



# **Gestão de risco ocupacional referente à incorporação de nanomateriais multifuncionais e leves em materiais e estruturas cerâmicas**

**ACARDYO KEDY SANTOS NAZARÉ DA TRINDADE**  
(Licenciatura em Engenharia Química)

Dissertação para a obtenção de Grau de Mestre em  
**Engenharia Qualidade e Ambiente**



**Orientadores:**

Doutora. Helena Nobre Gouveia  
Prof. Doutor João Fernando Pereira Gomes

**Júri:**

Presidente: Prof. Doutora Isabel Maria da Silva João

Orientador: Prof. Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogal: Doutora Paula Cristina da Silva Albuquerque

**Lisboa**  
**Junho 2022**



# **Gestão de risco ocupacional referente à incorporação de nanomateriais multifuncionais e leves em materiais e estruturas cerâmicas**

**ACARDYO KEDY SANTOS NAZARÉ DA TRINDADE**  
(Licenciatura em Engenharia Química)

Dissertação para a obtenção de Grau de Mestre em  
**Engenharia Qualidade e Ambiente**



## **Orientadores:**

Doutora. Helena Nobre Gouveia  
Prof. Doutor João Fernando Pereira Gomes

## **Júri:**

Presidente: Prof. Doutora Isabel Maria da Silva João  
Orientador: Prof. Doutor João Fernando Pereira Gomes  
Vogal: Doutora Paula Cristina da Silva Albuquerque

**Lisboa**  
**Junho 2022**

***“Tudo parece impossível, até que seja feito”***  
*Nelson Mandela*



## *AGRADECIMENTO*

Em primeiramente, agradeço a Deus e a todos que apoiram o meu percurso escolar e a principalmente a todos que sustentaram o meu progresso e desenvolvimento na elaboração da dissertação e é com grande estima, que agradeço a ajuda de todas as pessoas com quem colaborei durante a realização deste trabalho, nomeadamente:

❖ O meu orientador Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes, Professor Coordenador com Agregação, Tecnologia Química, Área Departamental de Engenharia Química - do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL) - pelo ensinamento, acompanhamento, que sempre disponibilizou ao longo do tempo, pela orientação e motivação nos momentos mais críticos no trabalho e, acima de tudo no discernimento e na clarividência de todo conteúdo técnico e científico necessário para a execução do trabalho. Agradeço pela sua disponibilidade constante para qualquer esclarecimento e auxílio na execução desta tarefa.

❖ À minha orientadora, Doutora Helena Gouveia e toda a sua equipa em nome do ISQ pelo suporte e apoio ao longo desta jornada auxiliando naquilo que foi determinante e agradeço igualmente a ajuda prestada e o acompanhamento em vários domínios desta dissertação;

❖ À Rita Soares do ISQ, pelos esclarecimentos prestados durante a realização da componente prática deste trabalho, bem como pela ajuda prestada em vários domínios desta tese;

❖ Aos meus colegas, por me ajudarem de forma incansável na realização deste trabalho bem como na discussão de ideias sobre algumas temáticas inseridas nesta dissertação, mais precisamente no que diz respeito a organização e elaboração de alguns temas da dissertação.

❖ À minha família, nomeadamente aos meus pais e irmãos e à minha namorada e companheira Nicole Costa e amigos Sílvia Baptista e Engenheiro Artur Baptista agradeço pelo apoio, paciência, carinho e dedicação, ao longo de todos estes anos e pela sua colaboração na revisão do texto.

**A todos e a todas o meu muito obrigado!**

## **RESUMO**

Na indústria cerâmica a utilização dos nanomateriais tem vindo a aumentar de forma considerável desde os tempos mais remotos até a atualidade, o que leva com que seja necessário a implementação de mecanismos e ferramentas que visam a identificar os riscos associados a exposição de nanomateriais.

Neste trabalho, iremos abordar de forma mais abrangente a definição e caracterização dos nanomateriais e nanopartículas e a suas diversas aplicações posteriormente a sua implementação em materiais leves da indústria cerâmica, tendo sempre em atenção as consequências e os meios de contactos que derivam depois em problemas de saúde de extrema gravidade para o trabalhador.

