia activa en nanoforma y el código utilizado a modo de abreviatura (que se utilizará en adelante durante el texto).

**Tabla 3.** Productos utilizados en las campañas de caracterización.

PRODUCTO	SUSTANCIA ACTIVA EN NANOFORMA	PROPIEDAD
FR-c <sup>[1]</sup>	-	Retardante de llama convencional
SR-c	-	Antimanchas convencional
SR-n	PFHxA (C6)	Antimanchas nanoformulado
AB-c	-	Antibacteriano convencional
AB-n	Sales de plata (<0,1%)	Antibacteriano nanoformulado
UV-n	TiO <sub>2</sub> (<5%)	Protección ultravioleta

<sup>[1]</sup>En este caso no se compara con el acabado con nanomaterial porque no se conoce.

#### **Dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y compuesto de flúor (PFHxA)**

Tras un proceso de síntesis a escala de laboratorio, se obtiene una dispersión líquida (para su aplicación mediante *padding*) con nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (matriz) dopadas con flúor (SiO<sub>2</sub>-F), que aporta propiedades como:

- repelente de manchas: actúa reduciendo la capacidad de retención de las manchas en productos hechos con fibras celulósicas y sus mezclas,
- efecto hidrófilo y
- estabilidad en el lavado.

Por otro lado, se obtiene una dispersión líquida con nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (matriz) dopadas con TiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>), siendo la propiedad aportada en este caso la protección ultravioleta.

#### **Plata (Ag)**

En este caso, se realiza el estudio de la liberación de nanopartículas de Ag durante la fabricación de hilo en un proceso industrial en el que se utiliza una matriz de

poliamida 66 alimentada con *masterbatch* de plata, de tal forma que se aporten propiedades antibacterianas en los acabados textiles.

Para el estudio de caracterización se eligieron escenarios de exposición que corresponden a diferentes procesos en cada una de las etapas del ciclo de vida del producto. Se relacionan con cada nanomaterial/producto en la tabla 4.

**Tabla 4.** Procesos y nanomateriales objeto del estudio.

ETAPA DEL CICLO DE VIDA	PROCESOS	NM PRODUCTO
SÍNTESIS	Síntesis de la dispersión (escala laboratorio)	SiO <sub>2</sub> -F/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>
	Fabricación del hilo (escala industrial)	Ag-Masterbatch
FUNCIONALIZACIÓN	Mezcla de dispersiones para depósito en máquina de acabado	AB-n
		AB-c
		UV-n
PRODUCCIÓN	Aplicación de acabado por spray ultrasónico (planta piloto)	Agua
		SiO
		SiO
	Aplicación de acabado por <i>padding</i> (escala industrial)	AB-n
		AB-c
		UV-n
		SR-c
		SR-n
		SR-n
	Secado en horno del acabado por <i>padding</i> (escala industrial)	AB-n
		AB-c
		UV-n
SR-c		
SR-n		
FIN DE VIDA	Corte de tejido convencional	
	Corte de tejido con FR-c	
LIMPIEZA Y MANTENIMIENTO	Limpieza y llenado de la cubeta	

Una vez realizadas las mediciones de los nanomateriales antes mencionados, para poder continuar con la evaluación cuantitativa se requiere disponer de unos valores de referencia con los que poder comparar los datos obtenidos. En el caso de los nanomateriales, esto supone una dificultad, ya que, debido a la falta de estudios toxicológicos y epidemiológicos, se han establecido algunos valores re-

comendados para exposiciones de ocho horas (o exposiciones cortas en algunos casos) que pueden tomarse de referencia para poder realizar dicha comparación.

**Tabla 5.** Valores de exposición y de referencia recomendados por algunas entidades o autores.

	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ag
Límites de exposición recomendados (REL) propuestos por NIOSH	0,3 mg/m <sup>3</sup>	----	
Niveles de exposición de referencia (BEL) propuestos por BSI	20.000 partículas/cm <sup>3</sup> 0,066 x WEL <sup>a</sup>	20.000 partículas/cm <sup>3</sup> 0,066 x WEL <sup>a</sup>	
Niveles de referencia recomendados (RBL) propuestos por IFA	40.000 partículas/cm <sup>3</sup>	40.000 partículas/cm <sup>3</sup>	
Valores de referencia Nano (NRV) propuestos por SER ( <i>Social and Economic Council of the Netherlands</i> )	40.000 partículas/cm <sup>3</sup> 80.000 <sup>b</sup> partículas/cm <sup>3</sup>	40.000 partículas/cm <sup>3</sup>	
Límites de exposición laboral (OEL) propuestos por el proyecto Scaffold	0,1 mg/m <sup>3</sup>	0,3 mg/m <sup>3</sup>	
DNEL (Stone 2009) Límite derivado sin efecto			0,098 µg/m <sup>3</sup>

<sup>a</sup> WEL – *Workplace Exposure Limit* (Límite de exposición profesional).

<sup>b</sup> Valores para exposiciones de corta duración.

**Tabla 6.** Valores de Referencia Nano (NRV) recomendados para cuatro grupos de nanomateriales (*Social and Economic Council of the Netherlands*).

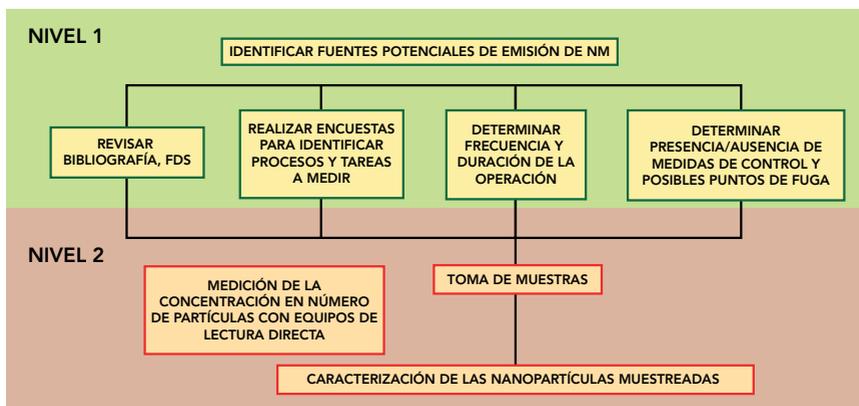
NANOMATERIALES	NANO REFERENCE VALUE (NRV)	EJEMPLOS
Granulares biopersistentes de densidad > 6.000 kg/m <sup>3</sup>	20.000 partículas/cm <sup>3</sup>	Ag, Au, CeO <sub>2</sub>
Granulares y fibrosos biopersistentes de densidad < 6.000 kg/m <sup>3</sup>	40.000 partículas/cm <sup>3</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZnO, negro de humo, nanoarcilla, C60
Nanofibras rígidas y biopersistentes para las cuales no se descartan efectos similares a los del amianto	0,01 fibras/cm <sup>3</sup>	SWCNT, MWCNT, fibras de óxidos metálicos
Granulares no biopersistentes	Límite de exposición profesional en escala no nanométrica	Lípidos, NaCl

De esta forma, a la vista de los valores de la tabla 5 se podría hacer la comparación en el caso de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{SiO}_2$ , pero no para aquellas nanopartículas de Ag o de F que puedan encontrarse, por la falta de valores de referencia ya comentada. Asimismo, las exposiciones de los procesos estudiados son, en general, de corta duración, por lo que se añade otro factor que dificulta la comparación con los valores disponibles que suelen ser para jornadas de ocho horas.

Por tanto, en este estudio se realiza la comparación del nivel medido durante la actividad con respecto al nivel de fondo (*background*) para determinar si la exposición es significativa o no y como criterio para determinar la necesidad de adoptar medidas de control. Como referencia, se considera que la exposición es significativa cuando la concentración de nanomateriales durante la actividad supera tres veces la concentración de partículas nanométricas de fondo [35].

### 7.4. Metodología

La metodología que se ha seguido en este estudio está basada en la estrategia de medición definida en el método NEAT 1.0 (*Nanoparticles Emission Assessment Technique*) de NIOSH [36], que consiste en una aproximación escalonada en dos niveles (ver esquema 1). Esta metodología ha sido posteriormente actualizada pasando a ser NEAT 2.0.



Esquema 1. Método NEAT

El nivel 1 se centra en el estudio de los procesos y la identificación de las fuentes potenciales de emisión de nanomateriales. Para ello, se realiza una visita donde se revisa toda la documentación disponible sobre los nanomateriales utilizados, como bibliografía, fichas de datos de seguridad (FDS) y registro de materias primas. A continuación, se completan unos cuestionarios en el área de producción para seleccionar los procesos y tareas a medir. De esta forma, se obtiene información sobre:

- tipo de proceso;
- zonas de entrada y descarga de los materiales;
- procedimientos de trabajo;
- frecuencia y duración de las tareas;
- tipo de equipo utilizado;
- puntos en los que se libera nanomaterial al ambiente de forma intencionada (como la apertura de un equipo para su limpieza);
- presencia o ausencia de medidas de control implantadas y de posibles puntos del sistema que pueden estar defectuosos o producir una posible fuga como, por ejemplo, las juntas de sellado.

A partir del análisis de toda la información recogida en el nivel 1, se determina si existe o puede existir liberación de nanomaterial y, en caso afirmativo, se pasa al nivel 2, que requiere medir los nanomateriales en las tareas donde se presupone la exposición. En este nivel, se estudian en detalle los niveles de partículas liberadas en el lugar de trabajo durante los procesos seleccionados a través de las mediciones y el tipo de partículas mediante el análisis por técnicas de microscopía electrónica de barrido o espectrometría de rayos X de energía dispersiva de las muestras tomadas en filtros para su caracterización.

Como punto de partida para realizar las mediciones de los nanomateriales seleccionados para su estudio se debe conocer el nivel de fondo, lo que dará una idea general de la concentración de partículas de tamaño nanométrico que hay en suspensión en el ambiente de trabajo y que pueden proceder de la contaminación ambiental o de otras operaciones de la empresa pero que, en definitiva, no proceden de los procesos que involucran a los nanomateriales manufacturados a evaluar. El nivel de fondo se mide generalmente durante el cese de la actividad o cuando esta es más baja, aunque en fábricas o empresas que trabajan a turnos durante las 24 horas del día se debe medir en las zonas más alejadas de los focos de emisión. Por ello, y sumado a que las partículas procedentes de la contaminación ambiental no se mantienen constantes ni en una jornada laboral ni en los días sucesivos, sino que existen numerosos factores como la humedad, temperatura, velocidad, dirección del viento, presencia de obras cercanas, etc., que van a condicionar los niveles de material particulado presente en el ambiente, hay que tener en cuenta que siempre habrá una incertidumbre en la medida del fondo.

De acuerdo con distintos estudios realizados, los valores de fondo por debajo de 15.000 partículas/cm<sup>3</sup> se han considerado como valores normales. Si, como resultado de la medición del fondo, se obtiene una concentración alta [37] se deberá determinar el origen, pudiendo proceder de bombas de vacío, unidades de calefacción por gas, gasolina, propano, diésel, soldadura, etc. Además, deberá repetirse la medición de fondo después del cese de la actividad.

Una vez medido el nivel de fondo, se medirá la concentración de nanomateriales en el proceso seleccionado. Para poder estudiar la propagación de las nanopartículas en el lugar de trabajo, se realizarán mediciones en dos zonas diferentes (ver figura 10):

- una, en el campo cercano, que comprende entre 0,5 y 1 m de la zona de actividad; y,
- otra en el campo lejano, a más de 2 metros de la zona de actividad.

Para una mayor precisión de la exposición, se mide también en la zona de respiración del trabajador, en torno a 30 cm de las vías respiratorias.

**Figura 10.** Zonas de medición  
(Azul, campo lejano; amarillo, campo cercano; rojo, zona de respiración).



## 7.5. Descripción de los procesos (escenarios de exposición)

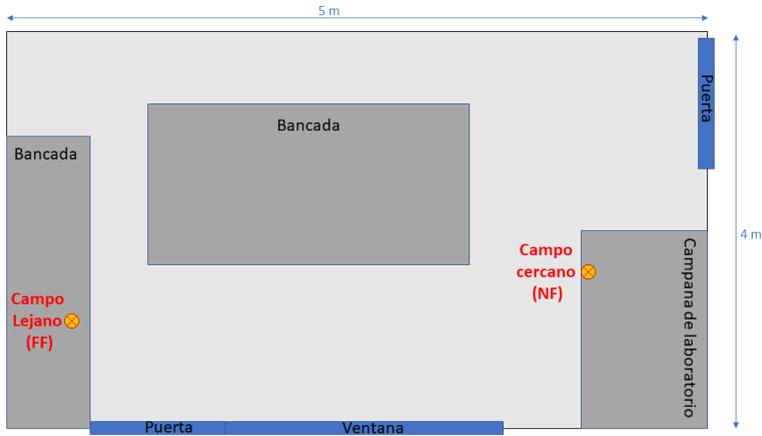
A continuación, se describirán los escenarios donde se realizaron las caracterizaciones, incluyendo las medidas preventivas adoptadas por las empresas para reducir el riesgo de los trabajadores, si bien no se realizaron comprobaciones de eficacia de las mismas ni su adecuación a los riesgos existentes.

