

INFORME FINAL DE INVESTIGACIÓN PROYECTO P0148  
“ESTUDIO EXPLORATORIO II IDENTIFICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN  
PROCESOS INDUSTRIALES DE SOLDADURA Y DE MINERÍA”

EQUIPO RESPONSABLE:

XIMENA ALEJANDRA BLAMEY BENAVIDES  
INGENIERO CIVIL QUÍMICO- EXPERTO EN PREVENCIÓN-MBA  
INVESTIGADOR(A) PRINCIPAL

Dr. EDGAR MOSQUERA VARGAS  
EXPERTO EN TECNICAS MICROSCOPICAS  
CO- INVESTIGADOR 1  
DEPTO. DE CIENCIAS DE LOS MATERIALES- U. DE CHILE

FRANCISCO DIAZ  
INGENIERO FORESTAL CONSULTOR  
CO-INVESTIGADOR 2

SANTIAGO DE CHILE, 31 DE DICIEMBRE DE 2014

Investigación Financiada por la Asociación Chilena de Seguridad a través  
de la Fundación Científica y Tecnológica (FUCYT-ACHS)

## TABLA DE CONTENIDO

|   |    |
|---|----|
| RESUMEN EJECUTIVO.....  | 4  |
| 1. INTRODUCCIÓN.....  | 5  |
| 2. MARCO TEÓRICO.....   | 7  |
| 2.1 ANTECEDENTES DE ESTUDIOS DE EXPOSICIÓN A NANOPARTÍCULAS .....   | 7  |
| 2.2 ANTECEDENTES DE MÉTODOS, DISPOSITIVOS Y ESTRATEGIAS DE MEDICIÓN DE NANO-<br>MATERIALES PRESENTES EN EL AIRE [24]..... | 9  |
| 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....   | 15 |
| 3.1 HIPÓTESIS.....  | 15 |
| 3.2 OBJETIVOS.....  | 15 |
| 4. METODOLOGIA .....  | 16 |
| 4.1 DISEÑO DEL ESTUDIO.....   | 16 |
| 4.2 MÉTODO DE EVALUACIONES .....  | 16 |
| 4.2.1 EVALUACIONES CUALITATIVAS .....   | 16 |
| 4.2.2 EVALUACIONES SEMI-CUANTITATIVAS .....   | 17 |
| 5. RESULTADOS Y ANALISIS .....  | 22 |
| 5.1 MUESTREOS REALIZADOS .....  | 22 |
| 5.2 EVALUACIONES SEMI-CUANTITATIVAS.....  | 23 |
| 5.2.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO POR ESPECTROSCOPIA FRX. 23   |    |
| 5.2.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO POR MICROSCOPIA SEM .....  | 28 |
| 5.2.3 RESULTADOS DEL ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO POR MICROSCOPIA TEM .....  | 32 |
| 5.3 RESULTADOS DE LAS EVALUACIONES CUALITATIVAS.....  | 54 |
| 6. DISCUSION.....   | 56 |
| 7. CONCLUSIONES .....   | 60 |
| 8. ANEXOS .....   | 67 |
| ANEXO 1: PROCEDENCIA Y CODIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS RECOLECTADAS PARA ANÁLISIS<br>EN LABORATORIO. ....                    | 67 |
| ANEXO 2: RESULTADOS DE EVALUACIONES SEMICUANTITATIVAS FRX Y SEM/EDS .....   | 68 |
| A2. EVALUACIONES SEMI-CUANTITATIVAS - COMPOSICIÓN QUÍMICA EN % PESO<br>OBTENIDA MEDIANTE FRX y SEM .....                  | 68 |
| A2.1. EMPRESA 1/PROCESO MINERÍA-TALLER MANTENCIÓN EQUIPOS .....   | 68 |
| A2.1.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR FRX.....   | 68 |

|  |     |
|--|-----|
| A2.1.2 MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y QUÍMICA DE PARTÍCULAS COMPONENTES USANDO SEM .....               | 69  |
| A2.2. EMPRESA 2/PROCESO MINERÍA-MUESTRERA Y MOLINO. ....                                     | 71  |
| A2.2.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR FRX.....  | 71  |
| A2.2.2 MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y QUÍMICA DE PARTÍCULAS COMPONENTES USANDO SEM .....               | 72  |
| A2.3. EMPRESA 3/PROCESO SOLDADURA-PUESTO SOLDADURA ESTRUCTURA EN GALPÓN.....                 | 75  |
| A2.3.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR FRX.....  | 75  |
| A2.3.2 MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y QUÍMICA DE PARTÍCULAS COMPONENTES USANDO SEM .....               | 76  |
| A2.4. EMPRESA 4/PROCESO SOLDADURA-PUESTO SOLDADURA ESTRUCTURA EN CUBÍCULO DE SOLDADURA. .... | 77  |
| A2.4.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR FRX.....  | 77  |
| A2.4.2 MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y QUÍMICA DE PARTÍCULAS COMPONENTES USANDO SEM .....               | 78  |
| A2.5. EMPRESA 5/PROCESO DE FUNDICIÓN-VACIADO DE MATERIAL FUNDIDO .....                       | 80  |
| A2.5.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR FRX.....  | 80  |
| A2.5.2 MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y QUÍMICA DE PARTÍCULAS COMPONENTES USANDO SEM .....               | 80  |
| A2.6. EMPRESA 6/PROCESO DE FUNDICIÓN-VACIADO DE METAL FUNDIDO EN MOLDES DE ARENA .....       | 82  |
| A2.6.1 MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y QUÍMICA DE PARTÍCULAS COMPONENTES USANDO SEM .....               | 82  |
| ANEXO 3: PROCESO PARA REALIZAR EVALUACIÓN CUALITATIVA.....                                   | 85  |
| A3.1 CARACTERIZACIÓN DEL RIESGO HIGIÉNICO PARA REALIZAR LA EVALUACIÓN CUALITATIVA. ....      | 85  |
| A3.2 RESULTADOS DE LAS EVALUACIONES CUALITATIVAS SEGÚN NOTA TÉCNICA NTP .....                | 89  |
| ANEXO 4: FUNDAMENTO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y MICROSCÓPICAS (XRF, SEM Y TEM).....       | 105 |

## RESUMEN EJECUTIVO

*Se realizó un estudio exploratorio sobre la exposición laboral a nanopartículas en procesos de empresas del sector minero, fundición y soldadura.*

*Para evaluar la exposición se utilizó un método cualitativo simplificado y un método semi-cuantitativo basado en las técnicas tradicionales de higiene ocupacional y de espectroscopia y microscopía electrónica para caracterizar las nanopartículas en cuanto a composición elemental, morfología y tamaños.*

*Se evaluó cualitativamente el riesgo de exposición a nanopartículas de sílice y hierro, encontrándose una mayor criticidad en los procesos de preparación de muestras de minerales y de vaciado de colada en moldes de fundición.*

*El análisis de muestras personales y ambientales evidenció la exposición de trabajadores a nanopartículas de sílice, hierro, magnesio, aluminio, manganeso, entre otras. La toxicidad de éstas depende de la morfología y vía de ingreso (la principal vía es por inhalación). Se identificaron morfologías esféricas, irregulares, nano alambres, aglomerados, estructuras cristalinas y amorfas, con tamaños bajo 100 nm.*

*El trabajo realizado entrega la composición elemental y morfológica de las nanopartículas a las cuales se exponen los trabajadores en los procesos evaluados, junto con el alcance de los métodos de evaluación y la necesidad futura de realizar estudios cuantitativos para determinar niveles de exposición y concentraciones.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Recientes estudios estiman que para el año 2020 aproximadamente 10.000.000 de trabajadores estarán expuestos a nano materiales en industrias de nanotecnología, cifra que no incluye a los trabajadores que se exponen a nanopartículas que se generan en sus procesos y que contaminan los ambientes laborales. El estado del arte muestra que aún existen brechas en el conocimiento del efecto de las nanopartículas sobre el organismo del ser humano, toxicología, exposición de los trabajadores y caracterización de las nanopartículas presentes en distintos ambientes laborales, así como en el equipamiento para una evaluación consistente del riesgo higiénico y en los métodos de análisis para cuantificar las nanopartículas.

La preocupación por los posibles efectos adversos para la salud por el contacto con los nano materiales se ha elevado en los últimos 10 años, debido a que diferentes estudios toxicológicos *in vitro* e *in vivo* en animales y cultivos celulares [1-3], han mostrado que los nano materiales presentan a esa escala, propiedades biológicas nuevas tales como la translocación hacia órganos secundarios, inadecuada eliminación por parte de los macrófagos, capacidad de ser transportados a través de los axones de las neuronas sensoriales y, además, que pueden acceder a las estructuras intracelulares tales como las mitocondrias y núcleos. Estas propiedades, que no son apreciables en estos materiales cuando se encuentran en bloque (tamaño del orden de micras), pueden causar daños adicionales o pueden inducir nuevos efectos adversos para la salud. Por lo tanto, es posible que la introducción de nano materiales o la generación por defecto en los procesos en ambientes de trabajo pueda provocar efectos imprevisibles y graves para los trabajadores expuestos a estos materiales.

*En Chile, la situación no dista de la expuesta hasta el momento, porque si bien es cierto no existe una industria consolidada alrededor de la nanotecnología, existen sectores con actividades intensivas en minería, fundición y soldadura, que pueden generar nano materiales a partir de partículas macros durante su procesamiento o uso, con un gran potencial de afectar la salud de los trabajadores. Algunos estudios en laboratorio realizados en ratones han mostrado el efecto nocivo para la salud como consecuencia de la exposición con las partículas generadas en estos procesos [62-64]. A la fecha, el único antecedente nacional en relación a la caracterización de lugares de trabajo con el propósito de identificar nano materiales en el ambiente data del 2012, y fue desarrollado por la Fucyt-Asociación Chilena de Seguridad [4].*

El primer estudio financiado por FUCYT (2011-2012) sobre nanopartículas “Estudio exploratorio de higiene industrial y seguridad básica en unidades de trabajo que generan o manipulan nanopartículas, o que emplean nanotecnología en sus procesos” [4], sólo permitió concluir sobre la presencia de estas partículas y no fue concluyente sobre exposiciones laborales, dado el bajo número de muestras utilizadas en el estudio y el método de análisis que se estaba probando. Este estudio exploratorio no probabilístico, realizado con 2 empresas y 3 laboratorios de investigación en universidades, consideró muestreos ambientales en 3 empresas, permitió identificar por técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), la presencia de nanopartículas (nanotubos de carbono y cobre en laboratorios, contaminantes como manganeso y hierro en procesos de soldadura, y nanopartículas de carbonato de calcio en la fabricación de pinturas), además de proponer un método accesible para su caracterización. Este estudio fue desarrollado en un marco exploratorio inicial con un número de muestras limitado por los recursos disponibles para realizar análisis por microscopía TEM y de análisis composicional.

En el presente proyecto se profundiza y amplía la información sobre la exposición de trabajadores a nanopartículas presentes en los ambientes laborales de empresas chilenas, además de dar continuidad al tema mediante la exploración y avance en el conocimiento de la presencia de nanopartículas en ambientes laborales y la exposición del personal que trabaja en éstos. También se aumentó la experiencia en el empleo de los métodos de muestreo tradicional aplicado a las nanopartículas, ampliando métodos de análisis complementarios a la microscopía TEM, como la microscopía SEM y espectroscopia FRX, y analizando la aplicabilidad de la evaluación cualitativa basada en la Nota Técnica NT 877 utilizada en el primer estudio de nanopartículas.

Tomando en consideración los antecedentes expuestos hasta el momento tanto de la realidad internacional como nacional, el presente estudio tiene por objeto explorar la exposición laboral a nanopartículas en procesos industriales mineros, de fundición y de soldadura en 6 empresas. Lo anterior, con el propósito de sentar las bases para la discusión con los actores implicados (empresa-trabajador-mutualidades), para la toma de conciencia y adopción de medidas en relación a la temática, además de continuar explorando y avanzando en el conocimiento de la presencia y exposición laboral a éstas, empleando algunos de los métodos de muestreo, análisis y evaluación utilizados en el estudio citado anteriormente.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 ANTECEDENTES DE ESTUDIOS DE EXPOSICIÓN A NANOPARTÍCULAS

#### Exposición a nanopartículas y estudios del posible efecto sobre la salud.

La investigación sobre la exposición a nanopartículas y su efecto sobre el organismo de las personas, se encuentra en desarrollo, existiendo hipótesis, estudios de exposición en laboratorio y algunos casos científicamente reportados. El “*Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en sécurité du travail*” (IRSST, en francés) [5], publicó un informe donde se revisa la información existente hasta el año 2007 sobre la tóxica cinética y efectos en la salud de las nanopartículas según la vía de exposición, teniendo en cuenta su comportamiento en diferentes animales bajo condiciones de laboratorio. Los compuestos considerados fueron: Fullerenos, nanotubos de carbón, partículas orgánicas e inorgánicas y “puntos cuánticos” (nano cristales de átomos artificiales). Se concluye que todavía el conocimiento de los efectos tóxicos de las nanopartículas es limitado; no obstante, los datos disponibles indican que algunas nanopartículas insolubles pueden atravesar diferentes barreras de protección y llegar a órganos como el corazón, pulmones, riñones, cerebro e incluso al interior de la célula. Entre los factores que influyen en la toxicidad se encontraron: tamaño, número de partículas, forma, estructura cristalina, tendencia a la aglomeración, reactividad superficial, composición química y solubilidad.

Otros estudios que complementan lo anterior fueron los llevados a cabo por Warheit y colaboradores [6], quienes investigaron en pulmones de ratas la toxicidad de partículas de TiO<sub>2</sub> de distintos tamaños y características superficiales, encontrando respuestas distintas no sólo por la diferencia de tamaño sino que también debido a las diferencias en la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub>. También, autores como Oberdörster [1], uno de los autores más citados en este campo, experimentando con ratas encontró un aumento significativo en los signos de inflamación al comparar el comportamiento de partículas de 20 nm de TiO<sub>2</sub> con la misma masa de partículas pero de tamaño 250 nm. Lam y colaboradores [7] mediante estudios histopatológicos del pulmón de monos, comparó el comportamiento toxicológico de nanotubos de carbón, negro de humo y cuarzo, encontrando que solo los primeros produjeron granulomas, respuesta incluso más grave que la observada con el cuarzo que, en las dosis investigadas, solo generó inflamación. La mayoría de los investigadores señala que la forma de fibra de los nanotubos, al igual que en el caso del asbesto, sería la principal causa de su toxicidad.

A nivel de industrias tradicionales, se ha estudiado el caso de la exposición de ratas a partículas o humos de soldadura que contienen manganeso (Mn), observándose que una fracción de estos últimos puede cruzar la barrera hemato-encefálica (sangre-cerebro), viajando directamente desde la nariz hasta el cerebro a través de los nervios olfativos, permitiéndoles acumularse en el cerebro. Otros estudios sugieren que la fiebre de los humos metálicos, producida tras una exposición aguda, también está conectada con las partículas a nanoescala que se producen durante la fundición y soldadura, y contienen varios metales como el cinc y el cadmio. La translocación de las partículas ultra finas inhaladas en el torrente sanguíneo puede afectar la función endotelial y promover la trombosis y otros problemas del sistema circulatorio, incluyendo el aumento de la coagulación sanguínea. Este fenómeno ha sido demostrado en el hámster, pero sigue siendo más ambiguo en los seres humanos [8].

A pesar de la gran cantidad de antecedentes relacionados con la peligrosidad de la exposición a una variada composición de nanopartículas en animales demostrada en laboratorio, a

la fecha, hay disponibles muy pocos datos sobre los efectos adversos a la salud de trabajadores expuestos a nanomateriales para ser concluyentes, y los existentes, solo hacen referencias a problemas que involucran el sistema respiratorio en un rango de 4 años (2009-2012). Las nanopartículas involucradas en estos casos corresponden a sílice, dióxido de titanio y níquel, utilizadas en la industria de pintura, y aviación [9-12]. En este campo, otros antecedentes aislados incluyen, estudios epidemiológicos de la exposición de trabajadores de minas a humos de diesel donde se ha demostrado su incidencia en el aumento del cáncer al pulmón [13]. De igual forma, se ha evidenciado que los humos de soldadura pueden estar constituidos por partículas de dimensiones nanométricas. Diversos estudios han demostrado que existen vínculos entre la exposición a humos de soldadura, que contienen una proporción importante de Partículas Ultra Finas (PUF), o al asbesto y las enfermedades pulmonares, pero no existe precisión respecto a las nanopartículas.

En el año 2013, un equipo de investigadores realizó una intensa búsqueda de publicaciones asociados al daño que produce la exposición a nanopartículas, sólo 11 artículos científicos calificaron como tales. De éstos sólo 4 establecían relaciones entre exposición, efecto tóxico en el organismo y daño posterior a la exposición a nanopartículas. Tres de cuatro casos mencionaban toxicidad respiratoria, evidenciaban la relación de exposición a altas concentraciones con la presencia de nanopartículas en órganos diana (se encontró dióxido de titanio en tejidos pulmonares, nanotubos de carbón en tejidos pulmonares en 3 de 4 trabajadores expuestos a polvo del derrumbe de las Torres Gemelas, macrófagos pulmonares con partículas de níquel de 25 nm en un trabajador que realizaba un proceso de niquelado por arco eléctrico) y 2 casos sobre toxicidad dermatológica. Si bien es cierto expone la severidad del daño producto de altas concentraciones, también alude a la ausencia de ventilación y protección personal. La búsqueda fue exhaustiva, encontrando sólo estos casos aislados no obstante al gran auge de la industria de la nanotecnología y concluye que aún existen muy pocos estudios sobre la toxicología de las nanopartículas y conocimiento de las exposiciones a partículas de tamaños a nanoescala [14].

Otros antecedentes sobre la toxicidad de las nanopartículas aluden a su toxicidad intrínseca, ésta depende de factores físicos y químicos, se debe considerar que:

- A medida que disminuye el tamaño de la partícula, el área superficial por unidad de masa aumenta, lo que conlleva un mayor número de átomos en la superficie. Cuanto mayor sea ésta, mayor será la reactividad y más tóxica la partícula.
- Las nanopartículas tienen tendencia natural a unirse formando agregados y aglomerados modificándose así no sólo el lugar en el que se depositan sino también su toxicidad.
- Un mismo material se comporta de forma distinta si se halla en macro o nano escala.

La toxicocinética de las nanopartículas se muestra en forma general de acuerdo a las vías de ingreso (piel, inhalación, ingestión, inyección), las que se distribuyen y pueden sufrir una translocación, y según el grado de solubilidad, pueden ser eliminadas vía sudor o exfoliación, orina, leche materna o heces. [15,16].

#### Proposición Límites para las Nanopartículas.



A pesar de estos antecedentes y de los avances en el campo, aún la investigación sobre la exposición a nanopartículas<sup>(1)</sup> en los ambientes laborales se encuentra en desarrollo, no existiendo un consenso a la fecha respecto a la exposición o límites de exposición para los trabajadores que puedan tener contacto con nanomateriales. De ahí que la legislación entre países varíe respecto de cuáles deben ser estos límites y bajo qué metodologías (parámetros y equipos) medirlos [17-21]. Por ejemplo, para un mismo material como lo es el negro de humo, podemos encontrar límites de exposición de  $2 \times 10^7$  nanopartículas para BSI (British Standard Institute, UK),  $4 \times 10^7$  nanopartículas para IFA (*German Social Accident Insurance*, Alemania) y DMSAE (*Dutch Minister of Social Affairs and Employment*, Holanda),  $3 \text{ mg/m}^3$  para SWA (*Safe Work Australia*, Australia) y  $3.5 \text{ mg/m}^3$  para KML (*Korean Ministry of Labour*, Corea). Esta situación también se observa en la industria, donde son ellas mismas las que deciden con base en sus propios estudios cuál es límite de exposición para sus trabajadores. Por ejemplo, la empresa BASF adoptó un nivel para exposición a nanotubos de carbono de  $0.1 \text{ mg/m}^3$  con base en un estudio de inhalación subcrónica en ratas Wistar [22].

Es interesante destacar en relación a los límites de exposición de escala micro a nano, que existe un cambio de enfoque: de masa a número de partículas, tal como lo menciona el "*Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung*", (IFA, en alemán) [3]. Es así que para la evaluación de sistemas de control, propone utilizar como límite de referencia una concentración de 20.000 (partículas/cm<sup>3</sup>) para nanopartículas de metales, óxidos de metales y otros materiales bio-persistentes con densidad mayor a  $6 \text{ g/cm}^3$  y de 40.000 (partículas/cm<sup>3</sup>) para los materiales con densidad menor a  $6 \text{ g/cm}^3$ .

Existe hoy en día la discusión sobre la variable que se debe utilizar para caracterizar o cuantificar la contaminación del aire con nanopartículas. La concentración másica, masa por unidad de volumen, utilizada tradicionalmente para evaluar el riesgo ocupacional de los agentes químicos, no resultaría representativa para relacionar la dosis con el efecto, en el caso de las nanopartículas. Se postula que la superficie, la actividad superficial o el número de partículas por unidad de volumen, pueden correlacionar mejor o ser más coherentes con los efectos toxicológicos [23].

Ante la coyuntura mostrada en párrafos anteriores, en este apartado del presente informe vale la pena exponer los avances realizados a la fecha desde el punto de vista de la metodología y de los equipos de apoyo para complementar los estudios en campo de la exposición de los trabajadores a nanopartículas. A continuación se exponen una síntesis de estos.

## 2.2 ANTECEDENTES DE MÉTODOS, DISPOSITIVOS Y ESTRATEGIAS DE MEDICIÓN DE NANO-MATERIALES PRESENTES EN EL AIRE [24]

### *Métodos y sus dispositivos*

Los dispositivos de medición y muestreo para partículas a nanoescala en el aire utilizados en estudios de exposición en el lugar de trabajo generalmente se dividen en cuatro tipos según la combinación de *resolución del tamaño e integración del tamaño con tiempo de la resolución e integración del tiempo*, tal como se muestra en la Tabla 1. Los principales aspectos son descritos a continuación:

---

<sup>1</sup> Los nanomateriales pueden proceder desde dos frentes *bottom-up* o *top-down*. La primera aproximación implica sintetizar los materiales a escala nanométrica (tamaños de partícula entre 1 y 100 nm) y apilarlos hasta generar un sólido nanoestructurado. En la segunda aproximación, estos se pueden generar por desprendimiento o destrucción de partículas de tamaños macro (del orden de micras) por alguna perturbación (calor, ondas sónicas, etc.) para dar formación a partículas nanométricas. Con esto en mente, el presente estudio se enmarca dentro de estas dos aproximaciones, dependiendo del proceso en el cual la formación de nanopartículas se esté generando; procesos mineros como molienda *top-down*, en fundición y soldadura ocurre un proceso *bottom-up*.

- Resolución del tamaño, tiempo de resolución

Estos dispositivos suelen utilizar principios de detección que se basan en las propiedades ópticas de las partículas o de la movilidad eléctrica. Por lo tanto, los resultados se basan en esferas ópticamente o eléctricamente equivalentes. En el análisis donde se toma en cuenta la movilidad eléctrica, la equivalencia sólo es válida cuando las partículas están orientadas de la misma manera que figura en el clasificador, por lo que en el caso de partículas no esféricas su orientación puede ser desconocida y por lo tanto sesgar la precisión de la medición.

También existen problemas de equivalencia para diferentes partículas con métodos de detección óptica si las propiedades ópticas de los materiales involucrados en la muestra varían significativamente, por ejemplo, negro de carbón frente a  $\text{TiO}_2$  presentes en una misma muestra. También es importante tomar en cuenta el tiempo de la resolución. Las distribuciones de tamaño de las partículas pueden variar en escalas de tiempo de segundos a minutos conllevando a distribuciones erróneas si el tamaño de las partículas cambia muy rápidamente (en 1 segundo por ejemplo).

- Integración del tamaño, tiempo de la resolución

En este caso, la ponderación del tamaño de las partículas depende de la métrica. Los detectores que se basan en el conteo del número de partículas, asignan el mismo peso de señal a cada partícula, mientras que los dispositivos que se basan en el área superficial geométrica aumentan el peso de la señal de acuerdo con el diámetro de la partícula al cuadrado. En este último, la contribución de las partículas al área superficial es a menudo despreciable por debajo del límite de detección (por debajo de aproximadamente 20 nm). Por lo general, el límite inferior de detección en los equipos de medición no es crítico, debido a la baja contribución al área superficial total de dichas partículas pequeñas en la mayoría de las distribuciones de tamaño de partículas reales, producto de la casi despreciable cantidad de partículas presente por debajo de ese límite. El límite superior, sin embargo, puede causar errores bastante importantes en las mediciones, porque incluso un pequeño número de partículas grandes puede tener una contribución significativa al área superficial total, lo que puede derivar en un corrimiento de la distribución hacia valores más grandes dando como resultando un valor erróneo de la distribución real.

- Resolución del tamaño, integración del tiempo

Hay que tener cuidado al utilizar metodologías que operan bajo este principio, puesto que las partículas tienden a des-aglomerarse bastante al ingresar a través de un orificio (aumento de diferencia de presión sobre la partícula). Por lo tanto, la distribución de tamaños puede desviarse hacia valores muchos más bajos que el real en el dispositivo de medición. Un segundo error importante al utilizar la integración del tiempo es el cambio en las características físicas y químicas durante el muestreo sobre el sustrato debido a la interacción con otras partículas o el gas. Un ejemplo es la adsorción de gases orgánicos volátiles en las partículas recogidas en el dispositivo, así como en el sustrato.

- Integración del tamaño, integración del tiempo

El precipitador electrostático o precipitador térmico como se muestra en la Tabla 1 hacen parte de este grupo que pueden muestrear de manera eficiente hasta 20 nm y por debajo. Si bien ambos tipos de muestreadores pueden también hacerlo para muestras con partículas de tamaño micrométrico, estas pueden perderse fácilmente en los conductos de muestreo o en el sistema de admisión. De ahí que los precipitadores térmicos proporcionen un depósito homogéneo de partículas con tamaños hasta 400 nm, que luego pueden ser evaluados para la distribución de tamaños de partículas por otras técnicas.

Los métodos de medición más comunes con integración del tiempo que se utilizan después de la recolección de las partículas son: el análisis químico en bulk (en bloque) de una muestra tomada por filtración (ej. Filtros MP10, MP2.5) o por impactador de cascada; estudios morfológicos utilizando microscopía electrónica de barrido o transmisión (SEM, TEM) y el análisis químico de una sola partícula utilizando análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX).

**Tabla 1.** Tipos de medición y dispositivos de muestreo para partículas suspendidas en el aire.

| Medida/dispositivo de medida   | Rango de tamaño/tiempo de resolución/métrica + diámetro equivalente  | Ref.    |
|--|--|---------|
| <b>Resolución de tamaño</b>  |  |         |
| <i>Tiempo de la resolución</i>   |  |         |
| Medidor por escaneo de la movilidad de partícula ( <i>Scanning mobility particle sizer, SMPS</i> ).  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2.5-1000 nm</li> <li>• &gt;30 seg</li> <li>• Distribución de tamaño basado en la movilidad eléctrica del diámetro</li> </ul>                              | [25-27] |
| Electrómetro basado en la medición de la movilidad de la partícula:<br>Movilidad rápida del tamaño de partícula ( <i>Fast mobility particle sizer, FMPS</i> )/Medidor por motor de escape de partícula ( <i>Engine exhaust particle sizer, EEPS</i> ). | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 5.6-560 nm.</li> <li>• 1 seg/0.1 seg.</li> <li>• Distribución de tamaño basado en la movilidad eléctrica del diámetro.</li> </ul>                         | [28-31] |
| Impactador eléctrico de baja presión ( <i>Electrical low pressure impactor, ELPI</i> )   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 6 nm-10 µm.</li> <li>• 0.1 seg.</li> <li>• Distribución de tamaño basado en el diámetro aerodinámico.</li> </ul>  | [32,33] |
| Medidor óptico de partícula (OPS): Espectrómetro laser de aerosol ( <i>laser aerosol spectrometer, LAS</i> ).  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• (&gt;60 nm) &gt; 300 nm-20 µm.</li> <li>• 1 seg.</li> <li>• Distribución de tamaño, basado en diámetro equivalente retrodispersado por la luz.</li> </ul> | [34,35] |
| Espectrómetro inercial/instrumentos de tiempo de vuelo: Medidor aerodinámico de partículas ( <i>aerodynamic particle sizer, APS</i> ).   | 500 nm-20 µm.<br>1 seg.<br>Distribución de tamaño basado en el diámetro aerodinámico.  | [36,37] |
| <b>Resolución de tamaño</b>  |  |         |
| <i>Integración del tiempo</i>  |  |         |
| Impactador de cascada de baja presión ( <i>Low pressure cascade impactor</i> )   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• &gt; 20 nm.</li> <li>• No aplica.</li> <li>• Distribución de tamaño según masa, análisis químico y morfológico.</li> </ul>                                | [38,39] |
| Impactador por micro orificio de depósito uniforme ( <i>Micro orifice uniform deposit impactor, MOUDI</i> )  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 10 nm-20 µm.</li> <li>• No aplica.</li> <li>• Distribución de tamaño según masa, análisis químico y morfológico.</li> </ul>                               | [40]    |
| Sistema de aerosol de amplio rango ( <i>Wide range aerosol system, WRAS</i> )  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 5.5 nm-32 µm.</li> <li>• 5 min (distribución de tamaño).</li> </ul>   | [41]    |

|   |   |         |
|---|---|---------|
| Precipitador térmico ( <i>Thermal precipitator, TP</i> )  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 20~300 nm.</li> <li>• No aplica.</li> <li>• Distribución de tamaño.</li> </ul>   | [42,43] |
| <b>Integración del tamaño</b><br><i>Tiempo de la resolución</i>   |   |         |
| Contador de partículas por condensación ( <i>Condensation particle counter, CPC</i> ).  | 5.5 nm- 9 µm.<br>1 seg.<br>Concentración del número de partículas.  | [44-45] |
| Monitores de área superficial (ej. Detectores eléctricos de aerosol –EAD, monitores de área superficial de nanopartículas –NSAM). | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 10 nm- &gt;1 µm</li> <li>• 1 seg.</li> <li>• Longitud del aerosol (EAD), área superficial activa (LQ1-DC), área superficial depositada en pulmones (NSAM)</li> </ul> | [47-51] |
| Fotómetro de aerosol ( <i>Aerosol photometer</i> )  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 250 nm-20 µm</li> <li>• 1 seg.</li> <li>• Concentración de masa</li> </ul>   | [52]    |
| <b>Integración del tamaño</b><br><i>Integración del tiempo</i>  |   |         |
| Precipitador electrostático ( <i>Electrostatic precipitator, ESP</i> )  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• &gt;20 nm</li> <li>• No aplica</li> <li>• Análisis químico, morfológico</li> </ul>   | [53,54] |

A pesar de todos los avances logrados durante los últimos años con respecto a las técnicas y estrategias de medición para la evaluación de la exposición hacia nano materiales en el aire, aún persiste la falta de criterios claros (métricas) unificados para conseguir la comparabilidad entre análisis, y de esta manera tener criterios específicos de seguridad frente a la exposición a nano materiales en el lugar de trabajo. Algunos desarrollos prometedores en fase de prueba que vienen tomando un gran impulso por el apoyo de entidades gubernamentales [55], tienen que ver con muestreadores personales de última generación para mediciones de nanopartículas (cualquier tipo de nano-objeto con tamaños desde 2 nm-5 µm) en tiempo real [56], sin embargo, aún se deben perfeccionar para ser utilizados en las zonas de respiración de los trabajadores, además de que no clasifica por si solo el tipo y forma del nano-objeto detectado, de ahí que requiere asistencia *off-line*.

### *Estrategias de medición*

Las técnicas/equipos y estrategias de medición han de combinarse de forma óptima para permitir la determinación de manera oportuna y costo-efectiva de nano materiales en el aire en los lugares de trabajo. Las estrategias de medición pueden ser del tipo escalonadas o por niveles, como lo sugiere la agencia norteamericana *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOHS, en inglés), considerada como referente en estos temas [57,58]. Los enfoques escalonados permiten hacer más asequibles en términos de costo la detección eficaz en muchos lugares de trabajo si existen sensores sensibles en cada uno. La estrategia Técnica de Aseguramiento de Emisiones en Nanotecnología (*Nanotechnology Emissions Assessment Technique, NEAT*) [59], desarrollada por dicha agencia, emplea un dispositivo de mano que determina las concentraciones de número de partículas. La concentración del número de partículas es muy sensible en partículas a nanoescala y por lo tanto, es posible realizar una proyección en tiempo real de los posibles "puntos calientes" (puntos de mayor concentración de nanopartículas). Si la muestra inicial revela que el lugar de trabajo está "limpio", es decir, que las concentraciones medidas están por debajo de un cierto valor umbral, no se requiere de investigaciones adicionales. Por otra parte, si se sospecha de la liberación de nano materiales en el medio debido al aumento de los niveles de concentración, el siguiente paso de la investigación en este enfoque es profundizar más, involucrando de esta manera la determinación de la exposición del personal en el área sospechosa, responder

preguntas del tipo toxicológicas y epidemiológicas que requieren del acompañamiento de otro tipo de equipamiento. De ahí que el factor costo no sea una variable despreciable al momento de implementar un programa de estos en las empresas.

Sin embargo, hay que acotar que debido a que a la fecha no existe un marco legal vinculante sobre los valores límites específicos de exposición a nanopartículas, los estudios de exposición de personal a nano materiales están predominantemente vinculados a estudios de investigación, por lo tanto la metodología para la toma de muestras, posterior análisis y conclusiones son propias de cada estudio sin la posibilidad de ser replicadas en otros [60].

Por otro lado, un problema considerable en la metodología y en los equipos utilizados para realizar las mediciones, es el hecho de distinguir los nano materiales del fondo (*background*) del aerosol (aunque los muestreadores personales de última generación al menos en su fase de prueba controlada han dado respuesta a este problema). Básicamente existen cuatro diferentes aproximaciones para la distinción del fondo que se utilizan actualmente:

- Enfoque de series de tiempo,
- Enfoque espacial,
- Enfoque basado en estudios comparativos con y sin nanomaterial,
- (Resolución de tamaño) químico y/o análisis morfológico.

Los diferentes enfoques para la distinción del fondo son parte de las estrategias de medición presentados anteriormente, por lo que hace parte de los aspectos a tener en cuenta al momento de implementar una metodología de detección y monitoreo de nano-objetos en lugares de trabajo. La tarea a abordarse es determinar la combinación de estrategia y dispositivos de medición necesarios. Los análisis de series de tiempo generalmente se combinan con métodos de detección en línea. Este análisis supone básicamente que la concentración determinada cuando no hay actividad de trabajo es la concentración de fondo y cualquier aumento de las concentraciones de partículas durante la actividad de trabajo se puede atribuir al proceso, al nanomaterial o a ambos.

El análisis espacial supone que una porción de un lugar determinado para la medición del fondo (*background*), es representativo del fondo total que se encuentra en el lugar de interés. Cualquier diferencia entre el fondo determinado y las concentraciones en el lugar de trabajo puede estar vinculada a la actividad laboral y al nanomaterial investigado. Un ejemplo de esta aproximación es el del análisis espacial por medio del análisis morfológico y/o químico. Los análisis morfológicos se incluyen a menudo cuando los análisis químicos de partículas solo se llevan a cabo por SEM-EDX o los distintivos rasgos del nanomaterial se pueden utilizar para su identificación como una estructura de fibra. El acompañamiento por SEM-EDX se usa debido a que los dispositivos online para la detección de nano materiales en el aire no son lo suficientemente selectivos para determinar de forma inequívoca productos nano-objetos o aglomerados de estos.

## **Comentarios Finales**

Luego de analizar la información expuesta hasta el momento se puede comentar a manera de resumen lo siguiente:

*La identificación, medición y control del riesgo para la salud asociado a los nano materiales en lugares de trabajo, es un tema de vital importancia a nivel mundial en la actualidad, puesto que, se estima que un número cada vez mayor de trabajadores participan en procesos o ambientes de trabajo donde se está en contacto directo o indirecto con nano materiales. De hecho, de acuerdo a una proyección reciente, 6.000.000 a 10.000.000 trabajadores estarán potencialmente expuestos a ambientes laborales con nano materiales en 2020 [61-69], y esto solo se vislumbra para industrias de base nanotecnológica, dejando un margen importante a otras industrias tradicionales que por efectos del proceso pueden generar partículas a escala nano que se transportan en el aire y pueden llegar a los trabajadores como por ejemplo la minería y en otros procesos industriales asociados a fundición y soldadura.*

*Con esto en mente, instituciones de renombre mundial desde hace más de 5 años como por ejemplo NIOSH (US National Institute for Occupational Safety and Health), a través de sus estudios, divulgación y servicios han creado conciencia sobre temas de seguridad y salud ocupacional asociados a la nanotecnología, haciendo recomendaciones de salud ocupacional y seguridad para mejores prácticas en la producción y uso de nanomateriales [65]. Sin embargo a pesar de estos esfuerzos, la brecha entre la información capturada y la apropiación por parte de las empresas que tienen que ver con producción, integración o uso de nanomateriales en sus procesos/productos es aún bastante grande [66].*

*Sumado a lo anterior, actualmente se lidia con el equipamiento para acompañar las metodologías de cuantificación del riesgo de exposición a nano materiales, esto debido a que la exposición a nanopartículas es caracterizada por la existencia de un alto número de partículas con masa casi despreciable, por lo que el uso los métodos/equipos tradicionales (ej. Scanning mobility particle sizer, Electrical low pressure impactor, Wide range aerosol system, Condensation particle counter, etc.), carecen de la sensibilidad y de la comparabilidad entre los resultados de los distintos equipamientos para realizar los análisis requeridos para la cuantificación y discriminación de otras partículas ambientales con concentraciones mínimas [67]. Sin embargo, existen indicios de gran trabajo en esta área por parte de diferentes instituciones a nivel mundial para afrontar este desafío [68].*

### 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

#### 3.1 HIPÓTESIS

En procesos de soldadura, fusión de metales y reducción de tamaños de minerales se generan nanopartículas cuyas exposiciones y características se desconocen a nivel nacional.

#### 3.2 OBJETIVOS

- *Objetivo general*  
Explorar la exposición laboral a nanopartículas en procesos de soldadura, fusión de metales e industriales mineros.
  
- *Objetivos específicos*
  - Obtener datos exploratorios de la presencia o ausencia de nanopartículas en ambientes laborales del sector de minería, en procesos industriales de fundición y de soldadura.
  - Generar datos exploratorios de utilidad para la discusión y formación de grupos de higiene industrial que se dediquen a investigar la exposición de trabajadores a nanopartículas, a partir de datos de la realidad laboral nacional.
  - Generar conocimiento sobre la exposición laboral a nanopartículas a partir de su identificación y caracterización.
  - Generar bases de conocimiento para la discusión del nuevo tipo de equipamiento que necesitarán los laboratorios de higiene industrial, teniendo en cuenta las limitaciones que presentan los actuales para evaluar la exposición a nanopartículas.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 DISEÑO DEL ESTUDIO

- *Diseño*

El diseño consideró un estudio del tipo exploratorio, no probabilístico.

- *Población*

La población en estudio correspondió a empresas chilenas y las unidades de estudios fueron los puestos de trabajo donde se realizaron procesos con tareas que generaron nanopartículas. Se consideraron 6 empresas: del rubro minero (2), fundición (2) y de procesos de soldadura (2), principalmente de la Región Metropolitana.

### 4.2 MÉTODO DE EVALUACIONES

#### 4.2.1 EVALUACIONES CUALITATIVAS

Se realizó la evaluación cualitativa del riesgo de exposición en las 6 empresas identificadas. Para lograr lo anterior, se aplicó la metodología simplificada descrita en la Nota Técnica NTP 877 [69]. Esto requirió la visita a la empresa para adquirir la información sobre los procesos y los materiales responsables de la posible generación de nanopartículas.

La metodología descrita en la nota para evaluar cualitativamente la exposición ocupacional a nanopartículas considera dos parámetros, uno denominado “severidad”, que toma en cuenta sus características tóxicas, y otro “probabilidad”, que es función de la forma en que se da la exposición del trabajador. Cada uno de estos parámetros se clasifica en 4 categorías que se combinan en 16 posibles resultados, los cuales dan lugar a 4 niveles de riesgos asociados a recomendaciones de control de la exposición, tal como se presenta a continuación en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Matriz de Recomendaciones según nivel de riesgo.

|           |                   | PROBABILIDAD                     |                       |                  |                       |
|-----------|-------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
|           |                   | Extremadamente Improbable (0-25) | Poco Probable (26-50) | Probable (51-75) | Muy Probable (76-100) |
| SEVERIDAD | Muy Alta (76-100) | R3                               | R3                    | R4               | R4                    |
|           | Alta (51-75)      | R2                               | R2                    | R3               | R4                    |
|           | Media (26-50)     | R1                               | R1                    | R2               | R3                    |
|           | Baja (0-25)       | R1                               | R1                    | R1               | R2                    |

**R1:** Ventilación General  
**R2:** Ventilación por extracción localizada o campana laboratorio  
**R3:** Confinamiento  
**R4:** Buscar asesoramiento especializado



|  |  |  |
|--|--|--|
| Recomendación  | RL1  | Ventilación general                                      |
|  | RL2  | Ventilación por extracción localizada o campana de humos |
|  | RL3  | Confinamiento  |
|  | RL4  | Buscar asesoramiento externo                             |
| <b>Criterios empleados para realizar evaluaciones semicuantitativa</b> |  |  |
| 1. Evaluación cualitativa con severidad media a muy alta.              |  |  |
| 2. Juicio experto higienista, por análisis de proceso.                 |  |  |
| <b>Criticidad</b>  |  |  |
| Baja   | Considerar recomendación RL1   |  |
| Importante   | Considerar recomendación RL2;<br>Instruir a personal sobre toxicidad del insumo empleado<br>Instruir sobre los elementos de protección personal.   |  |
| Crítico  | Considerar recomendación RL3;<br>Instruir a personal sobre toxicidad del insumo empleado.<br>Instruir sobre los elementos de protección personal.<br>Elaborar y controlar procedimientos seguros de trabajo.   |  |
| Muy crítico  | Considerar recomendación RL4;<br>Instruir a personal sobre toxicidad del insumo empleado.<br>Instruir sobre los elementos de protección personal.<br>Controlar cumplimiento de procedimientos seguros de trabajo.<br>Contar con sistemas tecnológicos para evitar exposición del trabajador. |  |

El puntaje asociado a la “severidad” considera las propiedades tóxicas propias del material del cual están formadas las nanopartículas, tales como peligrosidad, efectos sobre el sistema reproductivo, efecto sobre la piel y carácter cancerígeno, mutagénico y asmogénico, y las propiedades fisicoquímicos y toxicológicas asociadas al tamaño, las cuales en caso de no ser conocidas se les asigna una ponderación que corresponde al 75 % de la escala. El puntaje que califica a la “probabilidad” se calcula en base a parámetros del proceso tales como cantidad de material utilizado, pulvurulencia o capacidad de formar aerosoles, número de trabajadores con exposición similar, frecuencia de las tareas y su duración.

#### 4.2.2 EVALUACIONES SEMI-CUANTITATIVAS

La metodología empleada contempló 2 fases, la primera hace referencia a la toma de muestras y la segunda correspondiente al análisis en laboratorio de microscopía.

El estudio realizado planificó la toma de una muestra personal y una ambiental, en 6 empresas, lo que permitió contar con al menos 12 muestras (6 ambientales y 6 personales) para su caracterización.

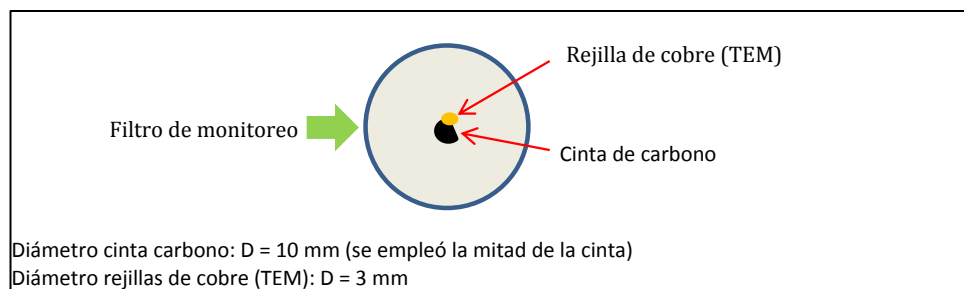
- **Toma de muestras**
  - Para la toma de muestras de las nanopartículas en aire se utilizó la metodología establecida para polvo y humos a escala en el orden de los micrones. Esta consiste en hacer pasar un volumen conocido de aire a través de un filtro de cloruro de polivinilo (PVC) o de celulosa, de 37 mm de diámetro, ubicado en un *cassette* o porta filtros de poliestireno de 2 ó 3 cuerpos. Antes del filtro (solo en caso de la sílice), se colocó un ciclón para dejar en éste solo la fracción respirable. En conjunto con el filtro y el porta

muestras, se utilizó una bomba portátil. La Figura 1 muestra el sistema de recolección completo utilizado para el presente estudio.