Assim, a gestão de avaliação de risco pressupõe uma comparação de dois métodos de avaliação de risco neste caso particular a Nanosafer e a Sttofmanager, que permitem diferentes tipos de indústrias cerâmicas que incorporam nanomateriais nos materiais leves e multifuncionais nos seus produtos obterem uma melhor avaliação de risco, como iremos verificar , para que seja possível medidas que visam a prevenir e aumentar a proteção do risco de exposição.

O processo de produção de indústria cerâmica o risco de exposição esta associado a diversas partes do processo que vão desde preparação da matérias-primas e inclusive a produção ou acabamento dos produtos e estas fases são todos tido em conta para avaliação.

O que é importante para a realização de avaliações de risco, neste caso, onde iremos efetuar uma comparação de duas ferramentas de avaliação de risco tendo como base os dados fornecidos pelos produtos em causa como pelos trabalhadores que estão expostos ao risco o que será fundamental para que se crie cada vez mais condições e processos mais eficazes para a segurança e proteção dos trabalhadores.

Após a comparação dos métodos da avaliação do risco de exposição a nanopartículas, as medidas de controlo recomendadas inserem-se no âmbito da melhoria/criação de condições de exaustão ou de ventilação local, bem como de medidas de contenção como de criação de uma metodologia de avaliação simples que permite uma interpretação dos resultados e tomadas de posição com relação aos riscos e as medidas a tomar para o controlo de risco.

**Palavras-chaves:**

Nanomateriais, nanopartículas, nanotecnologias, ferramentas de avaliação de riscos, boas práticas em segurança e higiene no trabalho, medidas preventivas nanopartículas, indústria cerâmica, exposição ocupacional, emissão nanopartículas, deposição nanopartículas, sistema respiratório, controlo de exposição.



## *ABSTRACT*

In the ceramic industry, the use of nanomaterials has been increasing considerably from the most remote times until now, which leads to the need for the implementation of mechanisms and tools aimed at identifying the risks associated with exposure to nanomaterials.

In this work, we will address, more comprehensively, the definition and characterization of nanomaterials and nanoparticles and their various applications later their implementation in light materials of the ceramic industry, always considering the consequences and means of contact that derive later in extreme serious health problems for the collaborator. Therefore, risk assessment management presupposes a comparison of several risk assessment methods in this case Nanosafer and Sttofmanager, which allow different types of ceramic industry that incorporate nanomaterials into a lightweight and multifunctional materials in their products as we will see in two study cases take measures to prevent and increase the protection of exposure risk.

In the production process of the ceramic industry the risk of exposure is associated with various parts of the process ranging from preparation of raw materials and including the production or finishing of products and these phases are all considered for evaluation.

What is important for carrying out risk assessments, in this case, where we will make a comparison of two risk assessment tools based on the data provided by the products concerned and by the workers who are exposed to the risk, which will be essential for more and more effective conditions and processes for the safety and protection of workers.

After comparing the methods of risk assessment of exposure to nanoparticles, the recommended control measures fall within the scope of the improvement/creation of exhaustion or local ventilation conditions, as well as containment measures such as the creation of a simple assessment methodology that allows easy interpretation of results and position allocated to the risks and measures to be taken for risk control.

**Keywords:**

Nanomaterials, nanoparticles, nanotechnologies, risk assessment tools, good practices in safety and hygiene at work, nanoparticle preventive measures, ceramic industry, occupational exposure, nanoparticle emission, nanoparticle deposition, respiratory system, exposure control.



## ÍNDICE

AGRADECIMENTO.....	VII
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	XI
ÍNDICE.....	XIV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XVI
ÍNDICE DE TABELAS.....	XVIII
EQUAÇÕES.....	XIX
ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XX
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Enquadramento.....	1
1.3 Objetivos e metodologias.....	2
1.4 Estrutura da dissertação.....	2
2 DEFINIÇÕES GERAIS.....	3
2.1 Definição de nanotecnologia, nanomateriais, nanopartículas.....	3
2.1.1 Nanotecnologia.....	3
2.1.2 Nanomateriais.....	4
2.1.3 Métodos de síntese de nanomateriais.....	6
2.1.5 Classificação de nanomateriais.....	9
2.1.7 Diferença entre nanopartículas e partículas ultrafinas.....	13
2.1.8 Perigos da exposição de Nanomateriais.....	14
2.1.8.1 Toxicidade.....	14
2.1.8.2 Explosão e fogos.....	16
2.1.8.3 Radiação.....	16
2.2 Exposição de nanomateriais.....	17
2.2.1 Diferentes tipos de fontes de exposição.....	17
2.2.2 Vias de exposição e efeitos na saúde.....	19
2.2.3. Valores limites de exposição ocupacional.....	21
2.3 Avaliação de exposição.....	23
2.4 Gestão de riscos.....	23
2.5 Identificação de risco.....	25
2.6 Métodos de avaliação de riscos.....	26
2.6.1 Métodos de avaliação de risco banda de controlo ( CB).....	29
2.6.2 Diferentes tipos de métodos de avaliação de risco.....	31