### PROCESO 1: *Síntesis de la dispersión con nanomaterial*

El proceso de síntesis se realiza a escala laboratorio en un reactor en el que se mezclan durante dos horas los productos y catalizadores en una dispersión acuosa, previamente añadidos por un trabajador, y se somete a un proceso de centrifugación, obteniendo una dispersión que contiene nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  dopadas con flúor ( $\text{SiO}_2\text{-F}$ ) o con  $\text{TiO}_2$  ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ), según cuál sea la sustancia activa en forma nano que lleva adionada el producto utilizado para la mezcla. Esta dispersión será utilizada en operaciones posteriores de acabado de tejidos por *padding* o mediante pulverización ultrasónica.

El proceso se lleva a cabo dentro de una vitrina de gases, aunque permanece apagada durante la tarea, en un recinto de 20 m<sup>2</sup> aproximadamente. El trabajador lleva una bata de laboratorio, guantes de nitrilo monocapa y gafas de montura universal.

La situación de los equipos de medida y su distribución en el recinto, así como las entradas de ventilación natural, se indican en el esquema 2.



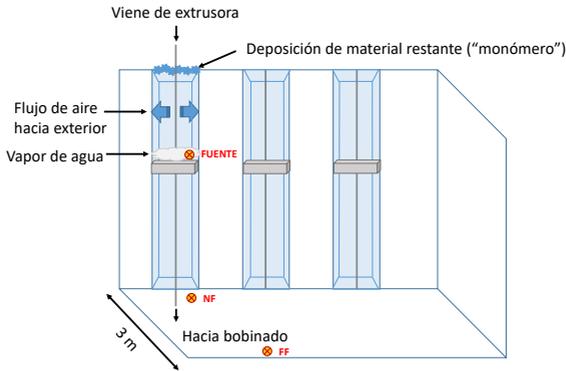
**Esquema 2.** Situación de los equipos de medida en la síntesis de la dispersión de  $\text{SiO}_2$  dopadas con flúor ( $\text{SiO}_2\text{-F}$ ) o con  $\text{TiO}_2$  ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ )

## PROCESO 2: Fabricación del hilo con masterbatch de plata

El proceso de generación del hilo para textil tiene lugar en varias plantas de la fábrica de forma continua, sin pausa, y durante varios días. Se trata de un proceso cerrado en su mayor parte en el que se trabaja con una atmósfera controlada de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), para evitar la oxidación del producto y cambios de presión, temperatura y humedad que puedan afectar al hilo. El proceso se desarrolla a altas temperaturas mediante la extrusión de poliamida-66 alimentado con *masterbatch* de plata. En la planta superior se almacena el material PA-66 y se somete a secado y a tratamientos con nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) para evitar su oxidación. De ahí, pasa a la extrusora donde se funde con el *masterbatch* que se alimenta automáticamente a la extrusora. A la salida de la extrusora, el material se divide entre varios conductos, formando el hilo. La operación termina con el proceso de enfriamiento, ya en abierto, en un pasillo formado por columnas. El enfriamiento se lleva a cabo a temperatura ambiente, con una corriente de aire orientada al exterior y vapor de agua, para finalmente trenzarse y enrollarse en bobinas de hilo en la planta inferior. En la zona de enfriamiento, se dan una serie de condicionantes que habrá que tener en cuenta a la hora de realizar las mediciones: cambio de temperatura, flujo de aire orientado hacia la zona de trabajo y acumulación de material (lo que los trabajadores conocen por "monómero") a la salida, en la parte superior, formando una acumulación de partículas que cada cierto tiempo hay que retirar para evitar la obstrucción del conducto.

Dado que hay otras columnas en las que se está fabricando hilo convencional, sin partículas de tamaño nanométrico, se selecciona un pasillo donde solo se traba-

ja el hilo con la aplicación de nanopartículas de plata para realizar las mediciones. Hay un gradiente de temperatura desde la parte superior hasta la inferior bastante acusado, por lo que los equipos se sitúan al otro lado del pasillo en el suelo para el campo lejano FF (en torno a 3 m del foco), en el suelo cerca del hilo para el campo cercano NF y lo más cerca posible de la zona de salida del vapor de agua, que se considera la fuente de emisión. La situación de los equipos de medida y su distribución en el recinto se indican en el esquema 3.



**Esquema 3.** Situación de los equipos de medida en la operación de hilatura durante el proceso de fabricación de hilo.

### PROCESO 3: Mezcla de dispersiones para el acabado

En una sala separada se procede a la mezcla de las dispersiones que van a utilizarse para los procesos de acabado. En dicha sala se almacenan productos químicos, en su mayoría líquidos, pero también algunos en forma de polvo. No se dispone de un sistema de ventilación concreto para la tarea, pero sí se contemplan medidas específicas frente a derrames y vertidos accidentales, como desagües, tomas de agua limpia, lavaojos y duchas. En la figura 11 puede observarse la situación de los equipos de medida durante el proceso de mezcla.

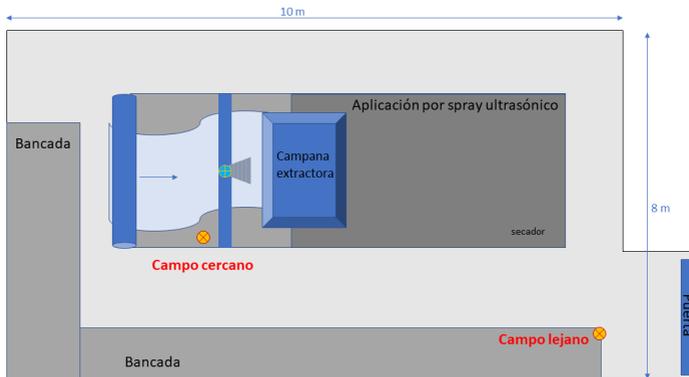
**Figura 11.** Situación de los equipos de medida durante el proceso de mezcla.



#### PROCESO 4: Aplicación de acabado por spray ultrasónico (US)

Una de las formas de aplicar un acabado es la pulverización de una dispersión sobre el tejido. En este caso, el proceso estudiado consiste en una pulverización ultrasónica del producto (dispersión con nanomateriales) sobre una cara del tejido, aportando las propiedades buscadas de forma rápida y uniforme. Se han utilizado las dos soluciones de nanomateriales con dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), dopado con flúor ( $\text{SiO}_2\text{-F}$ ) y con  $\text{TiO}_2$  ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ), sintetizadas en el proceso 1, además de una prueba con agua sin nada más para comprobar la generación de nanopartículas incidentales en suspensión en el ambiente debidas al proceso. La máquina de pulverización se compone de un rodillo por el que se hace pasar la tela a una velocidad prefijada de 2 m/min y un cabezal muy fino en la parte superior que pulveriza la solución precargada de forma ultrasónica a medida que la tela va pasando. El equipo dispone de una campana de extracción localizada y un cristal protector tras el cual se sitúan los tres trabajadores presentes en el momento de la aplicación que, además, van provistos de máscaras completas de filtro ABE1, batas de algodón y guantes de nitrilo monocapa.

La situación de los equipos de medida y su distribución en el recinto se indican en el esquema 4. En la figura 12 se muestra una imagen real de la sala de aplicación donde se ubica la máquina de pulverización ultrasónica.



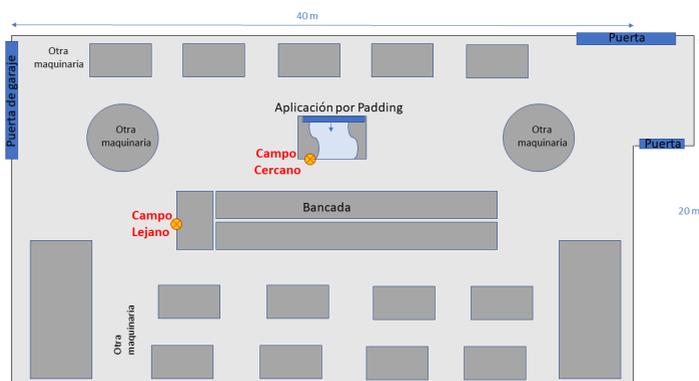
**Esquema 4.** Situación de los equipos de medida durante la aplicación del acabado por pulverización ultrasónica.

Figura 12. Sala de aplicación donde se ubica la máquina de pulverización ultrasónica.



### PROCESO 5: Aplicación de acabado por padding con $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

El *padding* es otra técnica de acabado que requiere la inmersión completa del tejido en un baño que contiene la solución. En este caso, el proceso de *padding* se realiza a escala piloto en una nave de  $1000 \text{ m}^3$  aproximadamente, en la que se encuentra también maquinaria de otros procesos textiles, y se utiliza una dispersión de  $\text{SiO}_2$  dopada con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ), sintetizada en el proceso 1, que se añade manualmente al baño por el que se hace pasar la tela a una velocidad de  $2 \text{ m/min}$ . Este proceso dura alrededor de cinco minutos, aunque la medición se prolonga para abarcar también las tareas de limpieza de la máquina de *padding* y del baño. En el esquema 5 se muestra la distribución de la maquinaria en la sala de *padding* y la situación de los equipos de medida y en la figura 13 una imagen del proceso de *padding*.



Esquema 5. Distribución de maquinaria en la sala de *padding* y situación de los equipos de medida.

**Figura 13.** Proceso de aplicación de acabados por padding.



**PROCESO 6: Aplicación de acabados (antimanchas, de protección ultravioleta, antibacterianos y retardante de llama) por padding**

Este proceso se estudia en dos fábricas diferentes.

- *Fábrica 1:*

En la primera fábrica, la aplicación de los productos se realiza en una máquina de relleno con alimentación automática y sistema de extracción localizada sobre el lado abierto. Se compone de tres baños: uno abierto y dos parcialmente cerrados. El proceso tiene lugar en un edificio industrial (nave) en la que se realizan varios procesos simultáneamente, aunque ninguno muy próximo a la máquina de relleno. El trabajador vierte manualmente los compuestos en el alimentador y el material usado se drena a un depósito inferior para ser tratado. Además, se produce una limpieza automática, con un flujo de agua determinado entre los distintos compuestos. Los trozos de tela, de alrededor de 50 m de longitud, discurren por la máquina de relleno a una velocidad de 5 m/s, por lo que la duración aproximada de la tarea de aplicación para cada producto es de 10 minutos. En la figura 14 se pueden ver distintas imágenes del proceso, así como la situación de los equipos de medida.

**Figura 14.** Fábrica 1. Aplicación de acabados mediante máquina de relleno y disposición de los equipos de medida.



La secuencia de aplicación de los productos es la siguiente:

1. Antibacteriano basado en nanomateriales (AB-n).
2. Antibacteriano convencional (AB-c).
3. Protector UV basado en nanomateriales (UV-n).
4. Antimanchas convencional (SR-c).
5. Antimanchas basado en nanomateriales (SR-n).

- Fábrica 2:

En la segunda fábrica, se monitorizan dos procesos de aplicación de los siguientes productos de acabado (todos ellos en estado líquido):

1. Antimanchas con nanomateriales (SR-n).
2. Antimanchas convencionales (SR-c).
3. Retardante de llama (FR-c).

Para este último (FR-c) no se dispone todavía de un compuesto basado en nanomateriales por lo que las mediciones únicamente se realizan con el producto convencional.

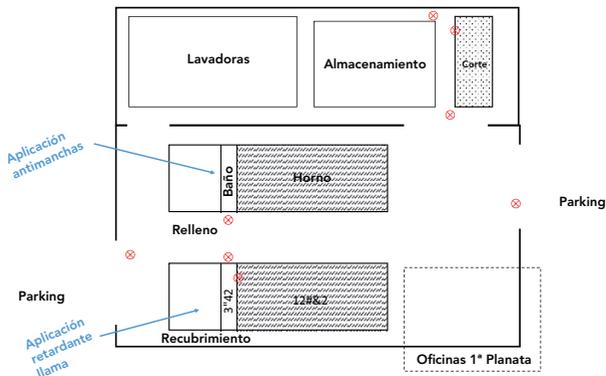
El proceso se lleva a cabo en una planta cuadrada con puertas a ambos lados y ventiladores de techo que cuenta con dos espacios diferenciados, uno en el que están las máquinas de relleno y recubrimiento y sus correspondientes hornos para el secado y otro para el almacenamiento, lavado y corte. La aplicación de los productos para el acabado antimanchas se realiza en el baño de la máquina de relleno y para el retardante de llama en la máquina de recubrimiento, siendo los productos vertidos manualmente en el baño de la máquina. Al salir del baño, las telas se someten al proceso de secado (proceso 7) y se enrollan a la salida. En la figura 15 se muestra la operación de vertido de los compuestos de acabado y en la figura 16 el baño de las telas en la máquina de relleno y del recubrimiento del

producto retardante de llama convencional. En el esquema 6 se muestra la distribución de la maquinaria en la planta, diferenciando los dos espacios y la situación de los equipos de medida.