**Figura 1.** Filtro de PVC o celulosa con porta filtros de 1 ó 2 cuerpos, para recolección de nanopartículas ambientales.

- Como parte de la mejora de la metodología de recolección de partículas para el análisis en microscopía, a los filtro de la *Empresa 6* se les colocó en la superficie una cinta adhesiva de carbón conductor con el fin de ser analizada por SEM y evitar que la muestra se cargara en la toma de imágenes, así como también, una rejilla de cobre para evitar contaminación por manipulación en el análisis por TEM. La Figura 2 muestra el arreglo de la cinta para SEM y rejilla para TEM en los filtros para toma de muestras.
- El estudio consideró sólo el análisis composicional para identificar y caracterizar las posibles nanopartículas a las cuales se pueden exponer los trabajadores, por tanto la inserción de la rejilla de cobre y cinta de carbono es válido para este análisis. No se consideraron análisis tradicionales como la gravimetría, debido a que la bibliografía alude a una masa despreciable para este tipo de partículas y no se cuenta con equipamiento con la sensibilidad necesaria para cuantificar masa o concentración a esta escala. En caso de requerir en futuros proyectos un análisis complementario de gravimetría, para efectuar una caracterización de partículas a escala de micrométricas se debiera considerar una muestra adicional para estos efectos y sin cinta de carbono.



**Figura 2.** Arreglo de la cinta para SEM y rejilla para TEM en los filtros para toma de muestras

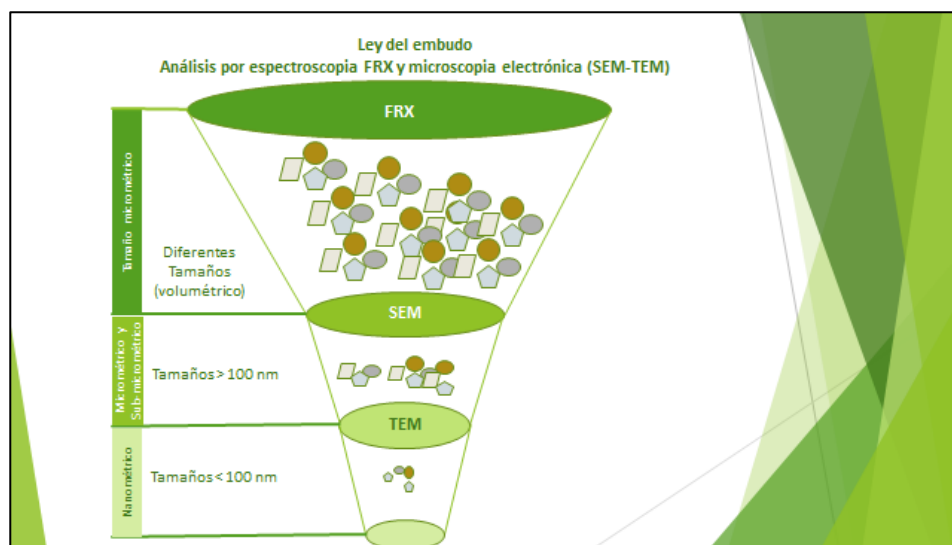
El Anexo N° 1 se encuentra la tabla que muestra la codificación e información relacionada con las muestras recolectadas para este estudio.

- El tiempo de muestreo fue determinado de acuerdo a criterios, que fueron jerarquizados de la siguiente forma:
  - *Evitar la saturación del filtro.* (Es decir, en este caso el tiempo de toma de muestra se reguló controlando el cambio de color en el filtro producto de la cantidad de polvo colectado, como ocurrió en el caso de la muestrera o de humos como fue en algunas muestras de soldadura,).
  - *Duración de la tarea* (Es decir, el tiempo que duró la operación como ocurrió por ejemplo en el muestreo de soldaduras y de fundición).
- Posteriormente las muestras fueron analizadas en el laboratorio de microscopía electrónica y análisis composicional por EDX en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (FCFM) de la Universidad de Chile. Este tipo de análisis por microscopía electrónica, y análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX), permitió obtener la composición elemental. A partir de estos resultados se identificó y caracterizó las nanopartículas presentes, en cuanto al elemento y tamaño aproximado de las partículas presentes.
- **Caracterización de las muestras**

Para las evaluaciones semicuantitativas se emplearon técnicas de microscopía electrónica para la caracterización de las partículas. Estas técnicas permiten estudiar y determinar la composición química elemental, el tamaño, la morfología (forma, estructura, formando aglomerados o se encuentran como partículas individuales).

En forma genérica se puede decir que se aplicó la “ley del embudo” (ver Figura 3), es decir se caracterizaron las partículas de mayor a menor tamaño, y se determinó la composición elemental de las partículas que se encuentran en un segmento del filtro hasta un enfoque localizado sobre una partícula, empleando técnicas espectroscópicas y microscópicas:

- FRX (Espectroscopia de fluorescencia de rayos X), para caracterizar la composición elemental de partículas de tamaños volumétricos. SEM (Microscopía electrónica de barrido), para partículas de tamaño micrónicas y submicrónicas hasta 100 nanómetros.
- TEM (microscopía electrónica de transmisión), para partículas de tamaño nano, es decir entre 100 y 10 nanómetros, así como micro análisis composicional EDX (Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva).



**Figura 3.** “Ley del embudo”, análisis espectroscopia (FRX) y microscopia (SEM, TEM).

Para el proceso de análisis de las partículas por microscopia electrónica de transmisión (TEM), se prepararon las muestras, primero con la dispersión del material contenido en los filtros (polvo/humo) en una solución de etanol mediante sonicación por ultrasonido por un tiempo de 10 minutos, aproximadamente; luego se procedió a depositar las muestras sobre una rejilla de TEM (3 mm de diámetro) mediante el método de gota empleando una jeringa de 10  $\mu$ L depositando una gota en cada rejilla.

No se consideraron métodos tradicionales para determinar la concentración de las nano partículas o niveles de exposición, como por ejemplo la gravimetría, porque su masa es despreciable (en el Laboratorio de Higiene Industrial de ACHS, se cuenta con balanzas de sensibilidad de 0,001  $\mu$ g, insuficiente para trabajar con partículas a escala nano). Sumado a lo anterior, cabe comentar que:

- La bibliografía menciona que son las características de composición y áreas superficiales las relevantes a escala nano.
- Actualmente en Chile no existen límites permisibles y métodos estandarizados que permitan efectuar comparaciones y establecer niveles de exposición.
- No se cuentan con los equipos apropiados para realizar recuentos o determinar concentraciones de nanopartículas, y los costos de adquirirlos e importarlos están fuera del alcance de este proyecto, además las técnicas empleadas para el análisis de nanopartículas aún no están consensuadas.

Las técnicas de espectroscopia y microscopía empleadas en el presente proyecto se describen resumidamente a continuación.

- *Espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX)*  
*Descripción:* Es un método analítico no destructivo que permite el análisis químico cualitativo. Se realiza el barrido elemental completo, el que incluye los elementos de la tabla periódica a partir del sodio (Na). El equipo utilizado para el estudio corresponde a un espectrómetro Shimadzu EDS-720 (radiación de excitación: Rh) ubicado en las instalaciones del Departamento de Geología (FCFM-Universidad de

Chile). Para el procesamiento de los datos experimentales se usaron los patrones internos de calibración del equipo (de fábrica).

○ Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDS)

*Descripción:* Es un equipo muy versátil, de alta resolución (hasta 3 nm en condiciones de vacío). Tiene la capacidad de obtener información de cualquier tipo de muestra, ya que permite trabajar en condiciones de alto y bajo vacío, lo que permite obtener imágenes electrónicas y microanálisis tanto en muestras conductoras como no conductoras. Cuenta con detectores de EDS y de cátodo-luminiscencia (CL), los cuales permiten identificar la química elemental y los patrones de zonación interna, respectivamente. Para este análisis se utilizó un equipo FEI Quanta 250 ubicado en las instalaciones del Departamento de Geología (FCFM-Universidad de Chile), con los siguientes parámetros de operación.

- Nivel de magnificación: 400-1600 Aumentos
- Tamaño de sonda: 3 a 4
- HV (aceleración de electrones): 10 a 20 kV

○ Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM-EDS)

*Descripción:* Es un equipo muy versátil, que permite observar características a escala nanométrica con una resolución de hasta 0,23 nm. El microscopio está equipado con EDS para análisis químico de una zona de hasta 0,24 nm, cuantitativo con patrones. Para este análisis se utilizó un equipo ubicado en el Departamento de Geología (FCFM-Universidad de Chile), con las siguientes características:

- Marca FEI, 2005
- Modelo Tecnai STwin F20
- HT (voltaje de aceleración): 200kV FEG
- Equipado con EDS, STEM y cámara CCD
- Cañón de electrones de 2 Angstrom de diámetro

## 5. RESULTADOS Y ANALISIS

Los resultados del estudio que trata el presente capítulo se han organizado de la siguiente forma:

- Muestreos realizados y comentarios sobre el método de toma de muestra y de análisis por microscopía.
- Resultados de las evaluaciones semicuantitativas. Este apartado incluye un resumen de lo encontrado por espectroscopia FRX y microscopía de barrido (SEM). En el Anexo N°2 se muestran detalles de los resultados asociados a los análisis FRX y SEM. Posteriormente se exponen los principales resultados asociados a las nanopartículas presentes en los ambientes laborales analizadas mediante microscopía de transmisión (TEM-EDS), además se describen los procesos evaluados. La descripción de cada proceso se insertó en el punto 5.2.3, donde se expone en amplitud los resultados de la exposición a partículas nanométricas.
- Resultado de las evaluaciones cualitativas. En este apartado se expone un resumen de los resultados de las evaluaciones, los detalles de éstas se muestran en el Anexo N°3, además de un resumen que caracteriza el riesgo higiénico de los compuestos padres de los principales contaminantes encontrados a tamaño de nanoescala.

### 5.1 MUESTREOS REALIZADOS

Se realizó el muestreo en 6 empresas: Sector minería (2), Soldadura (2) y Fundición (2), ver la Tabla 3.

**Tabla 3.** Muestreos realizados para las 6 empresas objeto de estudio.

| Empresas (E)                      | N° muestras ambientales | N° muestras personales | Muestra adicional            | Total |
|-----------------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------|-------|
| E1-Minería-Taller                 | 2                       | 0                      | 1 ambiental                  | 3     |
| E2-Minería-Muestrera y Molino (*) | 1                       | 1                      | (*) 1 personal y 1 ambiental | 4     |
| E3-Soldadura                      | 1                       | 1                      | 2                            | 2     |
| E4-Soldadura                      | 1                       | 1                      | 2                            | 2     |
| E5-Fundición                      | 1                       | 1                      | 2                            | 2     |
| E6-Fundición                      | 1                       | 1                      | 2                            | 2     |
| Total= 6 empresas                 | 9                       | 6                      | 15                           | 15    |

Respecto a los muestreos se puede comentar lo siguiente:

- En la empresa E1 del sector minero no fue posible realizar el muestreo personal, porque no realizaron las tareas diarias en el taller de mantención de equipos por problemas de coordinación interna de la empresa, por lo cual se realizó sólo muestreos ambientales con los filtros llevados a terreno, de ahí surge una muestra adicional ambiental, dando un total de 3 muestras.
- En la empresa E2 del sector minero se muestrearon dos (2) puestos con el fin de completar el número de muestras personales comprometidas en el proyecto, de aquí surgen 2 muestras adicionales.
- El detalle de las muestras y filtros se encuentran en el Anexo N°1.
- En relación a los tiempos de muestreos, éstos oscilaron entre 14 minutos (soldadura) y 600 minutos (taller, muestreo ambiental). Este tiempo fue determinado empleando en

primer lugar el criterio de “no saturación del filtro” (aspecto visual) para evitar que el material recolectado interfiriera con el análisis de microscopía TEM y el segundo criterio empleado fue el tiempo de realización de la tarea.

- En Tabla 4 se muestra el tipo de filtro empleado, dificultades observadas en terreno o durante la microscopía y las soluciones implementadas.

**Tabla 4.** Filtros empleados en el muestreo, problemas y soluciones.

| Tipo de filtro    | Problema   | Solución  |
|-------------------|--|---|
| PVC               | Genera una gran señal de Cloro durante el análisis composicional por microscopía electrónica de barrido (SEM); provoca interferencia sobre otros posibles compuestos presentes en la muestra.  | Emplear filtros de Ester de celulosa  |
| Ester de celulosa | En algunos casos al realizar el análisis de las muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM), la muestra se carga debido a la no conducción de electrones por parte del filtro, esto conlleva a generar una imagen no clara en SEM. | Inserción de una banda de carbono y grilla de transmisión en el filtro de muestreo para facilitar el análisis de microscopía electrónica SEM/TEM. (Aplicado en empresa 6) |

## 5.2 EVALUACIONES SEMI-CUANTITATIVAS

Tomando en cuenta la “ley del embudo” que rige la lógica de análisis de las muestras objeto del presente estudio (ver Figura 3), a continuación se exponen los resultados derivados de las técnicas espectroscópicas (FRX) y microscópicas (SEM y TEM), utilizadas para caracterizar las partículas recolectadas y que son de interés higiénico, logrando detectarse a escalas micrométricas, submicrométricas y nanométricas.

### 5.2.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO POR ESPECTROSCOPIA FRX

En la Tabla 5 se aprecia un resumen de las composiciones elementales (% peso), encontradas en las diversas muestras, de donde se puede mencionar lo siguiente.

- Este tipo de análisis por espectroscopia FRX permitió un análisis de composición química elemental de cada muestra.
- En las muestras del sector minero, se identificaron patrones con presencia de compuestos, como por ejemplo: S, Si, Cr, Zn, Fe, Bi, Mn, Ni y Na.
- En las muestras de tareas de soldaduras, se identificaron patrones con presencia de elementos, tales como: Si, S, Cr, Ni, Fe, Mn, K, Ca, Al y Mg.
- En las muestras de tareas de fundición se identificaron patrones con presencia de elementos como por ejemplo: Si, S, Cr, Ni, Fe, Mn, K, Ca y Na.
- En las muestras de soldadura y de fundición, se encontró la presencia de aluminio a escala micrométrica, sin embargo, al identificar los materiales empleados en los procesos de soldadura y fundición, éste no estaba presente. Posiblemente, este elemento puede estar como un elemento residual o residente en el ambiente, proveniente de operaciones anteriores en las cuales se soldó o fundió material con contenido de aluminio.
- Las muestras del sector minero se colectaron en un filtro de PVC, resultando no apropiado para el análisis por microscopia electrónica debido a la generación de una señal de cloro proveniente de éste, el cual opaca las señales de los compuestos presentes en las muestras.
- Las partículas encontradas tienen un tamaño <5  $\mu\text{m}$ .

- Este análisis fue necesario para determinar qué elementos están presentes en las muestras en tamaño micrométrico.



**Tabla 5.** Análisis composicional de elementos en % peso por sector muestreado, espectroscopia de FRX

| Sector    | Tipo de muestra | Filtro      | AL    | S(K)  | Si(K) | Eu(L) | Cr(K) | Cu(K) | Ni(K) | Ga(K) | W(L) | Au(L) | Fe(K) | Bi(L) | Zn(K) | Mn(K) | Zr (K) | Ta(L,M) | Se(K) | Po(L) | At(L) | K | Ca   | Mg   | Cl(K) | Na(K) |             |
|-----------|-----------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|-------|-------|-------|---|------|------|-------|-------|-------------|
| Minería   | Ambiental       | Filtro 7636 |       | 0,47  | 0,18  | 0,17  | 0,11  | 0,06  | 0,03  | 0,03  |      |       |       |       |       |       |        |         |       |       |       |   |      |      | 98,95 |       |             |
| Minería   | Ambiental       | Filtro 7637 |       | 0,47  | 0,14  |       | 0,12  |       | 0,03  |       | 0,05 | 0,02  |       |       |       |       |        |         |       |       |       |   |      |      |       | 99,18 |             |
| Minería   | Ambiental       | Filtro 7638 |       | 0,47  |       |       |       | 6,57  |       |       |      |       | 0,72  | 0,56  | 0,07  | 0,04  |        |         |       |       |       |   |      |      |       |       | 91,58       |
| Minería   | Ambiental       | Filtro 83   |       | 0,17  |       | 0,31  | 0,19  |       |       | 0,03  |      |       |       |       | 0,05  |       | 0,02   |         |       |       |       |   |      |      |       |       | 99,25       |
| Minería   | Personal        | Filtro 84   |       | 0,25  | 0,50  |       | 0,06  |       | 0,01  |       | 0,02 |       |       |       | 0,01  |       |        | 0,03    | 0,00  |       |       |   |      |      |       |       | 54,60 44,52 |
| Minería   | Ambiental       | Filtro 88   |       | 0,31  |       |       | 0,18  |       |       |       |      |       |       |       |       |       |        |         |       | 0,03  | 0,03  |   |      |      |       |       | 99,46       |
| Minería   | Personal        | Filtro 89   |       | 0,26  |       |       | 0,17  |       |       |       |      |       |       |       |       |       |        | 0,07    | 0,02  |       |       |   |      |      |       |       | 99,48       |
| Soldadura | Personal        | Filtro 587  | 20,60 | 2,40  | 53,10 |       | 0,20  | 0,30  | 0,80  |       |      |       | 14,30 |       | 0,30  | 1,00  |        |         | 0,10  |       |       |   | 2,10 | 4,70 |       |       |             |
| Soldadura | Ambiental       | Filtro 588  | 27,50 | 6,60  | 48,50 |       | 0,60  | 1,10  | 2,50  |       |      |       | 6,70  |       | ND    | 1,00  |        |         | ND    |       |       |   | ND   | 5,50 |       |       |             |
| Soldadura | Personal        | Filtro 699  | 38,00 | 1,00  | 25,00 |       | 0,10  | 0,20  | 0,40  | ND    |      |       | 21,00 |       |       | 0,90  |        |         |       |       |       |   | 2,00 | 1,00 | 11,00 |       |             |
| Soldadura | Ambiental       | Filtro 700  | 73,00 | 1,00  | 12,00 |       | 0,10  | 0,10  | 0,30  | 0,70  |      |       | 8,00  |       |       | 0,30  |        |         |       |       |       |   | 3,00 | 1,00 | ND    |       |             |
| Fundición | Personal        | Filtro 1694 | 11,10 | 11,80 | 51,20 |       | 1,80  | 0,60  | 3,20  | 0,50  |      |       | 8,20  |       | 0,70  | 1,40  |        | 1,40    |       |       |       |   | 1,60 | 3,40 | 2,80  |       | ND          |
| Fundición | Ambiental       | Filtro 1695 | 14,60 | 5,70  | 45,50 |       | 0,60  | 0,90  | 3,00  | ND    |      |       | 14,00 |       | ND    | 0,80  |        | ND      |       |       |       |   | 2,40 | 5,00 | ND    |       | 7,50        |
| Fundición | Personal        | Filtro 1696 | 15,00 | 6,60  | 52,20 |       | 0,70  | 0,70  | 2,10  | ND    |      |       | 8,10  |       | ND    | 0,70  |        | ND      |       |       |       |   | 3,20 | 5,90 | ND    |       | 4,80        |

**Nota:** El cloro identificado, no se debe considerar como constituyente de la composición de la muestra, debido a que corresponde a una señal proveniente del filtro de PVC.

En cuanto a la composición elemental en % peso de las muestras analizadas se encontró:

- *Empresa 1/Proceso Minería-Taller Mantenición Equipos.*

Los elementos mayoritarios (concentraciones mayores a 0.5 wt%) corresponden al cloro (proveniente del filtro de PVC, 91.584 – 99.175 wt%), cobre (6.567 wt%, filtro 7638), hierro (0.720 wt%, filtro 7638), y bismuto (0.557 wt%, filtro 7638).

Se encontraron aglomerados y partículas esféricas de tamaños <5 µm.

Es interesante mencionar que se identifica sílice en una muestra ambiental, considerando que proviene posiblemente del arrastre de polvos de un relave que se encuentra en el sector (par de kilómetros al lugar del taller) y no generado en el proceso.

Las composiciones en % peso elementales minoritarias podrían concordar con la mineralogía, la cual podría estar constituida por cuarzo, aluminosilicatos y sulfuros de Cu y Fe, pero no lo podemos afirmar debido a la gran señal de cloro que se genera por la irradiación del filtro de PVC, por otra parte no se cuenta con estudios de caracterización de polvos provenientes del tranque de relave.

La composición en % peso de los filtros (ambientales) varía por que se analizó un segmento de cada filtro por espectroscopia FRX, y la depositación de las partículas sobre el filtro es no uniforme. Un estudio de representatividad queda fuera del alcance del proyecto considerando que esta investigación está planteada a nivel exploratorio.

(Mayores detalles de los resultados e imágenes ver Anexo 2).

- *Empresa 2/Proceso Minería-Muestrera y Molino.*

La composición en % peso de los particulados obtenidos en el filtro personal de la muestrera presentó un alto contenido de Na (45.52%, filtro 84), esto se puede explicar por procesos que emplean compuestos de sodio para la extracción de oro y que posiblemente contaminan las áreas por corrientes de aire, quedando como un elemento residual en el ambiente.

Se identificó la presencia de S (0.17-0.31%, todos los filtros), Si (0.5%, filtro 84), Eu (0.31%, filtro 83) y Cr (0.06-0.19%). Se encontraron elementos en forma de trazas como el Ni, Ga, Ta, entre otros. La presencia de sílice se encontró en la muestra personal de la muestrera, no así en la ambiental de la muestrera o en las muestras personal y ambiental tomadas en el sector del molino, la ausencia de sílice en el resto de la muestra, posiblemente se debió a un tamaño de partícula inferior a 5 µm, presencia que se confirma con los análisis SEM y TEM.

El Azufre (S) confirma la presencia de un sulfuro.

La variación en la composición elemental entre filtros se debe a que el análisis se basa en un segmento del filtro y la depositación de las partículas es no uniforme.

Se analizó un filtro de PVC blanco sin exposición y se corrobora que para este tipo de análisis arroja una señal de cloro.

- *Empresa 3/Proceso Soldadura-Puesto Soldadura estructura en galpón.*

La composición en % peso de las partículas encontradas en los filtros ambiental y personal presentan similar concentración en peso, encontrándose mayoritariamente: Aluminio (20.6-27.5%), Silicio (48.5-53.1%), Hierro (6,7-14.3%), Azufre (2.4 – 6.6 %p), Potasio (2.1 %p.), Calcio (4.7 – 5.5 %p) y Níquel (0.8 – 2.5 %p). Como elementos minoritarios se encontraron Mn, Ni, Cu, Cr, Mn, Ga, K y Sc

El Aluminio posiblemente es un elemento residente en el ambiente y de operaciones anteriores, la Sílice y Hierro provenientes del electrodo empleado y de la estructura que se soldó. Cabe hacer notar que se identificó un alto porcentaje en peso de sílice tanto en la muestra ambiental como personal.

- *Empresa 4/Proceso Soldadura-Puesto Soldadura estructura en cubículo de soldadura.*

Las composiciones elementales de presentaron como elementos mayoritarios: Al (38.0-73.5%), Si (12.0-25.0%), Fe (8.0-21.0%), Mg (11.0%). Como elementos minoritarios se presentaron Calcio (0.66 – 1.208 %p.), Azufre (0.717 – 0.851 %p.), Manganeso (0.343 – 0.888 %p.), Níquel (0.307 – 0.389 %p.), Cobre (0.183 – 0.159 %p.), Galio (0.7%p., filtro 700) y Cromo (0.113 – 0.136 %p.), para los filtros CFM-699/700.

Los elementos detectados presentan patrones de composición similares al proceso de soldadura de la empresa 3; sin embargo, en la empresa 4 aparece otro elemento en % peso mayoritario como es el Mg. Posiblemente esto se explica porque en esta empresa el puesto muestreado se encontraba una nave con una serie de cabinas de soldadura con sistemas de extracción localizada, la que se encontraba en mal estado, a diferencia de la empresa 3 donde existió un único puesto de soldadura.

- *Empresa 5/Proceso de fundición-Vaciado de material fundido.*

Los humos provenientes de la fundición de un metal presentaron una alta composición en % peso de: Si (45.5-52.2%), S (5.7-11.8%), Al (11.1-15%), Fe (8.2-14.0%) y Ni (2.1-3.2%), Cr (0.7-1.8%), Ca (3.4-5.9%), Ni (2.1-3.2%), Na (4.8-7.5%), Mn (0.7-1.4%), entre otros. Sólo se detectó la presencia de Mg (2.8%), Ta (1.4%), Zn (0.7%) y Ga (0.5%) en el filtro personal de vaciado de la colada desde el horno a la cuchara. No se distinguieron elementos trazas para estas muestras.

- *Empresa 6/Proceso de fundición-Vaciado de metal fundido en moldes de arena.*

No hubo necesidad de hacer el análisis composicional por FRX debido a que se implementó una mejora en la toma de muestras para su caracterización. Ésta consistió en la inserción de una banda de carbono y grilla de cobre en el filtro de muestreo, lo que permitió asegurar la identificación los elementos químicos característicos de estas muestras por SEM/EDS y TEM/EDS (fundición), sin la necesidad de analizar previamente por FRX.

Según estos resultados en el medio ambiente laboral (minería, fundición y soldadura), coexisten elementos que pueden representar riesgo para la salud, pues se confirma la presencia de agentes de riesgo higiénico como Ni, Si, Cr, Al y Fe a los cuales se exponen los trabajadores. Los elementos que presentaron un mayor % peso fueron la sílice y el hierro. Sólo es posible determinar que existe

exposición, pero no el nivel de exposición, porque no es el objetivo en este marco exploratorio y se encuentra fuera del alcance del proyecto.

El efecto del tóxico dependerá de la concentración, morfología (como por ejemplo estado cristalino, forma, aglomeración, química superficial, área superficial, otros) y acumulación en el sistema biológico, lo cual no es posible determinar con las técnicas empleadas en el presente estudio.

A partir de estos resultados se puede confirmar que existe exposición a partículas de escala micrométrica como la sílice y hierro, lo que representa un riesgo higiénico.

Mayor detalle de los resultados e imágenes de estos análisis por espectroscopia FRX se muestra en el Anexo N° 2.

### **5.2.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO POR MICROSCOPIA SEM**

La Tabla 6 muestra un resumen del mapa composicional de las muestras colectadas y analizadas por microscopía SEM/EDS, de donde se puede extraer lo siguiente.

- La técnica permite obtener imágenes y microanálisis, es decir identificar la química elemental de las partículas en las muestras y caracterizar su morfología.
- Este mapa composicional en % peso, permite concluir que los principales compuestos de interés desde el punto de vista de higiene ocupacional son:
  - En el sector minero: Sílice, y Hierro, principalmente de morfología granular e irregulares a escala micrométrica (< 5  $\mu\text{m}$ ) y submicrométrica (< 1  $\mu\text{m}$ ).
  - En las de tareas de soldadura: Sílice y Hierro, presentan una morfología granular, esférica, y también irregulares de tamaño micrométrico (< 50  $\mu\text{m}$ ) a submicrométricos (< 1  $\mu\text{m}$ ).
  - En las de tareas de fundición: Aluminio, Hierro y Sílice, presentan morfologías granulares, esféricas y también irregulares de tamaño micrométrico (< 50  $\mu\text{m}$ ) a submicrométricos (< 1  $\mu\text{m}$ ).
- Al iniciar el muestreo en sector Minería se empleó el filtro de PVC para coleccionar Sílice. El resultado arrojó que este tipo de filtro genera una señal de cloro que opaca o encubre señales de compuestos de interés desde el punto de vista de la higiene ocupacional. Esto se corrobora con el análisis del filtro 7636-7638-7638-88. Además, se realizó un análisis a un filtro blanco de PVC (sin exposición en terreno), que permitió decidir emplear sólo el filtro de éster de celulosa para muestreos posteriores y para el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM).

**Tabla 6.** Análisis SEM/EDS, morfología y composición de las Partículas según sector muestreado.

| Sector                             | Tipo de muestra | Filtro      | Morfología  | Distribución de tamaño   | Composición de las partículas |       |       |        |       |      |      |      |       |       |       |       |       |       |    |    |    |      |  |      |  |
|------------------------------------|-----------------|-------------|---|--|-------------------------------|-------|-------|--------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|----|----|------|--|------|--|
|                                    |                 |             |   |  | AL                            | S(K)  | Si(K) | Fe(K)  | Mn(K) | K    | Ca   | Mg   | Cl(K) | Na(K) | O (K) | C(K)  | N     | Na    | Mo | Ti | Zn |      |  |      |  |
| Minería (Taller)                   | Ambiental       | Filtro 7636 | Granular, formando conglomerados irregulares con partículas esféricas.                                  | Tamaño <5 um   |                               |       |       |        |       |      |      |      |       | 21,99 |       | 78,01 |       |       |    |    |    |      |  |      |  |
| Minería (Taller)                   | Ambiental       | Filtro 7637 | Irregular, presenta una conformación Amorfa, pero también existen otras partículas de mayor tamaño      | Tamaño <5 um   | 1,51                          |       | 1,22  | 3,35   |       |      |      |      |       | 56,99 |       | 36,94 |       |       |    |    |    |      |  |      |  |
| Minería (Taller)                   | Ambiental       | Filtro 7638 | Granular, existiendo aglomerados.   | Tamaño <5 um   |                               |       | 0,65  |        |       |      |      |      |       | 73,47 |       | 25,88 |       |       |    |    |    |      |  |      |  |
| Minería (Muestrera)                | Ambiental       | Filtro 83   | Granular  | Micrones a submicrones <1 um                                       | 0,51                          | 13,38 | 1,19  | 0,34   |       |      |      | 0,6  |       | 10,32 | 23,69 | 49,99 |       |       |    |    |    |      |  |      |  |
| Minería (Muestrera)                | Personal        | Filtro 84   | Partículas de menor tamaño irregulares. Partículas de mayor tamaño presentan una morfología más regular | Tamaño <3 um   | 2,52                          |       | 4,62  | 3,88   | 0,51  | 0,62 |      | 2,19 | 33,36 |       |       | 52,3  |       |       |    |    |    |      |  |      |  |
| Minería (Molino)                   | Ambiental       | Filtro 88   | Granular, presenta aglomerados  | Tamaño <5 um   |                               |       |       |        |       |      |      |      |       | 78,4  |       |       | 21,6  |       |    |    |    |      |  |      |  |
| Minería (Molino)                   | Personal        | Filtro 89   | Partículas irregulares, presenta aglomerados  | Orden de los 5 micrones, submicrónicas <1 um                       | 4,16                          | 0,8   | 13,97 | 3,09   | 0,49  | 4,24 | 0,75 | 1,2  | 17,41 | 2,29  | 51,61 |       |       |       |    |    |    |      |  |      |  |
| Soldadura (Taller/soldadura)       | Personal        | Filtro 587  | Granular; se observan partículas esféricas y también irregulares  | Desde el orden de los micrones <50 um; hasta los submicrones <5 um |                               |       | 2,70  | 40,49  |       |      |      |      |       |       |       | 56,81 |       |       |    |    |    |      |  |      |  |
| Soldadura (Taller/soldadura)       | Ambiental       | Filtro 588  |   |  |                               |       |       | 1,13   | 23,97 |      |      |      |       |       |       |       | 74,91 |       |    |    |    |      |  |      |  |
| Soldadura (Cabina soldadura)       | Personal        | Filtro 699  | Granular, se observan partículas esféricas  | Desde micrones <50 um a submicrones <1 um                          |                               |       | 6     | 17,72  | 1,79  |      |      |      |       |       |       | 72    |       |       |    |    |    |      |  |      |  |
| Soldadura (Cabina soldadura)       | Ambiental       | Filtro 700  | Granular, se observan partículas esféricas  | Micrones <50 um a submicrones <1 um                                |                               | 0,31  | 0,59  | 0,77   |       | 1,42 |      |      |       | 31,74 | 9,92  |       |       |       |    |    |    |      |  | 6.68 |  |
| Fundición Vaciado material fundido | Personal        | Filtro 1694 | Su morfología es granular   | Desde los micrones a los sub-micrones <1 um.                       | 5,74                          | 0,39  | 12,3  | 9,88   |       |      | 0,65 | 0,93 | 0,56  | 0,95  | 62,33 |       |       | 6,27  |    |    |    |      |  |      |  |
| Fundición Vaciado material fundido | Ambiental       | Filtro 1695 | Su morfología es granular   | Desde los micrones a los sub-micrones <1 um.                       | 1,77                          |       | 3,74  | 19,199 |       |      |      |      | 2,14  |       | 62,38 |       |       | 10,78 |    |    |    |      |  |      |  |
| Fundición Vaciado material fundido | Personal        | Filtro 1696 | Su morfología es granular   | Desde los micrones a los sub-micrones <1 um.                       | 0,32                          |       | 0,27  | 59,95  |       |      |      |      | 4,21  |       | 35,26 |       |       | ND    |    |    |    |      |  |      |  |
| Fundición Vaciado material fundido | Personal        | Filtro 2183 | Micropartículas esféricas   | desde los micrones (<50 um) a los sub-micrones (<1 um)             | 7,64                          |       | 26,32 | 3,87   |       | 1,09 | 1,54 | 0,73 | 0,84  |       | 54,33 |       |       |       |    |    |    | 2,36 |  |      |  |
| Fundición Vaciado material fundido | Ambiental       | Filtro 2184 | micropartículas esféricas y de morfología irregular   | desde los micrones (<50 um) a los sub-micrones (<1 um)             | 7,77                          | 0,28  | 25,27 | 0,25   |       | 1,07 | 1,50 | 0,87 | 0,36  |       | 57,19 |       |       |       |    |    |    | 1,98 |  | 0,25 |  |

El análisis morfológico y superficial por SEM de las muestras permitió obtener los siguientes resultados:

- *Empresa 1/Proceso Minería-Taller Mantenimiento Equipos.*

Se identificó una morfología granular casi regular (ovaladas a esféricas) con una distribución de tamaño menor a 5  $\mu\text{m}$ , y de forma irregular en cuanto a conglomerados.

La composición química por EDS permitió evidenciar la presencia de Al, Si y Fe, sin embargo, dada la alta señal del cloro proveniente de los filtros no se pudo observar en su totalidad las señales de otros elementos.

En general los elementos observados se asocian a compuestos de aluminosilicatos y cuarzo. En este estudio exploratorio por el costo y muestras a coleccionar queda fuera del marco del proyecto la realización de difracción de rayos X (XRD) para la discriminación de tipos de estados cristalinos de la sílice. La presencia de Fe es significativa y podría proceder de algún óxido férrico; además, no identificó la presencia de S, aunque en los datos de FRX, éste presentaba una mayor concentración y posiblemente haya presencia de algún sulfuro de hierro. Esto se puede explicar porque el análisis se focalizó en la composición de la partícula.

- *Empresa 2/Proceso Minería-Mostrera y Molino.*

La morfología observada de las muestras fue granular y la distribución de tamaño va desde los micrones a los submicrones (<1  $\mu\text{m}$ ).

Las partículas del filtro 83 (ambiental mostrera) están conformadas por O (K), Na (K), Al (K), Si (K), Ca (K), S (K) y Fe (K). En el filtro 84 (personal mostrera), el análisis identificó muestra que las partículas están conformadas por O (K), Mg (K), Al (K), Si (K), K (K), Mn (K) y Fe (K). La sílice se presenta mayoritariamente. Estos elementos se asocian con la presencia de silicatos y/o aluminio-silicatos (cuarzo y cálcicos), feldespato potásico, además de posible óxido de hierro dado que no se aprecia azufre.

En el filtro 89, las partículas están conformadas por O(K), Na(K), Mg(K), Al(K), Si(K), S(K), K(K), Ca(K), Mn(K) y Fe(K). Los elementos indican la presencia de silicatos y aluminio-silicatos (cuarzo, feldespato potásico y cálcico), y sulfuros como la pirita. La sílice se presenta en mayor %.

- *Empresa 3/Proceso Soldadura-Puesto Soldadura estructura en galpón.*

La morfología de las partículas son de carácter granular y su distribución de tamaño va desde los micrones (<50  $\mu\text{m}$ ), hasta los submicrones (<5  $\mu\text{m}$ ), presentando partículas esféricas.

Se observaron unas micropartículas esféricas muy características con composición elemental detectada por EDS de O, Fe y Si. En el humo de soldadura, tanto en el filtro ambiental y personal, mayoritariamente se encontró el Fe (23.97-40.49%p). La morfología esférica permitió concluir que esta formación proviene del proceso de soldadura.

- *Empresa 4/Proceso Soldadura-Puesto Soldadura estructura en cubículo de soldadura.*

Las partículas recolectadas resultaron ser granulares con una distribución de tamaños que va desde los micrones a los submicrones ( $<1 \mu\text{m}$ ). Se observaron micropartículas esféricas ( $< 50 \mu\text{m}$ ), además de sub-micropartículas menores de 1.0 micra.

Al analizar los filtros por EDS muy características con composición elemental de O, Fe, Si y Mn, elementos característicos de los procesos de soldadura.

- *Empresa 5/Proceso de fundición-Vaciado de material fundido.*

Los resultados indicaron que la morfología de las partículas fue granular y su distribución de tamaño va desde los micrones a los submicrones ( $<1 \mu\text{m}$ ).

El análisis EDS arrojó que las micropartículas son muy características con composición elemental mayoritaria de O, Si, Fe, Al, N, y Cl. Se identificó la presencia de elementos minoritarios como Na, Mg, Ca y S en el filtro 1694, los cuales no se detectaron en el filtro 1696.

- *Empresa 6/Proceso de fundición-Vaciado de metal fundido en moldes de arena.*

La morfología de las muestras es granular con una distribución de tamaños que va desde los micrones ( $<50 \mu\text{m}$ ) a los submicrones ( $<1 \mu\text{m}$ ).

Se observaron partículas de morfología esférica y también irregular. Las micropartículas esféricas fueron muy características con composición elemental de: O, Si, Al, Fe, Na, Ca, Mo, Cl, y K, correspondientes con elementos típicos de fundición de metales. Para algunos filtros se detectaron elementos particulares como Mo, Mg y S.

De acuerdo con los resultados expuestos para esta técnica, es posible indicar que aunque la mayoría de la muestras presentaron partículas con tamaños  $<5 \mu\text{m}$ , fue posible evidenciar la presencia de submicropartículas y de aglomerados de nanopartículas de elementos que presentan un riesgo higiénico y a tamaño micrométrico, de efecto conocido para la salud a determinadas concentraciones, siendo éstos el Si, Fe, Al, Mn. Sin embargo, esta técnica de microscopía no permite determinar las concentraciones que podría recibir un trabajador expuesto a estas micro o submicro partículas, pero si se comprueba la exposición debido a su presencia.

Por otra parte, vale la pena mencionar que la morfología que presentaron las partículas analizadas fueron del tipo: granular casi regular (ovaladas a esféricas) en minería, esféricas en soldadura, granular y también irregulares en el caso de las fundiciones.

Cabe mencionar que al comparar las tablas de resultados de microscopía FRX y SEM, se observa en esta última una menor presencia de elementos identificados a escala micrométrica. Esto se puede deber a que el análisis SEM es más localizado en las partículas y en áreas más pequeñas del filtro, o bien se podría inferir que no todas las partículas provenientes de los procesos se transforman a tamaños inferiores submicrométricos.

Mayor detalle de los resultados donde se muestran las imágenes y espectros composicionales de las partículas se encuentran en el Anexo N° 2.

### **5.2.3 RESULTADOS DEL ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO POR MICROSCOPIA TEM**

La Tabla 7 muestra un resumen del mapa composicional del análisis puntual realizado a las partículas de escala nanométrica.



**Tabla 7. Análisis TEM/EDS de los sectores muestreados.**

| ANÁLISIS TEM |                 |             |  | Composición de las partículas |      |       |       |       |      |       |       |       |      |       |       |
|--------------|-----------------|-------------|--|-------------------------------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| Sector       | Tipo de muestra | Filtro      | Morfología y distribución de tamaño  | Ni                            | S(K) | Si(K) | Fe(K) | Mn(K) | K    | Ca    | Mg    | Zn    | Ti   | Al    | Na    |
| Minería      | Ambiental       | 7638        | Morfología esférica y rectangular (nanopartículas < 50 nm). Existen partículas cristalinas.  |                               |      | 49.33 |       |       |      |       |       |       |      |       |       |
| Minería      | Personal        | Filtro 84   | Morfología irregular (tamaño < 100nm)<br>Existen partículas cristalinas.   |                               |      | 33.33 | 6.80  | 8.75  |      | 15.96 | 2.64  |       |      |       |       |
| Minería      | Ambiental       | Filtro 88   | Nanopartículas con diámetro menor de 20 nm, estas nanopartículas presentan una estructura cristalina.  | 49.11                         | 0.28 | 0.21  | 0.62  |       |      | 7.26  |       | 10.51 | 2.02 |       |       |
| Minería      | Personal        | Filtro 89   | Partículas irregulares   |                               | 9.12 | 11.45 | 0.02  |       | 6.66 | 22.27 |       |       |      | 5.06  |       |
| Soldadura    | Personal        | Filtro 587  | Presentan una morfología esférica y de tamaño nanométrico (menores de 100 nm)  |                               |      | 2.50  | 37.99 | 4.48  |      |       |       | 6.68  |      |       | 31.74 |
| Soldadura    | Personal        | Filtro 699  | Morfología esférica y de tamaño nanométrico (menores de 100 nm), existiendo aglomerados que pueden contener estructuras cristalinas de tamaño < 20 nm. |                               |      | 6.00  | 17.72 | 1.79  |      |       |       |       |      |       |       |
| Soldadura    | Ambiental       | Filtro 700  |  |                               | 0.31 | 0.59  | 0.77  |       | 1.42 |       |       | 6.68  |      |       | 31.74 |
| Fundición    | Personal        | Filtro 1694 | Las muestras presentan una morfología irregular (submicropartículas < 500 nm), además de nanopartículas con diámetro menores a los 50 nm               |                               | 0.81 | 27.04 | 1,9   |       | 2.50 | 0.73  | 2.29  |       |      | 13.11 |       |
| Fundición    | Ambiental       | Filtro 1695 |  |                               | 2.49 | 33.28 | 1.06  |       | 1.36 | 1.10  | 0.78  |       | 0.11 | 1.22  |       |
| Fundición    | Personal        | Filtro 2183 | Morfología irregular, granular, con nanopartículas < 50 nm.  |                               | 1.20 | 16.72 |       | 1.97  | 5.05 |       | 1.89  |       |      |       |       |
| Fundición    | Ambiental       | Filtro 2184 | Partículas con morfología: Esférica, conformaciones rectangulares, tamaños nanométricas (< 100 nm), estructuras irregulares con forma de nanoalambres. |                               |      | 1.45  | 58.63 |       |      |       |       |       |      |       |       |
|              |                 |             |  |                               |      | 0.28  | 0.69  |       |      |       | 62.61 |       |      |       |       |

Nota:

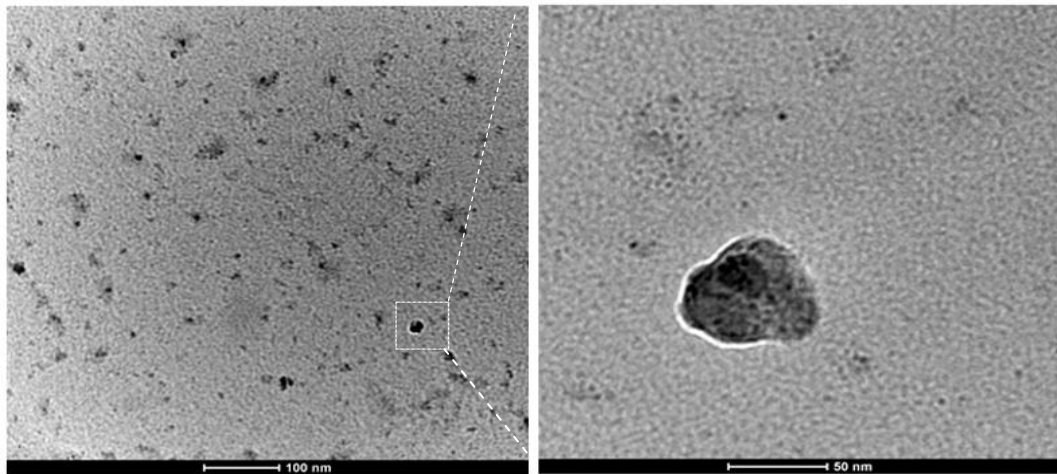
No fue posible realizar el análisis TEM en todas las muestras por la reducida cantidad de partículas visibles en el campo de análisis.