**Figura 15.** Fábrica 2. Operación de vertido de los compuestos de acabado.



**Figura 16.** Fábrica 2. Baño de las telas en la máquina de relleno (izquierda) y recubrimiento del producto retardante de llama convencional y de los equipos de medida (derecha).



**Esquema 6.** Fábrica 2. Distribución de la maquinaria en la planta y situación de los equipos de medida (marcados con el símbolo en rojo).

## PROCESO 7: Secado

Después de la impregnación en los procesos de acabado, todas las telas fueron cosidas juntas y trasladadas a una máquina de secado, un horno cerrado y autoventilado donde permanecieron alrededor de 5 minutos. Las telas salen del horno aún a alta temperatura. La figura 17 muestra la máquina de secado y la situación de los equipos de medida.

Figura 17. Proceso de secado y situación de los equipos de medida.



## PROCESO 8: Corte

Se compara el proceso de corte en seco de un tejido convencional, sin tratar, con el tejido al que se le ha aplicado un recubrimiento con un retardante de llama (sin nanomateriales), como acabado final. La operación es de corta duración y se realiza con una máquina de corte con unas cuchillas que genera una gran cantidad de chispas.

## PROCESO 9: Limpieza y mantenimiento

Se realiza de forma semiautomática con agua, propiciando elevada humedad en el ambiente.

### 7.6. Equipos de medida

Para realizar la evaluación cuantitativa de la exposición por inhalación a agentes químicos, se mide de forma habitual la masa de agente químico por unidad de volumen. Sin embargo, existen estudios que ponen de manifiesto que la masa no es una medida adecuada para evaluar la exposición a nanomateriales, siendo el área superficial y el número de partículas los mejores indicadores hasta el momento.

La metodología NEAT propone utilizar equipos que miden el número de partículas y, por ello, en este estudio se han utilizado equipos de lectura directa como el

CPC y OPS que proporcionan datos (concentración en número de partículas) en el momento de la medida sin necesidad de etapas posteriores de análisis. Los equipos utilizados, que se muestran en la tabla 7, cubren un rango de tamaño mayor que la escala nanométrica, lo que va a permitir también la detección de los aglomerados o agregados que pueden formar de manera natural las nanopartículas.

Las concentraciones en número y las distribuciones de tamaño de las partículas se midieron utilizando equipos específicos para la medición de nanomateriales en el aire (ver tabla 7). Todos ellos son dispositivos de medición en tiempo real (online), que proporcionan características específicas en el momento del evento. Estos instrumentos se basan en diferentes principios físicos y, por lo tanto, miden diferentes parámetros en función de su alcance.

**Tabla 7.** Equipos utilizados para cuantificar las partículas en el aire.

EQUIPOS	PARÁMETRO DE MEDIDA	RANGO DE TAMAÑO
<p><b>Contador de partículas por condensación</b> (<i>Condensation Particle Counter</i>) <b>CPC (TSI 3007)</b></p> 	Número de partículas	10 - 1000 nm < 10 <sup>5</sup> part/cm <sup>3</sup>
<p><b>Clasificador de partículas óptico</b> (<i>Optical Particle Sizer</i>) <b>OPS (TSI 3330)</b></p> 	Distribución de tamaño en número	300 – 10000 nm < 10 <sup>3</sup> part/cm <sup>3</sup>
<p><b>Nanotracer Philips Aerasense</b></p> 	Número y diámetro medio de las partículas	10 - 300 nm < 10 <sup>6</sup> part/cm <sup>3</sup>

Con las mediciones realizadas con estos equipos no se obtiene información sobre la naturaleza de los nanomateriales, sino únicamente del tamaño y concentración en número de partículas. Por ello, las mediciones se complementan con la toma de muestras mediante filtros para su posterior análisis en microscopía electrónica de barrido (SEM) o espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EDX), que permitirá conocer la naturaleza y morfología de las partículas y, por tanto, obtener una aproximación acerca de su origen y procedencia.

La toma de muestra de la fracción respirable se realiza mediante un muestreo activo con una bomba de muestreo personal y un ciclón GK2.69® que lleva un filtro de PVC de 37 mm con un tamaño de poro de 5 µm como elemento de retención y un soporte de celulosa (ver tabla 8).

**Tabla 8.** Equipos utilizados para caracterizar las partículas presentes en el aire.

INSTRUMENTO	TÉCNICA ANALÍTICA	RANGO
<p><b>Casetes con filtros PVC (Cloruro de polivinilo)</b></p> 	<p>Microscopía electrónica de barrido (SEM) Espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EDX)</p>	<p>Sin límite</p>
<p><b>Ciclón GK2.69</b></p> 	<p>Gravimetría</p>	<p>Fracción respirable</p>

### 7.7. Procedimiento de medida

De acuerdo con el nivel 1 de la metodología NEAT 1.0 aplicada, una vez identificados los escenarios críticos descritos en el apartado 7.5, se pasa al nivel 2 y se procede a la realización de las mediciones (ver equipos de medida en apartado 7.6).

Al disponer de varios equipos se muestreó lo más cercano posible a la zona de respiración del trabajador. Los equipos se situaron de la forma más adecuada respetando en todo caso la zona de trabajo para no interferir en la tarea ni entorpecer al trabajador.

Además de la medida de la concentración de fondo (*background*), durante el desarrollo de la actividad se realizaron mediciones en las dos posiciones previstas, campo cercano y campo lejano. De esta forma, se pudo estudiar la expansión o propagación de las nanopartículas en el lugar del trabajo.

Debido a que los equipos no pueden distinguir la composición de las partículas medidas y tienen diferentes rangos de medida basados en principios físicos diferentes, fue necesario hacer una comparación de los resultados tanto entre instrumentos online y offline como entre procesos de actividad y fondo. Los criterios que determinan la probabilidad de exposición son la presencia de nanomateriales en los filtros durante la actividad, pero no durante el fondo, y el ratio entre las concentraciones de actividad y fondo.

A pesar de que no hay un procedimiento estándar, se consideró que hay liberación de nanomateriales al ambiente cuando la ratio supera la unidad y que la

exposición es significativa cuando esa ratio es mayor que 3. Por debajo de 1, la exposición se considera poco probable o despreciable.

## 7.8. Resultados del estudio

Una vez realizadas las mediciones en los escenarios descritos anteriormente, se analizan los resultados aportados por los equipos para llevar a cabo la caracterización de los niveles de concentración de nanomateriales en términos de partículas/cm<sup>3</sup>, µg/m<sup>3</sup>, distribución de tamaño y área superficial (µm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>) de partículas depositadas en las regiones traqueo-bronquial y alveolar del pulmón.

Como complemento a los datos obtenidos en las mediciones, con el fin de conocer la naturaleza química y la morfología de las partículas, se analizan las muestras tomadas en filtros de captación mediante técnicas de microscopía electrónica (SEM) y espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EDX).

En la tabla 9 se recogen los resultados de las mediciones realizadas en cada uno de los procesos estudiados.

**Tabla 9.** Resultados de las mediciones en los distintos procesos.

ETAPA DEL CICLO DE VIDA	PROCESO		CONCENTRACIÓN (n° partículas/cm <sup>3</sup> )			RATIO Cact/CBg	MASA MEDIA (µg/m <sup>3</sup> )	DIÁMETRO MEDIO (nm)	
			MAX	MIN	MEDIA			< 300	> 300
SÍNTESIS	Síntesis de la dispersión		3,14E+04	6,59E+03	1,34E+04	2,35	2,480 ± 0,263	105,82	399,11
	Fabricación del hilo		2,79E+05	6,05E+03	1,13E+05	61,52	85 ± 66	67,12	378,9
FUNCIONALIZACIÓN	Mezcla de dispersiones	AB-c	6,54E+04	2,94E+04	4,84E+04	0,94	56,57 ± 2,40	-	396,31
		UV-n	3,28E+04	2,56E+04	2,89E+04	0,56	55,49 ± 2,12	-	396,62
		AB-n	3,19E+04	2,33E+04	2,60E+04	0,51	53,34 ± 2,30	-	394,74
PRODUCCIÓN	Aplicación de acabado por spray ultrasónico	Agua	2,43E+05	1,42E+04	1,25E+05	7,80	2,294 ± 0,355	34,33	457,00
		SiO <sub>2</sub> -F	2,71E+05	1,80E+04	5,52E+04	3,43	2,226 ± 0,267	51,34	525,30
		SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	1,64E+05	1,76E+04	4,48E+04	2,79	2,059 ± 0,361	42,11	730,97
	Fondo nocturno		3,64E+04	9,85E+03	1,61E+04	-	2,392 ± 0,278	48,04	380,57
	Aplicación de acabado por padding		2,93E+04	1,83E+04	2,19E+04	0,70	2,529 ± 0,324	49,00	376,25
		AB-n	2,26E+05	8,40E+04	1,57E+05	7,08	101,64 ± 19,19	-	400,89
		AB-c	1,29E+05	4,02E+04	7,03E+04	3,16	119,14 ± 18,39	-	396,59
		UV-n	2,30E+05	5,57E+04	1,57E+05	7,05	88,39 ± 7,56	-	403,01
		SR-c	4,20E+04	1,48E+04	2,92E+04	1,31	84,40 ± 6,30	-	414,50
		SR-n	3,23E+04	1,12E+04	2,13E+04	0,96	132,37 ± 26,19	-	408,39
	Fondo nocturno en sala de aplicación de padding		4,20E+04	2,04E+04	3,15E+04	-	1,913 ± 0,422	72,20	361,92

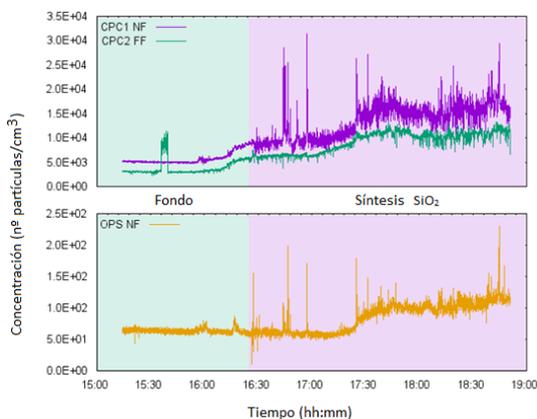
ETAPA DEL CICLO DE VIDA	PROCESO		CONCENTRACIÓN (n° partículas/cm <sup>3</sup> )			RATIO C <sub>ACT</sub> /C <sub>BG</sub>	MASA MEDIA (µg/m <sup>3</sup> )	DIÁMETRO MEDIO (nm)	
			MAX	MIN	MEDIA			< 300	> 300
PRODUCCIÓN	Secado en horno del acabado por padding	SR-n	2,27E+05	1,91E+05	2,13E+05	1,68	107,15 ± 6,19	-	412,19
		SR-c	2,52E+05	1,80E+05	2,21E+05	1,74	99,67 ± 4,87	-	415,31
		UV-n	2,16E+05	1,67E+05	2,01E+05	1,58	96,92 ± 4,03	-	416,85
		AB-c	2,64E+05	1,80E+05	2,31E+05	1,83	94,42 ± 4,43	-	425,07
		AB-n	2,84E+05	6,18E+04	2,47E+05	1,95	95,92 ± 2,89	-	424,17
		SR-n	9,15E+04	3,34E+04	4,64E+04	1,06	70,38 ± 18,89	-	380,93
		SR-c	1,16E+05	3,58E+04	5,34E+04	1,22	107,25 ± 36,56	-	379,90
	FR-c	3,17E+04	1,01E+04	1,70E+04	0,39	-	-	-	
	Fondo nocturno en la fábrica	3,53E+04	9,96E+03	2,22E+04	-	110,02 ± 40,42	-	399,34	
FIN DE VIDA	Corte tejido convencional	2,48E+05	1,65E+04	4,75E+04	1,86	51,31 ± 5,92	-	382,68	
	Corte de tejido con FR-c	2,81E+05	2,52E+04	4,40E+04	1,72	52,48 ± 3,86	-	380,52	
LIMPIEZA / MANTENIMIENTO	Limpieza y llenado de cubeta	1,41E+05	2,32E+04	6,90E+04	2,19	2,493 ± 0,319	37,78	378,09	
	Limpieza y llenado de cubeta	1,16E+05	3,58E+04	5,34E+04	1,22	64,19 ± 10,78	-	387,35	

### PROCESO 1: Síntesis de la dispersión con nanomaterial

Antes de comenzar el proceso se mide la concentración de fondo (*background*), registrando un nivel medio de fondo de 5680 partículas/cm<sup>3</sup> aproximadamente, que se mantiene constante en campo cercano, pero no en campo lejano, en el que se registra un pico que incluso supera las 10.000 partículas/cm<sup>3</sup>. Probablemente este pico se deba a la interferencia de un proceso ajeno (maquinaria cercana en funcionamiento, corriente de aire procedente de la apertura de la puerta o ventana o paso de trabajadores por la zona).

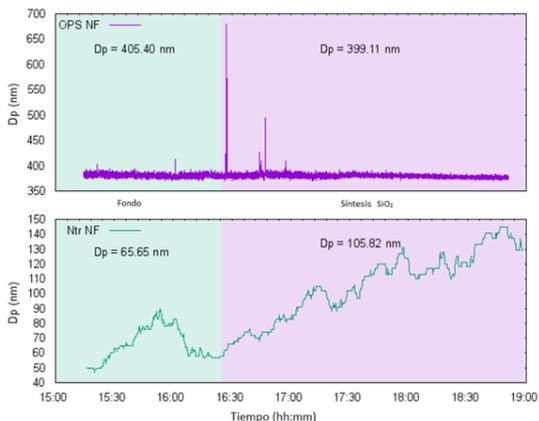
La concentración numérica de partículas registrada durante el proceso aumenta progresivamente y de forma irregular, hasta alcanzar valores cercanos a las 13.400 partículas/cm<sup>3</sup> con el CPC en campo cercano que duplican la concentración de fondo, a pesar de ser un proceso en húmedo (ver figura 18).

**Figura 18.** Resultados de las mediciones realizadas en la síntesis de la dispersión de SiO<sub>2</sub>.



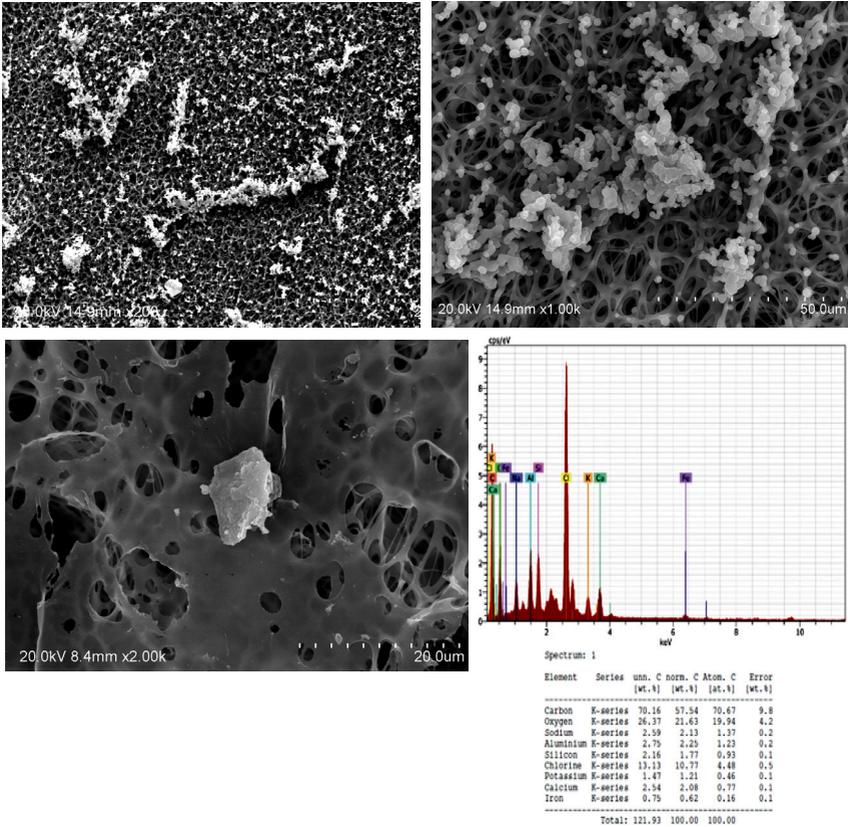
A lo largo del proceso, el diámetro medio de las partículas liberadas al ambiente se mantiene prácticamente constante para los tamaños de partícula superiores a 300 nm, detectando un incremento puntual en el momento en el que comienza la síntesis que, probablemente, se debe a la manipulación de los productos. Para partículas con tamaños inferiores, que se midieron en campo cercano con el Nanotracer (10-300 nm), se aprecia también un incremento progresivo, pasando de 60 nm en la medida del fondo a 140 nm al finalizar el proceso. Este aumento de tamaño va asociado paralelamente a un aumento de concentración, por lo que se puede presuponer que ese aumento de tamaño se debe a una aglomeración o agregación de las partículas con tamaño inferior a 300 nm, a medida que se van liberando durante la síntesis. En las imágenes captadas mediante el análisis microscópico de los filtros se confirma esa aglomeración. En la figura 19 se muestra la variación del diámetro de las partículas (D<sub>p</sub>) durante la síntesis.

**Figura 19.** Variación de diámetro durante la síntesis (arriba, tamaño medio superior a 300 nm y abajo, inferior de 300 nm).



Del análisis por microscopía SEM se espera encontrar nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y partículas dopadas con flúor, pero únicamente se detecta el silicio y en muy pequeñas cantidades en la mayoría de las muestras (entre 0,5 y 2% p/p). En la mayoría de los filtros se aprecian muchas partículas que están agregadas, por lo que se confirma este dato ya observado en la interpretación de los resultados de diámetro obtenidos. En la figura 20 se pueden ver las imágenes de microscopía SEM.

**Figura 20.** Arriba, imagen general del filtro tomada durante la síntesis de la dispersión con Nano- $\text{SiO}_2$  dopado con Flúor ( $\text{SiO}_2$ -F) y abajo, imagen y análisis elemental del filtro donde se ha detectado el silicio.



## PROCESO 2: Fabricación del hilo con masterbatch de plata

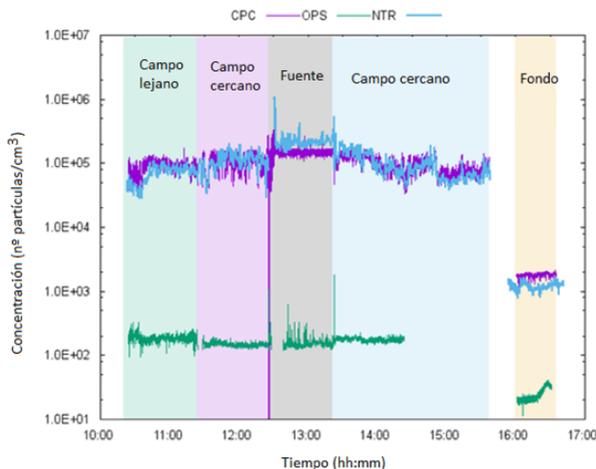
Para realizar la medida de la concentración de partícula de fondo, puesto que en la zona no solo se está fabricando hilo aditivado con *masterbatch* y el proceso es continuo durante varios días, se mide en la zona de laboratorios, más limpia y con menor actividad para obtener ese valor de fondo (*background*). Las medidas durante el proceso se realizan en la zona abierta en la que el hilo se enfría. Los

equipos se sitúan a diferentes distancias, estando en primer lugar alejados de los canales por los que pasa el hilo (campo lejano, en torno a 3 m), luego cercanos a la base del conducto (campo cercano) y más tarde en la zona intermedia de paso del hilo, a escasos cm de él (fuente) para volver de nuevo a la zona de campo cercano.

Los resultados de las mediciones muestran la diferencia de concentraciones en cada zona (ver figura 21), aumentando a medida que se acerca a la fuente hasta valores cercanos al límite superior del equipo y alcanzando una concentración de 113.000 partículas/cm<sup>3</sup> aproximadamente, frente a las 1.830 registradas al medir el nivel de fondo. La razón más probable de estos niveles altos de concentración es la generación de material debido a las altas temperaturas generadas y la emisión de gases, conllevando la liberación un gran número de partículas asociadas, pero no únicamente debidas a la aditivación de la plata *masterbatch*.

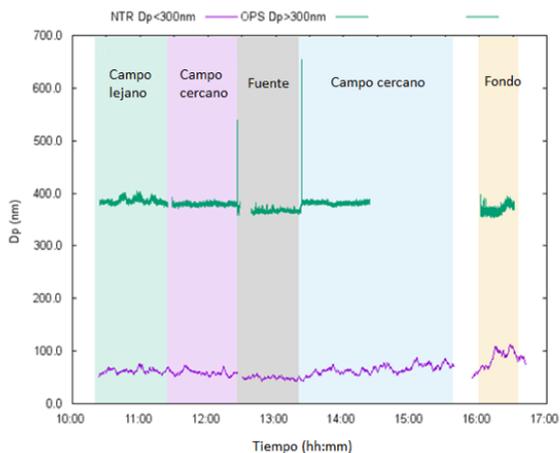
En general, se observa que el Nanotracer (10-300 nm) y el CPC (6-1000 nm) registran valores muy similares a pesar de los rangos de medida, lo que indica que el mayor número de partículas medidas por ambos equipos se encuentra en el rango por debajo de 300 nm. Asimismo, los resultados de concentración de partículas de tamaño superior, entre 300 nm y 10 µm, arrojados por el OPS no experimentan prácticamente variación a lo largo del proceso, por lo que se deduce que la liberación a estos tamaños es constante.

**Figura 21.** Concentración numérica de partículas en campo cercano, lejano y en la fuente registradas por el NTR (azul), el CPC (morado) y el OPS (verde), representado en escala logarítmica.



En cuanto a la distribución por tamaño, se observa en la figura 22 la evolución de tamaños medios estableciendo como tamaño de corte los 300 nm para definir dos rangos de tamaño. No se aprecian variaciones significativas en ninguno de los dos rangos, manteniéndose estables en torno a  $378,9 \pm 8,4$  nm en el rango superior y  $67,12 \pm 14,20$  nm para el rango inferior (ver figura 22).

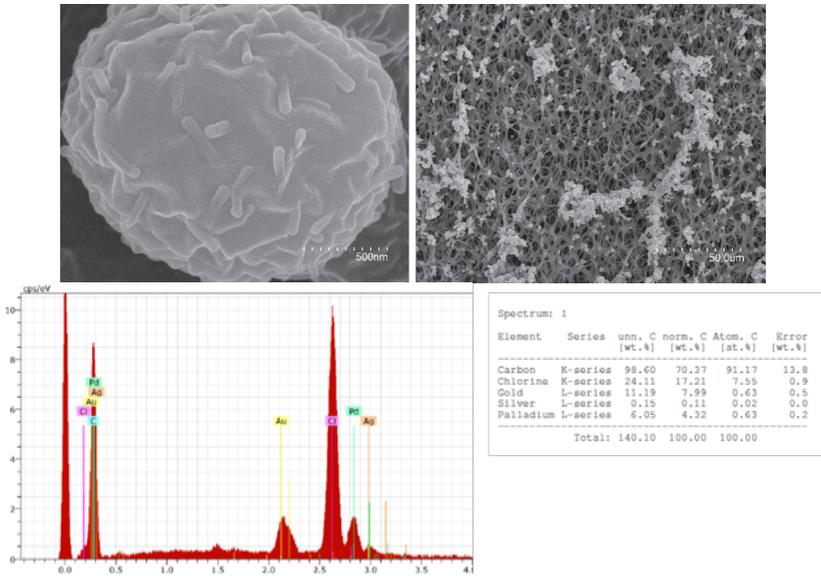
**Figura 22.** Evolución del tamaño medio para los rangos desde 10-300 nm (línea morada) y entre 300 nm y 10  $\mu\text{m}$  (línea verde).



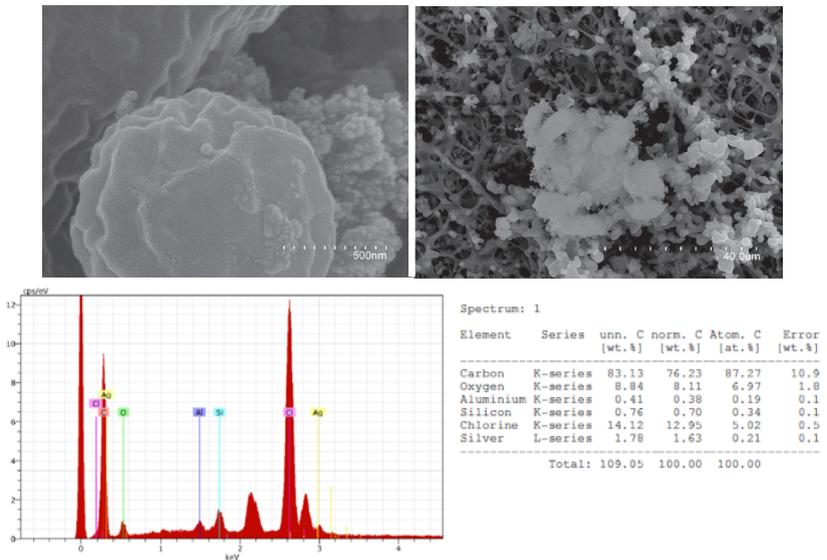
Por el contrario, la concentración másica experimenta grandes variaciones, indicando mayor liberación de masa en el campo lejano que en la fuente, es decir, mayor tamaño o aglomerados de partículas a medida que se alejan de la fuente.