El detalle del análisis morfológico y químico puntual (por partícula) semi-cuantitativo por microscopía TEM, se describe a continuación para cada empresa muestreada.

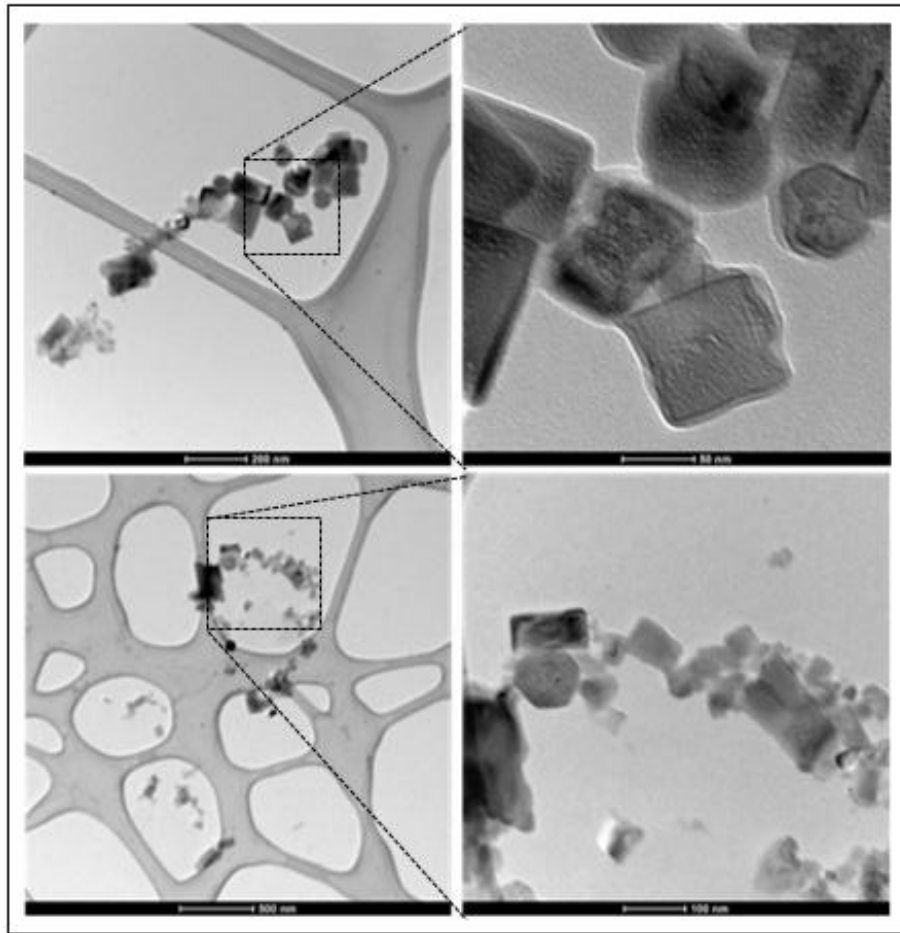
- *Empresa 1/Proceso Minería-Taller Mantenimiento Equipos*

Descripción del proceso: En el taller se realizan mantenciones de equipos (cambios de neumáticos, reparaciones menores). En el momento del muestreo no se realizaron actividades, lo anterior por problemas internos de coordinación de la empresa. No obstante, se optó por realizar un muestreo ambiental para caracterizar los polvos a los cuales posiblemente se exponen los trabajadores del taller, es decir se aprovecharon los filtros (3) para un muestreo ambiental. Estos polvos provienen de un tranque de relave (origen en procesos de extracción de oro y plata) y que por efecto de corrientes de aire se arrastran polvos hacia el ambiente del taller. El polvo suspendido en el ambiente posiblemente proviene de este relave y es relevante desde el punto de vista higiénico, dado que se encontró sílice en algunas de las muestras y además se evidencia que las estructuras son de carácter cristalino.

Resultados del análisis por microscopía TEM: Al realizar el estudio mediante microscopía de transmisión (TEM) encontramos que las muestras 7636 y 7637 presentan una morfología esférica y rectangular (nanopartículas < 50 nm), según se observa en las Figuras 4 y 5. La composición de estas partículas es consistente con lo reportado por FRX y SEM para cada una.

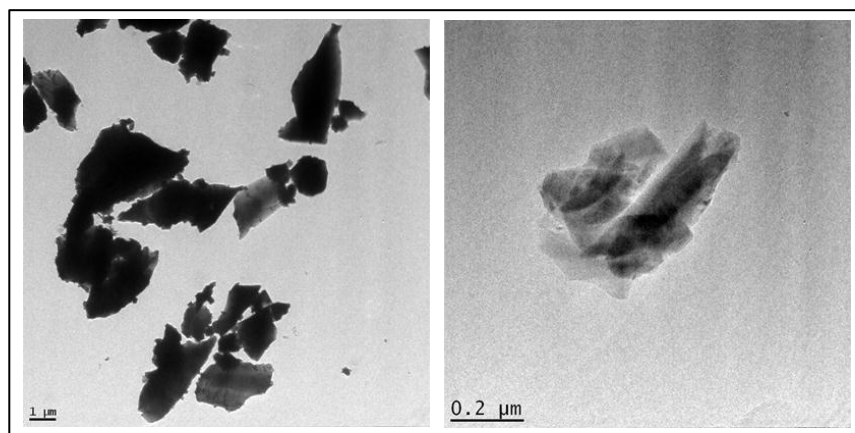


**Figura 4.** Imagen TEM de las nanopartículas del filtro 7636.



**Figura 5.** Imagen TEM de las nanopartículas del filtro 7637.

Estudio de Partículas de Sílice por Microscopía Electrónica de Transmisión: La Figura 6 muestra las imágenes de las partículas de sílice analizadas por TEM. Se encontraron partículas con una morfología no definida y una distribución de tamaño del orden de micrómetros (Figura 6, lado izquierdo); algunas partículas encontradas presentan tamaño a nivel submicrométrico (Figura 6, lado derecho).

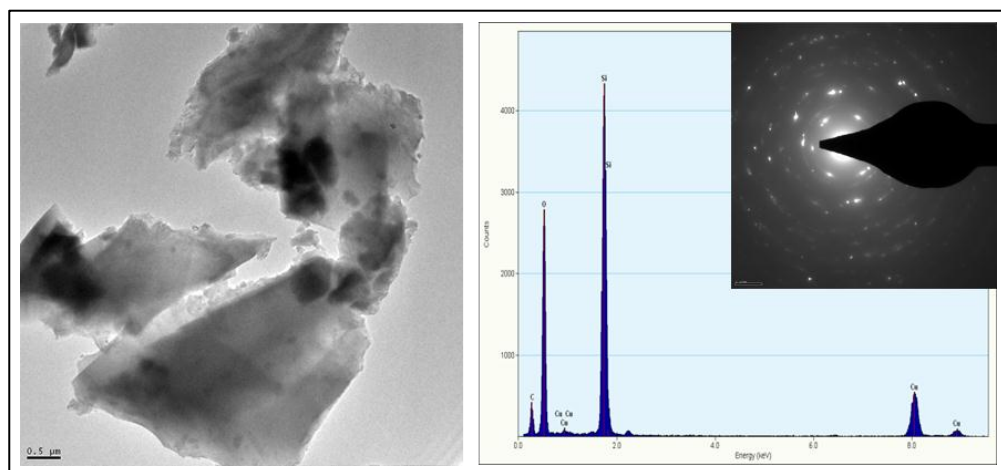


**Figura 6.** Imágenes TEM de macropartículas y nanopartículas de sílice

Nota: Se considera nanopartícula si al menos una de las dimensiones se encuentra bajo 100 nm.

La Figura 7, muestra el análisis composicional (EDS) y el patrón de difracción de electrones del área seleccionada tomado a las micropartículas. El análisis químico usando dispersión de rayos X (Figura 7, lado derecho), muestra que las partículas están conformadas por O (K), Si (K) correspondiente a sílice. La Tabla 8, muestra una cuantificación de los resultados de EDS obtenidos de las micropartículas de la Figura 7, mostrando un % de peso y un % atómico para cada elemento. Para la cuantificación no se consideró el peak de carbono, debido a que es procedente de la grilla de TEM. Por su parte, los peaks de Cu provienen de la grilla.

El patrón de difracción de electrones nos muestra que las partículas son policristalinas (ver puntos brillantes en fig 7, lado derecho), teniendo en consideración que el patrón ha sido tomado al conjunto de partículas de la imagen de la Figura 7. No observamos partículas de sílice amorfas.



**Figura 7.** Imagen TEM (izq) y análisis composicional EDS (der) de las micropartículas de sílice. En el análisis composicional se incluye el patrón de difracción de electrones de la imagen de la izquierda.

**Tabla 8.** Cuantificación elemental de las partículas contenidas en la Figura 7.

| Elemento | % peso | % atómico |
|----------|--------|-----------|
| O(K)     | 50.66  | 64.31     |
| Si(K)    | 49.33  | 35.68     |

Los resultados de los análisis de las muestras ambientales permiten concluir que:

- El polvo colectado en los filtros es de interés higiénico, el principal agente higiénico es la sílice en su forma de nanopartículas, y se encontró que está en forma cristalina. El polvo colectado contiene partículas a escala nanométrica < 50 nm.
- Los trabajadores se exponen a polvo con contenido de sílice, el polvo no es generado en el proceso, sino proviene posiblemente de un tranque de relave que se encuentra en el sector por efecto de las corrientes de aire.
- La discusión existente sobre el carácter cancerígeno de la sílice a nivel de nanoescala, no está cerrada. De acuerdo a la bibliografía si el compuesto padre es tóxico a nivel de nanoescala aumentaría. A partir de este estudio no es posible ser concluyente si estas nanopartículas de sílice cristalina son cancerígenas, lo que sí podemos afirmar basado en la bibliografía es que el riesgo se incrementa con la

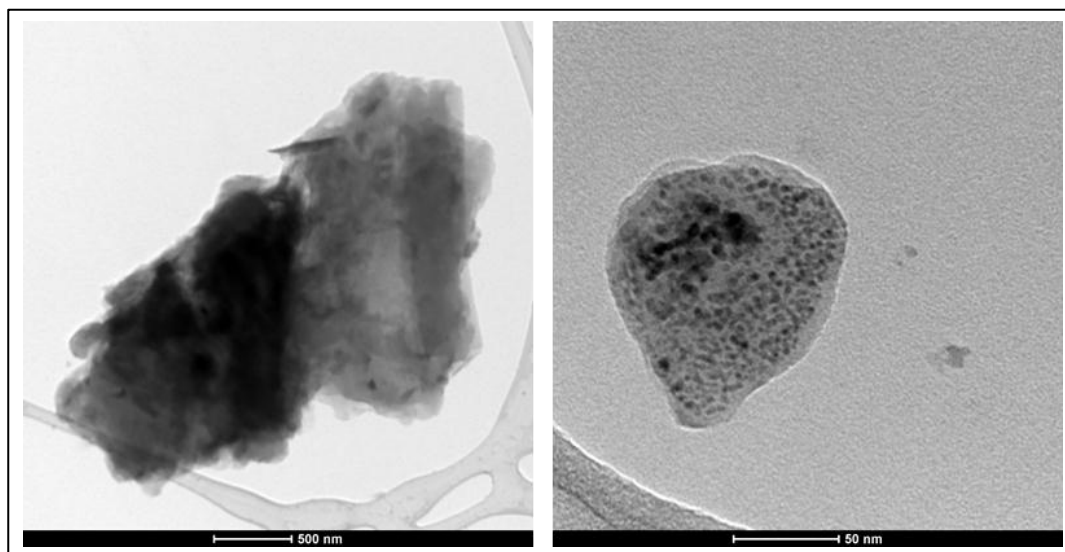
presencia de estructuras cristalinas de sílice a tamaño de nanoescala. Estudios epidemiológicos son necesarios para aclarar la hipótesis.

- *Empresa 2/Proceso Minería-Mostrera y Molino.*

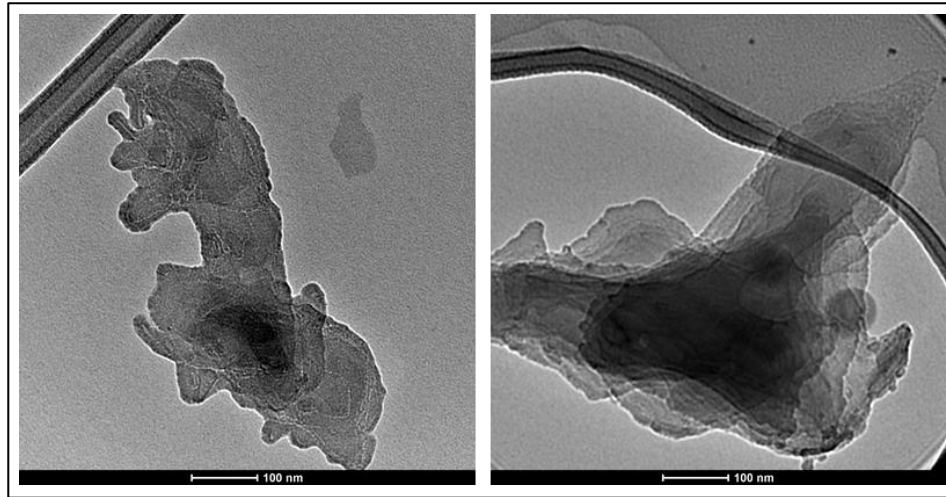
Descripción del proceso en la Mostrera.: Se muestreó el proceso que se realiza en la mostrera, el que consideró las etapas de homogenizado, cuarteo y pulverizado de muestras de mineral con contenido de oro y plata. Esta actividad se realizó en un recinto cerrado denominado sala de muestras que cuenta con un horno, 2 chancadores, 1 homogeneizador y 1 pulverizador, conectados a un sistema de extracción forzada de aire. En el proceso trabajan hasta 10 operarios equipados con un buzo de trabajo, zapatos de seguridad, casco con fonos auditivos incorporados y máscara de medio rostro con filtro para material particulado de alta eficiencia (P100). El sistema de trabajo distribuye a los operarios en 2 turnos de 4x4, con una jornada de 12 horas diarias, que incluye 1 hora de colación. Para la operación de los equipos, los trabajadores aplican un sistema de rotación.

Se tomaron muestras del polvo emitido durante la tarea de cuarteo, homogenizado y pulverizado. Utilizando filtros de PVC de 37 mm conectados a bombas portátiles Gilian Modelo Gil Air 3, empleando ciclones. Estas incluyeron una muestra personal, instalando el filtro a la altura de las vías respiratorias del operador de cuarteo, y una muestra ambiental, en las cercanías del sector de bandejas con muestras de polvos, para análisis mediante microscopía electrónica para su caracterización.

Resultados del análisis por microscopía TEM: Al realizar el estudio mediante microscopía de transmisión (TEM) se encontró que las muestras presentan una morfología irregular (submicropartículas < 1µm), además de nanopartículas con diámetro menores a los 100 nm según se observa en la Figura 8 y 9. La composición de estas partículas es consistente con lo reportado por FRX y SEM.

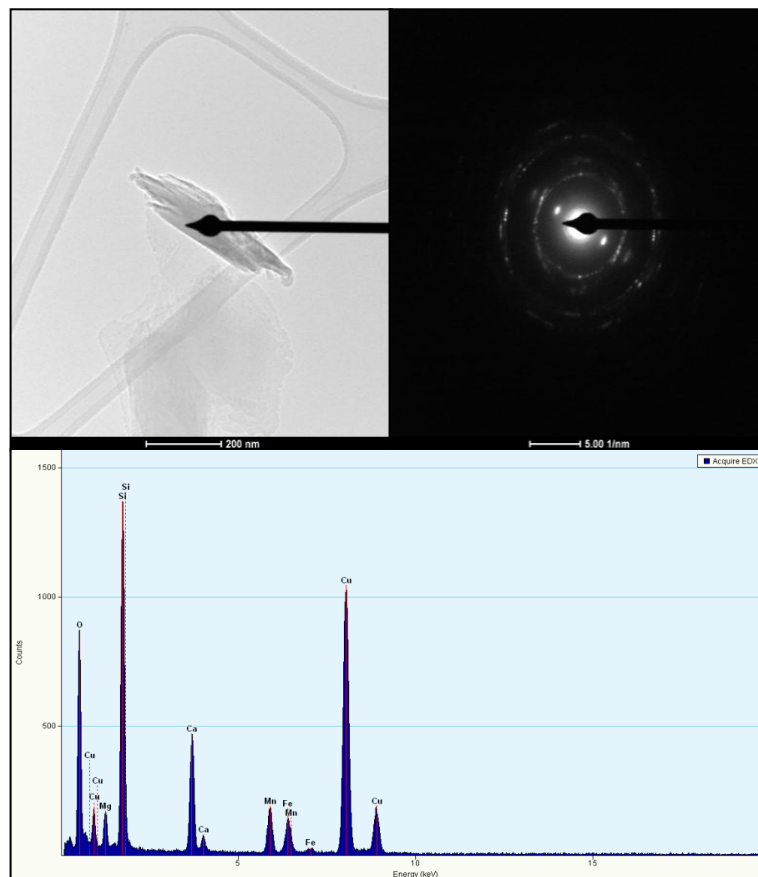


**Figura 8.** Imágenes TEM de partículas obtenidas en el filtro 83.



**Figura 9.** Imágenes TEM de partículas obtenidas en el filtro 84.

La Figura 10 muestra el análisis composicional (EDS) y el patrón de difracción (PD) tomado a las nanopartículas recolectadas en el Filtro 84. El análisis químico usando dispersión de rayos X (Figura 10 parte inferior), muestra que las partículas están conformadas por O (K), Si (K), Fe (K), Mn, Mg, Ca. La Tabla 9, muestra una cuantificación de los resultados de EDS obtenidos de las partículas de la Figura 10, mostrando un % de peso y un % atómico para cada elemento.



**Figura 10.** Imagen TEM (izq) y el patrón de difracción de la imagen de la izquierda. (Abajo) Análisis composicional EDS de las submicropartículas.

**Tabla 9.** Cuantificación elemental de la Figura 19. (Filtro 84)

| Elemento | % peso | % atómico |
|----------|--------|-----------|
| O(K)     | 32.49  | 50.69     |
| Si(K)    | 33.33  | 29.62     |
| Fe       | 6.80   | 3.04      |
| Mn       | 8.75   | 3.97      |
| Mg       | 2.64   | 2.71      |
| Ca       | 15.96  | 9.94      |

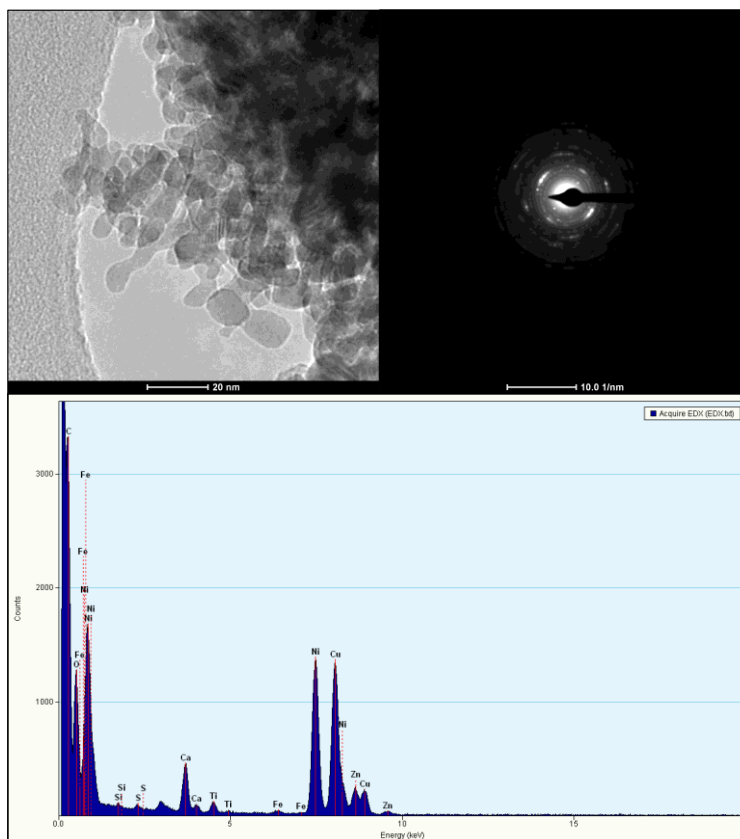
El patrón de difracción nos muestra que las partículas son poli cristalinas, teniendo en consideración que el patrón ha sido tomado al conjunto de partículas de la imagen de la Figura 10 (lado derecho).

Descripción del proceso en el Molino: Esta muestra fue tomada para completar las 6 muestras personales comprometidas en el proyecto. La molienda es la última etapa del proceso de disminución del tamaño de las partículas minerales o conminución; en ésta etapa se reduce el tamaño de las partículas por una combinación de mecanismos de quebrado de impacto y abrasión en suspensión en agua. Esto se realiza en recipientes cilíndricos rotatorios de acero que se conocen como molinos de rodamiento de carga, los que contienen una carga suelta de cuerpos de trituración, el medio de molienda, libre para moverse dentro del molino y pulverizar así las partículas. En el proceso de molienda, las partículas se encuentran entre 5 y 250  $\mu$ m.

La muestra ambiental se tomó en un lugar donde el operador controla los parámetros de molienda. El proceso de molienda se realiza en una sección de estructuras de varios pisos, donde el operador se desplaza durante el turno de 8 horas de un punto a otro, desde una planta alta a una planta baja, monitoreando los distintos parámetros de molienda y el estado operativo de los equipos.

Aparentemente la exposición de este operador de vería influenciada por la contaminación ambiental, posiblemente de polvos de arrastre de un tranque de relave, dado que los procesos de molienda en general se encuentran encerrados, pero hay que considerar que el molino no es hermético y puede ser un foco de contaminación.

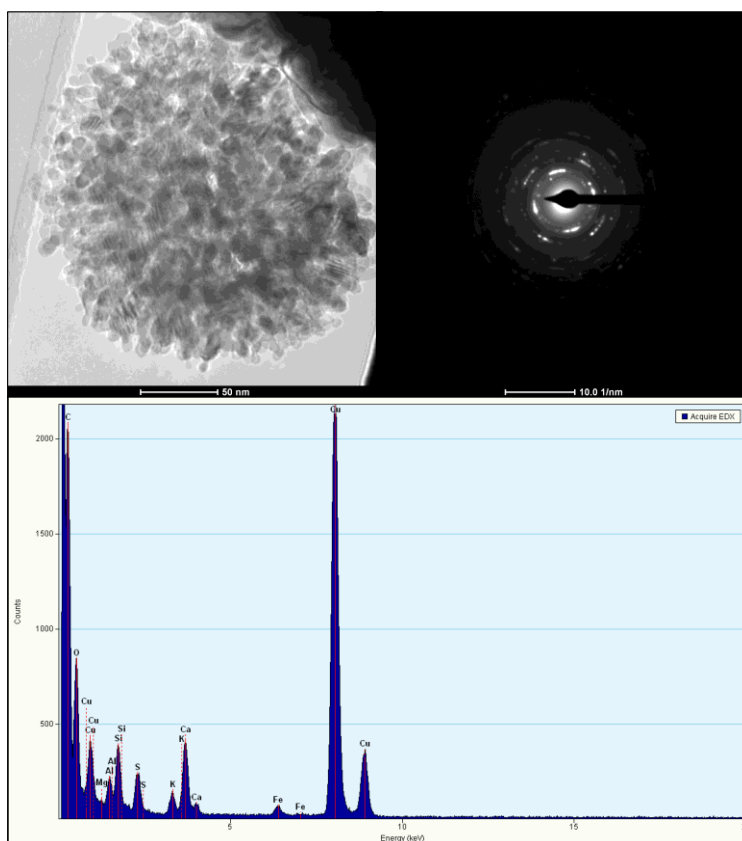
Resultados del análisis por microscopia TEM: Al analizar el Filtro 88 usando el TEM, observamos nanopartículas con diámetro de partícula menor de 20 nm, estas nanopartículas presentan una estructura cristalina como se observa en el patrón de difracción de electrones de la Figura 11. Además, están conformadas por O (K), Si (K), S (K), Ca (K), Ti (K), Fe (K), Ni (K), Zn (K). La Tabla 10, muestra una cuantificación de los resultados de EDS obtenidos de las partículas de la Figura 11, mostrando un % de peso y un % atómico para cada elemento.



**Figura 11.** Imagen TEM (izq) y patrón de difracción de electrones (der) de las nanopartículas obtenidas en el Filtro 88. (Abajo) Análisis composicional EDS del conjunto de nanopartículas.

Con respecto al Filtro 89 (Figura 12), el análisis por TEM nos muestra que las nanopartículas presentan la misma morfología y tamaño de partículas que las del Filtro 88 (Figura 11); además, son nanopartículas cristalinas con composición elemental conformadas por O (K), Mg (K), Al (K), Si (K), S (K), K (K), Ca (K). Los porcentajes atómicos y en peso son reportados en la Tabla 10.





**Figura 12.** Imagen TEM (izq) y patrón de difracción de electrones (der) de las nanopartículas obtenidas en el Filtro 89. (Abajo) Análisis composicional EDS del conjunto de nanopartículas.

**Tabla 10.** Cuantificación elemental de la Figura 11 (Filtro 88) y Figura 12 (Filtro89).

| Elemento | 88<br>(nanopartículas) |       | 89<br>(nanopartículas) |       |
|----------|------------------------|-------|------------------------|-------|
|          | %p                     | %a    | %p                     | %a    |
| (O)      | 29.96                  | 59.99 | 45.40                  | 63.84 |
| (Ni)     | 49.11                  | 26.80 | ---                    | ---   |
| (Si)     | 0.21                   | 0.24  | 11.45                  | 9.17  |
| (Ca)     | 7.26                   | 5.80  | 22.27                  | 12.50 |
| (Fe)     | 0.62                   | 0.35  | 0.04-                  | 0.04  |
| (S)      | 0.28                   | 0.28  | 9.12                   | 6.40  |
| (Ti)     | 2.02                   | 1.35  | ---                    | ---   |
| (Zn)     | 10.51                  | 5.15  | --                     | --    |
| (K)      | ---                    | ---   | 6.66                   | 3.83  |
| Al       | --                     | --    | 5.06                   | 4.22  |

Los resultados de los análisis de las muestras para esta empresa permiten concluir que:

- El polvo colectado en los filtros es de interés higiénico, los principales agentes higiénicos son la Sílice, Níquel, Zinc, Calcio, Hierro y Manganeso.
- Se comprobó la existencia de estructuras poli cristalinas, con nanopartículas cristalinas con composición elemental conformadas por O (K), Mg (K), Al (K), Si (K), S (K), K (K), Ca (K).
- El polvo colectado contienen partículas a escala nanométrica < 100 nm, encontrándose hasta bajo 20 nm.

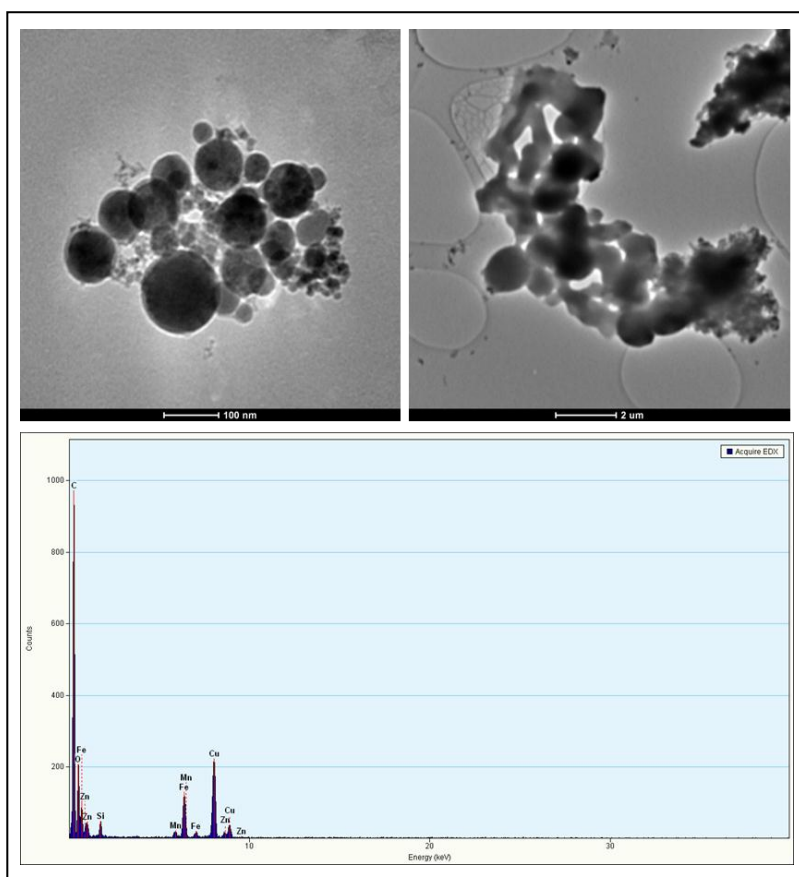
- Los trabajadores se exponen a polvo con contenido de sílice, proveniente de operaciones de chancado, molienda, homogenizado y pulverizado.
- Es interesante comentar que el tamaño de las nanopartículas proveniente del tranque de relave (<50 nm) es inferior a las provenientes de los procesos realizados en la muestrera (<100 nm). Esto podría explicarse posiblemente por efecto de procesos químicos a los que se somete el material en la cadena productiva de extracción del mineral de interés, o por la segregación que en las partículas del tranque genera el arrastre del viento.
- Estos resultados refuerzan el hecho de que en procesos mineros se produce exposición de los trabajadores a nanopartículas con estructuras cristalinas, lo cual incrementa el riesgo. Los patrones de TEM muestran silicio y/o aluminosilicatos, presentando estructuras cristalinas de tamaños de 10 nm aproximadamente; además el patrón de difracción de electrones del área seleccionada muestra que contienen estructuras cristalinas.

- *Empresa 3/Proceso Soldadura MIG - Puesto Soldadura estructura en galpón.*

Descripción del proceso de recolección de muestras: se evalúa la exposición a humos en tarea de soldadura al arco-MIG de una estructura de acero básico A-36 ubicada al interior de un galpón con ventilación natural. El electrodo utilizado es de Indura, código ER 70S-6 de 0.8 mm, se usó mezcla de gas Indurmig 20, trabajo a 100 amperes. La composición del electrodo es: C 0,08%; **Mn 1,44%**; **Si 0,86%**; P 0,012%; S 0,014%; Cr 0,02%; Ni 0,04%; Mo 0,003% V 0,005%; Cu 0,20%; siendo los elementos de mayor importancia para el proceso el Silicio y Manganeso por sus propiedades desoxidantes.

Se tomaron muestras del humo emitido durante una tarea de soldadura que consumió parte de un carrete de electrodo ER 70S-6, utilizando filtros de celulosa de 37 mm conectados a bombas portátiles Gilian Modelo Gil Air 3. Estas incluyeron una muestra personal, instalando el filtro a la altura de las vías respiratorias del soldador, y una muestra ambiental, en las cercanías del sector de soldadura, para análisis mediante microscopía electrónica para su caracterización.

Resultados del análisis por microscopía TEM: Mediante microscopía de transmisión (TEM) encontramos que las muestras presentan una morfología esférica y de tamaño nanométrico (< 100 nm) lo que indica que son partículas generadas en el proceso (Figura 13) y son similares en forma y composición que las obtenidas en los obtenidos de la empresa 4.



**Figura 13.** Imágenes TEM y EDS de nanopartículas obtenidas en el filtro M-587.

Al analizar las nanopartículas, observamos que son esféricas, con la concentración elemental por EDS (Figura 13, parte inferior) de O (44.42 %p), Na (31.74 %p), Si (2.50 %p), Mn (4.48 %p), y Fe (37.99 %p) y Zn (6.68 %p). Esta composición es proveniente de la soldadura y la concentración de éstas, contrasta muy bien con la composición del electrodo de soldadura y además con las mediciones realizadas mediante análisis FRX y SEM/EDS de los filtros CFM 699 y CFM 700 de la empresa 4 y con los resultados obtenidos en la Tabla 7. Es de notar que gran parte del carbono es proveniente del soporte y el Cu de la rejilla de transmisión, por ende no consideramos su porcentaje en peso.

Los resultados de los análisis de las muestras ambientales permiten concluir que:

- ⊖ El humo proveniente de soldadura MIG, colectado en los filtros es de interés higiénico, y los principales agentes de interés son: El hierro, la sílice, y manganeso.
- El humo de soldadura MIG, colectado en el filtro, contienen partículas a escala nanométrico < 100 nm, de morfología esférica, a diferencia del primer estudio de nanopartículas en la muestra de soldadura al arco se encontraron partículas esféricas de tamaño <200 nm.
- Los trabajadores se exponen a humos con contenido de sílice, hierro y manganeso.
- Se encontró en el filtro personal un alto % peso de contenido de Sodio (Na), posiblemente corresponde a un elemento residente en el ambiente por procesos de limpieza de estructuras o proviene del metal soldado. Con la información disponible no es posible ser concluyente al respecto.

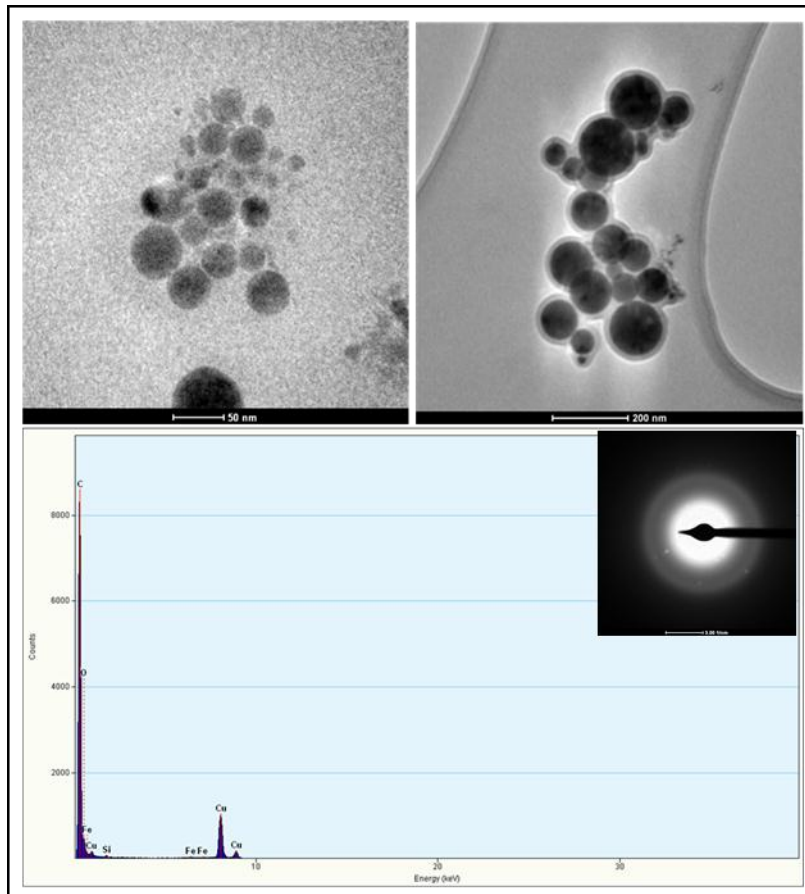
- En relación al primer estudio de nanopartículas se corrobora la presencia de la sílice, lo cual debe generar una alerta en las evaluaciones tradicionales de higiene industrial, incluyendo como parte de los análisis este agente.
  - En el primer estudio, en muestras de soldadura al arco se encontraron partículas de sílice de tamaño inferior a 20 nm; en este estudio en soldadura MIG se aprecian partículas de tamaño < 20 nm, con formas rectangulares, posiblemente la estructura es cristalina, lo cual podría incrementar el riesgo higiénico.
  - La discusión existente sobre el carácter cancerígeno de la sílice, quedará para estudios posteriores, si se evidencia que este agente se encuentran forma cristalina.
- *Empresa 4/Proceso Soldadura MIG-Puesto Soldadura estructura en cubículo/cabina de soldadura.*

Descripción del proceso de recolección de muestras: se evalúa la exposición a humos en tarea de soldadura MIG de una estructura de acero básico A-36, ubicada al interior de un galpón con ventilación natural, existiendo cabinas para cada operador de soldadura. Cada cubículo o cabina, es aproximadamente de 3,5 m de ancho y 5 m de fondo cuenta con separaciones de paneles metálicos hasta una altura aproximada de 2 metros, cuenta con extracción localizada (campana de extracción móvil, con brazo extensible de acuerdo a la necesidad del soldador) y biombos, que separan el espacio asignado para la operación del pasillo central demarcado, que comunica las cabinas en la nave. Durante el muestreo no se encontraba en buen estado la extracción localizada (retraso en mantención), se asignó esta cabina por encontrarse en la situación más desfavorable higiénicamente. El soldador soldó un marco de transferencia para cátodos de cobre y la operación duró 14 minutos. En el lapso de tiempo muestreado el operador alcanzó aplicar un cordón 2 m de soldadura con 6 mm de ancho.

El electrodo utilizado es de Indura, código ER 70S-6 de 1.2 mm, y se usó mezcla de gas Indurmig 20, trabajo a 120 amperes. La composición del electrodo es: C 0,08%; **Mn 1,44%**; **Si 0,86%**; P 0,012%; S 0,014%; Cr 0,02%; Ni 0,04%; Mo 0,003% V 0,005%; Cu 0,20%; siendo los elementos de mayor importancia para el proceso el Silicio y Manganeseo por sus propiedades desoxidantes.

Se tomaron muestras del humo emitido durante una tarea de soldadura que consumió parte de un carrete de electrodo ER 70S-6, utilizando filtros de celulosa de 37 mm conectados a bombas portátiles Gilian Modelo Gil Air 3. Estas incluyeron una muestra personal, instalando el filtro a la altura de las vías respiratorias del soldador, y una muestra ambiental, en la cabina en la cercanía del sector de soldadura de la estructura, para posteriormente llevarlas a análisis mediante microscopía electrónica para su caracterización.

Resultados del análisis por microscopía TEM: Al realizar el estudio mediante microscopía de transmisión (TEM) encontramos que las muestras presentan una morfología esférica y de tamaño nanométrico (menores de 100 nm), consistente con lo encontrado en la empresa 3, lo cual implicaría que son producidas por el arco de la soldadura (antropogénicos) según se observa en la Figura 14.

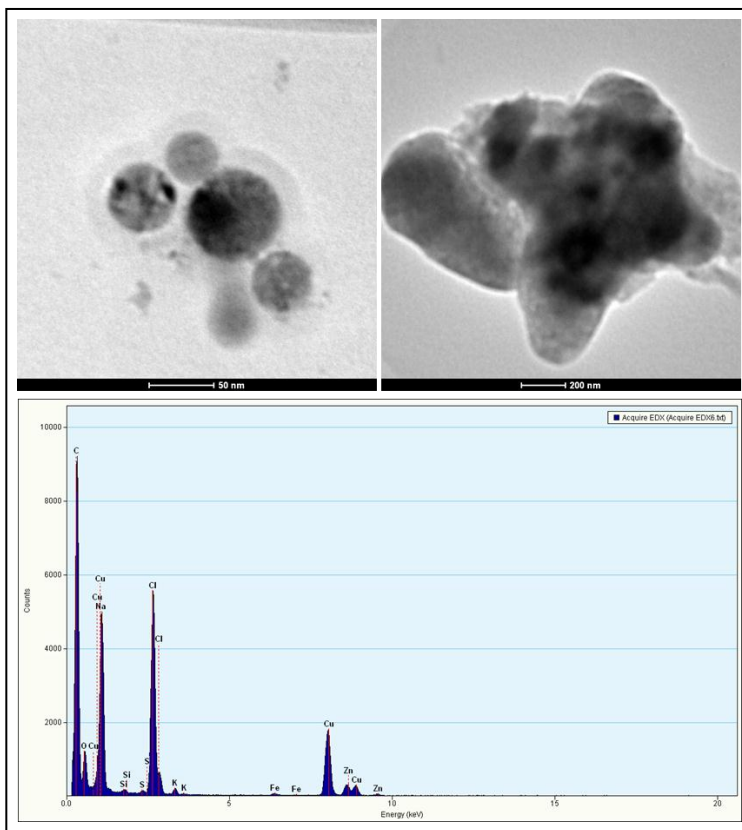


**Figura 14.** Imágenes TEM de nanopartículas obtenidas en el filtro CFM-699 (arriba) y análisis elemental EDS (abajo). El patrón de difracción de electrones muestra la presencia de estructuras cristalinas (puntos brillantes) y amorfa, esto se aprecia en la parte inferior derecha de la figura.

Al analizar las nanopartículas, observamos que son esféricas muy características con concentración elemental de O (72 %p), Si (6 %p), Mn (1.79 %p), y Fe (17.72 %p). Esta composición es proveniente de la soldadura. La composición de estas nanopartículas esféricas (Figura 14) contrasta muy bien con la composición del electrodo de soldadura y además con las mediciones realizadas mediante análisis FRX y SEM/EDS de los filtros CFM 699. Es de notar que gran parte del C es proveniente del soporte y el Cu de la rejilla, por ende no consideramos su porcentaje en peso. Es importante destacar que al realizar el análisis de difracción de electrones, aparecen estructuras cristalinas y amorfas. En este caso no podemos discriminar directamente del patrón de difracción si la sílice (6%) es cristalina ya que hay presencia de Fe (17.72%). Un estudio más profundo es requerido para determinar la cristalinidad de la sílice.

Para el filtro CFM700, encontramos nanopartículas esféricas con composición y tamaños similares al filtro CFM699. Además, de sub-micropartículas granulares no esféricas con composición elemental de O (9.92 %p), Na (31.74 %p), Si (0.59 %p), S (0.31 %p), K (1.42 %p), Fe (0.77 %p) y Zn (6.68 %p). El C y el Cu son provenientes en su mayoría de la rejilla de transmisión.

Cabe mencionar que el filtro se encontraba instalado al interior de la cabina, a la altura de la zona respiratoria del operador, en la cercanía del punto de operación, lo cual implicaría que los humos generados durante el proceso de soldadura conllevan elementos provenientes de la operación y que serían inhalados por el operario durante su trabajo (Figura 15), por este motivo la protección respiratoria es muy importante al igual que la extracción forzada de los humos.