En el análisis elemental se han observado sobre todo agregados de partículas en los filtros y también algunas partículas sueltas que proceden en gran medida de la matriz de los filtros. Las partículas detectadas son mayoritariamente carbono, oxígeno, cloro y silicio, siendo el silicio el metal de mayor cantidad, así como pequeñas trazas de aluminio. También se ha encontrado plata, tanto en las muestras tomadas en campo lejano, cercano y en la fuente (ver figuras 23 y 24), aunque en una proporción muy baja, de forma casi residual, por lo que se puede suponer que la mayoría de los metales encontrados son debidos al ambiente general de la fábrica y no al proceso específico de hilatura aditivada con el *masterbatch* de plata.

**Figura 23.** Imagen de microscopía SEM de las muestras recogidas en la fuente donde se hilaba el hilo aditivado con nanopartículas de plata (arriba) y resultados del análisis por espectrometría EDX del filtro (abajo).



**Figura 24 .** Imagen de microscopía SEM de las muestras recogidas en campo lejano (arriba) y resultados del análisis por espectrometría EDX del filtro (abajo).



En cuanto al muestreo de la fracción respirable, durante la actividad de formación del hilo se observaba la acumulación de material en forma de polvo (el llamado

“monómero” por los trabajadores) a la salida de la boquilla, por lo que se esperaban valores altos de la concentración determinada a partir de las muestras tomadas con el ciclón, sin embargo, se obtuvo una concentración para esta fracción respirable del orden de  $\mu\text{g}$  ( $0,0308 \text{ mg/m}^3$ ), por lo que no es elevada. Por el contrario, la concentración de fondo que se determinó fue de orden de magnitud mayor ( $0,3436 \text{ mg/m}^3$ ), representando, *a priori*, mayor riesgo. Analizando los datos en profundidad, se aprecia que los valores de masa obtenidos en las diferentes muestras difieren únicamente en el último decimal de una balanza que pesa en gramos, por lo que esta variación se puede relacionar con el error del equipo (por ejemplo, por una variación de la humedad del filtro) y no sería significativo. Por tanto, no se consideran representativos los valores obtenidos con el ciclón para estas medidas, ya que no se puede asegurar que sean debidos a las partículas recogidas y no al error de la balanza.

Los datos observados en la visita a las instalaciones de la empresa denotan niveles elevados de nanomateriales en el ambiente durante la mayor parte del proceso y poca variabilidad de estos niveles en las diferentes zonas de medida. Debido al alto nivel de actividad, con un amplio gradiente de temperatura y múltiples procesos simultáneos sin pausa a su alrededor, y a la acumulación del llamado “monómero” a la salida del conducto del hilo, es improbable que estos incrementos se deban únicamente a la liberación del nanomaterial durante su manipulación, lo que puede determinarse en parte por el análisis de filtros por microscopía.

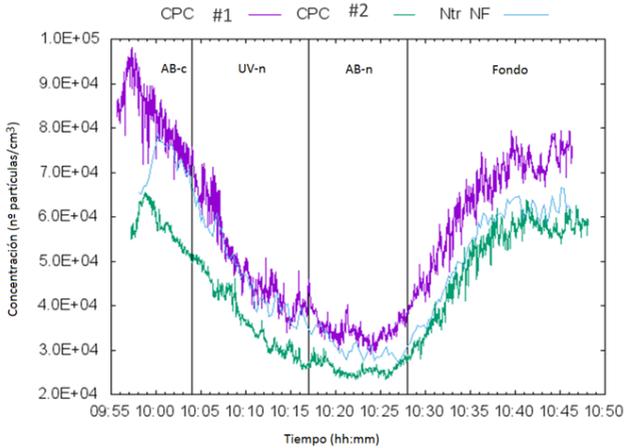
Además, se observa que los aumentos de concentración de partículas por debajo de 300 nm no llevan asociado un incremento de tamaño. Sin embargo, las partículas por encima de los 300 nm sí registran una mayor variabilidad de tamaño, lo que indica la liberación al ambiente de partículas de mayor tamaño o la aglomeración de las existentes, hecho que se corrobora con el aumento de la masa a medida que se aumenta la distancia de la fuente de emisión.

Después de estudiar este proceso y analizar los resultados obtenidos y, a la vista de las múltiples fuentes de emisión de altas concentraciones en la fábrica y considerando los principales componentes del hilo, la plata y en el caso de la PA-66, la hexametildiamina y el ácido adípico, es improbable que exista un riesgo de exposición a nanopartículas de plata. El porcentaje de aplicación de esta es inferior al 5% y su presencia en el ambiente es prácticamente residual, como indica el análisis de filtros, por lo que las altas concentraciones de partículas pueden ser debidas a la maquinaria y procesos cercanos a altas temperaturas y al ambiente general de la fábrica.

### **PROCESO 3: Mezcla de dispersiones para el acabado**

Durante el vertido de líquidos, no se observa ninguna liberación de partículas en los equipos. Por el contrario, hay una disminución continua de la concentración que podría deberse al aumento local de humedad debido a la manipulación de líquidos (ver figura 25).

**Figura 25.** Concentraciones en número de partículas en el campo cercano registradas por los CPC (morado y verde) y Nanotracer (azul) durante el vertido.



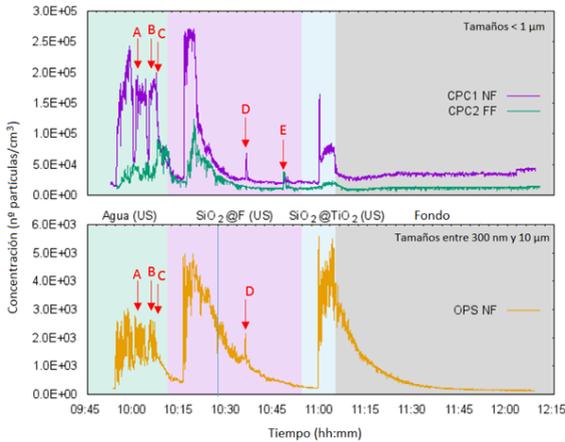
Tampoco hay cambios significativos ni en el tamaño ni en la concentración. Durante las tareas de vertido se detectan partículas con un diámetro medio cercano a 400 nm, en todos los casos (AB-c, UV-n y AB-n).

En el análisis elemental se han detectado partículas que contienen principalmente carbono y que pueden ser partículas orgánicas como polvo atmosférico o algún compuesto orgánico utilizado en las instalaciones. También se detectaron elementos metálicos como silicio, aluminio, zinc o hierro. Estos elementos también pueden provenir del polvo inorgánico de origen ambiental (óxidos de metal) o de cualquier compuesto utilizado en la instalación. Solo se ha encontrado una partícula que contiene plata, elemento comúnmente utilizado en productos antimicrobianos.

#### **PROCESO 4: Aplicación de acabado por spray ultrasónico (US)**

Se realiza una primera aplicación únicamente con agua y, a continuación, la pulverización consecutiva de las dos soluciones de nanomateriales con SiO<sub>2</sub> dopado con flúor y con TiO<sub>2</sub> respectivamente. En la figura 26 se puede observar el efecto de cada actividad para tamaños inferiores a 1 µm en el campo cercano y lejano (arriba), así como para las partículas entre 300 nm y 10 µm en el campo cercano (abajo).

**Figura 26.** Concentración en número de partículas durante las fases de pulverización ultrasónica: (arriba) de tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$  en el campo cercano y lejano; (abajo) tamaño entre 300 nm y 10  $\mu\text{m}$  en el campo cercano (abajo).



Durante la aplicación de agua, la concentración media de partículas liberadas al ambiente es de 125.000 partículas/cm<sup>3</sup>, pero se incrementa bruscamente hasta alcanzar las 243.000 partículas/cm<sup>3</sup>, llegando en el campo cercano a valores próximos e incluso superiores a los valores de concentración máximos durante la aplicación de la dispersión con nanomateriales, para los que se registra una concentración media de 55.200 partículas/cm<sup>3</sup> en el caso del SiO<sub>2</sub>-F y de 44.800 partículas/cm<sup>3</sup> para el SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Debido a la inocuidad del agua, se probó el efecto de la campana extractora. Se observa cómo en ninguno de los casos hay un efecto relevante de la campana, incluso decreciendo la concentración en el campo cercano, y aumentando en el lejano una vez se vuelve a encender, pudiendo ser a causa de las turbulencias creadas.

El pico C corresponde con el momento de la limpieza del cabezal de pulverización, por el que se hace pasar aire limpio. En este caso, al igual que la aplicación con agua, se registra un aumento de la concentración de partículas, con niveles superiores en el campo lejano y que permanecen más tiempo en el ambiente, posiblemente por la resuspensión de material en la sala.

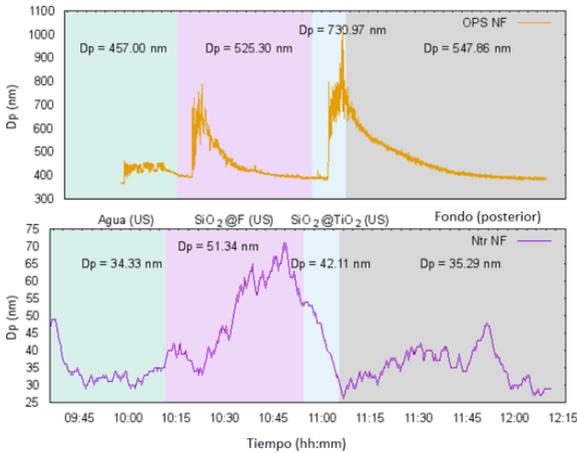
La pulverización de la dispersión de SiO<sub>2</sub>-F registra un incremento muy significativo en todos los rangos y zonas medidas, y, aunque es de corta duración (43 min), la caída hasta el estado inicial es progresiva, siendo más lenta para el caso de las partículas de mayor tamaño. El pico D corresponde con la limpieza de los conductos de aire, momento en el que se registra un incremento puntual solo en el campo cercano para un rango amplio de tamaños. El pico E, que solo aparece en el campo lejano, corresponde con un proceso de mezcla con un agitador de la dispersión que se va a aplicar a continuación.

La aplicación de la dispersión de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  refleja un incremento mucho menor a los anteriores para los rangos submicrométricos, prácticamente inapreciable en el campo lejano, sin embargo, muy elevado en el caso de los tamaños mayores, lo que indica la liberación de partículas de mayor tamaño que en los casos anteriores.

A este respecto, hay que resaltar el rápido decaimiento de la concentración de partículas que están por debajo del micrómetro. Tras la aplicación de la dispersión, baja drásticamente la concentración. Para las partículas de mayor tamaño, la disminución es lenta y progresiva.

En la sala de aplicación se producen variaciones de temperatura y humedad debidas al proceso de pulverización ultrasónica, que provocan incrementos en la concentración de partículas liberadas. Cuando comienza la aplicación, se registra un incremento rápido de la humedad relativa en el ambiente, mientras que la temperatura se reduce un porcentaje poco significativo pero proporcional al incremento de humedad hasta casi un 10%. Asimismo, se registra una variación del tamaño de partículas a lo largo del proceso (ver figura 27). Los valores altos de humedad favorecen la tendencia a la aglomeración de las partículas, detectando en algunos casos partículas de hasta  $10\ \mu\text{m}$ .

**Figura 27.** Variación de diámetro de las partículas durante diferentes fases de la pulverización. Arriba, tamaño medio por encima de  $300\ \text{nm}$  y abajo, por debajo de  $300\ \text{nm}$ .



Para determinar la cantidad de partículas incidentales e intencionadas generadas durante el proceso, se midieron los mismos parámetros durante el fondo nocturno en la sala. Los resultados de las mediciones muestran que la concentración submicrométrica se mantiene prácticamente constante, mientras que la de tamaños mayores se incrementa progresivamente durante la noche, posiblemente debido a la aglomeración de las partículas, ya que tanto la masa como el diámetro permanecen casi inalterados. Además, se considera el decaimiento, es decir, el

tiempo que tarda la concentración en volver a su valor inicial (fondo posterior o *background* posterior).

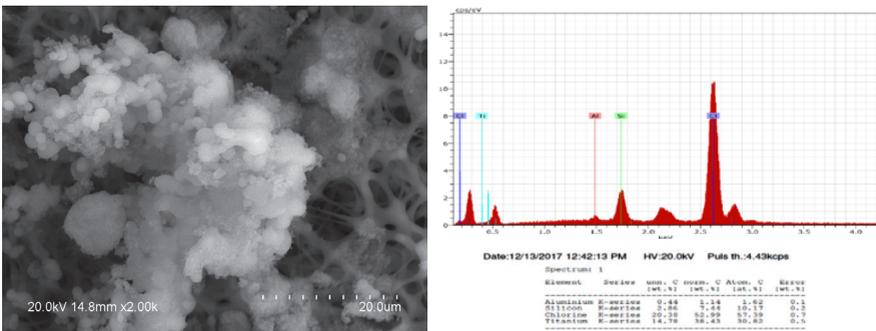
La ratio entre la concentración del nivel de fondo y la concentración de la actividad da una idea de cómo el proceso libera al ambiente tamaños de partícula submicrométricos, a pesar de ser un proceso en húmedo, superando el triple de la concentración inicial.