**Figura 15.** Imágenes TEM de nanopartículas obtenidas en el filtro CFM-700 (arriba) y análisis elemental EDS (abajo).

De estos resultados se concluye que:

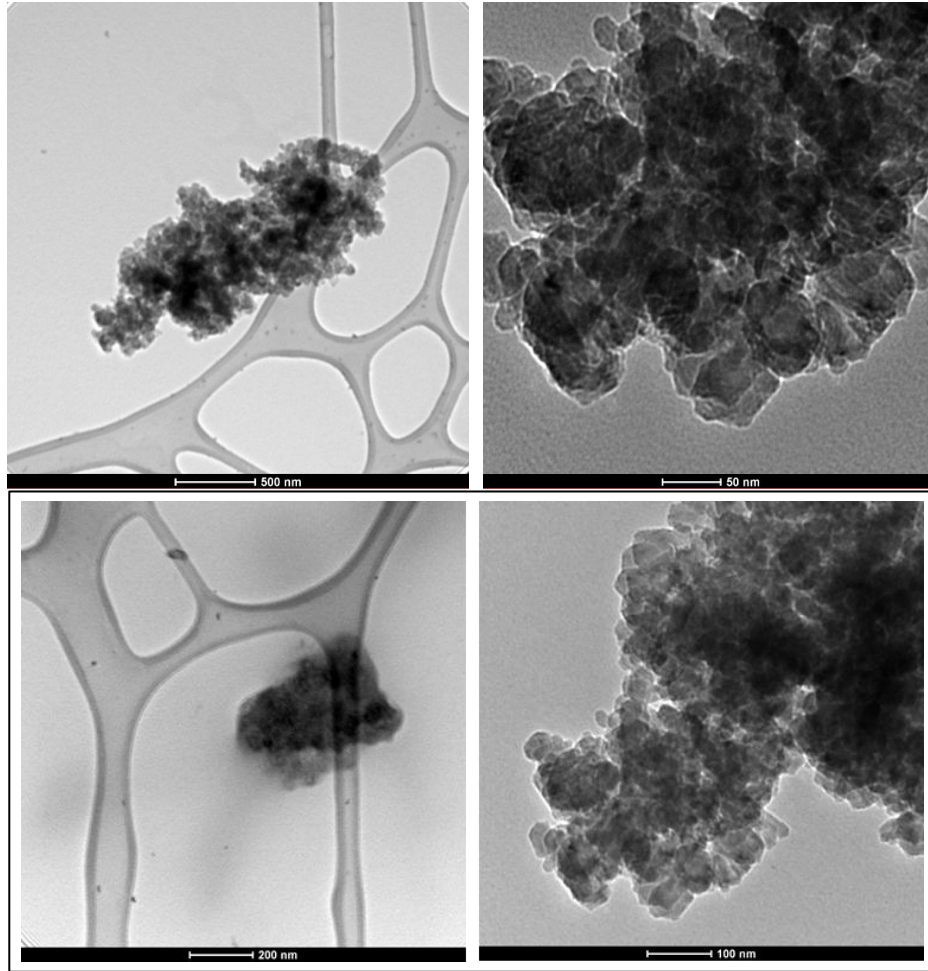
- Los principales agentes de riesgo higiénico encontrados son el Hierro, Manganeso y Sílice, posiblemente esta última en estado cristalino de acuerdo a su morfología, y considerando que es análoga a las partículas de la fig 14; además, proviene de la misma fuente, se concluye que también se presentan estructuras cristalinas. En el aglomerado (fig 15 arriba, derecha) hay presencia de nanopartículas esféricas e irregulares. En el caso del Manganeso, sólo se detectó en la muestra personal en un % peso bajo en comparación al Hierro y Sílice.
- Se identificaron partículas nanométricas de Fe, Mn y Si, por tanto el trabajador se encuentra expuesto a estos agentes. Con los métodos de análisis empleados no es posible determinar el nivel de exposición a partículas nanométricas.
- La principal morfología de las nanopartícula es de carácter esférica de tamaños <100 nm, y presentan aglomerados irregulares, donde podrían encontrarse algunas estructuras cristalinas con morfología regular (hexagonales) y de tamaño inferior a 20 nm.

- El Aluminio encontrado en las muestras a escala micro y submicrónica, no se encuentra a escala nano; posiblemente el Aluminio es un elemento residual en el ambiente producto de otros procesos de soldadura. Esta situación se observó en ambas empresas, en las cuales se realizó soldadura.
  - En la muestra ambiental se encontró un alto % peso de Sodio (Na), a diferencia de la empresa 3 que se detectó en la muestra personal. Posiblemente este elemento está como residente en el ambiente y puede provenir de procesos de limpieza de estructuras o del metal a soldar, lo que no es posible concluir con la información disponible. Esto también se encontró en el primer estudio de nanopartículas.
  - En relación al primer estudio de nanopartículas se corrobora la presencia de la sílice y no se puede descartar el estado de estructuras cristalinas a nivel de nanopartículas, lo cual debe generar una alerta en las evaluaciones tradicionales de higiene industrial, incluyendo como parte de los análisis este agente, dado que a nivel de nanopartículas amorfas se desconoce su efecto sobre el organismo y no hay mayores estudios.
  - La discusión existente sobre el carácter cancerígeno de la sílice a tamaño nanoescala, quedará para estudios posteriores si se evidencia que este agente se encuentran forma cristalina.
- *Empresa 5/Proceso de fundición-Vaciado de material fundido.*

Descripción del proceso recolección de muestras: Se muestreó el proceso de vaciado de material fundido de horno de inducción a cuchara (bajo campana de extracción, 30 min) y el proceso de vaciado de material fundido a moldes (área de mecanizado, 30 min). Se fundieron 700 k de material (423 k de chatarra, 215 k de retorno de hierro recuperado, 18 k de grafito, 8k de hierro silicato, 1 kg de Fe-Mn como nodulizante). El ciclo de la operación duró aproximadamente. 1.5 hr, desde la carga, fundición, vaciado a crisoles y vaciado a moldes. En la Nave existe ventilación natural, y en el sector del horno existe una chimenea de extracción de los humos de fundición.

Se tomaron muestras del humo emitido durante una tarea de traslado y vaciado de la colada en moldes, utilizando filtros de celulosa de 37 mm conectados a bombas portátiles Gilian Modelo Gil Air 3. Estas incluyeron una muestra personal, instalando el filtro a la altura de las vías respiratorias del operador de vaciado de la colada en moldes, y una muestra ambiental, en las cercanías del sector de Vaciado a moldes (tren mecanizado), para análisis mediante microscopía electrónica para su caracterización.

Resultados del análisis por microscopía TEM: Al realizar el estudio mediante microscopía de transmisión (TEM) se encontró que las muestras presentan una morfología irregular (submicropartículas < 500 nm), además de **nanopartículas con diámetro menores a los 50 nm** según se observa en la Figura 16 (a, b y c). La composición de estas partículas es consistente con lo reportado por FRX y SEM, además de presentar una estructura cristalina.



**Figura 16a.** Imágenes TEM de partículas obtenidas en el filtro CFM-1694 (arriba) y CFM-1695 (abajo).



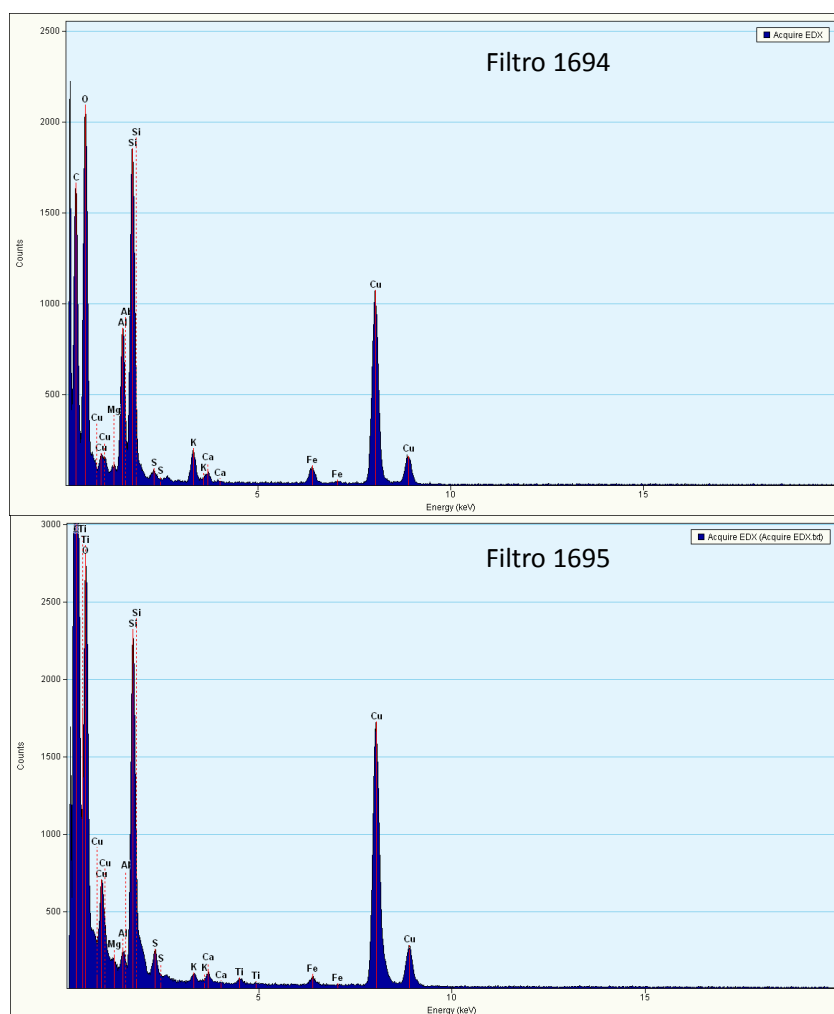
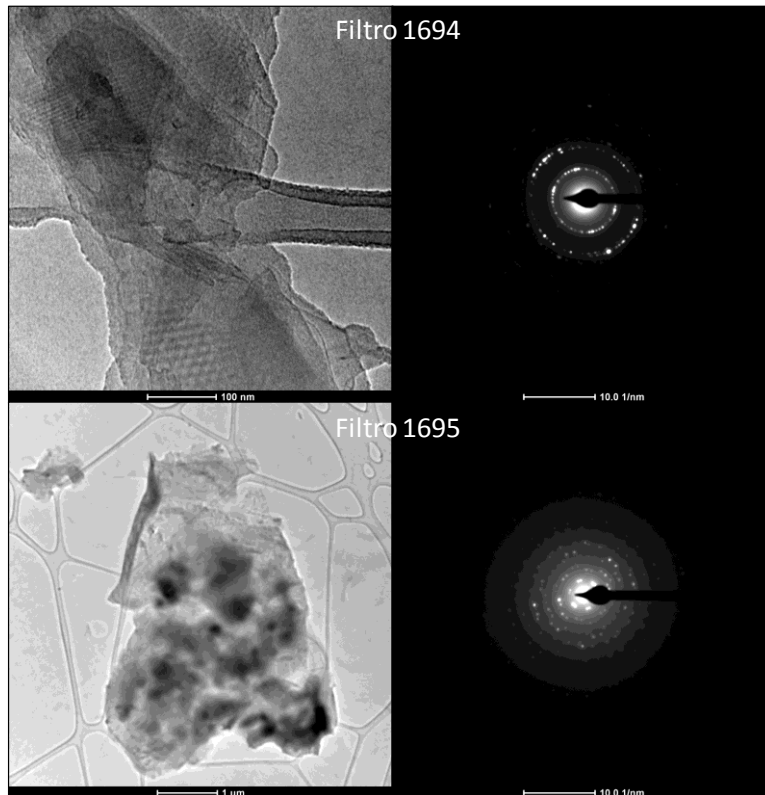


Figura 16b. Imágenes EDS de partículas obtenidas en el filtro CFM-1694 (arriba) y CFM-1695 (abajo).

Tabla 11. Análisis elemental de las partículas por TEM/EDS.

| Elemento | 1694<br>(nanopartículas) |       | 1695<br>(nanopartículas) |       |
|----------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|
|          | %p                       | %a    | %p                       | %a    |
| (O)      | 51.58                    | 65.68 | 58.56                    | 71.98 |
| (Mg)     | 2.29                     | 1.92  | 0.78                     | 0.63  |
| (Si)     | 27.04                    | 19.61 | 33.28                    | 23.30 |
| (Ca)     | 0.73                     | 0.37  | 1.10                     | 0.54  |
| (Fe)     | 1.90                     | 0.69  | 1.06                     | 0.37  |
| (S)      | 0.81                     | 0.51  | 2.49                     | 1.53  |
| (Ti)     | ---                      | ---   | 0.11                     | 0.04  |
| (K)      | 2.50                     | 1.30  | 1.36                     | 0.68  |
| (Al)     | 13.11                    | 9.90  | 1.22                     | 0.89  |



**Figura 16b.** Imágenes TEM y patrón de difracción de electrones obtenido en el filtro CFM-1694 (arriba) y CFM-1695 (abajo)

De estos resultados se concluye que:

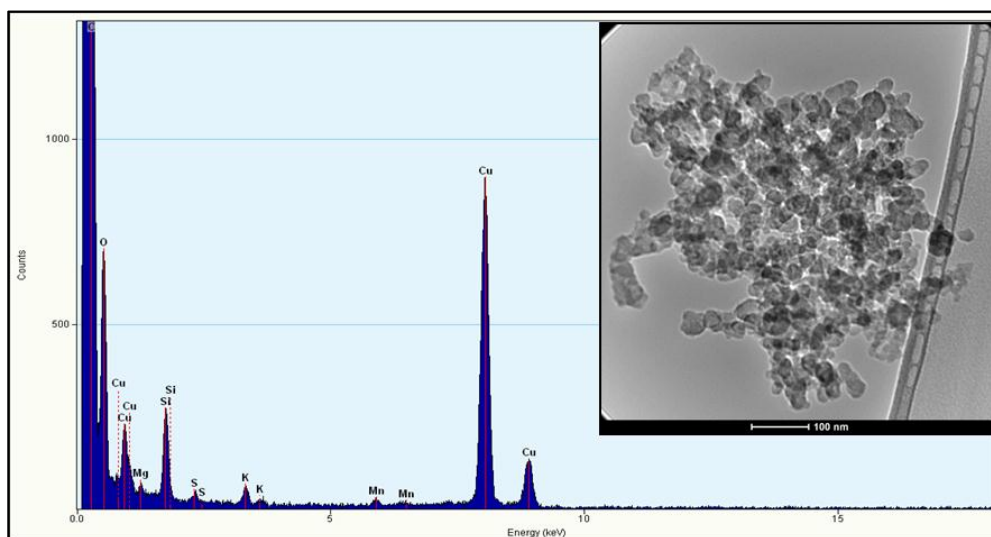
- Los principales agentes de riesgo higiénico encontrados son: Sílice, Hierro y Aluminio.
- La Sílice está en mayor porcentaje que otros elementos, y el patrón de difracción de electrones del área seleccionada muestra estructuras cristalinas por lo cual se corrobora que las nanopartículas y partículas presentes son cristalinas. Además, en la imagen del filtro 1694 muestra claramente los planos de la red (“lattice fringes”), o huellas dactilares de los cristales (las rayitas ;).
- Se identificaron partículas nanométricas de Si, Fe, Al, Mg, S, Ca, K y Ti, por tanto el trabajador se encuentra expuesto a estos agentes. Con los métodos de análisis empleados no es posible determinar el nivel de exposición a partículas nanométricas.
- La principal morfología de las nanopartículas irregulares y algunas esféricas.
- Existen aglomerados de tamaños micro-submicro y nano-partículas que aparentemente presentan estructuras cristalinas con morfología irregular.

- *Empresa 6/Proceso de fundición-Vaciado de metal fundido en moldes de arena.*

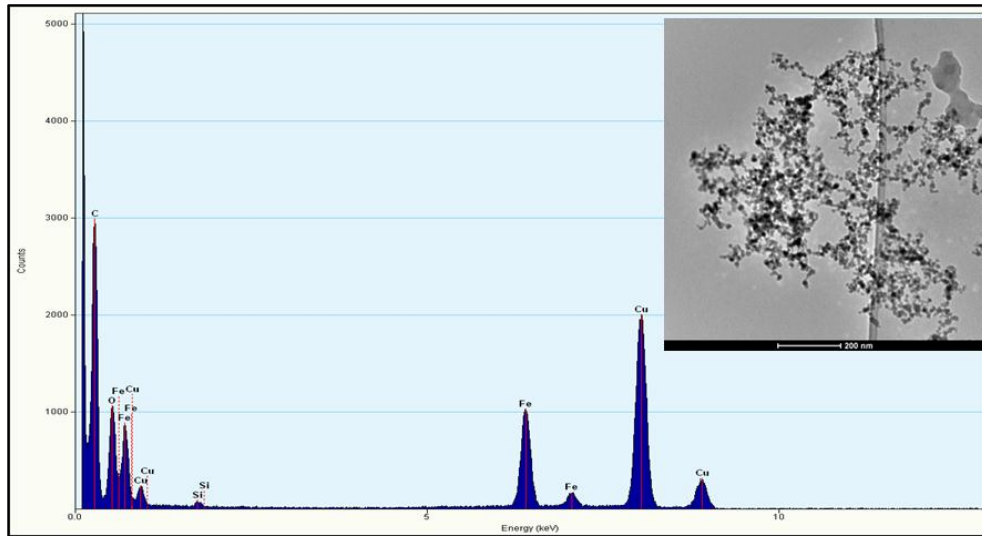
Descripción del proceso de recolección de muestras: Se muestreó el proceso de vaciado de metal fundido de horno a capacho y de capacho a moldes de arena. La mezcla fundida en un horno de inducción de 1100 Kg de material nodular. La composición de la mezcla fue: 800 Kg de acero, 300 Kg de recuperado nodular, 20 Kg de grafito, 17 Kg de Fierro-Silicio, Manganeso nodulizante en proporción 3,1 Kg por 200 Kg de fundido. Se vaciaron en moldes aprox. 1000 K de mezcla fundida, en moldes que se encontraban en la Cancha de Fundición. Este material fundido se reparte en 4 cargas, 2 x 200 k y 2 x 300 kg. La operación considera el vertido en una cubeta de aproximadamente de 45 kg, la que es trasladada por dos operadores a la cancha donde se encuentran los moldes, posteriormente la colada es vaciada en éstos. Este ciclo dura aproximadamente 45 minutos. En la Nave existe ventilación natural, y en el sector del horno existe una chimenea de extracción de los humos de fundición.

La muestra ambiental (filtro 2184) se tomó en un sector entre horno más próximo al horno que a la cancha de moldes. La muestra personal (filtro 2183) se tomó al trabajador que realiza la tarea de traslado y vaciado de la colada en moldes de arena. Utilizando filtros de celulosa de 37 mm conectados a bombas portátiles Gilian Modelo Gil Air 3. Estas incluyeron una muestra personal, instalando el filtro a la altura de las vías respiratorias del operador de vaciado de la colada en moldes, y una muestra ambiental, en las cercanías del sector de Vaciado, para análisis mediante microscopía electrónica para su caracterización.

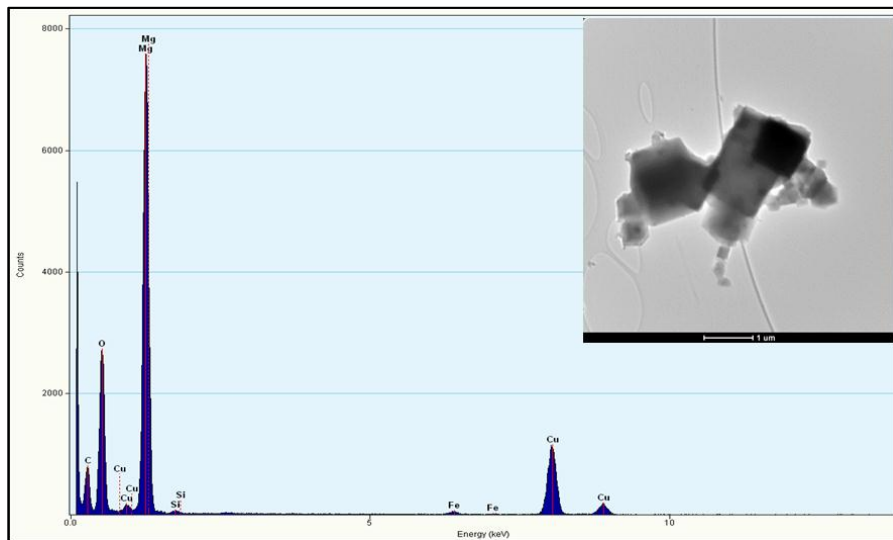
Resultados del análisis por microscopía TEM: Al realizar el estudio mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) encontramos que las muestras presentan una morfología esférica para aquellas que tienen tamaños nanométricos (menores de 100 nm), como se observa en las Figuras 17 y 18. Además, hay presencia de partículas más grandes (del orden de los micrómetros) con morfología no granular, y nano-partículas de forma irregular y rectangular (Figura 19).



**Figura 17.** Imágenes TEM y EDS de nanopartículas obtenidas en el filtro CFM-2183.



**Figura 18.** Imágenes TEM y EDS de nanopartículas obtenidas en el filtro CFM-2184.



**Figura 19.** Imágenes TEM y EDS de nanopartículas obtenidas en el filtro CFM-2184.

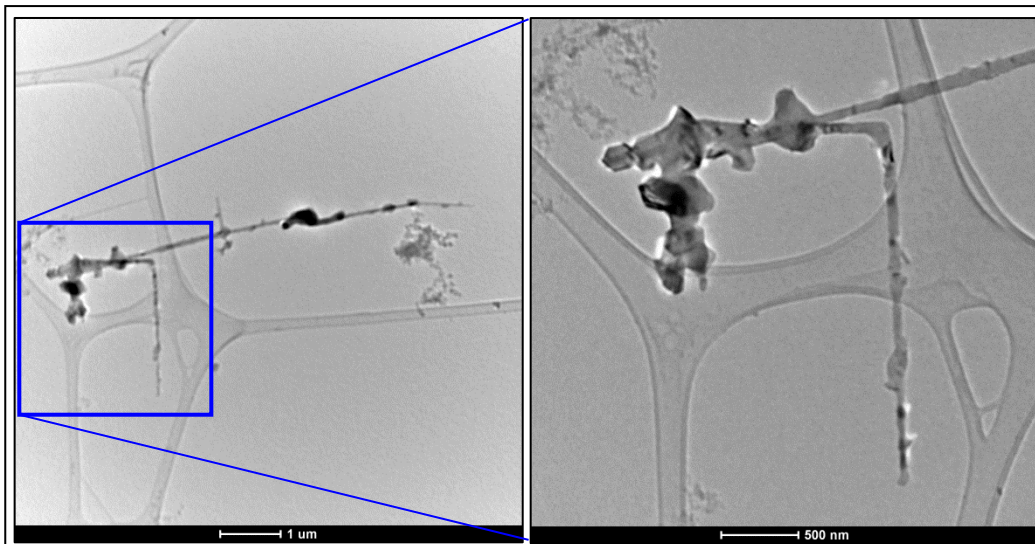
Al analizar las nanopartículas mediante EDS observamos la presencia de elementos tales como O, Mg, Si, K, Fe, S, y Mn (Ver Tabla 12). Es de notar que gran parte del carbono (C) es proveniente del soporte y el Cu de la rejilla, por ende no consideramos su porcentaje en peso.

**Tabla 12.** Análisis elemental de las partículas por TEM/EDS.

| Elemento | 2183<br>(nanopartículas) |       | 2184<br>(nanopartículas) |       | 2184<br>(micropartículas) |       |
|----------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|---------------------------|-------|
|          | %p                       | %a    | %p                       | %a    | %p                        | %a    |
| (O)      | 73.14                    | 83.91 | 39.90                    | 69.36 | 36.40                     | 46.67 |
| (Mg)     | 1.89                     | 1.43  | ---                      | ---   | 62.61                     | 52.85 |
| (Si)     | 16.72                    | 10.93 | 1.45                     | 1.43  | 0.28                      | 0.21  |
| (K)      | 5.05                     | 2.37  | ---                      | ---   | ---                       | ---   |
| (Fe)     | ---                      | ---   | 58.63                    | 29.19 | 0.69                      | 0.25  |
| (S)      | 1.20                     | 0.69  | ---                      | ---   | ---                       | ---   |
| (Mn)     | 1.97                     | 0.65  | ---                      | ---   | ---                       | ---   |
|          | 100%                     |       | 100%                     |       | 100%                      |       |

De las Figuras 17 y 18, se observan que la composición es similar a excepción del Mg, el cual está presente en partículas de gran tamaño (del orden de micrómetros) en su mayor proporción en peso. En el filtro personal (CFM 2183), el Mg se encuentra en menor proporción en peso, en cambio en este filtro (CFM 2183) hay mayor concentración de silicio (Si). En el filtro CFM 2184 (ambiental) no hay presencia de K, Mn, S, en las partículas estudiadas pero no implica que en otro tipo de partículas no estén presentes.

También en el filtro ambiental (CFM 2184) encontramos formación de otro tipo de nanoestructuras no encontradas en el filtro personal (CFM 2183) con composición similar a las encontradas previamente (Figura 20).



**Figura 20.** Imágenes TEM de nanoestructuras (nano alambres) observadas en el filtro CFM-2184

La formación y composición de estas nanopartículas van a depender del proceso al cual están siendo sometidos los elementos constituyentes (procesos de nucleación y crecimiento). Estas formas sugieren estructuras de carácter cristalino.

De estos resultados se concluye que:

- Se identificaron partículas nanométricas de interés higiénico como: Si, Fe, Mg y Mn, por tanto el trabajador se encuentra expuesto a estos agentes. Con los métodos de análisis empleados no es posible determinar el nivel de exposición a partículas nanométricas.
- Los principales agentes de riesgo higiénico encontrados son la Sílice, el Hierro y Manganeseo. Se encontraron estructuras cristalinas, posiblemente provenientes de la sílice
- La sílice a nanoescala se encuentra en mayor % en el caso de la muestra personal y el Hierro o Magnesio en la muestra ambiental, se detectó Manganeseo en la muestra personal en un % peso más bajo en comparación a la Sílice.
- Se encontraron nanopartículas con una morfología esférica de tamaños <100 nm en la muestra personal y en la muestra ambiental se encontraron estructuras con una morfología irregular con formas de nano alambres; en la muestra ambiental

con alto contenido de Magnesio, este nanoalambre se presenta posiblemente en estado cristalino, dadas las características que presenta su crecimiento.

- La muestra ambiental se ubicó a la altura de la zona respiratoria, en el sector próximo de vaciado de material fundido a cubeta. Esto permite inferir que la exposición de los trabajadores a nanopartículas de distinta morfología posiblemente depende de gradientes de temperatura que influirían en la nucleación y crecimiento de estructuras y de la distancia al foco de generación.
- En las muestras personales tomadas en las fundiciones se encontró mayoritariamente sílice.
- La discusión existente sobre el carácter cancerígeno de la sílice, quedará para estudios posteriores si se evidencia que este agente se encuentra en forma cristalina.

### 5.3 RESULTADOS DE LAS EVALUACIONES CUALITATIVAS.

Los resultados de la evaluación cualitativa se sintetizan en la Tabla 13, y en el Anexo N°3 se muestra el detalle de la aplicación de la Nota Técnica NT 877.

**Tabla 13.** Resumen evaluaciones cualitativas por empresa.

| Sector Empresa | Puesto trabajo          | Partícula Interés higiénico para la evaluación | Severidad | Probabilidad | Riesgo | Calificación Riesgo exposición a nanopartículas | Recomendación NTP 877  |
|----------------|-------------------------|--|-----------|--------------|--------|---|--|
| Minería        | Taller de Mantenimiento | Sílice   | 38,5      | 48,75        | 1877   | Bajo  | RL1: Ventilación General   |
| Minería        | Muestrera               | Sílice   | 42,5      | 78,75        | 3347   | Crítico   | RL3: Se recomienda confinamiento.  |
| Soldadura      | Taller soldadura (MIG)  | Fierro   | 33,5      | 53,75        | 1801   | Importante                                      | RL2: Se recomienda ventilación por extracción localizada o campana de humos. |
| Soldadura      | Taller soldadura (MIG)  | Fierro   | 28,5      | 68,75        | 1959   | Importante                                      | RL2: Se recomienda ventilación por extracción localizada o campana de humos. |
| Fundición      | Vaciado colada          | Sílice   | 40        | 71,25        | 2850   | Importante                                      | RL2: Se recomienda ventilación por extracción localizada o campana de humos. |
| Fundición      | Vaciado colada          | Sílice   | 40        | 76,25        | 3050   | Crítico   | RL3: Se recomienda confinamiento.  |

Comentarios generales de los resultados de la evaluación cualitativa:

- Como resultado de estas 6 empresas, se lograron materializar 6 evaluaciones cualitativas aplicando el método referenciado en la Nota Técnica NT 877. En el Anexo N°3 se muestra la caracterización del riesgo higiénico, el análisis del resultado y el detalle de la evaluación cualitativa.
- Las evaluaciones cualitativas consideraron la sílice y fierro, de acuerdo a los resultados obtenidos por microscopía SEM, donde los mayores porcentajes de composición se concentran en estos elementos, dado que la nota Técnica 877 no se basa en el análisis de

nanopartículas. Si bien es cierto que a nivel de análisis de la higiene tradicional el Manganeseo debe considerarse como el principal agente de riesgo, en nuestro caso, se consideró el hierro y la sílice para la aplicación de la NT como principales elementos de riesgo higiénico. La decisión de realizar la evaluación sobre estos elementos se basó en los resultados de los análisis de composición elemental que arrojaron los análisis SEM (tabla N°6) y con referencia del análisis TEM.

- La evaluación del riesgo opera bien en cuanto a la severidad y probabilidad, permitiendo discriminar qué proceso tiene mayor riesgo, considerando que la evaluación contiene factores asociados al contaminante padre y contaminante en forma de nanopartículas.
- En relación a las recomendaciones R, se mantienen en el ámbito de la higiene industrial tradicional y no es posible efectuar recomendaciones específicas para reducir la exposición a partículas de tamaño nano. Además no es posible aplicar las recomendaciones en todas las empresas evaluadas, como por ejemplo:
  - Empresa 1, Taller de Mantención, la contaminación relevante no proviene del proceso, sino de polvos arrastrados desde un tranque de relave.
  - Empresa 2, Muestrera, se cuenta con confinamiento, pero requiere mejoramiento de eficiencia en sistemas y orientado al manejo de existencia de nanopartículas.
  - Empresa 3, Proceso de soldadura, la dimensión de la estructura y movimientos necesarios no permite una extracción localizada.
  - Empresa 4, Proceso de soldadura, cuenta con cabinas y extracción localizada para humos, pero requiere de mantención y orientación de la eficiencia de extracción de humos con contenidos de partículas a nanoescala.
  - Empresa 5 y 6, Procesos de vaciado de colada a moldes de arena están ubicados en una cancha, lo que dificulta o imposibilita la extracción localizada y/o confinamiento.

La evaluación cualitativa no permite entregar recomendaciones específicas asociadas a la exposición de nanopartículas, pero permite discriminar qué procesos tienen mayor criticidad.

## 6. DISCUSIÓN

De acuerdo a la bibliografía la toxicidad de las partículas depende de factores físicos y químicos. Al respecto:

### *Factores Físicos:*

- Las partículas de menor tamaño tienen mayor área superficial y por tanto su toxicidad aumenta, por tanto, serían más tóxicas las nanopartículas encontradas en los procesos de supervisión del molino, en el vaciado de la colada desde el horno, donde las partículas tienen un tamaño inferior a 20 nm..
- Aquellas partículas de forma nano alambres como las encontradas en la fundición (vaciado de colada) tienen mayor toxicidad que las esféricas encontradas al emplear la soldadura MIG.
- En cuanto a su estructura, las formas cristalinas de las nanopartículas presentan mayor toxicidad que las amorfas. Se encontraron estructuras cristalinas en muestras de minería, fundición y soldadura, existiendo un elemento característico como la sílice. Se encontró sílice a tamaños de nanoescala y en forma cristalina en las muestras provenientes de la muestrera, el molino, el taller de mantención (exposición producida por la contaminación ambiental y no del proceso) y en la fundición. En el caso de la soldadura se encontraron partículas de tamaños pequeños y de características de estructuras cristalinas y amorfas. En el primer estudio en la soldadura sólo se indicó posible estructura amorfa.
- Menor toxicidad presentan las nanopartículas si forman aglomerados (en éstos aplican fuerzas de Van der Waals y se dispersan por medios mecánicos) y mayor toxicidad si se encuentran como agregados (no se dispersan por medios mecánicos). En el presente estudio se encontraron aglomerados en las muestras de soldadura MIG.

### *Factores Químicos:*

- La solubilidad es un factor químico. Es, mayor la toxicidad si el elemento es insoluble, por ejemplo en el caso de la sílice, y por tanto tiene mayor posibilidad de atravesar la barrera de los alvéolos, y las sustancias hidrosolubles (metales y compuestos metálicos) tienen menor probabilidad. Como criterio preventivo, si se desconoce este parámetro a nivel de nanopartícula, se asume como insoluble.
- En relación a la composición química a nivel de nanopartículas, el estado del arte menciona que si los compuestos padres son tóxicos a nivel de nanoescala aumenta la toxicidad. A continuación se describe el principal efecto del compuesto padre a falta de información la toxicocinética específica para cada compuesto a tamaño de nanoescala. Se mencionan las muestras con elementos mayoritarios en % peso (>10%, excepto para el Manganeseo), y el posible efecto sobre el organismo considerando la información del compuesto padre en cada caso:
  - Sílice (Si) en las muestras del Taller de mantención (49.33%, ambiental), en la muestrera (33.33%, personal), molino (11.45%, personal), en muestra de soldadura MIG (6.66%, personal), en fundición (16.72-27.04% personal, 33.28% ambiental), en estado cristalino. Calificada como cancerígena en el D.S. N° 594.



- Hierro (Fe) en las muestras de soldadura MIG (17.72-37.99%, personal), en fundición (58.63%, ambiental). El Hierro puede generar trastornos pulmonares hasta la enfermedad de la siderosis.
- Manganeso (Mn) se encontró en la muestra de la muestrera (8.75%, personal). Este compuesto puede afectar el sistema nervioso central y respiratorio, y producir la neumonitis del Mn. En el D.S. N°594, aparece como límite para humos de soldadura al arco.
- Níquel (Ni), se encontró sólo en la muestra ambiental del molino (49%), puede producir asma hasta neumoconiosis. Este compuesto según el D.S. 594 lo indica como posible cancerígeno, sólo existe evidencia a nivel de laboratorio.

Todas estas nanopartículas por su tamaño y morfología tienen su principal vía de ingreso a través de la inhalación, ingresando al tracto respiratorio y que por difusión o de la acción de macrófagos, tendrían la capacidad de alcanzar las neuronas y afectar el sistema nervioso central y el periférico. La distribución y el transporte, según la literatura, podría ocurrir a través del nervio olfativo y depositarse en el cerebro, distribuirse a través de la sangre al hígado, bazo, riñón y médula ósea. Aquellas nanopartículas con mayor solubilidad podrán ser eliminadas a través de la orina.

Según la bibliografía, un estudio científico evidenció exposición a altas concentraciones de polvo de pintura con contenido de sílice y nanosilicatos en polvo de marfil blanco, cuando sólo usaban una máscara de gasas de algodón y la exposición alcanzó hasta 18 meses. Producto de esto encontraron nanopartículas en tejido pulmonar del 30 nm, las que se transportaban desde el tejido pulmonar a la pleura y desde allí al resto de órganos vía sanguínea y linfática. La bibliografía revisada también hace mención a un caso donde un trabajador se expuso a nanopartículas de Níquel al realizar un proceso de niquelado por arco metálico, en el cual se identificaron nanopartículas de níquel de tamaño de 25 nm en el tejido pulmonar. Se recreó el escenario usando protección respiratoria adecuados y se concluyó que ésta evitaba el ingreso del tóxico.

Estos hallazgos científicos mencionan partículas como la sílice y el níquel de tamaño que se encuentran en los rangos de esta investigación. En los casos mencionados existieron exposiciones a altas concentraciones las que no podemos determinar en el presente estudio. Se cita además la ausencia de elementos de protección personal y sistemas de ventilación adecuados. Respecto al presente estudio, se observaron situaciones que aumentan la probabilidad de exposición y se hace la recomendación correspondiente:

- En el Taller de mantención mantienen portones abiertos, lo que facilita el ingreso de polvos con contenidos de nanopartículas de sílice, posiblemente provenientes de un tranque de relave, las que son arrastradas por corrientes de aire. Frente a esta situación se requiere analizar la posibilidad de mantener cerradas las puertas y la factibilidad de implementar sistemas de ventilación que permitan asegurar la reducción de la presencia de estas nanopartículas.
- En la Muestrera, los operadores usan todos los elementos de protección personal adecuados, existen campanas de extracción, cuentan con procedimientos de trabajo; en este caso se debe revisar la capacidad de los sistemas de extracción y mejorar la eficiencia, además de revisar los procedimientos aplicados para evitar el ingreso de nanopartículas vía inhalación o dérmica.

- En el Molino, el operador se desplaza por distintos sectores de una estructura emplazada en distintos niveles; se expone a nanopartículas posiblemente provenientes no tan sólo del proceso sino de polvos que arrastra la corriente de aire desde un tranque de relave. En este caso se requiere estudiar con mayor precisión el origen de las nanopartículas de níquel, sílice, calcio y zinc, además de mantener el uso de los elementos de protección personal.
- En la soldadura MIG de una estructura en la nave donde existe ventilación natural, en la cual el humo se difunde y asciende, el operador no empleó protección respiratoria bajo la máscara de soldar. Se recomienda el uso de respiradores desechables P100 bajo la máscara de soldar, y analizar la posibilidad de implementar sistemas de extracción localizada con brazos desplazables.
- En la soldadura MIG de un marco de cátodo, el operador usaba los elementos de protección respiratoria bajo la máscara de soldar y el sistema de extracción localizada estaba en mal estado durante el muestreo realizado. Se recomienda efectuar a tiempo el mantenimiento de los sistemas de extracción localizado y revisar la capacidad de extracción y eficiencia de los mismos. Los filtros a emplear deben ser del tipo P100.
- En procesos de fundición, se encontraron sistemas de extracción sobre los hornos. cuya mantención debe ser asegurada. En el caso de las canchas de vaciado de colada a moldes, sólo en una de las empresas los trabajadores expuestos empleaban todos los elementos de protección incluyendo máscaras faciales completas (horno) y de medio rostro (canchas de moldes). En este tipo de operaciones, cuando no sea posible implementar extracción forzada, se debe asegurar la protección personal, idealmente con máscaras de rostro completa con filtros P100.

Por lo tanto los trabajadores expuestos a nanopartículas como el níquel, la sílice, el manganeso, entre otros, toma relevancia la elección y mantenimiento de la protección personal respiratoria al menos con medias máscaras con filtros de alta eficiencia P100, además de guantes para evitar el ingreso del tóxico por vía dérmica, además de revisar los procedimientos de trabajo y los sistemas de extracción localizada.

Todos los antecedentes y datos de caracterización levantados en este estudio, conducen a avanzar en las líneas de investigación futuras para determinar los niveles de exposición y concentraciones, es decir, realizar estudios con mediciones cuantitativas de las nanopartículas en los ambientes laborales en la realidad nacional.

*En relación a los métodos de muestreo y análisis:*

Las técnicas de análisis por microscopía electrónica permitieron identificar un amplio espectro de elementos que conforman una muestra. El análisis por técnicas microscópicas fue a modo de embudo. En general se apreció que la caracterización a nivel volumétrico por RFX varía cuando se va enfocando en la partícula como lo hace el TEM, donde el espectro de elementos generalmente se reduce. De igual forma ocurre con los tamaños desde los micrométricos a nanométricos.

El análisis FRX permitió identificar la composición de las muestras depositadas en un sector del filtro. Esto era importante, dado que no se conocía a priori la composición de los polvos y humos

analizados. El filtro de PVC generó una señal de cloro al ser irradiado por el haz de electrones, interfiriendo u opacando los contaminantes colectados en el filtro de las muestras. Esto se resolvió reemplazándolo con el filtro de éster de celulosa para los muestreos posteriores.

Los análisis SEM/EDS y TEM/EDS permitieron caracterizar la composición elemental, morfología y tamaños de las submicropartículas y nanopartículas. En algunas muestras ocurrió que el filtro de éster de celulosa era afectado por la no conducción de los electrones, lo que se resolvió con la inserción de una banda de carbono y grilla. Esto redujo la manipulación de las muestras y facilitó el análisis por microscopía electrónica, además evitó realizar el análisis por FRX. Se debe considerar que este estudio es exploratorio, la inserción de la banda resolvió la problemática de no conducción del filtro de éster de celulosa. Para determinar la representatividad del análisis de la muestra sobre esta banda, en relación a la superficie total del filtro, implicaría realizar otra investigación, la que se puede proponer para estudios futuros.

Los tiempos de muestreo en este estudio exploratorio se determinaron bajo el criterio de no saturación de la muestra para evitar interferencias en el análisis por microscopía electrónica SEM y TEM, como ocurrió en las muestras del sector minero. Otro criterio empleado fue el tiempo que duró la operación de la estructura que se soldó o el tiempo que duró el proceso de fusión y vaciado a moldes en el caso de la fundición.

Para una caracterización semi-cuantitativa y exploratoria, los tiempos permitieron coleccionar las nanopartículas para su caracterización y concluir la exposición a nanopartículas. Estos representaban tiempos de exposición de los trabajadores, por ejemplo: En el caso de la soldadura de las estructuras, los soldadores dependen de las estructuras que se les asignen en el día para soldar (se muestreó la soldadura de un marco de electrodo, durante el día el trabajador soldaría otros más del mismo tipo); en el caso de la muestrera, se procesó un número determinado de muestras para cada intervalo de tiempo y se muestreó uno de esos intervalos; en el caso de la fundición se muestreó una carga de metales fusionados.

La variación de los resultados entre las composiciones obtenidas por FRX, SEM o TEM encontrados por ejemplo en las muestras ambientales del Taller de Mantención, se puede deber a distintos factores, entre éstos: la depositación no uniforme de las partículas sobre el filtro, las corrientes de aire presentes en el ambiente, la ubicación de los equipos para muestrear, el análisis de un segmento del filtro.

Los análisis por microscopía SEM se realizaron sobre fragmentos del filtro, y el TEM sobre las nanopartículas, por tanto, se requiere realizar estudios con mayor número de muestras de segmentos del filtro. A nivel exploratorio no es posible por el costo y tiempos de análisis por muestra que involucraba.

A partir de la comparación entre el análisis composicional de nanopartículas (TEM) y del análisis de submicropartículas/micropartículas (SEM/FRX), se puede apreciar que no todas las composiciones están presentes a nivel de nanopartículas, como por ejemplo: en el Taller de Mantención el aluminio y hierro, el aluminio en la Muestrera y Molino. Otro hallazgo es que el níquel y sodio aparecen como nanopartícula y no a tamaño submicrónico, en el molino y en soldadura, respectivamente. Es decir, según el tipo de proceso se generan composiciones a escala submicrónica o a escala nanométrica, lo cual se puede estudiar en futuros proyectos.

## 7. CONCLUSIONES

7.1 A través de este estudio se comprueba la hipótesis planteada, encontrándose la presencia de nanopartículas y la exposición a éstas en los procesos y tareas de operaciones realizadas en empresas de los sectores minero, fundición y soldadura.

7.2 La exploración realizada en los ambientes laborales permitió concluir a través de los resultados de los análisis de las muestras ambientales y/o personales, que existe exposición a nanopartículas de diferentes tamaños, morfología, composición y estructuras cristalinas en los procesos de:

- Homogenizado y pulverizado de muestras (Minería, proceso en Muestrera).
- Supervisión de tareas en molino (Minería, procesos de molienda).
- Soldadura MIG de estructuras de Acero básico A-36.
- Fusión de metales y vaciado de colada en moldes (Procesos de fundición).
- En el taller de mantención, dado que no hubo actividad, se evidenció contaminación por polvos, probablemente provenientes de un relave que se encuentra en el sector.

Por tanto los trabajadores en las ocupaciones anteriormente nombradas se encuentran expuestos a nanopartículas, en concentraciones que no es posible determinar con las metodologías de análisis actualmente disponibles.

7.3 En los procesos muestreados, el análisis composicional en % peso en muestras personales reveló como agentes de interés higiénico, mayoritariamente (>10% peso) a nivel de partículas a nanoescala: sílice, hierro, aluminio, calcio, zinc y sodio, y en las muestras ambientales se encontró sílice, hierro, níquel, zinc y sodio. La sílice y otros compuestos de aluminosilicatos en estado cristalino se presentaron principalmente en muestras personales de procesos mineros y de fundición, y el hierro en procesos de soldadura.

7.4 Este estudio aporta más antecedentes en relación a las distintas estructuras encontradas: se identificaron estructuras esféricas, irregulares en forma de aglomerados, rectangulares, nano alambres, y nanobarras. Todas estas clasificaciones están descritas en la bibliografía y le dan distinta toxicidad a las nanopartículas.

7.5 Los procesos muestreados se caracterizaron a nivel de nanopartículas, encontrándose distintas composiciones, tamaños y morfologías de nanopartículas, que se resumen a continuación:

### 7.5.1 Procesos de Minería

a) Los principales agentes de riesgo higiénico encontrados en los distintos procesos a nivel de nanoescala y mayoritariamente en % peso en las “muestras personales” son:

- Minería, Muestrera: Si (33.33%p), Ca (15.96%).
- Minería, Molino: Ca (22.27%), Si (11.45%) y Zn (10.51%).

b) Los principales agentes de riesgo higiénico encontrados en los distintos procesos a nivel de nanoescala y mayoritariamente en % peso en las “muestras ambientales” son:

- Taller de mantención de equipos: Si (49.33%p).
- Minería, molino: Ni (49.11%), Zn (10.51%).

c) La morfología y tamaño de las partículas analizadas en los procesos muestreados, correspondió a:

- En Taller de mantención de equipos: Morfología esférica y rectangular (nanopartículas < 50 nm).
- En muestrera: Morfología irregular (tamaño < 100 nm)
- En molino: Nanopartículas con diámetro menor de 20 nm, presentan una estructura cristalina.

### 7.5.2 Procesos de Soldadura MIG

a) Los principales agentes de riesgo higiénico encontrados en los distintos procesos a nivel de nanoescala y mayoritariamente en % peso en las “muestras personales” son:

- Soldadura MIG de estructura en nave (ventilación general): Fe (37.99%), Na (31.74%).
- Soldadura MIG de marco de cátodo, en cabina (extracción localizada mal estado, ventilación general): Fe (17.72%).

b) Los principales agentes de riesgo higiénico encontrados en los distintos procesos a nivel de nanoescala y mayoritariamente en % peso en las “muestras ambientales” son:

- Soldadura MIG de marco de cátodo, en cabina (extracción localizada mal estado, ventilación general): Na (31.74%).

c) La morfología y tamaño de las partículas analizadas en los procesos muestreados, correspondió a:

- En Soldadura MIG de estructura en nave (ventilación general): Morfología esférica y de tamaño nanométrico (< 100 nm)
- En Soldadura MIG de marco de cátodo, en cabina (extracción localizada mal estado, ventilación general): Morfología esférica y de tamaño nanométrico (menores de 100 nm), existiendo aglomerados que pueden contener estructuras cristalinas de tamaño <20 nm y también se presenta en forma amorfa.

### 7.5.3 Procesos de Fundición

a) Los principales agentes de riesgo higiénico encontrados en los distintos procesos a nivel de nanoescala y mayoritariamente en % peso en las “muestras personales” son:

- Fundición, vaciado de colada a cubetas: Si (27.04%), Al (13.11%).
- Fundición, vaciado de colada a moldes: Si (33.28%).

- b) Los principales agentes de riesgo higiénico encontrados en los distintos procesos a nivel de nanoescala y mayoritariamente en % peso en las “muestras ambientales” son:
- Fundición, vaciado de colada a cubetas: Si (33.28%p).
  - Fundición, vaciado de colada a moldes: Fe (58.63%), el análisis a otra partícula mostró Mg (62.61%).
- c) La morfología y tamaño de las partículas analizadas en los procesos muestreados, correspondió a:
- En Fundición, vaciado de colada a cubetas: Morfología irregular, granular, con nanopartículas <50 nm.
  - En Fundición, vaciado de colada a moldes: Morfología esférica y también conformaciones rectangulares que tienen tamaños nanométricos (< 100 nm), se observaron estructuras irregulares con forma de nano alambres en la muestra ambiental con mayor contenido en % peso de magnesio.

7.6 En el primer estudio de nanopartículas financiado por Fucyt se identificó la presencia de sílice amorfa en una muestra proveniente de un proceso de soldadura al arco con uso de varillas con recubrimiento para soldar, sin ser concluyente. En este segundo estudio de carácter exploratorio, en las muestras de soldadura al arco MIG que emplea electrodo continuo se corrobora el hallazgo del primer estudio, pero además de la amorfa se identifican estructuras cristalinas con contenido de sílice y hierro .

7.7 Líneas a desarrollar en el futuro deben estar en el marco cuantitativo para determinar concentraciones de nanopartículas y niveles de exposición en cuanto a número y distribución, por lo cual se van a requerir equipos muestreadores selectivos con recuento de tamaño de partículas del orden de los nanómetros.

7.8 En relación a los métodos y equipamiento de muestreo y de análisis que serán necesarios en un laboratorio de higiene, a partir de este estudio se visualiza lo siguiente:

- Para caracterizaciones exploratorias iniciales, y confirmar exposiciones a nanopartículas vía microscopía electrónica, los muestreos pueden realizarse en forma tradicional con bombas gilian y filtros de éster de celulosa montados en cassettes, con la cinta de carbón y grilla para TEM.
- En cuanto a los equipos, será indispensable contar con microscopios electrónicos de Barrido (SEM-EDS), de Transmisión (TEM-EDS) y espectrómetros de Fluorescencia de rayos X.
- Para determinar niveles de exposición basado en concentraciones de números de partículas, se requiere equipos de recuentos de nanopartículas.
- Equipos que permitan medir áreas superficiales de las partículas analizadas, dado que la masa de este tipo de partículas no es comparable con el área superficial.

7.9 Este estudio exploratorio contribuye con la generación de información para la discusión y formación de grupos de higiene industrial con conocimientos de exposición de trabajadores a

partículas a nanoescala en la realidad nacional. Con los resultados de análisis de microscopía FRX-SEM-TEM de las muestras provenientes de puestos de trabajos de operador de la muestrera y molino, soldador que emplea soldadura MIG, operador de vaciado de colada sobre moldes, es posible evidenciar que existe exposición a nanopartículas que se generan en sus procesos.

7.10 La evaluación cualitativa aplicada bajo la Nota Técnica NTP 877, constituye una herramienta para evaluar el riesgo a nanopartículas, pero no entrega información relevante para el manejo de éstas, y no permite racionalizar la decisión de utilizar o no sistemas de control, a diferencia de lo concluido en el primer estudio de nanopartículas.

7.11 Otro aspecto que se presentó a diferencia del primer estudio, fue que para realizar la evaluación cualitativa se tuvo que realizar al menos el análisis FRX o SEM para identificar los elementos composicionales presentes y con estos datos decidir la base de evaluación.

#### *7.12 Limitaciones del Estudio:*

Las dificultades encontradas en el estudio radicaron en la falta de respuestas o no aceptación de participar por parte de algunas empresas en el proyecto por aprehensiones de incumplimiento legal respecto al D.S. N° 594. Sin embargo, al comprender que no existían límites permisibles para las partículas a medir, las empresas accedieron a participar..

Dado que no existe equipamiento para muestrear nanopartículas a nivel nacional, por costos de equipamiento y que están fuera del alcance de este proyecto exploratorio, no fue posible determinar niveles de exposición o concentraciones de número de partículas en los ambientes estudiados, si no sólo determinar que existe exposición y la caracterización de éstas.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Oberdörster G. *Pulmonary effects of ultrafine particles*. Int Arch Occup Environ Health 2001;74:1–8.
- [2] Donaldson K, Brown D, Clouter A. *The pulmonary toxicology of ultrafine particles*. J Aerosol Med 2002;15:213–220.
- [3] Pietroiusti A. *Health implications of engineered nanoparticles*. Nanoscale 2012;4:1231–1247.
- [4] R. Zúñiga, X. Blamey, L. Ahumada, E. Mosquera. *Estudio Exploratorio de Higiene Industrial y seguridad básica en unidades de trabajo que generan o manipulan nanopartículas, o que emplean nanotecnología en sus procesos*. Fucyt 2011-2012.
- [5] IRST- 2010, Études et Recherches, Les Nanoparticules de Synthèse: “*Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST*”, 2ª Edition, Rapport R-646. www.irsst.qc.ca
- [6] Warheit DB, Webb TR, Reed KL, Frerichs S, Sayes CM.B; *Pulmonary toxicity study in rats with three forms of ultrafine-TiO2 particles: differential responses related to surface properties*. Toxicology. 2007 Jan 25;230(1):90-104.
- [7] Lam CW, James TL, McCluskey R, Hunter RL.; *Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation*. Toxicol Sci. 2004 Jan;77(1):126-34. Epub 2003 Sep 26.
- [8] L. Hartmann y colaboradores. *Assessment of the biological effects of welding fumes emitted from metal inert gas welding processes of aluminium and zinc-plated materials in humans*. Int. J. Hyg. Environ. Health (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2013.04.008>
- [9] Song Y, Li X, Du X. *Exposure to nanoparticles is related to pleural effusion, pulmonary fibrosis and granuloma*. Eur Respir J 2009;34:559–567.
- [10] Song Y, Li X, Wang L et al. *Nanomaterials in humans: identification, characteristics, and potential damage*. Toxicol Pathol 2011;39:841–849.
- [11] Cheng T-H, Ko F-C, Chang J-L, Wu KA. *Bronchiolitis obliterans organizing pneumonia due to titanium nanoparticles in paint*. Ann Thor Surg 2012;93:666–669.
- [12] Phillips JI, Green FY, Davies JC, Murray J. *Pulmonary and systemic toxicity following exposure to nickel nanoparticles*. Am J Ind Med 2010;53:763–767.
- [13] Debra T. Silverman y colaboradores. *The Diesel Exhaust in Miners Study: A Nested Case–Control Study of Lung Cancer and Diesel Exhaust* J Natl Cancer Inst. 2012 June 6; 104(11): 855–868.
- [14] L. Gutierrez G., María Jossé Hernández J., Leonor Molina B. *Daños para la salud tras exposición laboral a nanopartículas*. Med. Segur Trab (internet) 2013, 59 (231), 276-296.
- [15] [https://www.larioja.org/npRioja/cache/documents/557016\\_NANOPARTICULAS.pdf](https://www.larioja.org/npRioja/cache/documents/557016_NANOPARTICULAS.pdf) (Consultada 06.03.2015).
- [16] <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/postersTecnicos/ficheros/Toxicolog%C3%ADa%20de%20las%20nanopart%C3%ADculas.pdf> (Consultada 06.03.2015).
- [17] Van Broekhuizen P, van Veelen W, Streekstra W-H, Schulte P, Reijnders L. *Exposure limits for nanoparticles: report of an international workshop on nano reference values*. Ann Occup Hyg 2012;56:515–524.
- [18] IFA. *Criteria for Assessment of the Effectiveness of Protective Measures*. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. <http://www.dguv.de/ifa/en/fac/nanopartikel/beurteilungsmassstaebe/index.jsp.2009>.
- [19] Morawska L, McGarry P, Morris H, Knibbs L, Bostrom T, Capasso A. *Measurements of Particle Emissions from Nanotechnology Processes, with Assessment of Measuring Techniques and Workplace Controls*. Safe Work Australia Report, 2012.
- [20] BSI. *Nanotechnologies—Part 1: Good Practice Guide for Specifying Manufactured Nanomaterials*. London, UK: British Standards Institute, 2007; PD 6699-1.



- [21] NIOSH. *Current Intelligence Bulletin 63. Occupational Exposure to Titanium Dioxide*. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH, DHHS, 2011. No. 2011-160.
- [22] Japan National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). *Final Reports on Risk Assessments of Three Manufactured Nanomaterials, 2011*.  
[http://www.aistriss.jp/main/modules/product/nano\\_rad.html](http://www.aistriss.jp/main/modules/product/nano_rad.html).
- [23] Ramachandran G. y colaboradores. *A Strategy for Assessing Workplace Exposures to Nanomaterials*. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 8:673-685 Nov. 2011.
- [24] Kuhlbusch TAJ y colaboradores. *Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: a review*. *Part Fibre Toxicol* 2011;8:22.
- [25] Hoppel WA. *Determination of the aerosol size distribution from the mobility distribution of charged fraction of aerosols*. *Journal of Aerosol Science* 1978, 9:41-54.
- [26] Wang SC, Flagan R. *Scanning electrical mobility spectrometer*. *Aerosol Science and Technology* 1990, 13:230-240.
- [27] <http://www.tsi.com/scanning-mobility-particle-sizer-spectrometers/>
- [28] Tammet H, Mirme AA, Tamm E. *Electrical aerosol spectrometer of Tartu University*. *Atmos Res* 2002, 62:315-24.
- [29] Ku BK, Maynard AD. *Comparing aerosol surface area measurement of monodisperse ultrafine silver agglomerates using mobility analysis, transmission electron microscopy and diffusion charging*. *J Aerosol Sci* 2005, 36(9):1108-1124.
- [30] <http://www.tsi.com/fast-mobility-particle-sizer-spectrometer-3091/>
- [31] <http://www.tsi.com/engine-exhaust-particle-sizer-spectrometer-3090/>
- [32] Keskinen J, Pietarinen K, Lehtimäki M. *Electrical low pressure impactor*. *Journal of Aerosol Science* 1992, 23:353-360.
- [33] <http://www.dekati.com/products/Fine%20Particle%20Measurement/ELPI%2B%E2%84%A2>
- [34] Baron PA, Willeke K. *Aerosol Measurement - Principles, Techniques, and Applications*. New York: Wiley-Interscience; 2001, ISBN 0 471 35636 0.
- [35] <http://www.dropletmeasurement.com/ultra-high-sensitivity-aerosol-spectrometer-uhsas>
- [36] Wilson JC, Liu BY. *Aerodynamic particle size measurement by laser doppler velocimetry*. *J Aerosol Sci* 1980, 11(2):139-150.
- [37] <http://www.tsi.com/aerodynamic-particle-sizer-spectrometer-3321/>
- [38] Berner A, Lürzer C, Pohl F, Preining O, Wagner P. *The size distribution of the urban aerosol in Vienna*. *The Science of the Total Environment* 1979, 13:245-261.
- [39] <http://www.dekati.com/products/Fine%20Particle%20Measurement/DLPI>
- [40] <http://www.newstareenvironmental.com/product/moudiia-nanomoudiia>
- [41] Gorbunov B, Priest ND, Muir RB, Jackson PR, Gnewuch H. *A Novel Size-Selective Airborne Particle Size Fractionating Instrument for Health Risk Evaluation*. *Ann Occup Hyg* 2009, 53:225-237.  
<http://www.grimm-aerosol.com/en/environmental-dust-monitors/105-wide-range-aerosol-spectrometer-model-edm-665.html>
- [42] Azong-Wara N, Asbach C, Stahlmecke B, Fissan H, Kaminski H, Plitzko S, Kuhlbusch TAJ. *Optimisation of a thermophoretic personal sampler for nanoparticle exposure studies*. *J Nanoparticle Research* 2009, 11:1611.
- [43] [http://www.iuta.de/index.php?article\\_id=350&clang=0](http://www.iuta.de/index.php?article_id=350&clang=0)
- [44] McMurry PH. *The history of condensation nucleus counters*. *Aerosol Science and Technology* 2000, 33:297-322.
- [45] Farnsworth J, Caldow R. *A Method for Empirical Measurement of CPC Upper-end Counting Efficiency*. *International Aerosol Conference Helsinki*; 2010.
- [46] <http://www.tsi.com/condensation-particle-counters/>

- [47] Ku BK, Maynard AD. *Comparing aerosol surface area measurement of monodisperse ultrafine silver agglomerates using mobility analysis, transmission electron microscopy and diffusion charging*. J Aerosol Sci 2005, 36(9):1108-1124.
- [48] Fissan H, Neumann S, Trampe A, Pui DYH, Shin WG. *Rationale and principle of an instrument measuring lungdeposited nanoparticle surface area*. J Nanopart Res 2007, 9:53-59.
- [49] Shin WG, Pui DYH, Fissan H, Neumann S, Trampe A. *Calibration and numerical simulation of nanoparticle surface area monitor (TSI model 3550 NSAM)*. J Nanopart Res 2007, 9(1):61-69.
- [50] <http://www.tsi.com/electrical-aerosol-detector-3070a/>
- [51] <http://www.tsi.com/nanoparticle-surface-area-monitor-3550/>
- [52] [http://tecservicesinc.com/ph5\\_digital\\_aerosol\\_photometer.cfm](http://tecservicesinc.com/ph5_digital_aerosol_photometer.cfm)
- [53] Dixkens H, Fissan H. *Development of an Electrostatic Precipitator of Off-Line Particle Analysis*. Aerosol Science and Technology 1999, 30:438-453.
- [54] [http://www.neundorfer.com/electrostatic\\_precipitators/precipitator\\_products.aspx](http://www.neundorfer.com/electrostatic_precipitators/precipitator_products.aspx)
- [55] <http://www.nano-device.eu>
- [56] [http://www.nano-device.eu/fileadmin/styles/template10019/css/custom/NANODEVICE/04\\_WP08\\_Naneum2\\_leaflet.pdf](http://www.nano-device.eu/fileadmin/styles/template10019/css/custom/NANODEVICE/04_WP08_Naneum2_leaflet.pdf)
- [57] Methner M, Hodson L, Dames A, Geraci C. *Nanoparticle Emission Assessment Technique (NEAT) Part B*. J Occup and Environ Hyg 2010, 7:163-176.
- [58] Consent Report. *Tiered approach to an exposure measurement and assessment of nanoscale aerosols released from engineered nanomaterials in workplace operations, BAuA, BGRCI, IFA and VCI*. Germany. 2011.
- [59] [http://ehs.unl.edu/2013-06\\_Presentation4.pdf](http://ehs.unl.edu/2013-06_Presentation4.pdf)
- [60] Maynard AD, Aitken RJ. *Assessing exposure to airborne nanomaterials*. Current abilities and future requirements. Nanotoxicology 2007, 1(1):26-41.
- [61] Pauluhn J. *Multi-walled carbon nanotubes (Bay-tubesR): approach for derivation of occupational exposure limit*. Regul Toxicol Pharmacol 2010b;57:78–89.
- [62] Md. Ershadul Karim y colaboradores. *Too enthusiastic to care for safety: Present status and recent developments of nanosafety in ASEAN countries*. Technol. Forecast. Soc. Change (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.techfore.2014.07.003>
- [63] L. Hartmann y colaboradores. *Assessment of the biological effects of welding fumes emitted from metal inert gas welding processes of aluminium and zinc-plated materials in humans*. Int. J. Hyg. Environ. Health (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2013.04.008>
- [64] RAPPORT R-646 (2010). *Les nanoparticules de synthèse: Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST*. Claude Ostiguy et Brigitte Roberge, Service soutien à la recherche et à l'expertise, IRSST. Catherine Woods et Brigitte Soucy, IRSST/Université de Montréal. [www.irsst.qc.ca/media/documents/pubirsst/r-646.pdf](http://www.irsst.qc.ca/media/documents/pubirsst/r-646.pdf)
- [65] Roco MC. *The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years*. Journal Nanopart Res 2011;13:427–445.
- [66] *Approach to safe Nanotechnology*. DHHS (NIOSH) Publication No. 2009-125. March 2009.
- [67] Kuhlbusch TAJ y colaboradores. *Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: a review*. Part Fibre Toxicol 2011;8:22.
- [68] Liu CN y colaboradores. *Exposure assessment of nano-sized and respirable particles at different workplaces*. J Nanopart Res 2011;13:4161–4172.
- [69] Nota Técnica de Prevención NTP N° 877. *Evaluación del riesgo por exposición a nanopartículas mediante el uso de metodologías simplificadas*. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.

## 8. ANEXOS

### ANEXO 1: PROCEDENCIA Y CODIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS RECOLECTADAS PARA ANÁLISIS EN LABORATORIO.

| Empresa | Cod. Muestra | Tipo de muestra (ambiental o personal) | Sección o área   | Empresa | Uso ciclón/tipo de filtro   | Tiempo muestreo                      |
|---------|--------------|--|--|---------|---|--------------------------------------|
| 1       | Filtro 7636  | Ambiental                              | Empresa no realizó actividades el día coordinado de muestreo, problemas internos de la empresa | 1       | Bomba GA-130, No Ciclón 139, filtro PVC   | 600 min.                             |
|         | Filtro 7637  | Ambiental                              |  |         | Bomba GA-133, No Ciclón 140, Filtro PVC   |                                      |
|         | Filtro 7638  | Ambiental                              |  |         | No Ciclón 141), Filtro PVC  |                                      |
| 2       | Filtro 83    | Ambiental                              | Preparación muestra  | 2       | No Ciclón N° 56, Filtro PVC   | 52 min<br>50 min<br>45 min<br>34 min |
|         | Filtro 84    | Personal                               | Operador de muestra  |         | No Ciclón N° 45, Filtro PVC   |                                      |
|         | Filtro 88    | personal                               | Supervisor operaciones en área molino  |         | Bomba Gilian, Filtro PVC  |                                      |
|         | Filtro 89    | Ambiental                              | Sector Molino Molienda   |         | Bomba Gilian , Filtro PVC   |                                      |
| 3       | M-587        | Personal                               | Taller de soldadura  | 3       | Bomba GA-24, Filtro éster de celulosa   | 28 min.                              |
|         | M-588        | Ambiental                              | Taller de soldadura  |         | Bomba GA-26, Filtro éster de celulosa próxima a mesa de soldado                               |                                      |
| 4       | CFM-699      | Personal                               | DEM  | 4       | Bomba GA-131), Filtro éster de celulosa   | 14 min.                              |
|         | CFM-700      | Ambiental                              | DEM  |         | Bomba GA-141, Filtro éster de celulosa  |                                      |
| 5       | CFM-1694     | Personal                               | Fusión   | 5       | Bomba GA-163, Filtro éster de celulosa  | 29 min.                              |
|         | CFM-1695     | Ambiental                              | Zona de Fundición (SINTO)  |         | Bomba GA-164, Filtro éster de celulosa  |                                      |
|         | CFM-1696     | Personal                               | Fundición  |         | Bomba GA-165, Filtro éster de celulosa  |                                      |
| 6       | CFM-2183     | Personal                               | Cancha de Fundición  | 6       | Bomba GA-181, Filtro éster de celulosa, con banda de carbono                                  | 45min<br>46 min.                     |
|         | CFM-2184     | Ambiental                              | Cancha de Fundición  |         | Bomba GA-181, Filtro éster de celulosa, con banda de carbono                                  |                                      |
|         | T33288       | Filtro blanco sin exposición           |  |         | Filtro PVC, control para verificar presencia de la señal de Cloro por irradiación de rayos X. |                                      |

## ANEXO 2: RESULTADOS DE EVALUACIONES SEMICUANTITATIVAS FRX Y SEM/EDS

### A2. EVALUACIONES SEMI-CUANTITATIVAS - COMPOSICIÓN QUÍMICA EN % PESO OBTENIDA MEDIANTE FRX Y SEM

#### A2.1. EMPRESA 1/PROCESO MINERÍA-TALLER MANTENCIÓN EQUIPOS.

##### A2.1.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR FRX

En esta sección se presentan los resultados del análisis de composición química en % peso obtenido mediante FRX de las 3 muestras provenientes de la empresa 1.

De acuerdo al análisis de FRX, se deduce que la composición química de los particulados obtenidos en los tres filtros, hay similar concentración de cloro ( $96.569 \text{ wt}\% \pm 2.606 \text{ wt}\%$ ) y de azufre ( $0.468 \text{ wt}\% \pm 0.003 \text{ wt}\%$ ). Cabe mencionar que el % peso de Cloro proviene de una señal que se produce al irradiar el filtro de PVC con los rayos X durante el análisis FRX; mientras que el azufre si es proveniente polvos que son arrastrados por corrientes de aires, posiblemente desde un tranque de relaves que se encuentra en el sector y como se describió el proceso en el ítem de análisis TEM, éste tranque es la fuente de emisión del polvo detectado y no propiamente el proceso. En la Tabla A2.1 se muestran los resultados cuantitativos en wt% del análisis composicional usando FRX.

Tabla A2.1. Cuantificación elemental usando FRX, % peso.

| Filtro 7636 |        | Filtro 7637 |        | Filtro 7638 |        |
|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| Cl(K)       | 98.949 | Cl(K)       | 99.175 | Cl(K)       | 91.584 |
| S(K)        | 0.473  | S(K)        | 0.465  | Cu(K)       | 6.567  |
| Si(K)       | 0.178  | Si(K)       | 0.135  | Fe(K)       | 0.720  |
| Eu(L)       | 0.174  | Cr(K)       | 0.123  | Bi(L)       | 0.557  |
| Cr(K)       | 0.112  | W(L)        | 0.053  | S(K)        | 0.467  |
| Cu(K)       | 0.058  | Ni(K)       | 0.033  | Zn(K)       | 0.065  |
| Ni(K)       | 0.030  | Au(L)       | 0.016  | Mn(K)       | 0.040  |
| Ga(K)       | 0.026  |             |        |             |        |

Los elementos mayoritarios (concentraciones mayores a 0.5 wt%) corresponden al cloro (proveniente del filtro de PVC, 91.584 – 99.175 wt%), cobre (6.567 wt%, filtro 7638), hierro (0.720 wt%, filtro 7638), y bismuto (0.557 wt%, filtro 7638). Se detectan además, elementos minoritarios (concentraciones entre 0.1-0.5 wt%) tales como: Azufre (0.465-0.473 wt%, los tres filtros), silicio (0.135-0.178 wt%, filtros 7636 y 7637), europio (0.174 wt%, filtro 7636), y cromo (0.112-0.123 wt%, filtro 7636 y 7637). Finalmente, se distinguen los siguientes elementos trazas (concentraciones menores a 0.1 wt% o 1000 partes por millón): Ni, Ga, Au, Zn, y Mn.

Las concentraciones en % peso elementales minoritarias podrían concordar con la mineralogía, la cual podría estar constituida por cuarzo, aluminosilicatos y sulfuros de Cu y Fe, pero no lo podemos afirmar debido a la gran señal de cloro que se genera por la irradiación del filtro de PVC, por otra parte no se cuenta con estudios de caracterización de polvos provenientes del tranque de relave.

Se afirma que es la señal de cloro proveniente de la irradiación del filtro, la cual se comprueba con el análisis de las muestras de la empresa 2 y con un análisis practicado a un filtro

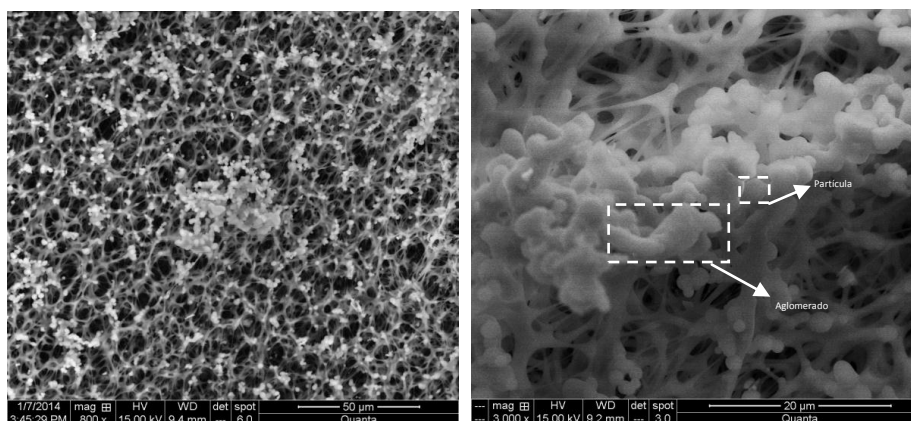
blanco sin exposición como se verá más adelante. El tiempo de muestreo fue de 600 minutos, suficiente para asegurar una masa de contaminante depositada en los filtros.

La composición en % peso de los filtros (ambientales) varía por que se analizó un segmento de cada filtro por espectroscopia FRX, lo cual no asegura la obtención de resultados iguales, por otra parte la depositación del material sobre el filtro puede ser no uniforme. Sumado a esto, se debe considerar que esta investigación está planteada a nivel exploratorio para indagar sobre la composición de las partículas, para realizar un estudio con representatividad de distintos sectores del filtro, se necesitarían recursos que están fuera del alcance del proyecto, el costo se elevaría significativamente, además se requerirían otro tipo de equipamiento para complementar los análisis, como recuento de partículas.

### A2.1.2 MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y QUÍMICA DE PARTÍCULAS COMPONENTES USANDO SEM

- **Filtro 7636**

Haciendo uso del SEM, podemos determinar la morfología de las partículas recolectadas en el filtro 7636. Su morfología es granular y de forma irregular en cuanto al conglomerado y su distribución de tamaño es menor de 5  $\mu\text{m}$  (Figura A2.1).



**Figura A2.1.** Imágenes SEM de partículas obtenidas en el filtro 7636, imagen derecha muestra un aglomerado de forma irregular (rectángulo grande) y partícula esférica (rectángulo pequeño)

El análisis composicional (EDS) tomado a las partículas esféricas, se ve opacada por la señal de cloro, se concluye que el filtro de PVC no es el más idóneo para el respectivo análisis. La cuantificación de los resultados de EDS, no se considera para este filtro, la señal del cloro es muy intensa y opaca la señal de los compuestos de la micropartículas observadas en el filtro.

- **Filtro 7637.**

La Figura A2.2, muestra la imagen morfológica de las partículas (izquierda) y el análisis composicional a partir de los espectros EDS (centro y derecha). La morfología encontrada es irregular presentando una formación amorfa a nivel de conglomerado. El tamaño obtenido para estas partículas son menores de 5  $\mu\text{m}$ , aunque se observaron otras de mayor tamaño y morfología más regular.

El análisis químico usando dispersión de rayos X (Figura A2.2, derecha), muestra que las partículas están conformadas por O (K), Cl (K), Si (K), Al (K) y Fe (K); posiblemente la diferencia respecto al filtro 7636 esté determinado por mayores concentraciones de masa en el segmento del filtro analizado, y esto por una distribución de masa depositada sobre el filtro en forma no uniforme. Debido a la morfología, es posible que las partículas sean de algunos aluminosilicatos y cuarzo, pero un estudio más local usando dispersión de electrones por TEM, podría corroborar esta información. De igual forma, la señal del cloro está presente, y es proveniente del filtro (PVC). La tabla adjunta en la figura, muestra una cuantificación de los resultados de EDS obtenidos para las micropartículas, mostrando un % de peso y un % atómico para cada elemento. La presencia de Fe es significativo y podría proceder de algún óxido férrico; además, no vemos la presencia de S, aunque en los datos de FRX, este presentaba una mayor concentración y posiblemente haya presencia de algún sulfuro de hierro.

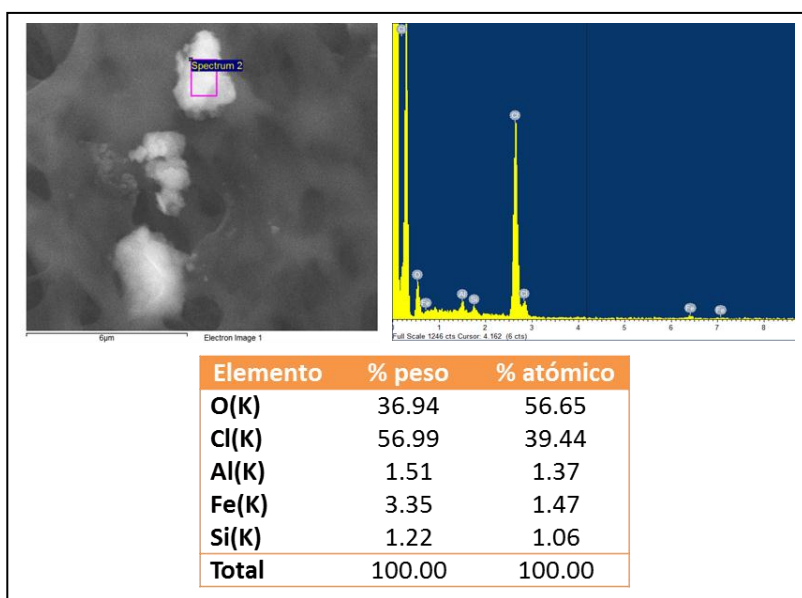


Figura A2.2. Imágenes SEM (izquierda) y EDS (centro) de las partículas obtenidas en el filtro 7637.

- **Filtro 7638.**

La Figura A2.3, muestra la imagen morfológica de las partículas (izquierda) y el análisis composicional a partir de los espectros EDS (centro y derecha). Al igual que el filtro 7636, el filtro 7638 presenta una morfología granular de las partículas, y el tamaño obtenido para estas partículas son menores de 5  $\mu\text{m}$ .

El análisis químico por EDS muestra que las partículas están conformadas por O (K), Cl (K), Si (K). El porcentaje de silicio comparado con el O (K), Cl (K) es muy inferior, esto debido a la señal del cloro proveniente del filtro de PVC producto de la irradiación del filtro. La tabla adjunta en la figura, muestra una cuantificación de los resultados de EDS obtenidos a las micropartículas, mostrando un % de peso y un % atómico para cada elemento.

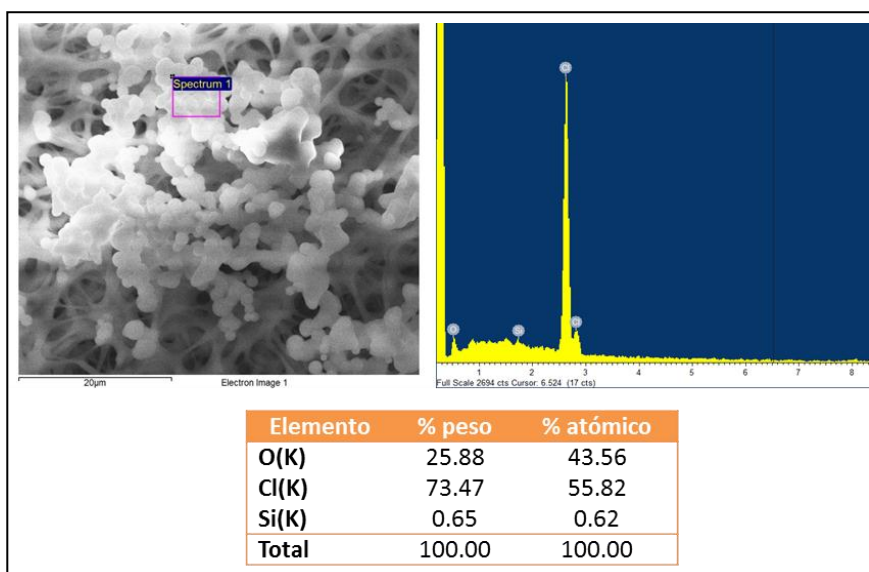


Figura A2.3. Imagen SEM (izq) y análisis composicional EDS (der) de las partículas del filtro 7638.

## A2.2. EMPRESA 2/PROCESO MINERÍA-MUESTRERA Y MOLINO.

### A2.2.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR FRX

En esta sección se presentan los resultados del análisis de composición química en % peso obtenido mediante FRX de las muestras provenientes de la empresa referidas en Tabla A2.2.

De acuerdo al análisis de FRX, se deduce que la composición química de los particulados obtenidos en los cuatro (4) filtros, presentan similar concentración de cloro (99.40 wt% promedio) a excepción del filtro 84 con un porcentaje de cloro de 54.602 wt% y sodio de 44.517 wt% (no presentes en los otros filtros con gran porcentaje en peso), cabe hacer notar que el filtro 84 es personal y colectado en la muestrera, donde se apreció gran cantidad de polvo en el ambiente, lo suficiente como para atenuar la señal de cloro del filtro de PVC. Del cloro cabe mencionar que este es proveniente del filtro de PVC, debido a la irradiación de rayos X (en FRX). El filtro 89 corresponde a una muestra personal, pero el operador del molino se desplaza a través de una estructura que está en el exterior, lo que no genera un ambiente como el de la muestrera. Hay presencia de azufre (S) en todos los filtros.

En la Tabla A2.2 se muestran los resultados cuantitativos en wt% del análisis composicional usando FRX.

Tabla A2.2. Cuantificación elemental usando FRX.

| Filtro 83 |        | Filtro 84 |        | Filtro 88 |        | Filtro 89 |        |
|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
| Cl(K)     | 99.253 | Cl(K)     | 54.602 | Cl(K)     | 99.458 | Cl(K)     | 99.484 |
| Edu(L)    | 0.305  | Na(K)     | 44.517 | S(K)      | 0.307  | S(K)      | 0.255  |
| Cr(K)     | 0.188  | Si(K)     | 0.499  | Cr(K)     | 0.176  | Cr(K)     | 0.172  |
| S(K)      | 0.168  | S(K)      | 0.252  | Po(L)     | 0.034  | Ta(L,M)   | 0.068  |
| Zn (K)    | 0.045  | Cr(K)     | 0.055  | At(L)     | 0.025  | Se(K)     | 0.021  |
| Ga (k)    | 0.026  | Ta(L,M)   | 0.028  |           |        |           |        |
| Zr (K)    | 0.015  | W(L)      | 0.023  |           |        |           |        |
|           |        | Ni(K)     | 0.011  |           |        |           |        |
|           |        | Zn(K)     | 0.009  |           |        |           |        |
|           |        | Se(K)     | 0.004  |           |        |           |        |

Los elementos mayoritarios (concentraciones mayores a 0.5 wt%) corresponden al cloro y sodio (filtro 84). Se detectan además, elementos minoritarios (concentraciones entre 0.1-0.5 wt%) tales como: azufre (los cuatro filtros), silicio (0.499 wt%, filtros 84), europio (0.305 wt%, filtro 83), y cromo ( $0.179 \pm 0.009$  wt%, filtro 83, 88, y 89). Se deduce entonces que el azufre contenido en la muestra (Tabla 1) se encuentra como sulfuro en la muestra. Finalmente, se distinguen los siguientes elementos trazas (concentraciones menores a 0.1 wt% o 1000 partes por millón): Ni, Ga, Zr, Zn, Seta, W, Cr, Po, y At.

Si se compara la composición en % peso de los distintos filtros se aprecian % y composiciones distintas, esto se explicaría porque la distribución de las partículas colectadas sobre la superficie del filtro no es uniforme y el análisis se realiza sobre un segmento del filtro. A nivel de este análisis se detectó sílice en la muestra 84 tomada en la muestrera (personal).

Se realizó un análisis a un filtro de PVC sin exposición los resultados se muestran en la Tabla A2.3, con este análisis se verifica la señal de cloro que se produce al irradiar el filtro de PVC.

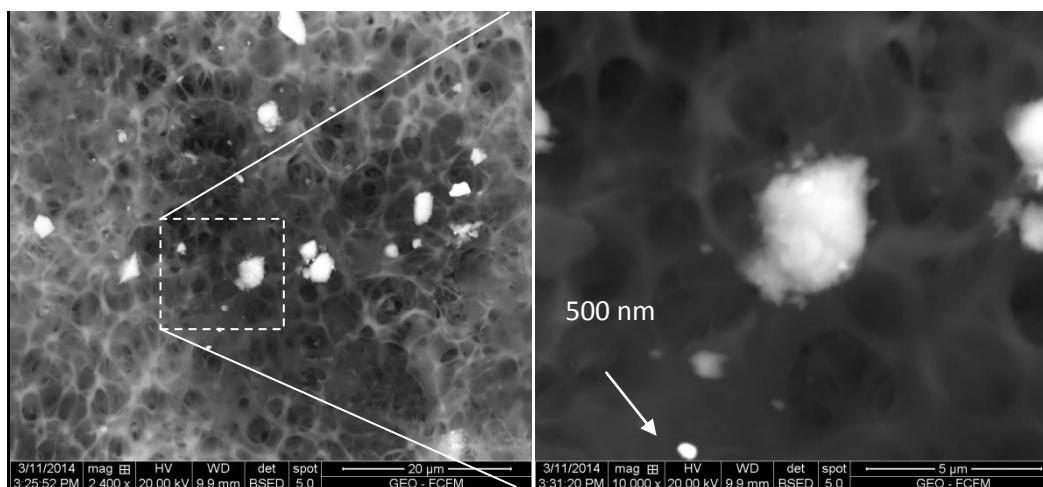
**Tabla A2.3.** Composición química % peso del filtro de PVC blanco (sin exposición) analizado por FRX.

| Filtro | Cl | Otros |
|--------|----|-------|
| T33288 | 99 | 1     |

## A2.2.2 MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y QUÍMICA DE PARTÍCULAS COMPONENTES USANDO SEM

- **Filtro 83.**

Las Figuras A2.4 y A2.5, muestran la imagen morfológica de las partículas (izquierda) y el análisis composicional a partir de los espectros EDS, respectivamente. La morfología de esta muestra es granular y su distribución de tamaño va desde los micrones a los submicrones ( $< 1 \mu\text{m}$ , Figura A2.4).



**Figura A2.4.** Imágenes SEM de partículas obtenidas en el filtro 83.

La Figura A2.5, muestra el análisis composicional EDS tomado a las partículas (superior izquierda). El análisis químico usando dispersión de rayos X (parte inferior izquierda), muestra que las partículas están conformadas por O (K), Na (K), Al (K), Si (K), Cl (K), Ca (K), y Fe (K). Como sabemos el cloro es proveniente del filtro PVC, y los demás elementos indican la presencia de



silicatos y/o aluminosilicatos (cuarzo y cálcicos), y sulfuros como la pirita. Cabe mencionar que la composición es de la partícula y no del filtro en total realizado con FRX el cual presento una mezcla de otros elementos tales como Eu, Cr, Zn, Ga y Zr, no presentes en este análisis. La cuantificación elemental empleando EDS es registrada en la tabla adjunta en la figura.

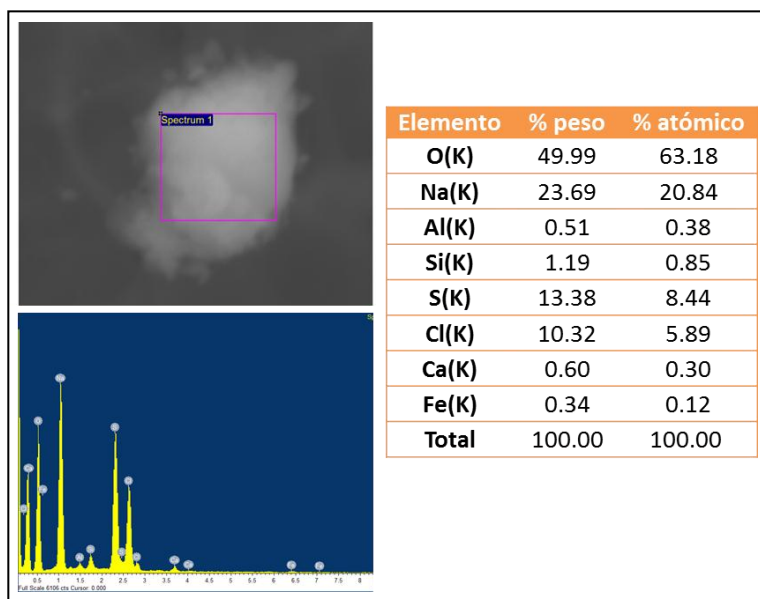


Figura A2.5. Imagen SEM (izq.) y análisis composicional EDS (der.) de las micropartículas del filtro 83.

- **Filtro 84**

La Figura A2.6, muestra la imagen morfológica de las partículas (izquierda) y el análisis composicional a partir de los espectros EDS (centro y derecha) contenido en la muestra. El tamaño de partícula obtenido son menores de 3  $\mu\text{m}$ , aunque se observaron otras de mayor tamaño y morfología más regular (Figura A2.6, parte superior).

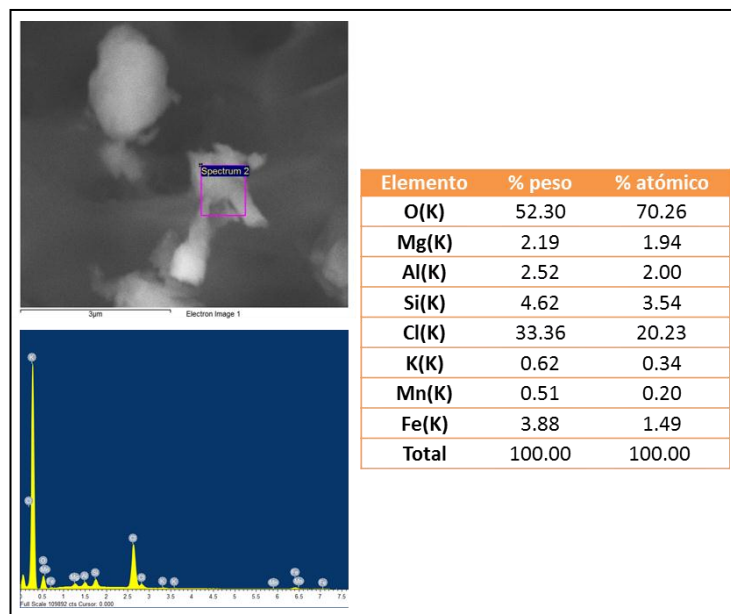
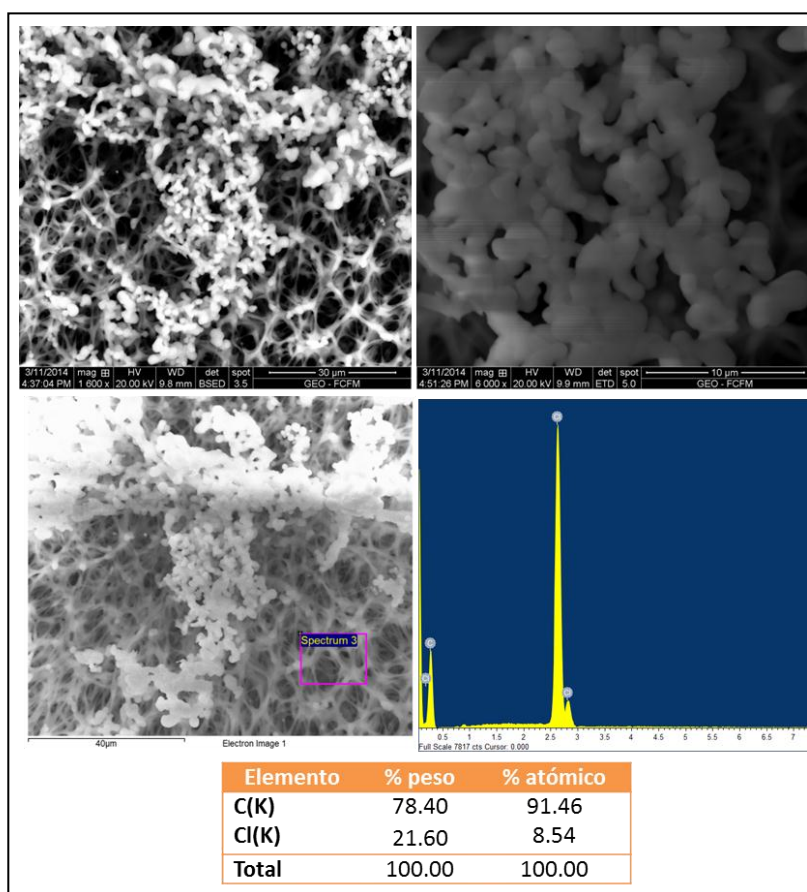


Figura A2.6. Imagen SEM (izq.) y análisis composicional EDS (der.) de las micropartículas del filtro 84.