El hecho de que la aplicación por pulverización con agua sea la que tiene la ratio más elevada se debe a que es la más constante, mientras que en las dispersiones de  $\text{SiO}_2$  se incluye la parte del decaimiento. Si se considerase solo la parte de pulverización, se obtendrían unos valores de 16,5 y 10 para la dispersión de  $\text{SiO}_2$ -F y  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  respectivamente en el campo cercano, frente a un ratio para el agua de 7,80. Sin embargo, para las partículas de mayor tamaño no llega a superar el 50% del valor del fondo ni en concentración ni en masa, por lo que es claro que la liberación se produce por el proceso ultrasónico, afectando a las partículas por debajo de 1  $\mu\text{m}$ .

Del análisis elemental se observa en la mayoría de los filtros que muchas partículas están agregadas. En cuanto al microanálisis de las partículas del filtro, en casi todas ellas se encuentran los elementos carbono, oxígeno y cloro, característicos del filtro, además de nanopartículas de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), y flúor (F), tal y como se esperaba.

El silicio se encuentra presente en muy pequeñas cantidades en la mayoría de las muestras (0,5-2% p/p), aunque se analizan dos muestras con los valores de contenido en Si más altos (7,5 y 8% p/p). El titanio tan solo se ha observado en algunas muestras, siendo la que más titanio contenía un 14,78% p/p, mientras que el flúor tan sólo se observó en una única muestra, en 1 de las 3 nanopartículas observadas, siendo su contenido del 11,5% p/p. Por tanto, se encontraron trazas de nanomateriales en todos los procesos. En la figura 28 se puede observar la muestra que contenía más titanio, un 38,5% p/p.

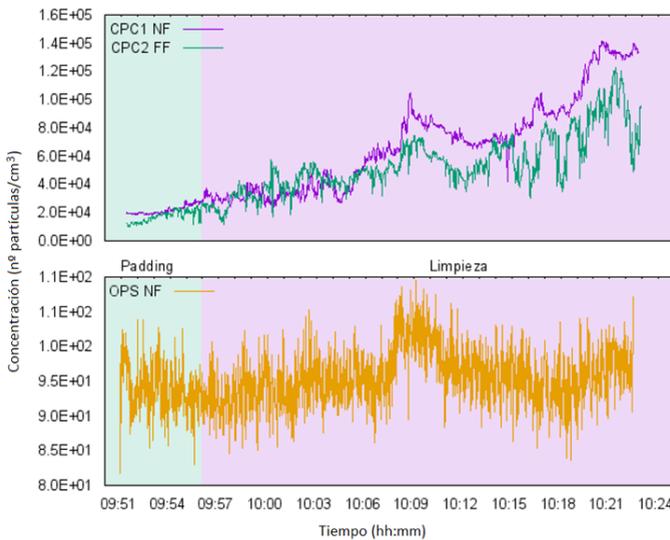
**Figura 28.** Imagen de microscopía SEM de muestra recogida durante la aplicación ultrasónica de la dispersión con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  (izquierda) y resultados del análisis por espectrometría EDX del filtro (derecha).



## PROCESO 5: Aplicación de acabado por padding con $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

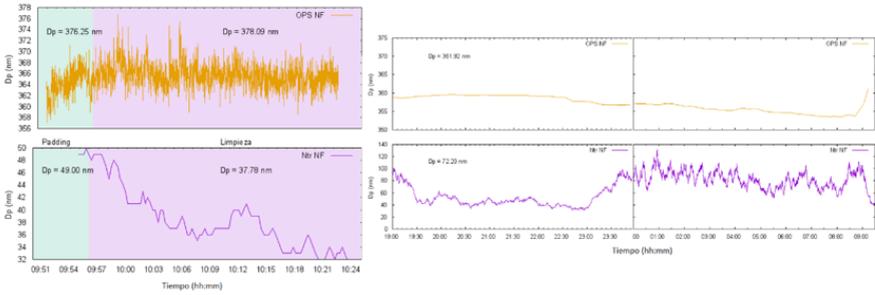
Se parte de un nivel de fondo de 31.500 partículas/cm<sup>3</sup> medido con el CPC, aunque se registra un pequeño incremento a las 23:00 horas (que puede deberse al apagado de sistemas de calefacción o ventilación del recinto) para volver a decaer progresivamente durante la noche. Durante el proceso, la concentración de partículas va aumentando, si bien es más acusada cuando se llevan a cabo las tareas de limpieza tras el proceso de *padding*. Este aumento se aprecia tanto en campo cercano como lejano donde se ha medido con los CPC, lo que hace pensar en la influencia de procesos externos. Las mediciones realizadas en campo cercano con el OPS registran una concentración aproximadamente constante, aunque con gran nivel de ruido (ver figura 29).

Figura 29. Concentraciones en número de partículas durante la aplicación mediante *padding*.



En cuanto al tamaño de las partículas liberadas, se observa que en el rango superior a 300 nm el diámetro de las partículas permanece prácticamente constante mientras que, en el rango inferior a 300 nm, se aprecia un decrecimiento del diámetro durante el proceso de *padding*, pero sobre todo durante el proceso de limpieza. Existe una secadora industrial emitiendo calor, lo que podría estar generando partículas durante el proceso, ya que tanto el *padding* como la limpieza posterior se realizan en condiciones altas de humedad y puede favorecer la formación de agregados, motivo por el que se registra un tamaño medio casi constante por encima de los 300 nm. Si se comparan los tamaños al final de las medidas con los del fondo nocturno, se ve que el diámetro medio ha decrecido casi a la mitad en el rango inferior a 300 nm (ver figura 30).

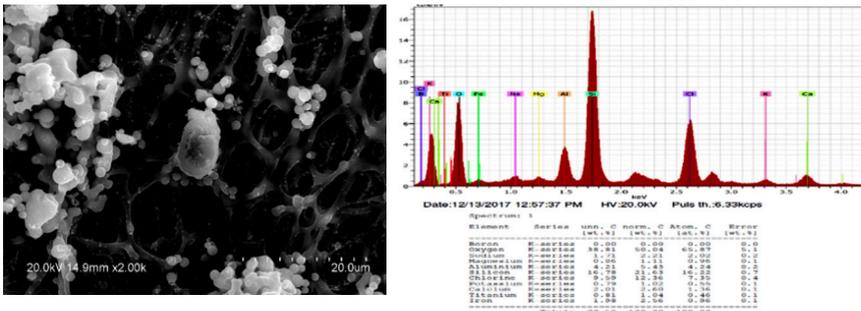
**Figura 30.** Variación del diámetro de las partículas durante la aplicación mediante *padding* (izquierda) y fondo nocturno (derecha). Arriba, tamaño medio por encima de 300 nm y abajo, por debajo de 300 nm.



Las concentraciones registradas durante la actividad solo superan el nivel de fondo para los tamaños submicrométricos durante el proceso de limpieza. Por tanto, la fuente de exposición no es clara, debido en principio a esa influencia de los procesos externos simultáneos y a las dimensiones de la planta en comparación con las de la zona de *padding*, por lo que el nivel de riesgo, *a priori*, es bajo, pero no excluyente.

En el análisis elemental de la mayoría de los filtros se observan muchas partículas que están agregadas, a excepción de una muestra que corresponde con los procesos de *padding* y limpieza posterior que contenía pocas partículas no agregadas (ver figura 31). En cuanto al microanálisis de las partículas del filtro, en casi todas ellas se encuentran los elementos carbono, oxígeno y cloro característicos del filtro. En estos filtros se esperaba encontrar nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  y de  $\text{TiO}_2$ . Se ha determinado silicio en la mayoría de las muestras, pero en pequeñas cantidades (0,5-2% p/p), aunque en una de ellas se alcanzó un contenido de 21,6% p/p. El titanio se ha observado en dos muestras analizadas, pero en cantidades no muy significativas (1-1,8% p/p).

**Figura 31.** Imagen de microscopía SEM de muestra recogida durante el proceso de aplicación por *padding* y limpieza (izquierda) y resultados del análisis por espectrometría EDX del filtro (derecha).

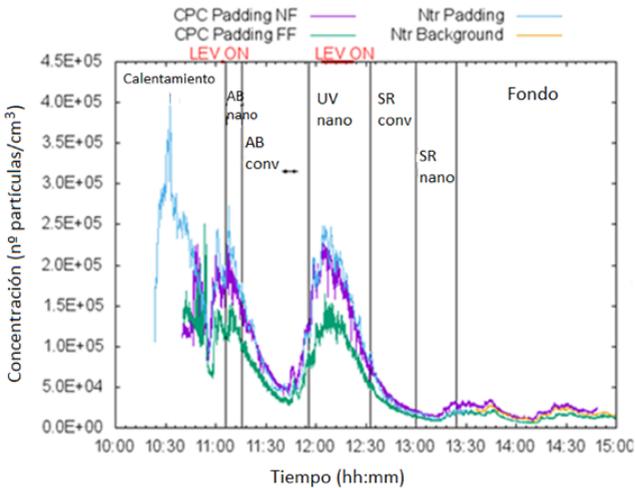


## PROCESO 6: Aplicación de acabados (antimanchas, de protección ultravioleta, antibacterianos y retardante de llama) por padding

- Fábrica 1:

Cerca de la fuente se mide con el Nanotracer y un CPC, además de colocar la bomba de muestreo para tomar las muestras en filtro. En el campo lejano se sitúa el otro CPC y el OPS. El nivel de fondo registrado antes de comenzar el proceso es de 180.000 partículas/cm<sup>3</sup> aproximadamente, mientras que durante el proceso se alcanzan picos de hasta 2.000.000 partículas/cm<sup>3</sup> (ver figura 33). Se estudió la influencia de la ventilación, para lo que se abrió la campana en un proceso durante 15 minutos para comparar el rendimiento de la ventilación en la exposición, que corresponde con la indicación LEV ON en la figura 32.

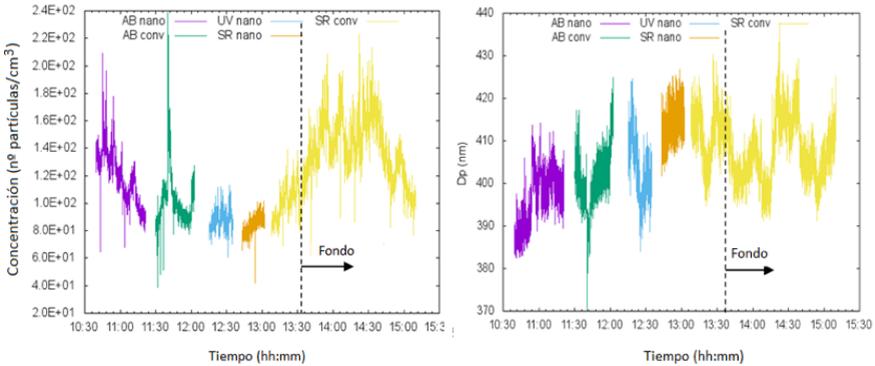
**Figura 32.** Concentración en número de partículas durante la aplicación de acabados antimanchas (SR), protección ultravioleta (UV) y antibacteriana (AB) por padding registradas con CPCy Nanotracer. Conv: convencional.zzz



Aunque las concentraciones cambian significativamente con respecto al fondo, no se puede asegurar que exista una relación directa con el contenido de nano-material del baño, ya que existen muchos procesos cercanos en la misma nave donde se ubica la máquina de relleno (aunque ninguno inmediatamente cerca de la máquina) que generan gran cantidad de vapores que fluyen del agua residual subterránea y temperaturas elevadas desde los hornos y lavadoras de alrededor, que podrían interferir en las mediciones. Cuando se activó la extracción localizada (LEV ON), se registró un ligero aumento de la concentración, probablemente debido a la turbulencia generada y a los vapores que fluyen a través de la contención de aguas residuales, pero volvió a disminuir al desconectarla. El sistema de extracción se usó principalmente para reducir el olor de los aditivos.

Con el CPC y el Nanotracer se registraron prácticamente las mismas concentraciones, mientras que el OPS midió órdenes de magnitud inferiores, por lo que se presupone que la mayoría de las nanopartículas en el aire son de tamaños inferiores a 300 nm. El diámetro medio registrado por el OPS en campo lejano aumenta ligeramente a lo largo del proceso, probablemente debido a la aglomeración o agregación causada por la alta humedad, pero no cambia significativamente entre los distintos tipos de acabados y se mantiene en el rango entre 390-420 nm (ver figura 33).

**Figura 33.** Concentración en número de partículas (izquierda) y diámetro medio de las partículas (derecha) durante el proceso de relleno registrados por el OPS en el campo lejano.