El análisis químico usando dispersión de rayos X, muestra que las partículas están conformadas por O (K), Mg (K), Al (K), Si (K), Cl (K), K (K), Mn (K) y Fe (K) (Figura A2.6, parte inferior). Debido a la morfología, es posible que las partículas sean silicatos y aluminosilicatos (cuarzo, feldespato potásico). De igual forma, la señal del cloro está presente, y es proveniente del filtro (PVC). La tabla adjunta en la figura, muestra una cuantificación de los resultados de EDS obtenidos a partir de las micropartículas, mostrando un % de peso y un % atómico para cada elemento. La presencia de Fe es significativo y podría proceder de algún óxido férrico; además, no vemos la presencia de S, aunque en FRX este presentaba una mayor concentración y posiblemente haya presencia de algún sulfuro de hierro.

- **Filtro 88.**

A diferencia de los otros dos filtros (83 y 84), en esta muestra se observó una morfología granular de las partículas con tamaño promedio de partículas menores de 5 µm (Figura A2.7, línea superior).

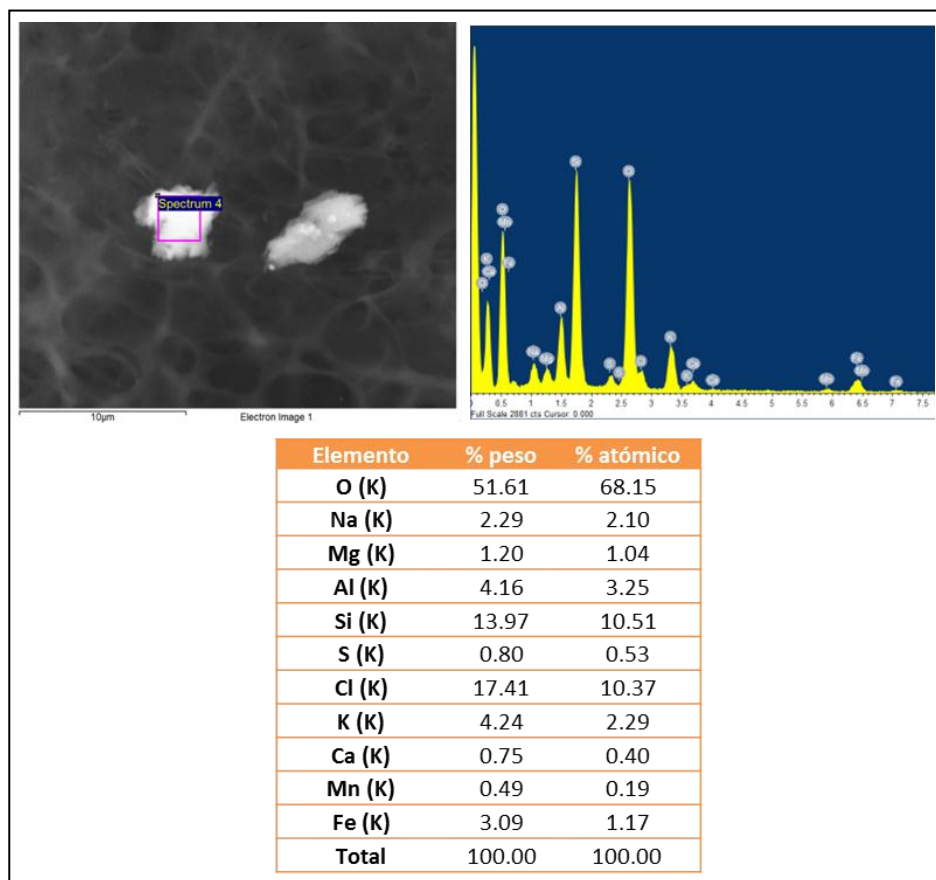


**Figura A2.7.** Imagen SEM de las micropartículas (parte superior) de las partículas del filtro y análisis composicional EDS (inferior derecho) del filtro 88.

Se realizó el análisis EDS al filtro (Figura A2.7) y no a las partículas, encontrando la presencia de C (K), y Cl (K). La señal de cloro es del filtro de PVC, constatando nuestra inquietud de esta fuerte señal en resultados obtenidos en previos análisis. El carbón es obtenido de la cinta conductora. La tabla adjunta en la figura, muestra una cuantificación de los resultados de EDS obtenidos para el filtro, mostrando un % de peso y un % atómico para cada elemento.

- **Filtro 89.**

A diferencia del filtro 88, se observó partículas con tamaño del orden de micrones (Figura A2.8, superior derecha). Al realizar el análisis químico usando dispersión de rayos X (EDS, Figura 16 superior izquierda), muestra que las partículas están conformadas por O(K), Na(K), Mg(K), Al(K), Si(K), S(K), Cl(K), K(K), Ca(K), Mn(K) y Fe(K). Como sabemos el cloro es proveniente del filtro PVC, y los demás elementos indican la presencia de silicatos y aluminosilicatos (cuarzo, feldespato potásico y cálcico), y sulfuros como la piritita. Cabe mencionar que la composición es de la partícula y no del filtro. La cuantificación elemental empleando EDS es registrada en la tabla adjunto en la figura.



**Figura A2.8.** Imagen SEM (izq.) y análisis composicional EDS (der.) de las micro-partículas del filtro 89.

### A2.3. EMPRESA 3/PROCESO SOLDADURA-PUESTO SOLDADURA ESTRUCTURA EN GALPÓN.

#### A2.3.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR FRX

En esta sección se presentan los resultados del análisis de composición química obtenida mediante FRX de las muestras provenientes de la empresa 3.

De acuerdo al análisis de FRX, se deduce que la composición química de los particulados obtenidos en los filtros M-587 Y M-588, presentan similar concentración de aluminio (Al) y silicio (Si). El otro elemento que se presenta en mayor concentración fue el hierro (Fe). Del azufre (S), calcio (Ca), Manganeso (Mn), níquel (Ni), cobre (Cu), Cromo (Cr), galio (Ga), y escandio (Sc), cabe

mencionar que se presentan en menor concentración. En la Tabla A2.4 se muestran los resultados cuantitativos (en % Peso) del análisis composicional usando FRX.

**Tabla A2.4.** Composición química (FRX) de los filtros. Valores en %peso.

| Filtro       | Al   | Si   | S   | Fe   | K   | Ca  | Zn  | Mn  | Ni  | Cu  | Cr  | Ga | Sc | Se  |
|--------------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|-----|
| <b>M 587</b> | 20.6 | 53.1 | 2.4 | 14.3 | 2.1 | 4.7 | 0.3 | 1.0 | 0.8 | 0.3 | 0.2 | ND | ND | 0.1 |
| <b>M 588</b> | 27.5 | 48.5 | 6.6 | 6.7  | ND  | 5.5 | ND  | 1.0 | 2.5 | 1.1 | 0.6 | ND | ND | ND  |

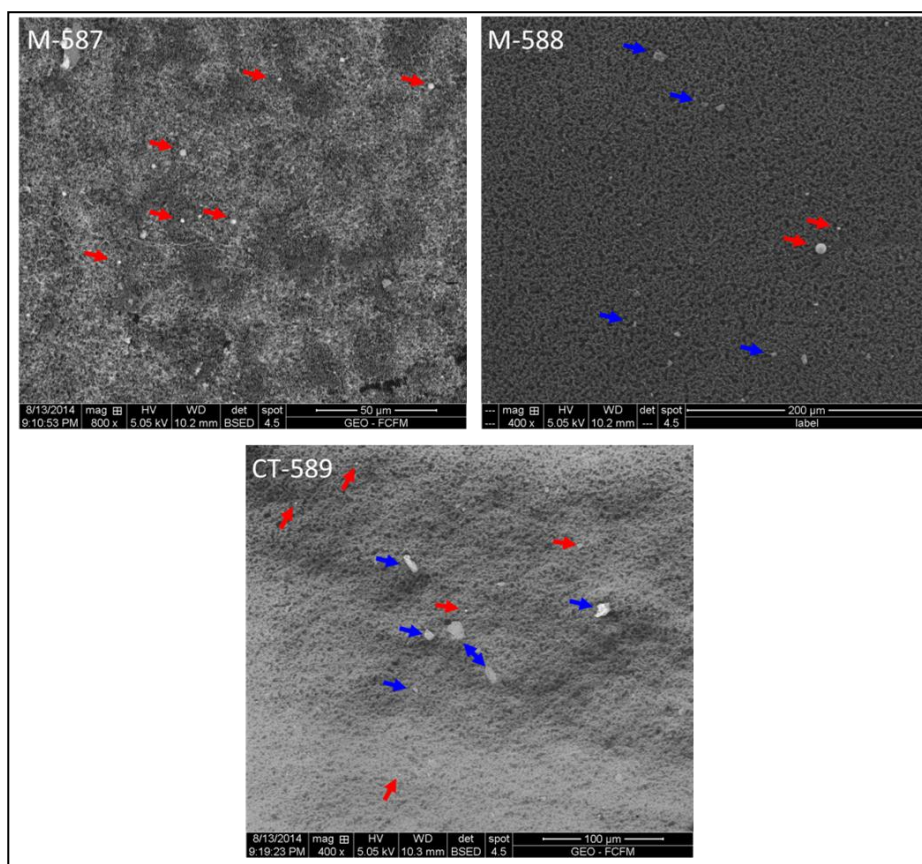
ND: elemento no detectado

De los filtros estudiados, se deduce que la composición química de los particulados obtenidos, son similares elementalmente, pero varían levemente en su composición (% peso). Con respecto al filtro M 587 no hay presencia de Ga y Sc, mientras que para el filtro M 588, no hay presencia de K, Zn, Ga, Sc, y Se.

Los elementos mayoritarios (concentraciones mayores a 1 %p.) corresponden a aluminio (20.6 – 27.5 %p), silicio (48.5 – 53.1 %p.), azufre (2.4 – 6.6 %p), hierro (6.7 – 14.3 %p.), potasio (2.1 %p.), calcio (4.7 – 5.5 %p), y níquel (0.8 – 2.5 %p). Se detectan en los filtros M-587 y M588, elementos minoritarios (concentraciones entre 0.1 – 1 %p.) tales como Zn, Mn, Cu, Cr y Se. Finalmente no se distinguen elementos trazas (concentraciones menores a 0.1 %p. o 1000 partes por millón). Al comparar con la composición de los electrodos de soldadura observamos que estos elementos son provenientes del proceso de soldado.

### **A2.3.2 MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y QUÍMICA DE PARTÍCULAS COMPONENTES USANDO SEM**

La Figura A2.9 muestra las imágenes SEM capturadas para los tres filtros analizados para esta empresa. La morfología de las partículas recolectadas en los 3 filtros es de carácter granular y su distribución de tamaño va desde los micrones (< 50  $\mu\text{m}$ ), hasta los submicrones (< 5  $\mu\text{m}$ ). Se observaron unas micropartículas esféricas (demarcadas por las flechas rojas en cada imagen) muy características con concentración elemental de O, Fe y Si. Esta formación es proveniente de la soldadura por su proximidad a la fuente emisora y por su morfología.



**Figura A2.9.** Imágenes SEM de partículas obtenidas en los filtros. Las flechas rojas en las imágenes indican partículas con morfología esférica; las flechas azules indican partículas con morfología irregular.

Al realizar el análisis composicional EDS a las partículas (morfologías esféricas e irregulares) a los filtros M-587 (personal) y M588 (ambiental), muestra que están conformadas principalmente por O, Fe, y Si (ver Tabla A2.5). Cabe mencionar que la composición es de la partícula y no del filtro, mientras que el análisis realizado usando FRX presenta una mezcla de otros elementos (Tabla A2.4) no presentes en este análisis, ya que fue un análisis más localizado.

**Tabla A2.5** Elementos encontrados por EDS para las muestras analizadas (587-588).

| Elemento     | Filtro 587 |           | Filtro 588 |           |
|--------------|------------|-----------|------------|-----------|
|              | % peso     | % atómico | % peso     | % atómico |
| O (K)        | 56.81      | 81.22     | 74.90      | 90.89     |
| Si (K)       | 2.70       | 2.20      | 1.13       | 0.78      |
| Fe (L)       | 40.49      | 16.58     | 23.97      | 8.33      |
| <b>Total</b> | 100        | 100       | 100        | 100       |

## A2.4. EMPRESA 4/PROCESO SOLDADURA-PUESTO SOLDADURA ESTRUCTURA EN CUBÍCULO DE SOLDADURA.

### A2.4.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR FRX

En esta sección se presentan los resultados del análisis de composición química en % peso obtenido mediante FRX de las muestras provenientes de la empresa 4.

De acuerdo al análisis de FRX, se deduce que la composición química de los particulados obtenidos en los filtros CFM-699 y CFM-700, presentan alta concentración de Aluminio (Al), silicio y hierro. El filtro CFM- CT701 no presenta señal del Al y Si, pero presenta alta concentración de Yb, Fe, Ca, Ni, S, Cu y Mn, los cuales están presentes en los filtros CFM-699 y CFM-700 en baja concentración en peso. Del cloro cabe mencionar que este es proveniente del filtro de PVC (Blanco lote T33288) y no está presente en los otros tres filtros. Los otros elementos detectados son provenientes de la(s) fuente(s) emisora(s). En la Tabla A2.6 se muestran los resultados cuantitativos en %Peso del análisis composicional usando FRX.

**Tabla A2.6.** Composición química (FRX) de los filtros. Valores en %peso.

| Filtro | Al | Si | Fe | K | Ca | S | Mn  | Ni  | Cu  | Cr  | Ga  | Mg | Se | Cl | Yb |
|--------|----|----|----|---|----|---|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|
| CFM699 | 38 | 25 | 21 | 2 | 1  | 1 | 0.9 | 0.4 | 0.2 | 0.1 | ND  | 11 | ND | ND | ND |
| CFM700 | 73 | 12 | 8  | 3 | 1  | 1 | 0.3 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.7 | ND | ND | ND | ND |

ND: elemento no detectado

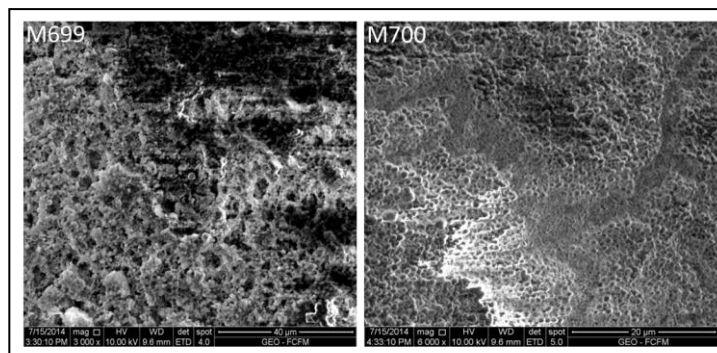
De los filtros estudiados (CFM-699 y CFM-700), se deduce que la composición química de los particulados obtenidos, son similares elementalmente, pero varían en su cantidad en la composición.

Los elementos mayoritarios (concentraciones mayores a 1 %p.) corresponden a aluminio (37.67 – 73.49 %p.), silicio (12.38 – 25.38 %p.), hierro (8.284 – 21.28 %p.), potasio (1.806 – 2.796 %p.), magnesio (10.89 %p.). Como elementos minoritarios (concentraciones entre 0.1 – 1 %p.), se detectan calcio (0.66 – 1.208 %p.), azufre (0.717 – 0.851 %p.), manganeso (0.343 – 0.888 %p.), níquel (0.307 – 0.389 %p.), cobre (0.183 – 0.159 %p.), galio (0.7%p., filtro 700) y cromo (0.113 – 0.136 %p.), para los filtros CFM-699/700.

#### A2.4.2 MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y QUÍMICA DE PARTÍCULAS COMPONENTES USANDO SEM

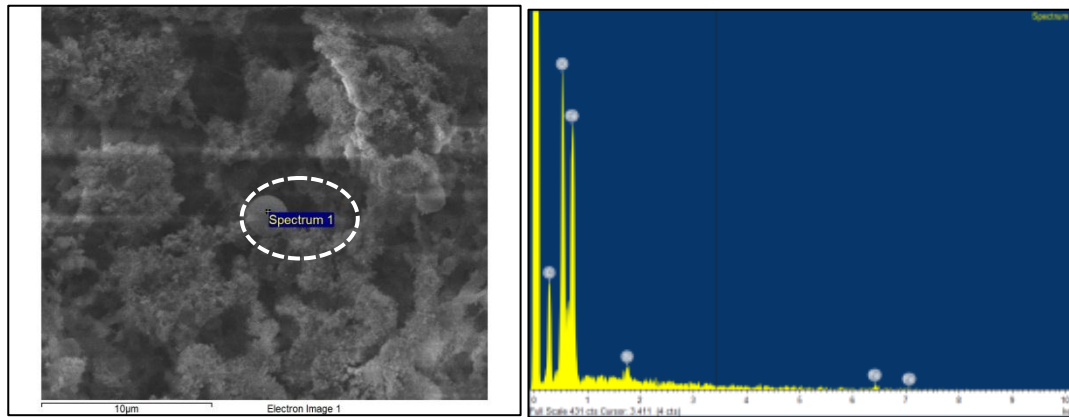
La morfología observada por SEM de las muestras resulto ser granular y su distribución de tamaño va desde los micrones a los submicrones (< 1  $\mu\text{m}$ ), tal como se muestra en la Figura A2.10. Al analizar los filtros observamos micropartículas esféricas muy características con composición elemental de O, Fe, y Si. Esta formación es proveniente de la soldadura. Además observamos sub-micropartículas menores de 1.0 micra. La concentración de estas partículas esféricas (Figura A2.12) en mayoría fue observada en el filtro CFM 699 (muestra personal, ubicada próximo a zona respiratoria/solapa).

Se observó que los filtros de éster de celulosa en algunos casos se cargaban con el haz de electrones, generando poca nitidez en la visualización de las muestras, ver Figura A2.10.



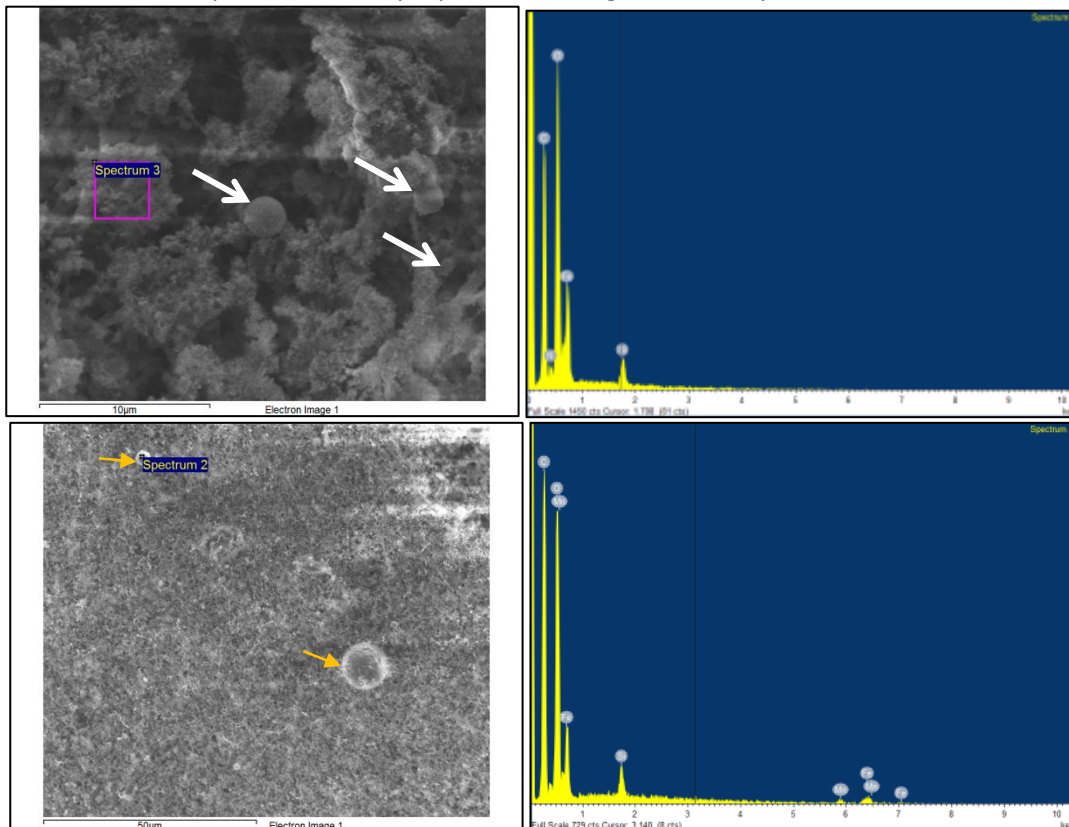
**Figura A2.10.** Imágenes SEM de filtros CFM 699 (izquierda) y 700 (derecha)

La Figura A2.11, muestra el análisis composicional EDS tomado a una micropartícula esférica (< 50  $\mu\text{m}$  – spectrum 2). El análisis químico usando dispersión de rayos X (Figura A2.11, lado derecho), muestra que las partículas están conformadas por O, Fe, Si, y Mn. Cabe mencionar que la composición es de la partícula y no del filtro.



**Figura A2.11.** Imágenes SEM y EDS de partículas obtenidas en el filtro CFM-699.

También, se observan aglomeraciones de partículas con tamaños del orden nanométrico (ver figura A2.12, spectrum 3, filtro 699). Información similar fue adquirida en el filtro 700 (muestra ambiental), pero en menor proporción (ver figura A2.12, spectrum 2, filtro 700).



**Figura A2.12.** Imágenes SEM de partículas obtenidas en el filtro CFM-699 (arriba izquierda), CFM-700 (abajo izquierda).

En algunas ocasiones la carga de electrones, hizo que las imágenes no fueran tan nítidas, de ahí que se asumió como representativa la composición % peso analizada por TEM para estas partículas.

## A2.5. EMPRESA 5/PROCESO DE FUNDICIÓN-VACIADO DE MATERIAL FUNDIDO

### A2.5.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR FRX

En esta sección se presentan los resultados del análisis de composición química en % peso, obtenida mediante FRX de las muestras provenientes de la empresa 5.

De acuerdo al análisis de FRX, se deduce que la composición química de los particulados obtenidos en los filtros, presentan alta concentración de, silicio (Si), azufre (S), aluminio (Al) y hierro (Fe), calcio (Ca) y sodio (Na). Estos elementos están presentes en los filtros 1694, 1695 y 1696, a excepción del Filtro 1694 que no presenta Na. En la Tabla A2.7 se muestran los resultados cuantitativos en %Peso del análisis composicional usando FRX.

**Tabla A2.7.** Composición química (FRX) de los filtros. Valores en %peso.

| Filtro | Si   | S    | Al   | Fe   | Ca  | Ni  | Mg  | Cr  | K   | Mn  | Ta  | Zn  | Cu  | Ga  | Na  |
|--------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1694   | 51.2 | 11.8 | 11.1 | 8.2  | 3.4 | 3.2 | 2.8 | 1.8 | 1.6 | 1.4 | 1.4 | 0.7 | 0.6 | 0.5 | ND  |
| 1695   | 45.5 | 5.7  | 14.6 | 14.0 | 5.0 | 3.0 | ND  | 0.6 | 2.4 | 0.8 | ND  | ND  | 0.9 | ND  | 7.5 |
| 1696   | 52.2 | 6.6  | 15.0 | 8.1  | 5.9 | 2.1 | ND  | 0.7 | 3.2 | 0.7 | ND  | ND  | 0.7 | ND  | 4.8 |

ND: elemento no detectado.

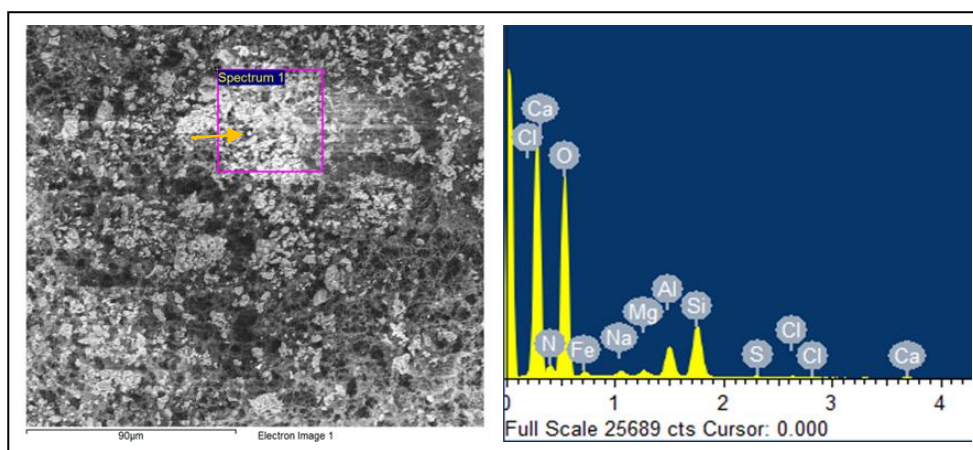
De los filtros estudiados, se deduce que la composición química de los particulados obtenidas, son similares elementalmente, pero varían en su composición. Con respecto al filtro 1694 (personal), sólo éste presentó elementos como el magnesio (Mg), talio (Ta) y galio (Ga). Finalmente no se distinguen elementos trazas (concentraciones menores a 0.1 %p. o 1000 partes por millón).

### A2.5.2 MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y QUÍMICA DE PARTÍCULAS COMPONENTES USANDO SEM

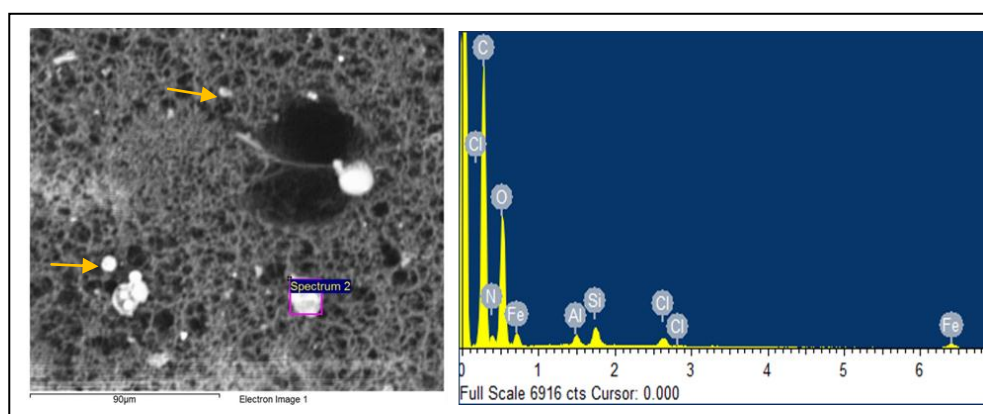
Las Figuras A2.13, A2.14 y A2.15 muestran las imágenes SEM capturadas para los tres filtros analizados para esta empresa, junto con su correspondiente espectro de EDS. De las imágenes podemos inferir, que la morfología es granular y su distribución de tamaño va desde los micrones a los sub-micrones (< 1 µm).

La nitidez de las imágenes se ve afectada por la carga de electrones sobre la superficie irradiada, esto ocurrió en algunos casos con el filtro de éster de celulosa, para evitar esto, se implementó una innovación en el muestreo realizado en la empresa 6, que consistió en la inserción de una banda de carbón sobre una rejilla. Las partículas en el filtro 1694 se aprecian como puntos brillantes.

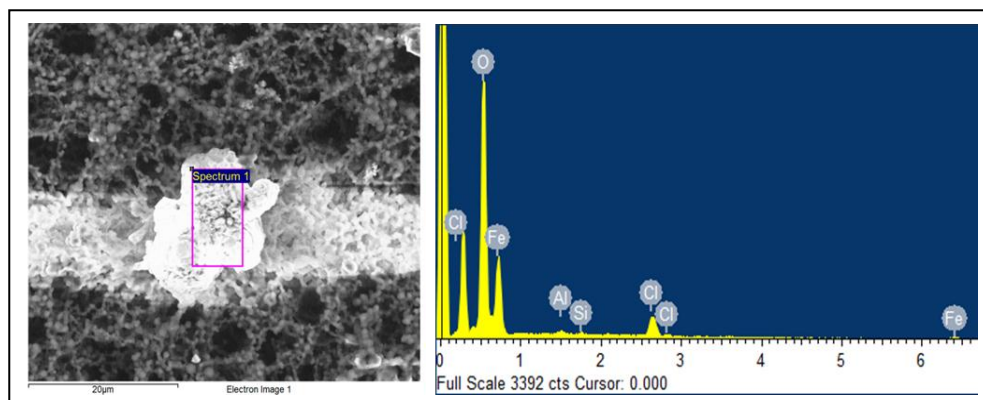




**Figura A2.13.** Imágenes SEM y EDS de partículas obtenidas en el filtro CFM-1694.



**Figura A2.14.** Imágenes SEM y EDS de partículas obtenidas en el filtro CFM-1695.



**Figura A2.15.** Imágenes SEM y EDS de partículas obtenidas en el filtro CFM-1696 (el recuadro muestra un aglomerado).

Del análisis de los espectros EDS de los tres (3) filtros (Tabla A2.8), indica que las micropartículas son muy características con concentración elemental de O, Si, Fe, Al, N y Cl. Hay elementos minoritarios como Na, Mg, Ca y S en el filtro 1694, y Si y Al en el filtro 1696. También, se observan aglomeraciones de partículas con tamaños del orden sub-micrométrico. Estos resultados son consistentes con el análisis de FRX-

De aquí podemos concluir que hay una gran proporción de hierro provenientes de la fundición que están llegando al Hornero (filtro CFM 1694) y al ayudante del fundidor (filtro CFM 1696), al igual que al filtro ambiental, donde esta proporción es alta (ver Tabla A2.7, y resultado FRX/análisis % peso). Si se observa en la Tabla A2.8, el hornero (filtro CFM 1694, personal) está más expuesto a sílice por breve tiempo y el ayudante, quien vacía la colada a los moldes (filtro CFM 1696, personal) se expone a mayor % peso de hierro. Hay que resaltar además que los análisis de la Tabla A2.8 son más localizados, mientras que los de la Tabla A2.7 son volumétricos, pero comparativos cualitativamente.

**Tabla A2.8.** Composición química EDS de los filtros. Valores en %peso.

| Filtro | O     | Si    | Fe     | N     | Al    | Na   | Mg   | Ca   | Cl    | S    |
|--------|-------|-------|--------|-------|-------|------|------|------|-------|------|
| 1694   | 62.33 | 12.30 | 9.88   | 6.27  | 5.74  | 0.95 | 0.93 | 0.65 | 0.56  | 0.39 |
| 1695   | 62.38 | 3.735 | 19.199 | 10.78 | 1.768 | ND   | ND   | ND   | 2.138 | ND   |
| 1696   | 35.26 | 0.27  | 59.95  | ND    | 0.32  | ND   | ND   | ND   | 4.21  | ND   |

ND: elemento no detectado.

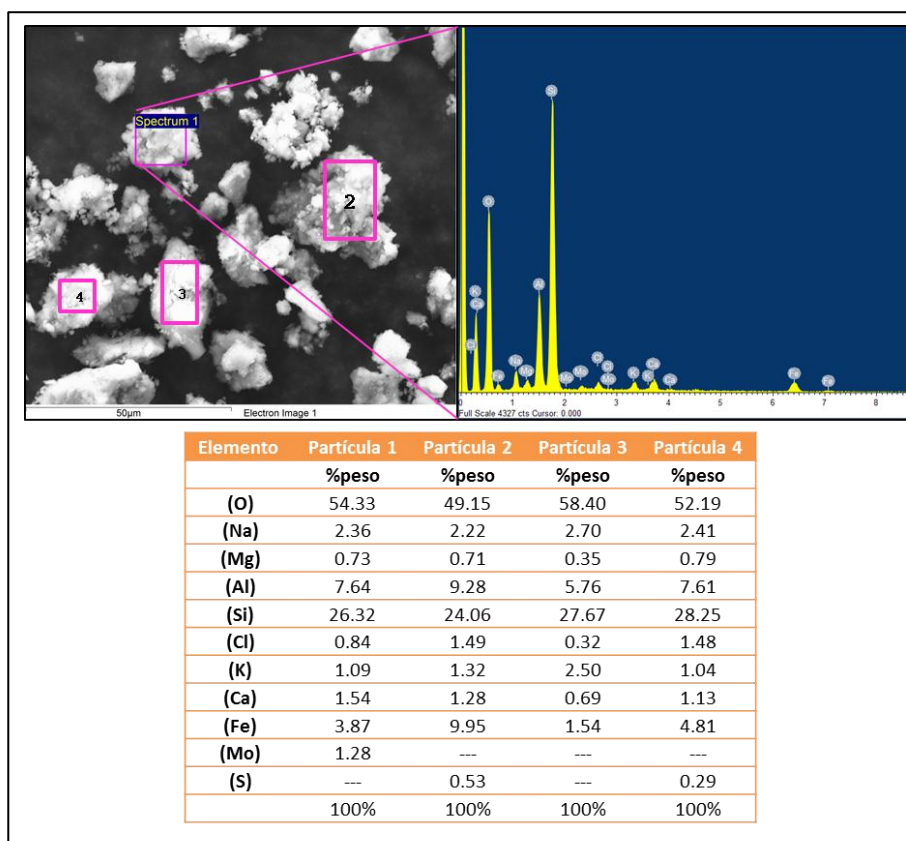
## **A2.6. EMPRESA 6/PROCESO DE FUNDICIÓN-VACIADO DE METAL FUNDIDO EN MOLDES DE ARENA**

Con la innovación realizada de incorporar una banda de carbón sobre una rejilla en el filtro, aseguró realizar análisis composicionales con mayor precisión, reduciendo la manipulación del filtro y evitando la carga de electrones sobre éstos en los análisis por microscopía. Por este motivo no fue necesario realizar la evaluación por espectroscopia FRX.

### **A2.6.1 MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y QUÍMICA DE PARTÍCULAS COMPONENTES USANDO SEM**

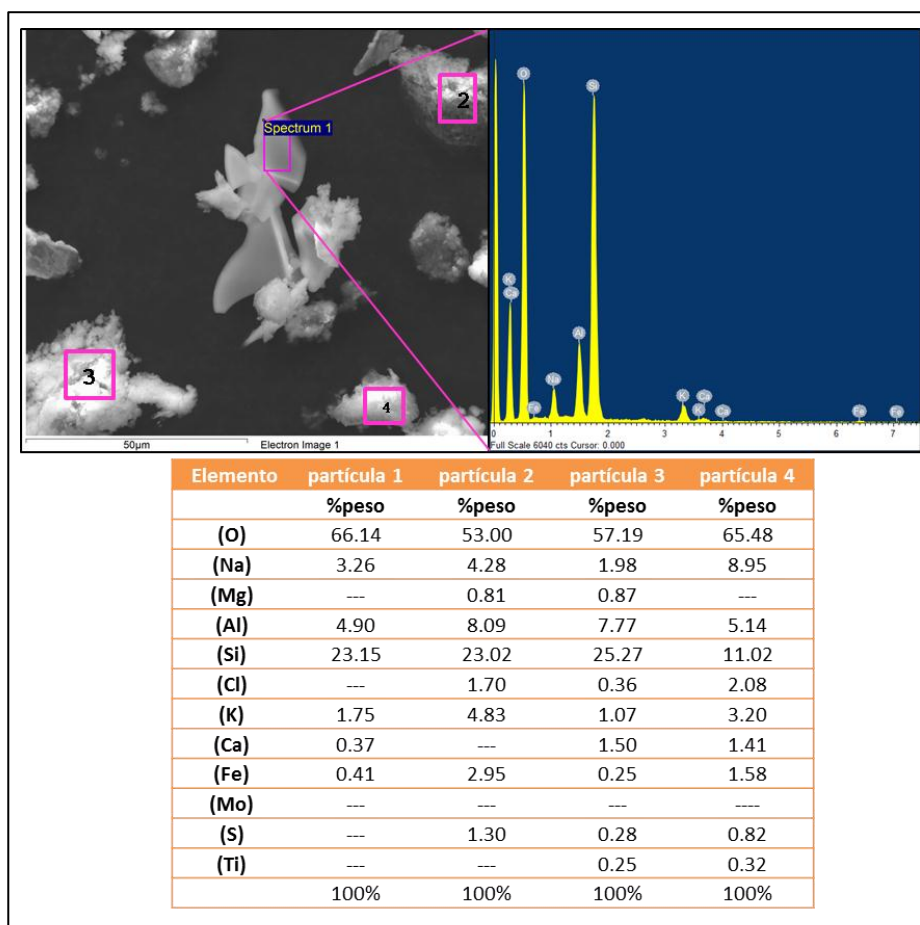
En general, la morfología de las muestras es granular (tamaño de micrómetros y submicrómetros) en mayor proporción pero presenta también partículas con morfología irregular con tamaños del orden de varios micrómetros. La distribución de tamaño va desde los micrones (< 50  $\mu\text{m}$ ) a los sub-micrones (< 1  $\mu\text{m}$ , Figura A2.16 parte superior).

Al analizar el filtro CFM 2183, observamos micropartículas esféricas muy características con concentración elemental de O, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, y Fe. Para el grupo de partículas 1, hay presencia de molibdeno (Mo) en pequeña proporción de peso, y para el grupo de partículas 2 y 4 encontramos presencia de azufre (S) en menor proporción de peso (Figura A2.16, tabla parte inferior).



**Figura A2.16.** Imagen SEM (izq.) y análisis composicional EDS (der.) de las micro-partículas del filtro CFM 2183.

Al analizar el filtro CFM 2184, observamos micropartículas esféricas y de morfología irregular bien definidas (Figura A2.17 parte superior) con concentración elemental de O, Na, Al, Si, K, Ca, y Fe (Figura A2.16 parte inferior). Para las partículas irregulares 1, no hay presencia de molibdeno (Mo) comparado con el filtro CFM 2183, y para el grupo de partículas 2, 3 y 4 encontramos presencia de azufre (S) en menor proporción de peso; para el grupo de partículas 3 y 4 hay presencia de Titanio (Ti) en menor cantidad de peso; para el grupo de partículas esféricas 2 y 3 hay presencia de magnesio (Mg) en pequeña cantidad. Para el grupo de partículas 5 (no registrada en la Tabla 7) hay presencia de fósforo (P) y ausencia de calcio (Ca), los demás elementos están presentes en similar proporción.



**Figura A2.17.** Imagen SEM (izq.) y análisis composicional EDS (der.) de las micro-partículas del filtro CFM 2184.

## ANEXO 3: PROCESO PARA REALIZAR EVALUACIÓN CUALITATIVA

### A3.1 CARACTERIZACIÓN DEL RIESGO HIGIÉNICO PARA REALIZAR LA EVALUACIÓN CUALITATIVA.

Previo a realizar la evaluación cualitativa, se consideró la caracterización del riesgo higiénico de las principales partículas presentes en las muestras y que son de interés higiénico. Información que se proporciona en este apartado.

La principal vía de exposición a nivel de micro, submicro y nanopartículas es la de Inhalación del agente, no existiendo a nivel nacional los Límites Permisibles para nanopartículas sólo a nivel micrónica están definidos los límites en el D.S. N°594.

Al ingresar al organismo las partículas de mayor tamaño, quedarán retenidas en el tracto respiratorio superior, existen células ciliadas que funcionan como mecanismo intermedio para la eliminación de las partículas, a nivel alveolar, donde llegan las submicropartículas inferiores a 2,5 µm pueden ser fagocitadas, sino pueden realizar esta función, la partícula se traslada junto al macrófago hasta el ganglio linfático más cercano, quien trata de eliminar o dar respuesta vías inmunológica. En el caso de las nanopartículas, también siguen la ruta mencionada anteriormente, pero existen antecedentes, que algunas de estas partículas son trasladadas traspasando barreras biológicas y/o son trasladadas a través de la sangre a órganos como riñón, bazo, corazón, médula ósea, linfa, otros.

Se conoce que la vía nasal puede retener hasta el 50% de partículas del orden de los 8 µm; el área bronquial hasta 2 a 5 µm, pero en este caso por ejemplo una partícula con contenido de azufre se puede transformar en un tóxico ácido en contacto con el agua, pero en el caso de la nanopartícula a través del nervio olfativo podría alcanzar el cerebro.

Si el aerosol inhalado está compuesto por sustancias inorgánicas insolubles (sílice, silicatos, fibras minerales, otros) tendrán mayor posibilidad de atravesar la barrera de los alvéolos y en menor probabilidad las sustancias hidrosolubles (metales y compuestos metálicos).

La toxicidad va a depender de las características de las partículas, tamaño, área superficial, reactividad, de la solubilidad, de la capacidad que tenga el organismo de metabolizar en el hígado o neutralizar en el aparato digestivo, por el intercambio diario de aire (6-8 m<sup>3</sup>), gran superficie del alvéolo en contacto con la sangre y frecuencia respiratoria. Los principales riesgos de los tóxicos sobre el organismo se describen a continuación:

**Tabla A3.1.** Principales connotaciones del riesgo higiénico (químico) que representan las partículas presentes en las muestras.

| Partículas  | Caracterización del Riesgo Higiénico, exposición a nivel de partículas micrónicas y submicrónicas  |
|-------------|--|
| Sílice (Si) | <p>La principal vía de ingreso del tóxico es por inhalación. La sílice proviene de la corteza terrestre, algunos antecedentes mencionan que:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• El 28% del silicio de la corteza terrestre se encuentra como dióxido de silicio y silicatos de Al, Ca y Mg.</li><li>• El dióxido de silicio puede encontrarse en estado amorfo o cristalizado.</li><li>• Fases Cristalinas de la Sílice: Cuarzo, Tridimita, Cristobalita, Coesita y Stishovita.</li></ul> |

Existen procesos en los que se libera sílice, como:

- En fundiciones que ocupan moldes a base de arena, que al entrar en contacto con la colada generan partículas de sílice.
- En procesos de fracturación de mineral y reducción de tamaños.

Los materiales o productos que contienen sílice representan un peligro en la medida que ésta alcance un tamaño de partícula de polvo respirable (partículas menores a 10 micrones), ya que cuando se inhalan partículas de gran tamaño éstas son atrapadas en los niveles superiores del sistema respiratorio.

La exposición a sílice cristalizada produce una enfermedad llamada Silicosis. Se trata de una enfermedad grave y potencialmente mortal, donde el tejido pulmonar es reemplazado por tejido fibrótico generando insuficiencia respiratoria a largo plazo, aunque existen casos de silicosis aguda y acelerada donde el proceso es mucho más rápido.

Límites Permisibles Ponderados (LPP), según tipo de Sílice Libre Cristalizada, LPP ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) de acuerdo al DS 594/1999 del Ministerio de Salud (MINSAL):

- Sílice Libre Cristalizada Cuarzo:  $0,08 \text{ (mg}/\text{m}^3)$
- Tridimita  $0,04 \text{ (mg}/\text{m}^3)$
- Cristobalita  $0,04 \text{ (mg}/\text{m}^3)$

Todas estas formas en fracción respirable y comprobadamente cancerígena para el ser humano.

Estos valores referidos aluden a la fracción respirable de sílice en el ambiente laboral para una jornada laboral de 45 horas semanales y altura geográfica de hasta 1000 msnm.

En general, la enfermedad se presenta después de 10 años de exposición al agente, forma que se conoce como silicosis crónica.

Para que se genere silicosis, las partículas inhaladas deben ser de pequeño tamaño, siendo en ocasiones imperceptibles a simple vista. El porcentaje de sílice libre que contiene el material y el tiempo de exposición son factores cruciales en la generación de silicosis, puesto que determinan el nivel de exposición a que está sometido un trabajador: a mayor exposición, mayor daño. Partículas de diámetro menor de 10 micrómetros, llamado comúnmente "Fracción Respirable", señaladas así debido a que estas partículas pueden ingresar al aparato respiratorio, traspasar los mecanismos de defensa que este posee y penetrar profundamente en las vías respiratorias e instalarse en los alvéolos pulmonares, pudiendo causar daños importantes en la salud de las personas. A medida que disminuye el tamaño de la partícula aumenta su grado de respirabilidad, de modo que las partículas menores de 2,5 micrómetros son 100% respirables. Las partículas menores de 0,5 micrómetros pueden traspasar los distintos mecanismos de defensa del tracto respiratorio, penetrar profundamente en las vías respiratorias e instalarse en los alvéolos pulmonares.

**Fuente:** Documentos Planesi<sup>(2)</sup>

<sup>2</sup> [http://www.achs.cl/portal/Empresas/planesi/Noticias/Paginas/documentos\\_oficiales.aspx#.VPzZ4fmG\\_Ek](http://www.achs.cl/portal/Empresas/planesi/Noticias/Paginas/documentos_oficiales.aspx#.VPzZ4fmG_Ek) (Consultada 06.03.2015)

|   |   |
|---|---|
| <p><b>Contaminantes en Soldadura y Fundición:</b><br/><b>Fe, Ca, Cr, Si, Ni, Mb, Mn, Si, Al</b></p> | <p>Estos elementos provienen de humos que se producen por soldadura de aceros con contenido de hierro, electrodos y metales/chatarras en procesos de fundición.</p> <p><b>Operación de soldadura MIG</b><br/>Este proceso de soldadura con arco de electrodo metálico utiliza una atmósfera protectora de gas inerte y un electrodo de metal de aportación, y se hace saltar el arco entre éste y el material a soldar, vaporizándose una parte de ellos y pasando al aire, donde en contacto con oxígeno generan óxidos que al unirse y enfriarse forman partículas que conforman los humos, los cuales, en ausencia de sistemas de captación localizada, pueden alcanzar la zona respiratoria del trabajador. Estas operaciones generan exposición a: Humos metálicos, Gases y Contaminantes. La temperatura del electrodo según la soldadura puede llegar hasta miles de grados, lo que genera exposición a humos metálicos y gases.</p> <p>El Proceso de generación de humos contempla diferentes fenómenos físicos y químicos deben, tales como: Temperatura de las superficies de metal fundidas, presión de vapor de los elementos que constituyen la aleación, reacción química entre el metal fundido y el gas de protección, transporte de los vapores desde las superficies del metal fundido a la atmósfera del arco, vaporización del fundente, descomposición del vapor del fundente en el arco, otros</p> <p><b>Operación de fundición</b><br/>Este proceso de fusión del metal/chatarra a alta temperatura en hornos y luego vaciado de la colada a moldes, se agregan aditivos a las cucharas (puede ser magnesio, manganeso, u otros) antes del vaciado de la colada a los moldes, lo que genera la exposición a humos metálicos y gases. Producto del vaciado de la colada a moldes de arena (reprocesados en algún %), los cuales contienen sílice, y producen la exposición a sílice. El riesgo higiénico de la Si se describió anteriormente.</p> <p>En particular se va a referenciar la exposición a humos y la principal vía de ingreso al organismo es por inhalación.</p> <p><b>Hierro (Fe):</b> El óxido de hierro se presenta en el humo al soldar metales ferrosos y también en procesos de fusión de metales. La exposición prolongada al óxido de hierro puede provocar, en algunos casos, trastornos pulmonares y siderosis. La siderosis se detiene al cesar la exposición al óxido de hierro.</p> <p><b>Calcio (Ca):</b> Aparece en los humos en forma de óxidos al soldar con electrodos básicos y alambres tubulares con fundente básico, también puede aparecer. En concentraciones altas de óxido de calcio puede irritar las mucosas, pero no constituye un peligro durante la soldadura.</p> <p><b>Cromo (Cr):</b> En procesos de soldeo el cromo experimenta transformaciones formando compuestos di y trivalentes, así como hexavalente, especialmente cuando se procesan aceros inoxidable. Al soldar aceros aleados al cromo, como aceros inoxidable, se forma cromo trivalente y hexavalente mediante oxidación. Ambas formas irritan las membranas, causan fiebre metálica y afectan las vías respiratorias y los pulmones. El cromo hexavalente aumenta el riesgo de cáncer (según los criterios de la ACGIH tiene la categoría A1). Este se forma principalmente al soldar con electrodos revestidos.</p> <p>Se ha comprobado que en los humos generados en operaciones de soldadura al arco se encuentra una mayor proporción de cromo total y hexavalente que en los sistemas MIG y TIG, siendo en todos los casos los compuestos de cromo hexavalente soluble mayoritarios respecto a los insolubles.</p> |
|---|---|

Cobre (Cu): Presente tanto en el metal base como en el de aportación, produce al ser inhalado, fiebre de humos metálicos, irritación de las vías respiratoria y en algunos casos decoloración de la piel.

Magnesio (Mg): Puede producir fiebre de humos metálicos.

Manganeso (Mn): Elemento aleante en aceros y electrodos.  
El humo conteniendo altas concentraciones de manganeo es tóxico. Los síntomas de envenenamiento son: irritación de las mucosas, temblor, rigidez muscular, decaimiento y disminución de la capacidad muscular, puede generar la enfermedad neumonitis de manganeso. El sistema nervioso central y el respiratorio pueden verse afectado. También puede producir fiebre metálica.

Molibdeno (Mb): El respirar humos que lo contengan puede irritar los órganos respiratorios. La exposición prolongada puede causar dolores articulares y daños al hígado.

Níquel (Ni): Se presenta principalmente en los aceros inoxidable y su óxido puede causar asma, congestión, enfermedad pulmonar como neumonitis. Según la ACGIH tiene símbolo A5. Causa neumoconiosis. Podría provocar dermatitis por sensibilidad. El níquel y sus compuestos son considerados cancerígenos y en exposiciones prolongadas puede generar fibrosis pulmonar.

Silicio (Si): Algunas formas de óxido (cuarzo) pueden provocar silicosis. Sin embargo no existen evidencias de su presencia en concentraciones nocivas en los humos de soldadura. En el D.S. 594, está considerado A1, cancerígeno humano.

Nota: Este es un hallazgo en la presente investigación de nanopartículas presencia de estructuras cristalinas en nanopartículas.

Aluminio (Al), humos de soldadura: Efectos leves en el sistema respiratorio. El principal riesgo es el desarrollo de neumoconiosis.

Zinc (Zn): Puede provocar fiebre del humo metálico. Los niveles altos de exposición se manifiestan por gusto metálico en la boca, sequedad e irritación en la garganta y tos.

Sólo se va a referenciar como gas los Óxidos de nitrógeno (óxido nítrico y dióxido de nitrógeno) se detectan en las proximidades de las operaciones de soldadura. Se hace esta referencia dado que se encontró Nitrógeno en las muestras a nivel de submicropartículas.

**Fuente:** Documento ICASST <sup>(3)</sup>

Como referencia para los elementos presentes en los análisis, los Límites Permisibles Ponderados (LPP), ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) de acuerdo al DS 594/1999 del Ministerio de Salud (MINSAL, mod. 2015) son:

- Aluminio (Al), polvo metálico: 8.75 (A4)
- Aluminio (Al), polvo metálico, fracción respirable: 4.5 (A4), (4)
- Aluminio (Al), humos de soldadura: 4.4
  
- Cobre (Cu), humos: 0.18 (A3)
- Cobre (Cu), polvo (expresado como cobre total): 0.88

<sup>3</sup> [http://www.icasst.es/archivos/documentos\\_contenidos/3438\\_1.ICASST\\_librocol\\_soldadura.pdf](http://www.icasst.es/archivos/documentos_contenidos/3438_1.ICASST_librocol_soldadura.pdf) (Consultada 06.03.2015)



- Cromo (Cr), Metal y Compuestos Di y Trivalentes: 0.44 (A4).
- Cromo (Cr), Compuestos hexavalentes solubles: 0.044 (A1)
- Cromo (Cr), Compuestos hexavalentes solubles: 0.044 (A1)
- Humos de soldadura al arco eléctrico: 4.4 (5)
- Molibdeno, compuestos insolubles (expresado como Mo): 8.75
- Molibdeno, compuestos solubles (expresado como Mo): 4.38 (A.3)
- Ni, metal y compuestos solubles (expresado como Ni): 0.88 (A.1)
- Ni, metal y compuestos insolubles (expresado como Ni): 0.09 (A.4)
- Zinc (Zn), óxidos de humos: 4.4 (A.1)

D.S. N° 594, Art. 68: Las sustancias calificadas como "A.1" son comprobadamente cancerígenas para el ser humano y aquellas calificadas como "A.2" son sospechosas de ser cancerígenas para éstos, por lo cual en ambos casos se deberán extremar las medidas de protección y de higiene personal frente a ellas.

Respecto de aquellas calificadas como "A.3", no se ha demostrado que sean cancerígenas para seres humanos pero sí lo son para animales de laboratorio y las designadas como "A.4" se encuentran en estudio pero no se dispone aún de información válida que permita clasificarlas como cancerígenas para el ser humano o para animales de laboratorio, por lo que la exposición de los trabajadores a ambos tipos de ellas deberá ser mantenida en el nivel lo más bajo posible.

Para Nanopartículas, no se cuentan con Límites Permisibles a nivel Nacional, sólo se encuentran los límites referenciados en la bibliografía en países que tienen mayor conocimiento en estas materias.

**Fuente:** Documento DS N°594 <sup>(4)</sup>

Se debe comentar que en el primer estudio de nanopartículas (referenciado por ACHS/FUCYT) se contaba con información preliminar el tipo de partículas que se producían o manipulaban, lo cual hacía de fácil aplicación la evaluación cualitativa propuesta por la Nota Técnica NTP 877. En este segundo estudio al no conocer las partículas presentes en las muestras, la evaluación cualitativa hubo que aplicarla una vez conocida la composición elemental a través de espectroscopia FRX y SEM/EDS, corroborando en algunos casos con los análisis TEM.

### **A3.2 RESULTADOS DE LAS EVALUACIONES CUALITATIVAS SEGÚN NOTA TÉCNICA NTP 877**

Los resultados que entregan las evaluaciones cualitativas, permiten discriminar con una magnitud de evaluación de riesgo mayor, aquellos puestos que así lo representan a juicio de experto como lo es la muestrera (minería) y vaciado de colada (fundición); sin embargo las medidas preventivas no correlacionan bien con la realidad y además se mantiene en el campo de la higiene tradicional, sin abordar en forma específica recomendaciones para el campo de las nanopartículas.

- **Empresa 1/Proceso Minería-Taller Mantenimiento Equipos.**

La Figura A3.1 muestra las diferentes variables tomadas en cuenta para el análisis cualitativo por NOTA TÉCNICA NTP 877.

<sup>4</sup> DS N°594, <http://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=167766&idVersion=2015-04-24> (Consultada 06.03.2015)

Considerando los resultados de los análisis de FRX, SEM/EDS y difracción de electrones, y el riesgo higiénico de las partículas presentes se consideró la sílice como principal agente para realizar la evaluación cualitativa, complementariamente se consideraron los resultados TEM para confirmar si debía ser el elemento sílice para realizar dicha evaluación.

De la Figura A3.1 se observa que el grado de *severidad* (efectos sobre la salud, tanto a nivel interno y nivel externo, de la población expuesta) de las partículas (micro y nano) detectadas y analizadas por técnicas físico-químicas es medio. Por su parte, el grado de *probabilidad* de que estas partículas (micro y nano) detectadas ejerzan el efecto tóxico sobre la población expuesta para esta empresa es poco probable. Ante esto, la recomendación derivada de la evaluación bajo esta nota técnica es la de implementar un sistema de ventilación general sobre el área evaluada, desde el punto de vista del elemento seleccionado como agente higiénico de interés, la recomendación es genérica y posiblemente no aplicable dado que el contaminante proviene por arrastre de partículas por el viento posiblemente desde el tranque de relave que se encuentra en el sector, se requerirán otros estudios para verificar representatividad en el tiempo de la presencia del contaminante y de su concentración e implementar ambientes con aire con menor contenido de polvos y sílice.

| EVALUACIÓN CUALITATIVA 1 (Base Sílice) - MUESTRA AMBIENTAL TALLER MANTENCIÓN EQUIPOS (REPARACIONES MENORES) |  |  |         |
|---|--|--|---------|
| PUNTAJACION DE LA SEVERIDAD   |  |  |         |
| Tipo de material  | Características  | Valores  | Puntaje |
| Nanopartícula   | Química superficial; reactividad y capacidad de inducir radicales libres | (0,0) Bajo<br>(5,0) Medio<br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) Alto  | 10      |
|   | Forma  | (0,0) Esférica o Compacta<br>(5,0) En diferentes formas<br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) Fibrosa o tubular   | 5       |
|   | Diámetro   | (0,0) De 40 a 100 nm<br>(5,0) De 11 a 40 nm<br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) De 1 a 10 nm  | 0       |
|   | Solubilidad  | (0,0) Bajo<br>(5,0) Soluble<br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) Insoluble   | 7,5     |
|   | Carcinogenicidad (tanto si es humana o animal)                           | (0,0) No Carcinogénica<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Carcinogénica   | 6       |
|   | Toxicidad para la reproducción   | (0,0) No<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Sí  | 0       |
|   | Mutagenicidad  | (0,0) No<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Sí  | 0       |
|   | Toxicidad dérmica  | (0,0) No<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Sí  | 0       |
|   | Capacidad de producir asma   | (0,0) No<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Sí  | 0       |
|   |  |  |         |
| Material Padre  | Toxicidad  | (0,0) LPT > a 0,1 mg/m <sup>3</sup><br>(2,5) 11 < LPP < 100 mg/m <sup>3</sup><br>(5,0) 2 < LPP < 10 mg/m <sup>3</sup><br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) 0 < LPP < 1 mg/m <sup>3</sup> | 10      |
|   | Carcinogenicidad   | (0,0) No Carcinogénica<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Carcinogénica   | 0       |
|   | Toxicidad para la reproducción   | (0,0) No<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Sí  | 0       |
|   | Mutagenicidad  | (0,0) No<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Sí  | 0       |
|   | Toxicidad dérmica (ver frases R o H)                                     | (0,0) No<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Sí  | 0       |
|   | Capacidad de producir asma   | (0,0) No<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Sí  | 0       |
|   |  |  |         |
| PUNTAJE TOTAL   |  |  | 38,5    |

| PUNTAJACION DE LA PROBABILIDAD                          |   |         |       |
|---|---|---------|-------|
| Características   | Valores                                 | Puntaje |       |
| Cantidad estimada del nanomaterial durante la tarea (m) | (06,25) m < 10 mg                       | 18,75   |       |
|   | (12,50) 11 < m < 100 mg                 |         |       |
|   | (18,75) Desconocido                     |         |       |
|   | (25,00) m > 100 mg/m <sup>3</sup>       |         |       |
| Pulverulencia/capacidad de formar nieblas               | (7,5) Bajo                              | 7,5     |       |
|   | (15,0) Medio                            |         |       |
|   | (22,5) Desconocido                      |         |       |
|   | (30,0) Alto                             |         |       |
| Número de trabajadores con exposición similar           | (0,0) < 5                               | 0       |       |
|   | (5,0) De 6 a 10                         |         |       |
|   | (10,0) De 11 a 15                       |         |       |
|   | (11,25) Desconocido<br>(15,0) > 15      |         |       |
| Frecuencia de las operaciones                           | (0,0) > Mensual                         | 11,25   |       |
|   | (5,0) Mensual                           |         |       |
|   | (10,0) Semanal                          |         |       |
|   | (11,25) Desconocido<br>(15,0) Diario    |         |       |
| Duración de la operación                                | (0,0) < 30 minutos                      | 11,25   |       |
|   | (5,0) 30 a 60 minutos                   |         |       |
|   | (10,0) 1 a 4 horas                      |         |       |
|   | (11,25) Desconocido<br>(15,0) > 4 horas |         |       |
| PUNTAJE TOTAL   |   |         | 48,75 |

| PROBABILIDAD |                                  |                       |                  |                       |     |
|--------------|----------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|-----|
| SEVERIDAD    | Extremadamente improbable (0-25) | Poco probable (26-50) | Probable (51-75) | Muy Probable (75-100) |     |
|              | Muy alta (76-100)                | RL3                   | RL3              | RL4                   | RL4 |
|              | Alta (51-75)                     | RL2                   | RL2              | RL3                   | RL4 |
|              | Media (26-50)                    | RL1                   | RL1              | RL2                   | RL3 |
|              | Baja (0-25)                      | RL1                   | RL1              | RL1                   | RL2 |

RL1: Ventilación general  
 RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos  
 RL3: Confinamiento  
 RL4: Buscar asesoramiento externo

| Conclusión:                           |  |
|---------------------------------------|--|
| 1. Se recomienda ventilación general. |  |

| Empresa 1-Minería, Evaluación cualitativa - Caracterización del Taller Mantenimiento  |   |
|---|---|
| Item  | Descriptor  |
| Descripción del Proceso   | Taller de Mantenimiento de equipos de Minería (cambios de neumáticos entre otros).  |
| Forma del nanomaterial (si tiene estructura fibrosa, proporción longitud/diámetro, distribución del tamaño de la partícula).  | Presencia de morfología granular, irregular, amorfa; con análisis HR-TEM, se identifican además formas cristalinas.   |
| Capacidad «pulvigena» del material (dustiness).   | Polvo difunde en ambiente (no a modo de polvo muy fino)   |
| Información de la HDS donde exista/CHEMIINFO/TLV/LPP (otros).   | El DS N°594 establece como límites (todos en su fracción respirable): Para la sílice cristalino- cuarzo 0.08 mg/m <sup>3</sup> , para la sílice amorfa-cuarzo fundido 0.08 mg/m <sup>3</sup> . Polvos no clasificados en su fracción respirable 2.4 mg/m <sup>3</sup> . Cromo, metal y comp. di y trivalentes 0,4 mg/m <sup>3</sup> (A.4); Cromo, compuestos hexavalentes solubles 0,04 mg/m <sup>3</sup> (A.1); Cromo, compuestos hexavalentes insolubles 0,008 mg/m <sup>3</sup> (A.1). Manganeso – Polvo y compuestos 4 mg/m <sup>3</sup> ; Níquel, metal y comp. Insol. (exp. como Ni) 0,8 mg/m <sup>3</sup> (A.1). |
| Composición del material identificado producto del proceso  | Los análisis EDS muestran presencia de Silice 0.178-0.135 % p; Europio 0.174 %p; Cromo 0.112-0.123 % p; Níquel 0.030-0.033 % p; Hierro 0.720%p; Azufre 0,467 %p; Manganeso 0.040 %p.  |
| Solubilidad/liposolubilidad del material.   | Desconocida   |
| Morfología, tamaño y química de las partículas  | Presencia de morfología granular, irregular, amorfa; con análisis HR-TEM, se identifican además formas cristalinas. Se identifican partículas hasta bajo 0.2 um y tamaños nanométricos.   |
| Área específica aprox por partícula.  | áreas del orden 0,031416 um <sup>2</sup>  |
| Características TÓXICA del material en la escala macro si existe.   | a) Sílice genera silicosis, probable carcinógeno en humanos;<br>b) Níquel (NiO) la prolongada sobreexposición puede provocar fibrosis pulmonar y neumoniosis, se le considera agente cancerígeno.<br>c) Manganeso (MnO <sub>2</sub> ) una prolongada sobreexposición afecta al sistema nervioso central, entre los síntomas ocurren espasmos musculares similares a epilépticos, o temblores como si tuvieran 1 enfermedad de Parkinson.  |
| Forma de emisión  | Arrastre de polvo por corrientes de aire desde relave hacia taller de mantenimiento.  |
| Tareas/Tiempo de exposición   | Jornada laboral 8 hrs   |
| Personal expuesto   | 1-3 Personas  |
| Tareas realizadas por todas las personas expuestas a nanomateriales: producción, limpieza, mantenimiento, transporte, almacenamiento.                                       | Mantenimiento de equipos, incluyendo cambio de neumáticos.  |
| Personal expuesto: personal directo, trabajadores/as adyacentes, visitantes, responsables   | 1-3 Personas  |
| Posibles rutas de entrada.  | Inhalación  |
| Elementos de protección Personal  | Overol, calzados de seguridad, gafas, guantes.  |
| Facilidad de dispersión del material, formación de nieblas, spray Forma emisión   | Difusión de polvo en el ambiente.   |
| Frecuencia de la exposición y duración de la misma.   | Jornada laboral 8 hrs   |
| Zonas donde podrían estar presentes las nanopartículas (aire, superficies de trabajo u otras zonas donde el personal podría estar expuesto) / Caracterización de la emisión | Aire, superficies de trabajo por decantación de polvo.  |

**Figura A3.1.** Resumen de resultados de la evaluación cualitativa por NOTA TÉCNICA NTP 877 para la Empresa 1.

- **Empresa 2/Proceso Minería-Mostrera**

Considerando los resultados de los análisis de FRX, SEM/EDS y difracción de electrones, y el riesgo higiénico de las partículas presentes se consideró la sílice como principal agente para realizar la evaluación cualitativa, complementariamente se consideraron los resultados TEM para confirmar si debía ser el elemento sílice para realizar dicha evaluación.

Dado que se muestrearon dos puestos la mostrera y molino, se optó por realizar la evaluación cualitativa en el puesto que visualmente representaba mayor riesgo, por la alta concentración de polvo en el ambiente.

La Figura A3.2 muestra las diferentes variables tomadas en cuenta para el análisis cualitativo por NOTA TÉCNICA NTP 877. De la figura se observa que el grado de *severidad* (efectos sobre la salud, tanto a nivel interno y nivel externo, de la población expuesta) de las partículas (micro y nano) detectadas y analizadas por técnicas físico-químicas es medio. Por su parte, el grado de *probabilidad* de que estas partículas (micro y nano) detectadas ejerzan el efecto toxico sobre la población expuesta para esta empresa es muy probable. Ante esto, la recomendación derivada de la evaluación bajo norma es la de implementar un sistema de confinamiento sobre el área evaluada donde se desarrollan las actividades de cuarteo, homogenizado y pulverizado. Si bien la magnitud del riesgo es representativa de un proceso de alto riesgo, la recomendación es insuficiente para el riesgo higiénico, en el lugar se trabaja en salas con sistemas de extracción, pero se requiere evaluar su eficiencia, y las recomendaciones de esta nota técnica permanecen en el campo de las partículas a escala micrométrica.

EVALUACIÓN CUALITATIVA 2 (Base Sílice)- PUESTO DE TRABAJO MUESTREA (HOMOGENIZADO, CUARTEO, PULVERIZADO).

| PUNTAJON DE LA SEVERIDAD             |  |  |  |
|--------------------------------------|--|--|--|
| Tipo de material                     | Características  | Valores  | Puntaje  |
| Nanopartícula                        | Química superficial; reactividad y capacidad de inducir radicales libres | (0,0) Bajo<br>(5,0) Medio<br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) Alto  | 10   |
|                                      | Forma  | (0,0) Esférica o Compacta<br>(5,0) En diferentes formas<br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) Fibrosa o tubular | 5  |
|                                      | Diámetro   | (0,0) De 40 a 100 nm<br>(5,0) De 11 a 40 nm<br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) De 1 a 10 nm                  | 0  |
|                                      | Solubilidad  | (0,0) Bajo<br>(5,0) Soluble<br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) Insoluble                                     | 7,5  |
|                                      | Carcinogenicidad (tanto si es humana o animal)                           | (0,0) No Carcinogénica<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Carcinogénica                                       | 6  |
|                                      | Toxicidad para la reproducción   | (0,0) No<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Sí  | 0  |
|                                      | Mutagenicidad  | (0,0) No<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Sí  | 0  |
|                                      | Toxicidad dérmica  | (0,0) No<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Sí  | 0  |
|                                      | Capacidad de producir asma   | (0,0) No<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Sí  | 0  |
|                                      | Material Padre   | Toxicidad  | (0,0) LPT > a 0,1 mg/m <sup>3</sup><br>(2,5) 11 < LPP < 100 mg/m <sup>3</sup><br>(5,0) 2 < LPP < 10 mg/m <sup>3</sup><br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) 0 < LPP < 1 mg/m <sup>3</sup> |
| Carcinogenicidad                     |  | (0,0) No Carcinogénica<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Carcinogénica                                       | 4  |
| Toxicidad para la reproducción       |  | (0,0) No<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Sí  | 0  |
| Mutagenicidad                        |  | (0,0) No<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Sí  | 0  |
| Toxicidad dérmica (ver frases R o H) |  | (0,0) No<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Sí  | 0  |
| Capacidad de producir asma           |  | (0,0) No<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Sí  | 0  |
| PUNTAJE TOTAL                        |  |  | 42,5   |

| PUNTAJON DE LA PROBABILIDAD                             |  |         |
|---|--|---------|
| Características   | Valores  | Puntaje |
| Cantidad estimada del nanomaterial durante la tarea (m) | (06,25) m < 10 mg<br>(12,50) 11 < m < 100 mg<br>(18,75) Desconocido<br>(25,00) m > 100 mg/m <sup>3</sup>     | 18,75   |
| Pulverulencia/capacidad de formar nieblas               | (7,5) Bajo<br>(15,0) Medio<br>(22,5) Desconocido<br>(30,0) Alto  | 30      |
| Número de trabajadores con exposición similar           | (0,0) < 5<br>(5,0) De 6 a 10<br>(10,0) De 11 a 15<br>(11,25) Desconocido<br>(15,0) > 15                      | 5       |
| Frecuencia de las operaciones                           | (0,0) > Mensual<br>(5,0) Mensual<br>(10,0) Semanal<br>(11,25) Desconocido<br>(15,0) Diario                   | 15      |
| Duración de la operación                                | (0,0) < 30 minutos<br>(5,0) 30 a 60 minutos<br>(10,0) 1 a 4 horas<br>(11,25) Desconocido<br>(15,0) > 4 horas | 10      |
| PUNTAJE TOTAL   |  | 78,75   |

|           |                   | PROBABILIDAD                     |                       |                  |                       |
|-----------|-------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
|           |                   | Extremadamente improbable (0-25) | Poco probable (26-50) | Probable (51-75) | Muy Probable (75-100) |
| SEVERIDAD | Muy alta (76-100) | RL3                              | RL3                   | RL4              | RL4                   |
|           | Alta (51-75)      | RL2                              | RL2                   | RL3              | RL4                   |
|           | Media (26-50)     | RL1                              | RL1                   | RL2              | RL3                   |
|           | Baja (0-25)       | RL1                              | RL1                   | RL1              | RL2                   |

RL1: Ventilación general  
 RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos  
 RL3: Confinamiento  
 RL4: Buscar asesoramiento externo

| Conclusión:                     |  |
|---------------------------------|--|
| 1. Se recomienda confinamiento. |  |

| Empresa 2-Minería, Evaluación cualitativa - Caracterización Proceso en Muestrera  |  |
|---|--|
| Item  | Descriptor   |
| Descripción del Proceso   | Se realizó muestreo en Muestrera, aprox. 45 min. El proceso muestreado consistió en la homogenización, cuarteo y pulverización.<br><br>Este actividad se realiza en un recinto cerrado denominado sala de muestras, que cuenta con un horno, 2 chancadores, 1 homogeneizador y 1 pulverizador, conectados a un sistema de extracción forzada de aire. En el proceso trabajan 10 operarios equipados con un buzo de trabajo, zapatos de seguridad, casco con fonos auditivos incorporados y mascarilla buconasal con filtro para material particulado de alta eficiencia (P100). El sistema de trabajo distribuye a los operarios en 2 turnos de 4x4, con una jornada de 12 horas diarias, que incluye 1 hora de colación. Para la operación de los equipos, los trabajadores aplican un sistema de rotación. |
| Forma del nanomaterial (si tiene estructura fibrosa, proporción longitud/diámetro, distribución del tamaño de la partícula).  | La morfología de esta muestra es granular y su distribución de tamaño va desde los micrones a los submicrones (< 1 µm)   |
| Capacidad «pulvigena» del material (dustiness).   | Polvo difunde en la sala de cuarteo, no obstante existe extracción localizada para las operaciones de homogenizado y pulverizado.  |
| Información de la HDS donde exista/CHEMIINFO/TLV/LPP (otros).   | El DS N°594 establece como límites para la sílice cristalino- cuarzo 0.08 mg/m <sup>3</sup> , para la sílice amorfa-cuarzo fundido 0.08 mg/m <sup>3</sup> , todos en su fracción respirable.   |
| Composición del material identificado producto del proceso  | Composición volumétrica (% peso), el principal compuesto fue la sílice, según el análisis EDS: 13.97-1.19 % p.   |
| Solubilidad/liposolubilidad del material.   | Desconocida  |
| Morfología, tamaño y química de las partículas  | La morfología de esta muestra es granular y su distribución de tamaño va desde los micrones a los submicrones (< 1 µm), hasta bajo 100 nm  |
| Área específica aprox por partícula.  | >7854 nm <sup>2</sup>  |
| Características TÓXICA del material en la escala macro si existe.   | Sílice genera silicosis, probable carcinógeno en humanos.  |
| Forma de emisión  | Polvo generado por chancado y molienda.  |
| Tareas/Tiempo de exposición   | Al menos 4 hrs diarias.  |
| Personal expuesto   | 2 muestreros directos en la sala de cuarteo.   |
| Tareas realizadas por todas las personas expuestas a nanomateriales: producción, limpieza, mantenimiento, transporte, almacenamiento.                                       | Chancado, molienda, cuarteo, homogenizado, pulverizado.  |
| Personal expuesto: personal directo, trabajadores/as adyacentes, visitantes, responsables   | aprox. 10 personas   |
| Posibles rutas de entrada.  | Inhalación.  |
| Elementos de protección Personal  | Buzo de trabajo, zapatos de seguridad, casco con fonos auditivos incorporados y mascarilla buconasal con filtro para material particulado de alta eficiencia (P100)  |
| Facilidad de dispersión del material, formación de nieblas, spray Forma emisión   | Polvo volátil difunde en ambiente.   |
| Frecuencia de la exposición y duración de la misma.   | Al menos 4 hrs por día.  |
| Zonas donde podrían estar presentes las nanopartículas (aire, superficies de trabajo u otras zonas donde el personal podría estar expuesto) / Caracterización de la emisión | aire y superficies de trabajo.   |

**Figura A3.2.** Resumen de resultados de la evaluación cualitativa por NOTA TÉCNICA NTP 877 para la Empresa 2.

- **Empresa 3/Proceso Soldadura-Puesto Soldadura estructura en galpón**

Considerando los resultados de los análisis de FRX la sílice responde a un elemento que está en mayor proporción, pero se optó por considerar el fierro como principal agente de riesgo higiénico, dado que el análisis SEM/EDS arroja que éste se encuentra en mayor % peso y además se enfoca en partículas submicrónica.

La Figura A3.3 muestra las diferentes variables tomadas en cuenta para el análisis cualitativo por NOTA TÉCNICA NTP 877. De la figura se observa que el grado de *severidad* (efectos sobre la salud, tanto a nivel interno y nivel externo, de la población expuesta) de las partículas (micro y nano) detectadas y analizadas por técnicas físico-químicas es medio. Por su parte, el grado de *probabilidad* de que estas partículas (micro y nano) detectadas ejerzan el efecto toxico sobre la población expuesta para esta empresa es probable. Ante esto, la recomendación derivada de la evaluación bajo norma es la de implementar un sistema de ventilación por extracción localizada o implementar una campana de humos en el área evaluada donde se desarrollan las actividades de soldadura por arco-MIG. En este caso la recomendación es correcta, en este caso particular sólo existe ventilación general y no localizada, no obstante éstas se basan en la higiene tradicional y no considera aspectos que pueden aplicar a partículas de tamaño nano.

EVALUACIÓN CUALITATIVA 3 (Base Fierro) - PUESTO DE TRABAJO SOLDADOR

| PUNTAJACION DE LA SEVERIDAD                       |  |  |         |
|---|--|--|---------|
| Tipo de material                                  | Características  | Valores                                | Puntaje |
| Nanopartícula                                     | Química superficial; reactividad y capacidad de inducir radicales libres | (0,0) Bajo                             | 7,5     |
|   |  | (5,0) Medio                            |         |
|   |  | (7,5) Desconocido                      |         |
|   |  | (10,0) Alto                            |         |
|   | Forma  | (0,0) Esférica o Compacta              | 5       |
|   |  | (5,0) En diferentes formas             |         |
|   |  | (7,5) Desconocido                      |         |
|   |  | (10,0) Fibrosa o tubular               |         |
|   | Diámetro   | (0,0) De 40 a 100 nm                   | 0       |
|   |  | (5,0) De 11 a 40 nm                    |         |
| (7,5) Desconocido                                 |  |  |         |
| (10,0) De 1 a 10 nm                               |  |  |         |
| Solubilidad                                       | (0,0) Bajo   | 7,5                                    |         |
|   | (5,0) Soluble  |  |         |
|   | (7,5) Desconocido  |  |         |
|   | (10,0) Insoluble   |  |         |
| Carcinogenicidad (tanto si es humana o animal)    | (0,0) No Carcinogénica   | 0                                      |         |
|   | (4,5) Desconocido  |  |         |
|   | (6,0) Carcinogénica  |  |         |
|   | (6,0) Carcinogénica  |  |         |
| Toxicidad para la reproducción                    | (0,0) No   | 0                                      |         |
|   | (4,5) Desconocido  |  |         |
|   | (6,0) Sí   |  |         |
|   | (6,0) Sí   |  |         |
| Mutagenicidad                                     | (0,0) No   | 0                                      |         |
|   | (4,5) Desconocido  |  |         |
|   | (6,0) Sí   |  |         |
|   | (6,0) Sí   |  |         |
| Toxicidad dérmica                                 | (0,0) No   | 0                                      |         |
|   | (4,5) Desconocido  |  |         |
|   | (6,0) Sí   |  |         |
|   | (6,0) Sí   |  |         |
| Capacidad de producir asma / <b>neumoconiosis</b> | (0,0) No   | 4,5                                    |         |
|   | (4,5) Desconocido  |  |         |
|   | (6,0) Sí   |  |         |
|   | (6,0) Sí   |  |         |
| Material Padre                                    | Toxicidad  | (0,0) LPT > a 0,1 mg/m <sup>3</sup>    | 5       |
|   |  | (2,5) 11 < LPP < 100 mg/m <sup>3</sup> |         |
|   |  | (5,0) 2 < LPP < 10 mg/m <sup>3</sup>   |         |
|   |  | (7,5) Desconocido                      |         |
|   |  | (10,0) 0 < LPP < 1 mg/m <sup>3</sup>   |         |
|   | Carcinogenicidad   | (0,0) No Carcinogénica                 | 0       |
|   |  | (3,0) Desconocido                      |         |
|   | Toxicidad para la reproducción   | (0,0) No                               | 0       |
|   |  | (3,0) Desconocido                      |         |
|   | Mutagenicidad  | (0,0) No                               | 0       |
| (3,0) Desconocido                                 |  |  |         |
| Toxicidad dérmica (ver frases R o H)              | (0,0) No   | 0                                      |         |
|   | (3,0) Desconocido  |  |         |
| Capacidad de producir asma / <b>neumoconiosis</b> | (0,0) No   | 4                                      |         |
|   | (3,0) Desconocido  |  |         |
| PUNTAJE TOTAL                                     |  |  | 33,5    |

| PUNTAJACION DE LA PROBABILIDAD                          |                                   |         |
|---|-----------------------------------|---------|
| Características   | Valores                           | Puntaje |
| Cantidad estimada del nanomaterial durante la tarea (m) | (06,25) m < 10 mg                 | 18,75   |
|   | (12,50) 11 < m < 100 mg           |         |
|   | (18,75) Desconocido               |         |
|   | (25,00) m > 100 mg/m <sup>3</sup> |         |
| Pulverulencia/capacidad de formar nieblas               | (7,5) Bajo                        | 15      |
|   | (15,0) Medio                      |         |
|   | (22,5) Desconocido                |         |
|   | (30,0) Alto                       |         |
| Número de trabajadores con exposición similar           | (0,0) < 5                         | 0       |
|   | (5,0) De 6 a 10                   |         |
|   | (10,0) De 11 a 15                 |         |
|   | (15,0) > 15                       |         |
| Frecuencia de las operaciones                           | (0,0) > Mensual                   | 10      |
|   | (5,0) Mensual                     |         |
|   | (10,0) Semanal                    |         |
|   | (15,0) Desconocido                |         |
| Duración de la operación                                | (0,0) < 30 minutos                | 10      |
|   | (5,0) 30 a 60 minutos             |         |
|   | (10,0) 1 a 4 horas                |         |
|   | (15,0) Desconocido                |         |
| PUNTAJE TOTAL   |                                   | 53,75   |

|           |                   | PROBABILIDAD                     |                       |                  |                       |
|-----------|-------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
|           |                   | Extremadamente improbable (0-25) | Poco probable (26-50) | Probable (51-75) | Muy Probable (76-100) |
| SEVERIDAD | Muy alta (76-100) | RL3                              | RL3                   | RL4              | RL4                   |
|           | Alta (51-75)      | RL2                              | RL2                   | RL3              | RL4                   |
|           | Media (26-50)     | RL1                              | RL1                   | <b>RL2</b>       | RL3                   |
|           | Baja (0-25)       | RL1                              | RL1                   | RL1              | RL2                   |

RL1: Ventilación general  
 RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos  
 RL3: Confinamiento  
 RL4: Buscar asesoramiento externo

**Conclusión:**

1. Se recomienda ventilación por extracción localizada o campana de humos.



| Empresa 3-Soldadura, Evaluación cualitativa Caracterización Soldadura MIG.  |  |
|---|--|
| Item  | Descriptor   |
| Descripción del Proceso   | <p>Soldadura al arco de una estructura de acero ubicada al interior de un galpón. Se procesa pieza de 2,5 m y se emplea soldadura Indurmig 20, electrodo ER 70S-6 08 mm; el ciclo considera aprox. 10 minutos de soldadura y luego el uso de una galleta para pulir la pieza. Aprox. procesa 20 piezas por día (según tipo de estructura a ensamblar). Ventilación natural.</p> <p>La composición del electrodo es: C 0,08%; Mn 1,44%; Si 0,86%; P 0,012%; S 0,014%; Cr 0,02%; Ni 0,04%; Mo 0,003% V 0,005%; Cu 0,20%; siendo los elementos de mayor importancia para el proceso el Silicio y Manganeseo por sus propiedades desoxidantes.</p>   |
| Forma del nanomaterial (si tiene estructura fibrosa, proporción longitud/diámetro, distribución del tamaño de la partícula).  | Condensación de partículas, de morfología con partículas esféricas e irregulares.  |
| Capacidad «pulvigena» del material (dustiness).   | El humo difunde en el ambiente, asciende hacia uno de los extremos de la nave.   |
| Información de la HDS donde exista/CHEMIINFO/TLV/LPP (otros).   | Los humos debidos al uso de este producto pueden tener óxidos o compuestos complejos de los siguientes elementos y moléculas: humo de sílice amorfa, manganeseo y sílice. Otros compuestos del humo que se pueden esperar de manera razonable son los óxidos complejos de hierro y sílice.   |
| Composición del material identificado producto del proceso  | <p>Composición volumétrica (FRX, % peso):<br/>Al (20.6-27.5); Si (53.2-48.5); Fe (14.3-6.7); Mn (1.0); Ni (0.8-2.5); Cr (0.2-0.6)</p> <p>El análisis EDS muestra como principales compuestos el Fe, Si y O.</p>  |
| Solubilidad/liposolubilidad del material.   | Desconocida  |
| Morfología, tamaño y química de las partículas  | <p>Morfología de las partículas: Carácter granular, micropartículas esféricas e irregulares.<br/>Distribución de tamaños: Micrones (&lt;50 um) hasta submicrones (&lt;5um), presencia de tamaños nanométricos (&lt;100 nm).<br/>Química: Micropartículas provenientes de soldadura con composición elemental principal de O, Fe, Si (análisis</p>  |
| Área específica aprox por partícula.  | Del orden de: 1964 um <sup>2</sup> ; 19,64 um <sup>2</sup> ; 7.850 nm <sup>2</sup> (aumento sustantivo del área en escala nanométrica)   |
| Características TÓXICA del material en la escala macro si existe.   | <p>Referencia HDS:<br/>Efectos de los óxidos metálicos de corta duración.</p> <p>a) Cromo (CrO<sub>3</sub>) el oxido de cromo puede causar irritación en el sistema respiratorio, daño pulmonar y síntomas ligeros de asma, tragar sales de cromo provoca graves heridas y la muerte, el polvo de oxido de cromo en la piel puede provocar ulcers. Los compuestos de cromo provocan irritación y ardor de ojos y pequeñas reacciones alérgicas en personas sensibles.</p> <p>b) Níquel (Ni) el oxido de níquel, puede causar nauseas, sabor metálico en la boca, fiebre, reacciones alérgicas, opresión en el pecho. Para eliminar la sobreexposición, es necesario aplicar respiración artificial, lavar la piel y ojos con agua y jabón.</p> <p>c) Manganeseo-dioxido de manganeseo (MnO<sub>2</sub>) para eliminar sobreexposición es necesario aplicar respiración artificial.</p> |
| Forma de emisión  | A alta temperatura; condensación de partículas.  |
| Tareas/Tiempo de exposición   | Ensamble de estructura, soldadura de canal 4 mm y cañerías de 10 mm-uso de fierro negro A 36; ciclos de 10 minutos desde aplicación de soldadura para unir partes, pulido de soldadura; procesa aprox 20 piezas por día.   |
| Personal expuesto   | 1 soldador en forma directa; 4 personas en forma indirecta que trabajan en la nave (20 m largox 10 m ancho x 6 m alto).  |
| Tareas realizadas por todas las personas expuestas a nanomateriales: producción, limpieza, mantenimiento, transporte, almacenamiento.                                       | Soldadura y pulido de piezas.  |
| Posibles rutas de entrada.  | Vía aérea por inhalación (partículas a nivel micrones); dérmica a nivel de nanomicrones.   |
| Elementos de protección Personal  | Guantes de soldar, máscara (vidrio inactivo factor 11), colete, calzado de seguridad.  |
| Facilidad de dispersión del material, formación de nieblas, spray Forma emisión   | Formación de humos   |
| Frecuencia de la exposición y duración de la misma.   | Frecuencia de la exposición depende del trabajo a realizar, en esta oportunidad 3.3 horas/día.   |
| Zonas donde podrían estar presentes las nanopartículas (aire, superficies de trabajo u otras zonas donde el personal podría estar expuesto) / Caracterización de la emisión | Nanopartículas en humo proveniente del proceso de soldadura.   |

**Figura A3.3.** Resumen de resultados de la evaluación cualitativa por NOTA TÉCNICA NTP 877 para la Empresa 3.

• **Empresa 4/Proceso Soldadura-Puesto Soldadura estructura en cubículo de soldadura.**

Considerando los resultados de los análisis de FRX la sílice responde a un elemento que está en mayor proporción, pero se optó por considerar el hierro como principal agente de riesgo higiénico, dado que el análisis TEM/EDS arroja que éste se encuentra en mayor % peso y además se enfoca en partículas a escala nano.