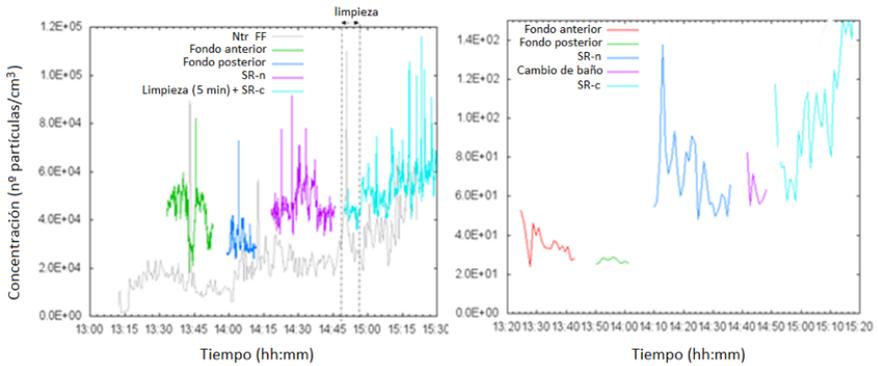


Del análisis de las partículas recogidas en los filtros se determinaron en algunas muestras partículas de Si y Ag.

- Fábrica 2:

Se efectúan mediciones durante la aplicación del producto antimanchas basado en nanomateriales (SR-n) y del producto convencional (SR-c), realizando entre ambos procesos una limpieza con agua (ver figura 34). Se registra un ligero aumento de la concentración de partículas con respecto al nivel de fondo durante la aplicación del producto. Sin embargo, no hay diferencias significativas entre la aplicación del producto con nanopartículas y el convencional, siendo incluso un poco mayor la concentración media registrada por los diferentes equipos (CPC, Nanotracer y OPS) cuando se utiliza el producto convencional (46.000 partículas/cm<sup>3</sup> frente a 53.400 partículas/cm<sup>3</sup>).

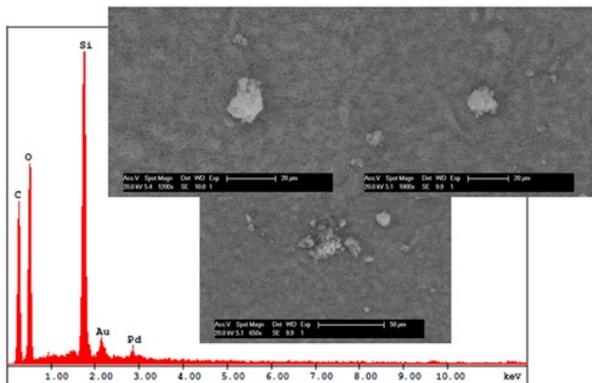
**Figura 34.** Concentración en número de partículas en el ambiente durante la aplicación del acabado antimanchas registrada con Nanotracer y CPC (izquierda) y OPS (derecha).



Los valores de concentración de partículas obtenidos tanto con el CPC como con el Nanotracer son similares (y, en general, bastante altos), lo que implica que las concentraciones obtenidas están relacionadas con partículas de tamaño inferior a 300 nm. No ocurre lo mismo con los resultados del OPS, que muestran una concentración de partículas de tamaño superior a 300 nm bastante baja. No obstante, al analizar el diámetro de las partículas se observa que permanece estable durante toda la actividad, descartándose la formación de agregados o aglomerados.

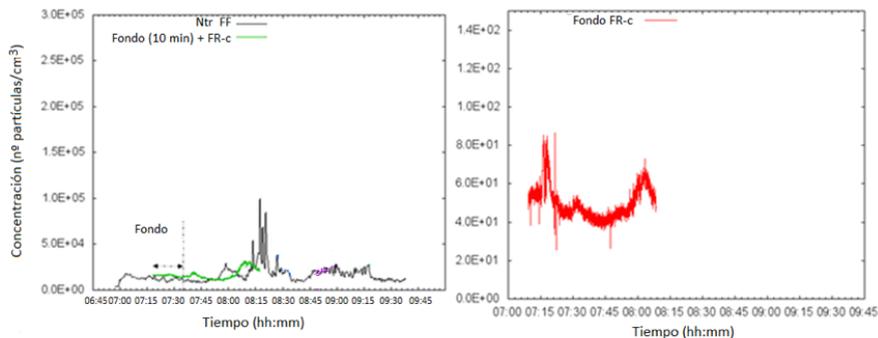
En el análisis por microscopía SEM y EDX de las muestras tomadas en filtro se han detectado principalmente partículas que contienen metales tales como Si y Al, así como otros elementos metálicos como Fe, K, Mg, Ca o Ti (ver figura 35). Estos elementos pueden provenir de productos utilizados en las instalaciones, pero también son elementos que se pueden encontrar comúnmente en el polvo ambiental (en forma de óxidos metálicos). Las muestras de fondo de la fábrica presentan también rastros de metales, probablemente de los materiales calentados en los hornos, y principalmente del polvo.

**Figura 35.** Imágenes de microscopía SEM y análisis EDX de muestras recogidas durante la aplicación del producto antimanchas basado en nanomateriales (SR-n).



En el caso de la aplicación del retardante de llama convencional (FR-c) como acabado del tejido, no se observa un aumento significativo en la concentración de partículas, aunque sí hay un ligero incremento al final del proceso (ver figura 36). Los diámetros de las partículas se mantienen estables durante el proceso.

**Figura 36.** Concentración en número de partículas en el ambiente durante la aplicación del retardante de llama registrada con Nanotracer y CPC (izquierda) y OPS (derecha).

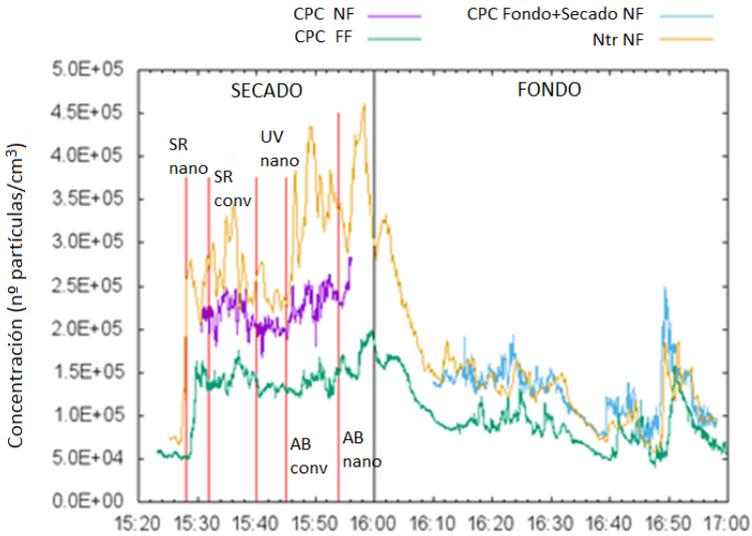


Del análisis de los filtros por microscopía SEM y EDX se observa que la composición de las partículas durante la aplicación del producto FR-c es similar a las partículas del fondo (principalmente polvo). Dado que el compuesto aplicado es un líquido denso, cabe esperar una baja posibilidad de liberación, lo que se confirma en los resultados de la medición. Asimismo, no se detectan trazas de los componentes principales del producto retardante de llama en la composición de las nanopartículas.

### PROCESO 7: Secado

Cuando las telas salen del horno, aún a alta temperatura, se detecta un aumento de concentración con respecto al nivel de fondo registrado (100.000 partículas/cm³). Además, se observa una gran diferencia entre las medidas obtenidas en campo cercano y lejano. En campo lejano la concentración obtenida es similar al nivel de fondo (150.000 partículas/cm³) mientras que en campo cercano ese valor se duplica (350.000 partículas/cm³), lo que indica que hay una liberación de partículas al ambiente debida al proceso (ver figura 37).

**Figura 37.** Concentración en número de partículas en el campo cercano (NF) y lejano (FF) registradas mediante CPC y Nanotracer durante el secado de los tejidos con distintos acabados: SR antimanchas, AB antibacteriano, conv: convencional.



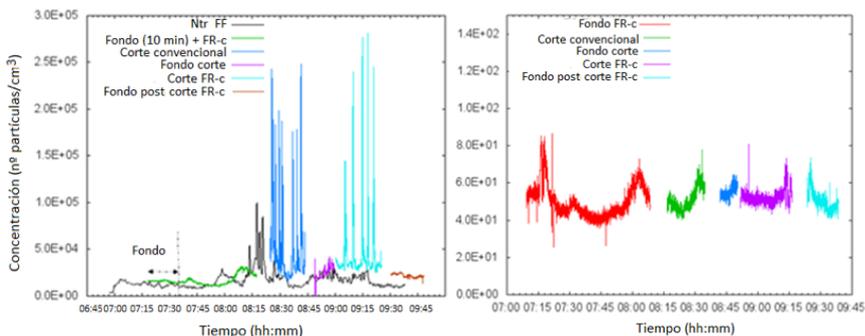
Si se analiza la liberación relacionada con el material de relleno o con la tela en detalle, se detecta que la mayor concentración de nanopartículas se genera durante el secado de los tejidos con aplicación de aditivos antibacterianos, tanto para el nanoescalado como para el convencional.

No obstante, del análisis de los filtros por microscopía se extrae que la mayor parte de los elementos detectados provienen de la maquinaria y características de la sala y no de la liberación del nanomaterial cuyos elementos nanoparticulados principales no han sido detectados.

### PROCESO 8: Corte

El proceso de corte se realiza sobre el tejido acabado con el retardante de llama convencional después del secado. Previamente, se realiza también el corte de un tejido convencional, sin acabado con FR-c, para su posterior comparación. Cabe esperar que durante el proceso de corte del tejido seco se libere una mayor cantidad de partículas al ambiente, produciendo un aumento de la concentración (ver figura 38).

**Figura 38.** Concentración en número de partículas en el ambiente durante la aplicación del retardante de llama y posterior corte registrada con Nanotracer y CPC (izquierda) y OPS (derecha).



Durante el proceso de corte, ya sea del tejido convencional o del tejido acabado con FR-c, se registran concentraciones medias de 47.500 partículas/cm<sup>3</sup> y 44.000 partículas/cm<sup>3</sup> respectivamente, por lo que no se aprecian grandes variaciones entre los dos productos. En ambos casos las partículas liberadas tienen un tamaño medio superior a los 300 nm, que se mantiene constante.

Las concentraciones medidas están 1,72 veces por encima del nivel de fondo en el caso del tejido tratado y 1,86 para el tejido convencional. No obstante, parte de las partículas liberadas durante el proceso de corte pueden tener su origen en el proceso de combustión del motor y las chispas generadas en la fricción de la cuchilla, por lo que se pueden enmascarar los resultados.

En el análisis de los filtros se detecta la presencia de diferentes metales procedentes de la fricción de las cuchillas de la máquina de corte.

## 7.9. Conclusiones del estudio cuantitativo

En el sector textil, tienen lugar varios procesos que ocurren simultáneamente. La temperatura y humedad elevadas, la velocidad de los procesos (en particular la aplicación de acabados), la configuración de las máquinas en las empresas visitadas y la aplicación del nanomaterial en fase líquida pueden hacer que la liberación del nanomaterial haya sido baja en comparación con la concentración de fondo. Además, esto hace que el tiempo disponible para las mediciones también sea corto.

Analizando los resultados obtenidos, se observa que la concentración de partículas de fondo aumenta progresivamente durante el día. Esto puede deberse a su acumulación, ya que hay pocas corrientes que muevan las partículas en el aire (generalmente ventilación natural); y las altas temperaturas alcanzadas en el lugar de trabajo debido a la actividad de maquinaria y hornos secadores, que provocan una liberación incidental de partículas.

Sin embargo, hay picos significativos de concentración durante el proceso de aplicación de acabados por *padding*, pero no una identificación directa de las causas, ya que no se ha encontrado presencia significativa de nanopartículas relacionadas con el proceso en el análisis microscópico de los filtros, por lo que estos picos de concentración pueden deberse a otros motivos, como la generación de vapores del agua residual o a la diferente configuración de las telas que se adhieren en diferente medida a la mezcla de relleno o debido a procesos adyacentes.

Solamente en el caso del acabado por aplicación ultrasónica de la dispersión se detecta una exposición directa debido al proceso y a la alta energía a la que se aplica la dispersión, propiciando su nebulización. A pesar de las medidas de control implantadas (ventilación y equipos de protección individual), existe una concentración muy elevada de nanomateriales en el ambiente, por lo que debería considerarse un encerramiento del proceso.

En el caso de los hornos de secado, cada horno está aislado en su mayor parte y poseen ventilación independiente. Los valores del nivel de fondo son similares en todos los puntos, sin distinción entre los registrados por el CPC y por el Nano-tracer, lo que significa que la mayoría de las partículas tienen un tamaño inferior a 300 nm.

A pesar de que se registró un aumento significativo de concentración en el campo cercano durante el secado, fue posiblemente debido a las altas temperaturas alcanzadas, ya que el análisis complementario de los filtros donde se quedan retenidas las nanopartículas no mostró una concentración significativa debida a los nanomateriales sino al fondo, polvo y elementos del proceso.

No hubo liberación durante el vertido y mezclado de líquidos y el nivel de fondo durante la noche refleja los diferentes procesos que tienen lugar simultáneamente y la dificultad para identificar fuentes específicas de exposición.

No existen diferencias significativas entre la aplicación del producto convencional y el nanocomponente con respecto al fondo, por lo que no hay una liberación relevante derivada de la aplicación del producto en la matriz líquida. Además, los filtros no muestran una liberación significativa de ninguno de los productos al ambiente, aunque existe una cantidad considerable de metales en el aire, debido tanto al calor de las máquinas, como a la alta actividad detectada en el corte de telas, que da lugar a la liberación de metales de la máquina de corte (partículas). Además, los diámetros son bastante estables y generalmente no se detecta una aglomeración notable o agregación de partículas.

Por tanto, los niveles de exposición se deben en gran medida a las condiciones del proceso (temperatura y humedad altas, procesos simultáneos contributivos, maquinaria) y no al elemento nanoparticulado, que generalmente se encuentra embebido en una dispersión líquida y en concentraciones muy reducidas (<5% p/p).

## BIBLIOGRAFÍA

1. Norma UNE-ISO/TR 12885:2010 IN. Nanotecnologías. Prácticas de seguridad y salud en lugares de trabajo relacionados con las nanotecnologías.
2. María Teresa Costa, Néstor Duch. La renovación del sector textil-confección en España. Proceso de ajuste y contenido tecnológico. Economía Industrial Núm. 355: 356 La renovación de la industria tradicional española. Ministerio de Industria, Comercio y Turismo. Año 2005. Págs. 263-272. <https://www.mincotur.gob.es/Publicaciones/Publicacionesperiodicas/EconomiaIndustrial/RevistaEconomiaIndustrial/355/1PAG%20263-272.pdf>
3. UGT. Guía de prevención de riesgos psicosociales en el sector textil. 2006.
4. ObservatoryNano. *Report on Nanotechnology & Textiles. Medical Textiles, Sport/Outdoor Textiles*. April 2010.
5. ObservatoryNano. *Report on textiles n° 1*. May 2009.
6. Almeida, L. y Ramos, D. *Health and safety concerns of textiles with nanomaterials IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 254*, 2017. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/254/10/102002/pdf>
7. *Fact Sheet nano products. Use of nanomaterials in textiles*. 2013. Federal Environment Agency (Umweltbundesamt). [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/datenblatt\\_nanoprdukte\\_textilien\\_e.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/datenblatt_nanoprdukte_textilien_e.pdf)
8. Jeevani, T. "Nanotextiles-A Broader Perspective" *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology* 2011, 2-7. <https://www.longdom.org/open-access/nanotextiles-a-broader-perspective-2157-7439.1000124.pdf>
9. Rezwan Mahmud, Farhatun Nabi. *Application of nanotechnology in the field of textile. IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering (IOSR-JPTE)*. Volume 4, Issue 1 (Jan. - Feb. 2017), pp 01-06. <https://iosrjournals.org/iosr-jpte/papers/Vol4-Issue1/A04010106.pdf>
10. Ecotex Nano. *Life cycle analyses and risk analyses of nanomaterials used in textile finishing*. . Newsletter, 02 February 2016. [https://projects.leitat.org/wp-content/uploads/2016/02/ecotex-nano\\_newsletter02.pdf](https://projects.leitat.org/wp-content/uploads/2016/02/ecotex-nano_newsletter02.pdf)
11. Nanorama textile. Nano-Portal: *Safe handling of Nanomaterials*. DGUV. Disponible en: <http://nano.dguv.de/en/nanoramas/nanorama-textile/>
12. Ali K. Yetisen, Hang Qu, Amir Manbachi, Haider Butt, Mehmet R. Dokmeci, Juan P. Hinestroza, Maksim Skorobogatiy, Ali Khademhosseini. *Nanotechnology in textiles*. ACS Nano, 2016, 10 (3), pp. 3042–3068. [https://core.ac.uk/reader/185493244?utm\\_source=linkout](https://core.ac.uk/reader/185493244?utm_source=linkout)

13. Martel, S., Melchor, A. y Mesta, L. (2016). Aplicaciones de nanopartículas en textiles para el diseño de interiores. Espacio I+D Innovación más Desarrollo 5 (10) 152-180. [https://www.researchgate.net/publication/295854571\\_Aplicaciones\\_de\\_nanopartículas\\_en\\_textiles\\_para\\_el\\_diseño\\_de\\_interiores](https://www.researchgate.net/publication/295854571_Aplicaciones_de_nanopartículas_en_textiles_para_el_diseño_de_interiores)
14. Klenke, M. (2008). *First results for safe procedures for handling nanoparticles. Dissemination Report DR321 -200810-6.*
15. Informe CEN/TR 17222:2019 *Textile products and nanotechnologies - Guidance on tests to simulate nanoparticle release - Skin exposure.* [https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP\\_PROJECT:37917&cs=18CF-3D6C70E79B49DAE6F4B380DA53159](https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP_PROJECT:37917&cs=18CF-3D6C70E79B49DAE6F4B380DA53159)
16. Kim, T. H., Kim, M., Park, H. S., Shin, U. S., Gong, M. S., & Kim, H. W. (2012). *Size-dependent cellular toxicity of silver nanoparticles. Journal of Biomedical Materials Research, Part A, 100A: 1033–1043.* <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jbm.a.34053>
17. Marilyn F. Hallock, Pam Greenley, Lou DiBerardinis, Dan Kallin. *Potential risks of nanomaterials and how to safely handle materials of uncertain toxicity. Journal of Chemical Health and Safety, Volume 16, Issue 1, 2009, Pages 16-23.* <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1871553208000492>
18. Larese Filon, F, Mauro, M, Adami, G, Bovenzi, M and Crosera, M 2015. *Nanoparticles skin absorption: New aspects for a safety profile evaluation. Regulatory Toxicology and Pharmacology 72 issue 2, páginas 310–322.* <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S027323001500104X?via%3Dihub>
19. Sayes, C.M.; Wahi, R.; Kurian, P.A.; Liu, Y.; West, J.L.; Ausman, K.D.; Warheit, D.B.; Colvin, V.L. 2006. *Correlating Nanoscale Titania Structure with Toxicity: A Cytotoxicity and Inflammatory Response Study with Human Dermal Fibroblasts and Human Lung Epithelial Cells, Toxicol. Sciences 92(1), 174-185.* <https://academic.oup.com/toxsci/article/92/1/174/1642964>
20. Bhattacharya, K.; Davoren, M.; Boertz, J.; Schins, R.P.F.; Hoffmann, E.; Dopp, E. 2008. *Titanium dioxide nanoparticles induce oxidative stress and DNA-adduct formation but not DNA-breakage in human lung cells. Part. Fibre. Toxicol. Vol 6: pp 17.* <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2711958/>
21. Cheng TH et al. *Bronchiolitis Obliterans Organizing Pneumonia Due in Titanium Nanoparticles in Paint. Ann Thoracic Surgery 2012; 93(2): 666-689.* [https://www.annalthoracicsurgery.org/article/S0003-4975\(11\)01824-8/fulltext](https://www.annalthoracicsurgery.org/article/S0003-4975(11)01824-8/fulltext)
22. Wijnhoven, S.W.P.; Peijnenburg, W.J.G.M.; Herberts, C.A. et al. 2009. *Nano-silver: a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment, Nanotoxicology, 1-30.* [https://www.researchgate.net/publication/228665362\\_Nano-silver\\_-\\_A\\_review\\_of\\_available\\_data\\_and\\_knowledge\\_gaps\\_in\\_human\\_and\\_environmental\\_risk\\_assessment](https://www.researchgate.net/publication/228665362_Nano-silver_-_A_review_of_available_data_and_knowledge_gaps_in_human_and_environmental_risk_assessment)

23. Trop M, Novak M, Rodl S, Hellbom B, Kroell W, Goessler W. *Silver-coated dressing acticoat caused raised liver enzymes and argyria-like symptoms in burn patient. J Trauma.* 2006;60 (3):648–652. [https://journals.lww.com/jtrauma/Abstract/2006/03000/Silver\\_Coated\\_Dressing\\_Acticoat\\_Caused\\_Raised.28.aspx](https://journals.lww.com/jtrauma/Abstract/2006/03000/Silver_Coated_Dressing_Acticoat_Caused_Raised.28.aspx)
24. Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR). *European Commission.* (2009). *Risk Assessment of Products of Nanotechnologies.* [http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/04\\_scenih/ docs/scenih\\_r\\_o\\_023.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenih/ docs/scenih_r_o_023.pdf)
25. Merget, R.; Bauer, T.; Küper, H.U.; Philippou, S.; Bauer, H.D.; Breitstadt, R.; Bruening, T. 2002. *Health hazards due to the inhalation of amorphous silica fume, Arch. Toxicol.* 75:625. <https://link.springer.com/article/10.1007/s002040100266>
26. Song, Y; Li, X; Du, X. *Exposure to nanoparticles is related to pleural effusion, pulmonary fibrosis and granuloma. European Respiratory Journal* 2009; 34: 559-569. <https://erj.ersjournals.com/content/34/3/559.long>
27. UllA. Vogel, U; Cassee, F. M. *Dose-dependent ZnO particle-induced acute phase response in humans warrants re-evaluation of occupational exposure limits for metal oxides. Particle and Fibre Toxicology* 2018 15:7. [https://www.researchgate.net/publication/323127494\\_Editorial\\_Dose-dependent\\_ZnO\\_particle-induced\\_acute\\_phase\\_response\\_in\\_humans\\_warrants\\_re-evaluation\\_of\\_occupational\\_exposure\\_limits\\_for\\_metal\\_oxides](https://www.researchgate.net/publication/323127494_Editorial_Dose-dependent_ZnO_particle-induced_acute_phase_response_in_humans_warrants_re-evaluation_of_occupational_exposure_limits_for_metal_oxides)
28. Vandebriel, R. J., De Jong, W.H. *A review of mammalian toxicity of ZnO nanoparticles. Nanotechnol Science and Applications.* 2012 Aug 15;5:61-71. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3781722/>
29. Verma, N. K.; Moore, E.; Blau, W.; Volkov, Y.; Ramesh Babu, P. *Cytotoxicity evaluation of nanoclays in human epithelial cell line A549 using high content screening and real-time impedance analysis. Journal of Nanoparticle Research* 14(9):1137. August 2012. [https://www.researchgate.net/publication/230823557\\_Cytotoxicity\\_evaluation\\_of\\_nanoclays\\_in\\_human\\_epithelial\\_cell\\_line\\_A549\\_using\\_high\\_content\\_screening\\_and\\_real-time\\_impedance\\_analysis](https://www.researchgate.net/publication/230823557_Cytotoxicity_evaluation_of_nanoclays_in_human_epithelial_cell_line_A549_using_high_content_screening_and_real-time_impedance_analysis)
30. Bailon-Moscoso, N., Romero-Benavides, J. C. (2016). *Genotoxicidad de los nanomateriales, grandes discrepancias y desafíos. Rev. Toxicol,* 33, 8- 15. <http://rev.aetox.es/wp/wp-content/uploads/2016/06/nanomateriales.pdf>
31. Geranio L., Heuberger M., Nowack B. *The Behavior of Silver Nanotextiles during Washing. Environ. Sci. Technol.* 2009, 43 (21) pp. 8113–8118. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es9018332>

32. Real Decreto 374/2001, de 6 de abril, sobre la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo. <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=-BOE-A-2001-8436>
33. Occupational Safety and Health Branch Labour Department Chemical Safety in the Workplace. *Guidance notes on Chemical Safety in Textile Finishing*, 2003. <https://www.labour.gov.hk/eng/public/os/C/B127.pdf>
34. Golanski, L. et ál. (2008): "Are conventional protective devices such as fibrous filter media, cartridge for respirators, protective clothing and gloves also efficient for nanoaerosols?" Dissemination Report DR325/326 -200801-1. [https://www.nanosafe.org/cea-tech/pns/nanosafe/en/Documents/DR1\\_s.pdf](https://www.nanosafe.org/cea-tech/pns/nanosafe/en/Documents/DR1_s.pdf)
35. OECD. *Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 77. Gold Nanoparticle Occupational Exposure Assessment in A Pilot Scale Facility, Nanomaterials Exposure Case Study. ENV/JM/MONO(2016)60*. [http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono\(2016\)60&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2016)60&doclanguage=en)
36. M. Methner, L. Hodson, a Dames, C. Geraci. *Nanoparticle Emission Assessment Technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials--Part B: Results from 12 field studies.*, *J. Occup. Environ. Hyg.* 7 (2010) 163–76. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15459620903508066>
37. Van Broekhuize, F.A.; Van Broekhuizen, J.C. *Nanotechnology in the European Construction Industry- State of the art 2009- Executive. Summary* [online]. Amsterdam: EFBWW, FIEC, 2009. Disponible en: <http://www.efbww.org/pdfs/Nano%20-%20final%20report%20ok.pdf>







DD.109.1.20