La Figura A3.4 muestra las diferentes variables tomadas en cuenta para el análisis cualitativo por NOTA TÉCNICA NTP 877. De la figura se observa que el grado de *severidad* (efectos sobre la salud, tanto a nivel interno y nivel externo, de la población expuesta) de las partículas (micro y nano) detectadas y analizadas por técnicas físico-químicas es medio. Por su parte, el grado de *probabilidad* de que estas partículas (micro y nano) detectadas ejerzan el efecto tóxico sobre la población expuesta para esta empresa es probable. Ante esto, la recomendación derivada de la evaluación bajo norma es la de implementar un sistema de ventilación por extracción localizada o implementar una campana de humos en el área evaluada donde se desarrollan las actividades de soldadura por arco-MIG. La medida es la correcta, sólo que no menciona la mantención de ésta, de igual forma las medidas se mantienen en el campo de la higiene tradicional.

| EVALUACIÓN CUALITATIVA 4 (Base Hierro) - PUESTO DE TRABAJO SOLDADOR |  |                            |          |
|---|--|----------------------------|----------|
| PUNTAJE DE LA SEVERIDAD   |  |                            |          |
| Tipo de material  | Características  | Valores                    | Puntaje  |
| Nanopartícula   | Química superficial; reactividad y capacidad de inducir radicales libres | (0,0) Bajo                 | 7,5      |
|   |  | (5,0) Medio                |          |
|   |  | (7,5) Desconocido          |          |
|   |  | (10,0) Alto                |          |
|   | Forma  | (0,0) Esférica o Compacta  | 0        |
|   |  | (5,0) En diferentes formas |          |
|   |  | (7,5) Desconocido          |          |
|   |  | (10,0) Fibrosa o tubular   |          |
|   | Diámetro   | (0,0) De 40 a 100 nm       | 0        |
|   |  | (5,0) De 11 a 40 nm        |          |
|   |  | (7,5) Desconocido          |          |
|   |  | (10,0) De 1 a 10 nm        |          |
|   | Solubilidad  | (0,0) Bajo                 | 7,5      |
|   |  | (5,0) Soluble              |          |
| (7,5) Desconocido   |  |                            |          |
| (10,0) Insoluble  |  |                            |          |
| Carcinogenicidad (tanto si es humana o animal)                      | (0,0) No Carcinogénica   | 0                          |          |
|   | (4,5) Desconocido  |                            |          |
|   | (6,0) Carcinogénica  |                            |          |
|   | (0,0) No   |                            | 0        |
| (4,5) Desconocido   |  |                            |          |
| (6,0) Sí  |  |                            |          |
| Mutagenicidad   | (0,0) No   | 0                          |          |
|   | (4,5) Desconocido  |                            |          |
|   | (6,0) Sí   |                            |          |
|   | Toxicidad dérmica  |                            | (0,0) No |
| (4,5) Desconocido   |  |                            |          |
| (6,0) Sí  |  |                            |          |
| Capacidad de producir asma /neumoconiosis                           |  | (0,0) No                   | 4,5      |
|   | (4,5) Desconocido  |                            |          |
|   | (6,0) Sí   |                            |          |
|   | Material Padre   | Toxicidad                  |          |
| (2,5) 11 < LPP < 100 mg/m <sup>3</sup>                              |  |                            |          |
| (5,0) 2 < LPP < 10 mg/m <sup>3</sup>                                |  |                            |          |
| (7,5) Desconocido   |  |                            |          |
| (10,0) 0 < LPP < 1 mg/m <sup>3</sup>                                |  |                            |          |
| Carcinogenicidad  |  | (0,0) No Carcinogénica     | 0        |
|   |  | (3,0) Desconocido          |          |
| Toxicidad para la reproducción                                      | (0,0) No   | 0                          |          |
|   | (3,0) Desconocido  |                            |          |
|   | (4,0) Sí   |                            |          |
| Mutagenicidad   | (0,0) No   | 0                          |          |
|   | (3,0) Desconocido  |                            |          |
|   | (4,0) Sí   |                            |          |
| Toxicidad dérmica (ver frases R o H)                                | (0,0) No   | 0                          |          |
|   | (3,0) Desconocido  |                            |          |
|   | (4,0) Sí   |                            |          |
| Capacidad de producir asma /neumoconiosis                           | (0,0) No   | 4                          |          |
|   | (3,0) Desconocido  |                            |          |
|   | (4,0) Sí   |                            |          |
| PUNTAJE TOTAL   |  |                            | 28,5     |

| PUNTAJE DE LA PROBABILIDAD                              |                                   |         |       |
|---|-----------------------------------|---------|-------|
| Características   | Valores                           | Puntaje |       |
| Cantidad estimada del nanomaterial durante la tarea (m) | (06,25) m < 10 mg                 | 18,75   |       |
|   | (12,50) 11 < m < 100 mg           |         |       |
|   | (18,75) Desconocido               |         |       |
|   | (25,00) m > 100 mg/m <sup>3</sup> |         |       |
| Pulverulencia/capacidad de formar nieblas               | (7,5) Bajo                        | 15      |       |
|   | (15,0) Medio                      |         |       |
|   | (22,5) Desconocido                |         |       |
|   | (30,0) Alto                       |         |       |
| Número de trabajadores con exposición similar           | (0,0) < 5                         | 10      |       |
|   | (5,0) De 6 a 10                   |         |       |
|   | (10,0) De 11 a 15                 |         |       |
|   | (11,25) Desconocido               |         |       |
| Frecuencia de las operaciones                           | (0,0) > Mensual                   | 15      |       |
|   | (5,0) Mensual                     |         |       |
|   | (10,0) Semanal                    |         |       |
|   | (11,25) Desconocido               |         |       |
| Duración de la operación                                | (0,0) < 30 minutos                | 10      |       |
|   | (5,0) 30 a 60 minutos             |         |       |
|   | (10,0) 1 a 4 horas                |         |       |
|   | (11,25) Desconocido               |         |       |
| PUNTAJE TOTAL   |                                   |         | 68,75 |

| PROBABILIDAD |                   |                                  |                       |                  |                       |
|--------------|-------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| SEVERIDAD    |                   | Extremadamente improbable (0-25) | Poco probable (26-50) | Probable (51-75) | Muy Probable (75-100) |
|              | Muy alta (76-100) | RL3                              | RL3                   | RL4              | RL4                   |
|              | Alta (51-75)      | RL2                              | RL2                   | RL3              | RL4                   |
|              | Media (26-50)     | RL1                              | RL1                   | <b>RI 2</b>      | RL3                   |
|              | Baja (0-25)       | RL1                              | RL1                   | RL1              | RL2                   |

RL1: Ventilación general  
 RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos  
 RL3: Confinamiento  
 RL4: Buscar asesoramiento externo

| Conclusión:  |  |
|--|--|
| 1. Se recomienda ventilación por extracción localizada o campana de humos. |  |

| Empresa 4-Soldadura, Evaluación cualitativa Caracterización de Soldadura MIG  |   |
|---|---|
| Item  | Descriptor  |
| Descripción del Proceso   | <p>Soldadura al arco de una estructura marco de cátodo de acero ubicada en un cubículo, al interior de una nave habilitada con estaciones de trabajo para realizar soldadura, cada espacio con su extracción localizada.. Se procesa pieza de aprox 2 x 2 m, se emplea soldadura MIG, gas Indurmig 20, electrodo ER 70S-6 de 1,2 mm; el ciclo considera aprox. 15 minutos de soldadura. La cantidad de piezas a procesar depende del volumen de trabajo diario.</p> <p>Ventilación natural en la nave y extracción localizada en el cubículo.</p> <p>La composición del electrodo es: C 0,08%; Mn 1,44%; Si 0,86%; P 0,012%; S 0,014%; Cr 0,02%; Ni 0,04%; Mo 0,003% V 0,005%; Cu 0,20%; siendo los elementos de mayor importancia para el proceso el Silicio y Manganeseo por sus propiedades desoxidantes (Referencia HDS).</p>   |
| Forma del nanomaterial (si tiene estructura fibrosa, proporción longitud/diámetro, distribución del tamaño de la partícula).  | Condensación de partículas, de morfología con partículas esféricas.   |
| Capacidad «pulvigena» del material (dustiness).   | El humo difunde en el ambiente, asciende en forma vertical y luego difunde en la nave.  |
| Información de la HDS donde exista/CHEMIINFO/TLV/LPP (otros).   | Los humos debidos al uso de este producto pueden tener óxidos o compuestos complejos de los siguientes elementos y moléculas: humo de sílice amorfa, manganeseo y sílice. Otros compuestos del humo que se pueden esperar de manera razonable son los óxidos complejos de hierro y sílice.  |
| Composición del material identificado producto del proceso  | <p>Composición volumétrica (FRX, % peso):<br/>Al (38-73); Si ( 25-12); Fe (21-8); Mn (0.9-0.3); Ni (0.4-0.3); Cr (0.1-0.1)</p> <p>El análisis EDS muestra como principales compuestos el Fe, Si, Mn y O.</p>  |
| Solubilidad/liposolubilidad del material.   | Desconocida   |
| Morfología, tamaño y química de las partículas  | <p>Morfología de las partículas: Carácter granular, micropartículas esféricas</p> <p>Distribución de tamaños: Micrones hasta submicrones (&lt;5um), presencia de tamaños nanométricos (&lt;100 nm).</p> <p>Química: Micropartículas provenientes de soldadura con composición elemental principal de O, Fe, Si y Mn (análisis EDS)</p>  |
| Área específica aprox por partícula.  | menor que 1964 um <sup>2</sup> ; 19,64 um <sup>2</sup> ; 7.850 nm <sup>2</sup> (aumento sustantivo del área en escala nanométrica)  |
| Características TÓXICA del material en la escala macro si existe.   | <p>Referencia HDS:</p> <p>Efectos de los óxidos metálicos de corta duración.</p> <p>a) Cromo (CrO<sub>3</sub>) el óxido de cromo puede causar irritación en el sistema respiratorio, daño pulmonar y síntomas ligeros de asma, tragar sales de cromo provoca graves heridas y la muerte, el polvo de óxido de cromo en la piel puede provocar úlceras. Los compuestos de cromo provocan irritación y ardor de ojos y pequeñas reacciones alérgicas en personas sensibles.</p> <p>b) Níquel (NiO) el óxido de níquel, puede causar náuseas, sabor metálico en la boca, fiebre, reacciones alérgicas, opresión en el pecho. Para eliminar la sobreexposición, es necesario aplicar respiración artificial, lavar la piel y ojos con agua y jabón.</p> <p>c) Manganeseo-dióxido de manganeseo (MnO<sub>2</sub>) para eliminar sobreexposición es necesario aplicar respiración artificial, y de ser necesario remover el polvo con agua y jabón.</p> <p>d) Fluorita, los compuestos de Fluorita pueden producir quemaduras en la piel y ojos, además pulmonares y bronquitis.</p> <p>4. Efectos a largo plazo sobre la salud por sobreexposiciones prolongadas</p> <p>a) Cromo (CrO<sub>3</sub>) los estudios demuestran que una prolongada exposición a compuestos exavalentes de cromo pueden producir cánceres pulmonares. La practica recomienda adecuada protección y reducir el tiempo de exposición.</p> <p>b) Níquel (NiO) la prolongada sobreexposición puede provocar fibrosis pulmonar y neumonocosis, se le considera agente cancerígeno.</p> <p>c) Manganeseo (MnO<sub>2</sub>) una prolongada sobreexposición afecta al sistema nervioso central, entre los síntomas ocurren espasmos musculares similares a epilépticos, o temblores como si tuvieran 1 enfermedad de Parkinson.</p> <p>d) Fluorita la prolongada exposición puede provocar osteoporosis y erosión en las articulaciones.</p> |
| Forma de emisión  | Alta temperatura; condensación de partículas.   |
| Tareas/Tiempo de exposición   | Ensamble de estructura marco de cátodo, soldadura de canal 4 mm ; ciclos de 15 minutos desde aplicación de soldadura para unir partes, exposición total por día 4 hrs.  |
| Personal expuesto   | 1 soldador en forma directa por cubículo (aprox. 100 m largox 20 m ancho x 8 m alto).   |
| Tareas realizadas por todas las personas expuestas a nanomateriales: producción, limpieza, mantenimiento, transporte, almacenamiento.                                       | Soldadura de marco de cátodo.   |
| Posibles rutas de entrada.  | Vía aérea por inhalación (partículas a nivel micrones); dérmica a nivel de nanómetros.  |
| Elementos de protección Personal  | Guantes de soldar, polainas, máscara (vidrio inactivo factor 11), máscara de gases, coeto, calzado de seguridad.  |
| Facilidad de dispersión del material, formación de nieblas, spray Forma emisión   | Formación de humos  |
| Frecuencia de la exposición y duración de la misma.   | Frecuencia de la exposición depende del trabajo a realizar, en esta oportunidad 4 horas/día.  |
| Zonas donde podrían estar presentes las nanopartículas (aire, superficies de trabajo u otras zonas donde el personal podría estar expuesto) / Caracterización de la emisión | Nanopartículas en humo proveniente del proceso de soldadura.  |

**Figura A3.4.** Resumen de resultados de la evaluación cualitativa por NOTA TÉCNICA NTP 877 para la Empresa 4

• **Empresa 5/Proceso de fundición-Vaciado de material fundido**

Considerando los resultados de los análisis de FRX la sílice responde a un elemento que está en mayor proporción, pero se optó por considerar el hierro como principal agente de riesgo higiénico, dado que el análisis TEM/EDS arroja que éste se encuentra en mayor % peso y además se enfoca en partículas a escala nano.

La Figura A3.5 muestra las diferentes variables tomadas en cuenta para el análisis cualitativo por NOTA TÉCNICA NTP 877. De la figura se observa que el grado de *severidad* (efectos sobre la salud, tanto a nivel interno y nivel externo, de la población expuesta) de las partículas (micro y nano) detectadas y analizadas por técnicas físico-químicas es medio. Por su parte, el grado de *probabilidad* de que estas partículas (micro y nano) detectadas ejerzan el efecto toxico sobre la población expuesta para esta empresa es probable. Ante esto, la recomendación derivada de la evaluación bajo norma es la de implementar un sistema de ventilación por extracción localizada o implementar una campana de humos en el área evaluada donde se desarrollan las actividades de traslado y vaciado de la colada en moldes.

| EVALUACIÓN CUALITATIVA 5 (Base Sílice) - PUESTO DE TRABAJO VACIADO DE COLADA (HORNO A CUCHARA Y DE CUCHARA A MOLDES) |  |  |  |
|--|--|--|--|
| PUNTAJACION DE LA SEVERIDAD  |  |  |  |
| Tipo de material   | Características  | Valores  | Puntaje  |
| Nanopartícula  | Química superficial; reactividad y capacidad de inducir radicales libres | (0,0) Bajo<br>(5,0) Medio<br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) Alto  | 7,5  |
|  | Forma  | (0,0) Esférica o Compacta<br>(5,0) En diferentes formas<br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) Fibrosa o tubular | 5  |
|  | Diámetro   | (0,0) De 40 a 100 nm<br>(5,0) De 11 a 40 nm<br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) De 1 a 10 nm                  | 0  |
|  | Solubilidad  | (0,0) Bajo<br>(5,0) Soluble<br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) Insoluble                                     | 7,5  |
|  | Carcinogenicidad (tanto si es humana o animal)                           | (0,0) No Carcinogénica<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Carcinogénica                                       | 6  |
|  | Toxicidad para la reproducción   | (0,0) No<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Sí  | 0  |
|  | Mutagenicidad  | (0,0) No<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Sí  | 0  |
|  | Toxicidad dérmica  | (0,0) No<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Sí  | 0  |
|  | Capacidad de producir asma   | (0,0) No<br>(4,5) Desconocido<br>(6,0) Sí  | 0  |
|  | Material Padre   | Toxicidad  | (0,0) LPT > a 0,1 mg/m <sup>3</sup><br>(2,5) 11 < LPP < 100 mg/m <sup>3</sup><br>(5,0) 2 < LPP < 10 mg/m <sup>3</sup><br>(7,5) Desconocido<br>(10,0) 0 < LPP < 1 mg/m <sup>3</sup> |
| Carcinogenicidad   |  | (0,0) No Carcinogénica<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Carcinogénica                                       | 4  |
| Toxicidad para la reproducción   |  | (0,0) No<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Sí  | 0  |
| Mutagenicidad  |  | (0,0) No<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Sí  | 0  |
| Toxicidad dérmica (ver frases R o H)   |  | (0,0) No<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Sí  | 0  |
| Capacidad de producir asma   |  | (0,0) No<br>(3,0) Desconocido<br>(4,0) Sí  | 0  |

| PUNTAJACION DE LA PROBABILIDAD                          |  |              |
|---|--|--------------|
| Características   | Valores  | Puntaje      |
| Cantidad estimada del nanomaterial durante la tarea (m) | (06,25) m < 10 mg<br>(12,50) 11 < m < 100 mg<br>(18,75) Desconocido<br>(25,00) m > 100 mg/m <sup>3</sup>     | 18,75        |
| Pulverulencia/capacidad de formar nieblas               | (7,5) Bajo<br>(15,0) Medio<br>(22,5) Desconocido<br>(30,0) Alto  | 22,5         |
| Número de trabajadores con exposición similar           | (0,0) < 5<br>(5,0) De 6 a 10<br>(10,0) De 11 a 15<br>(11,25) Desconocido<br>(15,0) > 15                      | 5            |
| Frecuencia de las operaciones                           | (0,0) > Mensual<br>(5,0) Mensual<br>(10,0) Semanal<br>(11,25) Desconocido<br>(15,0) Diario                   | 15           |
| Duración de la operación                                | (0,0) < 30 minutos<br>(5,0) 30 a 60 minutos<br>(10,0) 1 a 4 horas<br>(11,25) Desconocido<br>(15,0) > 4 horas | 10           |
| <b>PUNTAJE TOTAL</b>                                    |  | <b>71,25</b> |

| PROBABILIDAD  |     |                                  |                       |                  |                       |
|---------------|-----|----------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| SEVERIDAD     |     | Extremadamente improbable (0-25) | Poco probable (26-50) | Probable (51-75) | Muy Probable (75-100) |
|               |     | Muy alta (76-100)                | RL3                   | RL3              | RL4                   |
| Alta (51-75)  | RL2 | RL2                              | RL3                   | RL4              |                       |
| Media (26-50) | RL1 | RL1                              | <b>RL2</b>            | RL3              |                       |
| Baja (0-25)   | RL1 | RL1                              | RL1                   | RL2              |                       |

RL1: Ventilación general  
 RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos  
 RL3: Confinamiento  
 RL4: Buscar asesoramiento externo

| Conclusión:   |  |
|---|--|
| 1. Se recomienda ventilación por extracción localizada o campanas de humos. |  |

| Empresa 5-Fundición, Evaluación cualitativa Caracterización Vaciado de Colada.  |  |
|---|--|
| Item  | Descriptor   |
| Descripción del Proceso   | Se muestreo el proceso de vaciado de material fundido de horno de inducción a cuchara (30 min) y el proceso de vaciado de material fundido a moldes (área de mecanizado, 30 min). Se fundieron 700 k de material. El ciclo de la operación duró aprox. 1.5 hr, desde la carga, fundición, vaciado a crisoles, vaciado a moldes.  |
| Forma del nanomaterial (si tiene estructura fibrosa, proporción longitud/diámetro, distribución del tamaño de la partícula).  | Morfología es granular y su distribución de tamaño va desde los micrones a los sub-micrones (< 1 um).  |
| Capacidad «pulvígena» del material (dustiness).   | Humo difunde en el ambiente.   |
| Información de la HDS donde exista/CHEMIINFO/TLV/LPP (otros).   | Formula de lo Fundido:<br>423 K de chatarra, 215 K de retorno fierro recuperado, 18 K grafito, 8 K de fierro-silicio, 1 Kg Fe-Mn como Nodulizante.   |
| Composición del material identificado producto del proceso  | Composición volumétrica análisis EDS (% peso):<br>Los principales elementos son Sílice (12.30-0.27), Fe (57.95-9.88), Al (5.74-0.32)   |
| Solubilidad/liposolubilidad del material.   | Desconocida  |
| Morfología, tamaño y química de las partículas  | Morfología es granular y su distribución de tamaño va desde los micrones a los sub-micrones (< 1 um).  |
| Área específica aprox por partícula.  | 196.350 nm <sup>2</sup>  |
| Características TÓXICA del material en la escala macro si existe.   | Hierro (Fe): El óxido de hierro puede causar una neumoconiosis benigna cuyos principales efectos observados son un grado menor de inflamación y alteraciones en las radiografías de pulmón, por lo cual la ACGIH[3] recomienda un límite de 5 mg/m <sup>3</sup> . En nuestro país no existe límite permisible para regular la exposición a humos de hierro.<br><br>Magnesio (Mg):El magnesio no ha sido testado, pero no es sospechoso de ser cancerígeno, mutagénico o teratógeno. La exposición a los vapores de óxido de magnesio producidos por los trabajos de combustión, soldadura o fundición del metal pueden resultar en fiebres de vapores metálicos con los siguientes síntomas temporales: fiebre, escalofríos, náuseas, vómitos y dolores musculares. Estos se presentan normalmente de 4 a 12 horas después de la exposición y duran hasta 48 horas. Los vapores de óxido de magnesio son un subproducto de la combustión del magnesio. El DS 594 no presenta límite permisible para el Mg.<br><br>Sílice (Si): Sílice cristalina. Su inhalación causa irritación de los pulmones y de la membrana mucosa. Puede producir Sílicosis enfermedad profesional invalidante. Es una fibrosis pulmonar incurable y progresiva, por exposición a sílice. Genera discapacidad permanente y pérdida de expectativa de vida. El cáncer de pulmón está asociado con exposiciones a silicio cristalino (especialmente cuarzo y cristobalita) en lugares de trabajo. En estudios realizados a mineros, trabajadores con tierra de diatomeas, trabajadores del granito, trabajadores de cerámica, trabajadores de ladrillos refractarios y otros trabajadores se ha documentado una relación exposición-respuesta. El DS 594 establece como Límite Permisible para la Sílice Libre Cristalizada-Cuarzo= 0.08 mg/m <sup>3</sup> y para la Sílice Amorfa (humos metálicos) = 0.16 mg/m <sup>3</sup> y para la Sílice amorfa-cuarzo fundido = 0.08 mg/m <sup>3</sup> , todos en fracción respirable. |
| Forma de emisión  | A Alta T° condensación de partículas.  |
| Tareas/Tiempo de exposición   | Vaciado de material fundido de horno de inducción a cuchara.<br>Vaciado de material fundido (nuclear) de cuchara a moldes  |
| Personal expuesto   | 2 en forma directa.  |
| Tareas realizadas por todas las personas expuestas a nanomateriales: producción, limpieza, mantenimiento, transporte, almacenamiento.                                       | Vaciado de material fundido de horno de inducción a cuchara.<br>Vaciado de material fundido (nuclear) de cuchara a moldes  |
| Personal expuesto: personal directo, trabajadores/as adyacentes, visitantes, responsables   | 2 en forma directa y 7 en forma indirecta.   |
| Posibles rutas de entrada.  | Inhalación   |
| Elementos de protección Personal  | Careta, guantes, colete, calzado de seguridad, polainas, overol, casco.  |
| Facilidad de dispersión del material, formación de nieblas, spray Forma emisión   | Humos  |
| Frecuencia de la exposición y duración de la misma.   | Diaria, depende del trabajo, al menos 50% de la jornada.   |
| Zonas donde podrían estar presentes las nanopartículas (aire, superficies de trabajo u otras zonas donde el personal podría estar expuesto) / Caracterización de la emisión | Aire (humo), superficies de trabajo (moldes)   |

**Figura A3.5.** Resumen de resultados de la evaluación cualitativa por NOTA TÉCNICA NTP 877 para la Empresa 5.

- **Empresa 6/Proceso de fundición-Vaciado de metal fundido en moldes de arena.**

Considerando los resultados de los análisis de SEM/EDS y TEM/EDS la sílice responde al elemento que está en mayor proporción en % peso, de ahí que se consideró como principal agente de riesgo higiénico.

La Figura A3.6 muestra las diferentes variables tomadas en cuenta para el análisis cualitativo por NOTA TÉCNICA NTP 877. De la figura se observa que el grado de *severidad* (efectos sobre la salud, tanto a nivel interno y nivel externo, de la población expuesta) de las partículas (micro y nano) detectadas y analizadas por técnicas físico-químicas es medio. Por su parte, el grado de *probabilidad* de que estas partículas (micro y nano) detectadas ejerzan el efecto toxico sobre la población expuesta para esta empresa es muy probable. Ante esto, la recomendación derivada de la evaluación bajo norma es la de implementar un sistema de confinamiento en el área evaluada donde se desarrollan las actividades de traslado y vaciado de la colada en moldes de arena, lo cual no es aplicable por el tipo de actividad y recorrido en canchas donde se realiza el vaciado de la colada a los moldes.

*Si se compara el nivel de riesgo entre la empresa 5 y 6, se correlaciona bien con lo observado en la operación, siendo mayor el riesgo en la empresa 6 por las distancias que recorren en las canchas de vaciado a los moldes y por el vaciado adicional que se hace de la olla a un capacho y luego a otro de menor tamaño.*

EVALUACIÓN CUALITATIVA 6 (Base Sílice) - PUESTO DE TRABAJO VACIADO DE COLADA EN MOLDES

| PUNTAJON DE LA SEVERIDAD                       |  |  |         |
|--|--|--|---------|
| Tipo de material                               | Características  | Valores                                | Puntaje |
| Nanopartícula                                  | Química superficial; reactividad y capacidad de inducir radicales libres | (0,0) Bajo                             | 7,5     |
|  |  | (5,0) Medio                            |         |
|  |  | (7,5) Desconocido                      |         |
|  |  | (10,0) Alto                            |         |
|  | Forma  | (0,0) Esférica o Compacta              | 5       |
|  |  | (5,0) En diferentes formas             |         |
|  |  | (7,5) Desconocido                      |         |
|  | Diámetro   | (0,0) De 40 a 100 nm                   | 0       |
|  |  | (5,0) De 11 a 40 nm                    |         |
|  |  | (7,5) Desconocido                      |         |
| (10,0) De 1 a 10 nm                            |  |  |         |
| Solubilidad                                    | (0,0) Bajo   | 7,5                                    |         |
|  | (5,0) Soluble  |  |         |
| Carcinogenicidad (tanto si es humana o animal) | (0,0) No Carcinogénica   | 6                                      |         |
|  | (4,5) Desconocido  |  |         |
|  | (6,0) Carcinogénica  |  |         |
| Toxicidad para la reproducción                 | (0,0) No   | 0                                      |         |
|  | (4,5) Desconocido  |  |         |
|  | (6,0) Sí   |  |         |
| Mutagenicidad                                  | (0,0) No   | 0                                      |         |
|  | (4,5) Desconocido  |  |         |
| Toxicidad dérmica                              | (0,0) No   | 0                                      |         |
|  | (4,5) Desconocido  |  |         |
| Capacidad de producir asma                     | (0,0) No   | 0                                      |         |
|  | (4,5) Desconocido  |  |         |
| Material Padre                                 | Toxicidad  | (0,0) LPT > a 0,1 mg/m <sup>3</sup>    | 10      |
|  |  | (2,5) 11 < LPP < 100 mg/m <sup>3</sup> |         |
|  |  | (5,0) 2 < LPP < 10 mg/m <sup>3</sup>   |         |
|  |  | (7,5) Desconocido                      |         |
|  |  | (10,0) 0 < LPP < 1 mg/m <sup>3</sup>   |         |
|  | Carcinogenicidad   | (0,0) No Carcinogénica                 | 4       |
|  |  | (3,0) Desconocido                      |         |
|  | Toxicidad para la reproducción   | (0,0) No                               | 0       |
|  |  | (3,0) Desconocido                      |         |
|  | Mutagenicidad  | (0,0) No                               | 0       |
| (3,0) Desconocido                              |  |  |         |
| Toxicidad dérmica (ver frases R o H)           | (0,0) No   | 0                                      |         |
|  | (3,0) Desconocido  |  |         |
| Capacidad de producir asma                     | (0,0) No   | 0                                      |         |
|  | (3,0) Desconocido  |  |         |
| PUNTAJE TOTAL                                  |  |  | 40      |

| PUNTAJON DE LA PROBABILIDAD                             |                                   |         |
|---|-----------------------------------|---------|
| Características   | Valores                           | Puntaje |
| Cantidad estimada del nanomaterial durante la tarea (m) | (06,25) m < 10 mg                 | 18,75   |
|   | (12,50) 11 < m < 100 mg           |         |
|   | (18,75) Desconocido               |         |
|   | (25,00) m > 100 mg/m <sup>3</sup> |         |
| Pulverulencia/capacidad de formar nieblas               | (7,5) Bajo                        | 22,5    |
|   | (15,0) Medio                      |         |
|   | (22,5) Desconocido                |         |
|   | (30,0) Alto                       |         |
| Número de trabajadores con exposición similar           | (0,0) < 5                         | 10      |
|   | (5,0) De 6 a 10                   |         |
|   | (10,0) De 11 a 15                 |         |
|   | (15,0) Desconocido                |         |
| Frecuencia de las operaciones                           | (0,0) > Mensual                   | 15      |
|   | (5,0) Mensual                     |         |
|   | (10,0) Semanal                    |         |
|   | (15,0) Desconocido                |         |
| Duración de la operación                                | (0,0) < 30 minutos                | 10      |
|   | (5,0) 30 a 60 minutos             |         |
|   | (10,0) 1 a 4 horas                |         |
|   | (15,0) Desconocido                |         |
| PUNTAJE TOTAL   |                                   | 76,25   |

|           |                   | PROBABILIDAD                     |                       |                  |                       |
|-----------|-------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
|           |                   | Extremadamente improbable (0-25) | Poco probable (26-50) | Probable (51-75) | Muy Probable (75-100) |
| SEVERIDAD | Muy alta (76-100) | RL3                              | RL3                   | RL4              | RL4                   |
|           | Alta (51-75)      | RL2                              | RL2                   | RL3              | RL4                   |
|           | Media (26-50)     | RL1                              | RL1                   | RL2              | RL3                   |
|           | Baja (0-25)       | RL1                              | RL1                   | RL1              | RL2                   |

RL1: Ventilación general  
 RL2: Ventilación por extracción localizada o campanas de humos  
 RL3: Confinamiento  
 RL4: Buscar asesoramiento externo

| Conclusión:                     |  |
|---------------------------------|--|
| 1. Se recomienda confinamiento. |  |

| Empresa 6-Fundición, Evaluación cualitativa Caracterización Vaciado de Colada   |   |
|---|---|
| Item  | Descriptor  |
| Descripción del Proceso   | <p>Se muestreo el proceso de vaciado de metal fundido a moldes de arena. La mezcla fundida en un horno de inducción de 1100 K de material nodular. La composición de la mezcla fue: 800 K de acero, 300 K de recuperado nodular, 20 K de grafito, 17 K de Hierro-Silicio, Manganeso nodulizante en proporción 3,1 K por 200 K.</p> <p>Se vaciaron en moldes aprox. 1000 K de mezcla fundida, en moldes que se encontraban en la Cancha de Fundición. Este material fundido se reparte en 4 cargas, 2 x 200 k y 2 x 300 kg.</p> <p>La operación considera el vertido en una cubeta de aproximadamente de 45 k, la que es trasladada por dos operadores a la cancha donde se encuentran los moldes, posteriormente la colada es vaciada en éstos. Este ciclo duró aprox. 45 minutos.</p>  |
| Forma del nanomaterial (si tiene estructura fibrosa, proporción longitud/diámetro, distribución del tamaño de la partícula).  | La morfología de conformación granular y partículas esféricas en mayor proporción, pero presenta también partículas con morfología irregular, nanoalambres.   |
| Capacidad «pulvigena» del material (dustiness).   | El humo difunde en el ambiente, asciende en forma vertical y luego difunde en la nave.  |
| Información de la HDS donde exista/CHEMIINFO/TLV/LPP (otros).   | Formula de lo Fundido:<br>800 Kg Acero, 300 Recuperado Nodular, 20 Kg de grafito, 17 Kg FeSi, Nodulizante NOD Mn 3,100K por 200 Kg  |
| Composición del material identificado producto del proceso  | Análisis elemental de las partículas por TEM/EDS (en distintas muestras), expresados como %p:<br>Fe (58.63-0.25%); Si (16,72-0,21%); Mg (62.61-1.43); Mn (1.97-0.65)  |
| Solubilidad/liposolubilidad del material.   | Desconocida   |
| Morfología, tamaño y química de las partículas  | La morfología de conformación granular y partículas esféricas (tamaño de micrómetros y submicrómetros) en mayor proporción pero presenta también partículas con morfología irregular con tamaños del orden de varios micrómetros. La distribución de tamaño va desde los micrones (< 50 um) a los sub-micrones (< 1 um). A escala nanométrica se observaron nanoalambres longitud aprox 500 nm.   |
| Área específica aprox por partícula.  | Aproximación a Partículas esféricas del orden de los 100 nm, áreas específicas del orden de 7854 nm <sup>2</sup>  |
| Características TÓXICA del material en la escala macro si existe.   | <p>Hierro (Fe): El óxido de hierro puede causar una neumoconiosis benigna cuyos principales efectos observados son un grado menor de inflamación y alteraciones en las radiografías de pulmón, por lo cual la ACGIH[3] recomienda un límite de 5 mg/m<sup>3</sup>. En nuestro país no existe límite permisible para regular la exposición a humos de hierro.</p> <p>Magnesio (Mg):El magnesio no ha sido testado, pero no es sospechoso de ser cancerígeno, mutagénico o teratogénico. La exposición a los vapores de óxido de magnesio producidos por los trabajos de combustión, soldadura o fundición del metal pueden resultar en fiebres de vapores metálicos con los siguientes síntomas temporales: fiebre, escalofríos, náuseas, vómitos y dolores musculares. Estos se presentan normalmente de 4 a 12 horas después de la exposición y duran hasta 48 horas. Los vapores de óxido de magnesio son un subproducto de la combustión del magnesio. El DS 594 no presenta límite permisible para el Mg.</p> <p>Silice (Si): Silice cristalina. Su inhalación causa irritación de los pulmones y de la membrana mucosa. Puede producir Silicosis enfermedad profesional invalidante. Es una fibrosis pulmonar incurable y progresiva, por exposición a sílice. Genera discapacidad permanente y pérdida de expectativa de vida. El cáncer de pulmón está asociado con exposiciones a silicio cristalino (especialmente cuarzo y cristobalita) en lugares de trabajo. En estudios realizados a mineros, trabajadores con tierra de diatomeas, trabajadores del granito, trabajadores de cerámica, trabajadores de ladrillos refractarios y otros trabajadores se ha documentado una relación exposición-respuesta. El DS 594 establece como Límite Permisible para la Silice Libre Cristalizada-Cuarzo= 0.08 mg/m<sup>3</sup> y para la Silice Amorfa (humos metúrgicos) = 0.16 mg/m<sup>3</sup> y para la Silice amorfa-cuarzo fundido = 0.08 mg/m<sup>3</sup>, todos en fracción respirable.</p> <p>Aluminio (Al): Afecciones broncopulmonares debidas a los polvos o humos de aluminio o de sus compuestos. El DS 594, establece límite Permisible para el Aluminio (humos de soldadura)= 4 mg/m<sup>3</sup>.</p> <p>Manganeso (Mn):La inhalación de una gran cantidad de polvo o vapores que contienen manganeso puede producir irritación de los pulmones y posiblemente neumonía. DS 594 establece como límite Permisible A Alta T° condensación de partículas.</p> |
| Forma de emisión  |   |
| Tareas/Tiempo de exposición   | Traslado de tineta con colada, Vaciado de colada en moldes; duración de la tarea 45 minutos; aproximadamente se vaciaron 1000 Kg de material fundido.   |
| Personal expuesto   | 3 en forma directa; 10 indirectos que están en la cancha de fundición.  |
| Tareas realizadas por todas las personas expuestas a nanomateriales: producción, limpieza, mantenimiento, transporte, almacenamiento.                                       | Traslado de tineta con colada, Vaciado de colada en moldes.   |
| Personal expuesto: personal directo, trabajadores/as adyacentes, visitantes, responsables   | 2 trabajadores encargados del traslado de la tineta y vaciado a moldes; 2 personas que monitorean el proceso y moldes; trabajadores en puestos distribuidos en la cancha aprox. 8.  |
| Posibles rutas de entrada.  | Inhalación  |
| Elementos de protección Personal  | Careta, guantes, colete, calzado de seguridad, polainas, overol, casco.   |
| Facilidad de dispersión del material, formación de nieblas, spray Forma emisión   | Humos   |
| Frecuencia de la exposición y duración de la misma.   | Diaria, depende del trabajo, al menos 50% de la jornada.  |
| Zonas donde podrían estar presentes las nanopartículas (aire, superficies de trabajo u otras zonas donde el personal podría estar expuesto) / Caracterización de la emisión | Aire (humo), superficies de trabajo (moldes)  |

**Figura A3.6.** Resumen de resultados de la evaluación cualitativa por NOTA TÉCNICA NTP 877 para la Empresa 6.



## ANEXO 4: FUNDAMENTO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y MICROSCÓPICAS (XRF, SEM Y TEM)

### • Fluorescencia de Rayos X

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica de análisis elemental que permite determinar con alta precisión la composición de elementos presentes en una muestra sólida, sin alterar o modificar el material bajo estudio.

La técnica se basa en las transiciones de los electrones que componen los átomos de que está compuesta la materia. Los electrones ocupan orbitales cuantizados o discretos en torno a un núcleo con protones y neutrones. Cada elemento tiene un número (Z) de protones característico, el que determina la cantidad de electrones presentes. Dichas capas (o niveles) tienen nombres específicos (K, L, M) y tienen un número determinado de electrones. Al hacer incidir un haz de radiación de alta energía se remueven los electrones más cercanos al núcleo dejando huecos o espacios vacíos, los que son rápidamente llenados por los electrones más externos. En dicho proceso (Figura A4.1) los electrones que “saltan” hacia el interior pierden energía emitiendo rayos X, los que tienen una energía característica dependiendo del átomo en que ocurre el fenómeno.

El equipo está compuesto por una fuente emisora de rayos X a partir de un blanco de Rodio (Rh) con excitación variable entre 15 a 50 kV. El haz de R-X se hace incidir sobre la muestra, generando rápidamente la emisión de las señales características de los elementos presentes (Figura derecha), cuya energía es medida a través de un detector base Silicio, el que genera señales proporcionales a la intensidad de los fotones de R-X. Las señales son procesadas digitalmente mediante un analizador multicanal, el que genera un histograma o espectro en función de la energía.

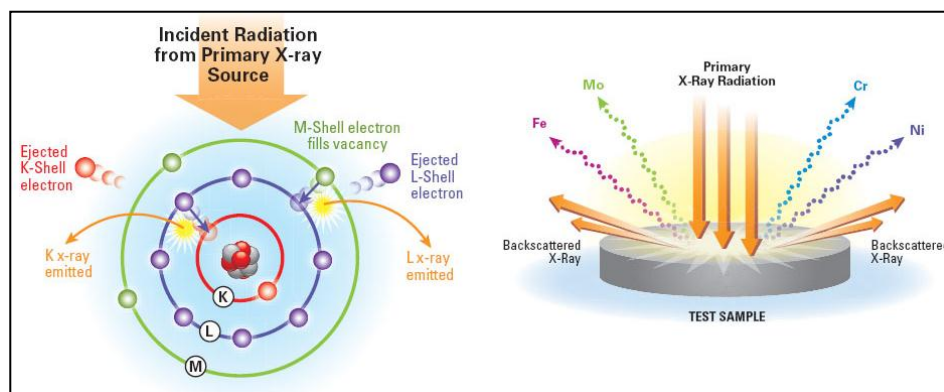


Figura A4.1. Representación esquemática del fenómeno de difracción en la técnica FRX.

Las intensidades de energía que corresponden a cada elemento se pueden relacionar directamente con la cantidad presente, permitiendo este análisis una cuantificación de los componentes de la muestra desde el Sodio (Na) al Uranio (U). Dependiendo de la precisión requerida el análisis se puede realizar sobre la base de muestras patrón, lo que también se usa a través de muestras estándar, por ejemplo de Cu-Zn para verificar el desempeño del equipo en el tiempo. Mayores detalles de esta técnica están disponibles en textos, tal como “X-Ray Fluorescence Spectrometry”, Ron Jenkins, Wiley-Interscience, 2nd edition (1999), y diversas normas ISO y ASTM aplicadas a materiales metalúrgicos, cerámicos, ambientales y de minería. El archivo “Anexos informe” que acompaña este documento muestra los datos originales y demás información reportada por la técnica.

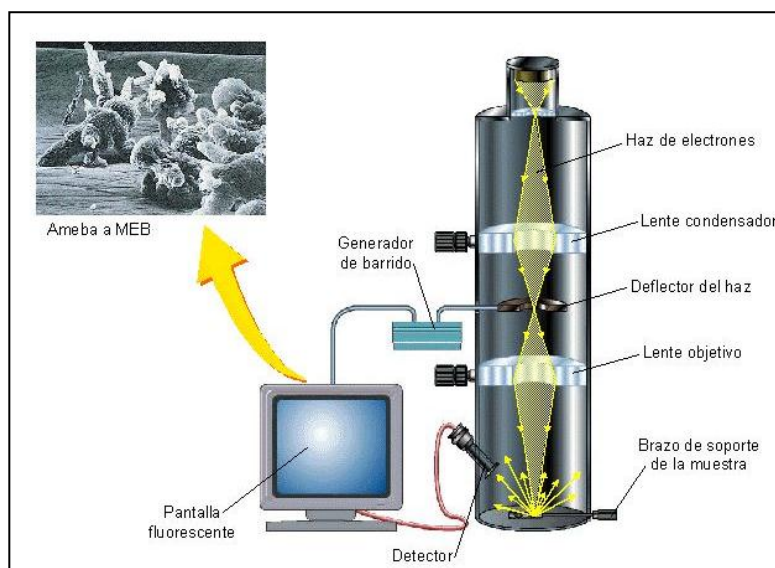
- **Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los SEM sólo requieren que estas sean conductoras. De esta forma, la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro para conferirle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 1000 a 30000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional o muestras muy aislantes. Los voltajes elevados se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea (Figura A4.2).

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber, por ejemplo, electrones que reboten como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con él que se hace la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

También podemos adquirir la señal de rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.



**Figura A4.2.** Esquema de un microscopio electrónico de Barrido (SEM).

El archivo “*Anexos informe*” que acompaña este documento muestra los datos originales y demás información reportada por la técnica.

- **Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)**

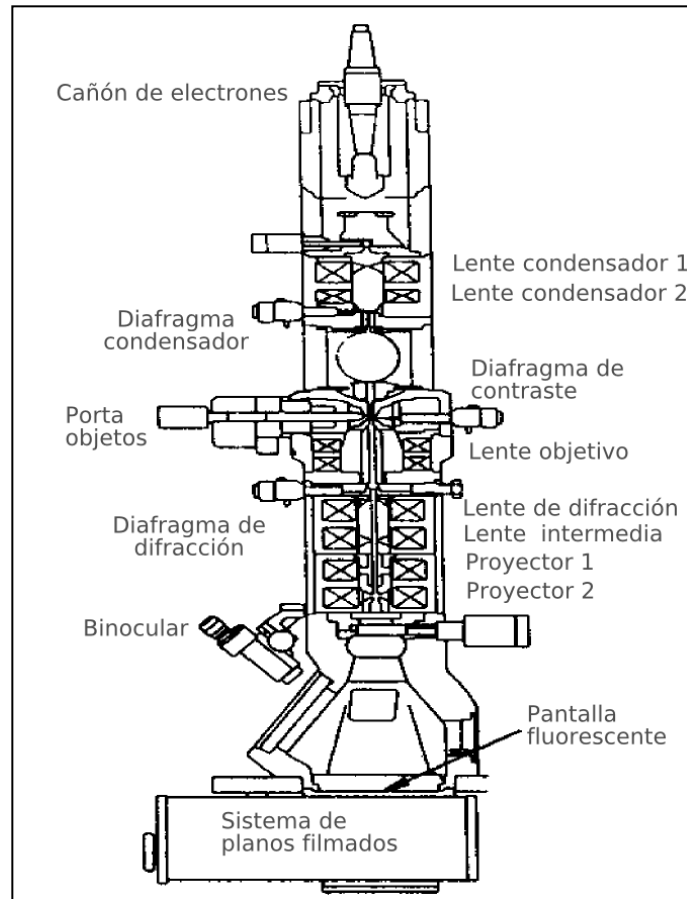
Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, o MET, en español) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, en donde se hace uso de su carácter ondulatorio con la posibilidad de refractarlos y así generar una imagen completa. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión son (Figura A4.3):

- **Cañón de electrones**, que emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen (dependiendo que tipo de microscopio electrónico es), creando una imagen aumentada.
- **Lentes magnéticas** para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- **Sistema de vacío** es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- **Placa fotográfica o pantalla fluorescente** que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- **Sistema de registro** que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser un ordenador.

La Información que suministra esta técnica son: imágenes directas de la estructura de secciones muy delgadas de material (100 – 200 Å) y diagramas de difracción orientados de electrones. Para esto, los modos de formación de la imagen pueden ser en campo claro (con el haz transmitido), en campo oscuro (con electrones dispersados) o imagen difractada.

Como características del equipo se tiene que el porta-muestras (rejilla o anillo circular) debe estar perpendicular al eje óptico del microscopio y cerca del foco de la lente objetivo. Este aditamento, permite que la muestra se desplace lateralmente  $\pm 1\text{mm}$ , gire  $360^\circ$ , se incline  $\pm 60^\circ$  y en algunos casos se pueda calentar.



**Figura A4.3.** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

El archivo “Anexos informe” que acompaña este documento muestra los datos originales y demás información reportada por la técnica.