2.6.3	Métodos de avaliação de risco: StoffenmanagerNano, NanoSafer, LICARAnanoSCAN, GUIDEnano .....	34
2.6.3.1	Stoffenmanager Nano .....	34
2.6.3.2	NanoSafer .....	36
2.6.3.3	LICARA nanoSCAN .....	37
2.6.3.4	GUIDEnano .....	39
2.7	Prevenção e controlo dos riscos .....	39
2.8	Avaliação das medidas de controlo .....	41
3	INDÚSTRIA CERÂMICA .....	43
3.1	Enquadramento .....	43
3.2	Indústria cerâmica mundial.....	45
3.3	Indústria cerâmica europeia .....	45
3.4	Indústria cerâmica em Portugal .....	47
3.5	Processo produtivo.....	52
3.6	Novos métodos de produção de nanopartículas cerâmicas.....	57
4	CONTEXTUALIZAÇÃO .....	61
4.1	Descrição .....	61
4.1.1	Procedimento experimental .....	61
4.2	Avaliação de riscos (aplicada a linhas piloto).....	67
4.2.2	Equipamentos e materiais para aplicação recolha, medição e análise de nanomateriais .....	67
5	RESULTADOS DAS MONITORIZAÇÕES .....	69
5.1	Discussões de resultados e conclusões .....	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	76
	ANEXOS .....	82
	Anexo I .....	82
	Anexo II.....	102
	Anexo III.....	103

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Diagrama do esquema de nanotecnologia elaborado pelo discente</i> .....	3
<i>Figura 2 - Escala dos nanomateriais (NM), adaptada de [11]</i> .....	4
<i>Figura 3 - Estrutura molecular C<sub>60</sub> [13]</i> .....	5
<i>Figura 4 - Diagrama conceptual: (A) Nanotubo de carbono de parede única (SWCNT); nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT) [13]</i> .....	6
<i>Figura 5 - Síntese de nanomateriais , abordagens top-down e battom-up elaborado pelo discente adaptado de [19]</i> .....	6
<i>Figura 6 - Os principais passos a ser considerado no processo de identificação do nanomaterial [21]</i> .....	7
<i>Figura 7 - Hierarquia de termos relacionados a nano-objetos [7]</i> .....	9
<i>Figura 8 - Diagrama geral de nanotecnologia elaborada pelo discente</i> .....	11
<i>Figura 9 - Esquema de exposição dos nanomateriais [38]</i> .....	17
<i>Figura 10 - Sistema respiratório, modelo de diversas regiões do pulmão humano [39]</i> .....	20
<i>Figura 11 - Modelo de gestão de risco adaptado de [28]</i> .....	24
<i>Figura 12 - Imagem da web do Stoffenmanager Nano, adaptado da web</i> .....	34
<i>Figura 13 - Imagem da plataforma Nanosafer, adaptado da web</i> .....	36
<i>Figura 14 - Imagem da plataforma Licara nanoSCAN, adaptado da web</i> .....	38
<i>Figura 15 - Variação da produção cerâmica no mundo [60]</i> .....	45
<i>Figura 16 - Produção cerâmica na UE-27 [57]</i> .....	46
<i>Figura 17 - Comportamento das vendas de produtos cerâmicos por subsetores em Portugal [61]</i> .....	51
<i>Figura 18 - Processo geral de produção de revestimentos cerâmicos [57]</i> .....	52
<i>Figura 19 - Etapas do processo de fabrico pela via seca ( prensagem ) [62]</i> .....	53
<i>Figura 20 - Fluxograma do processo de fabrico por prensagem por via seca [62]</i> ....	54
<i>Figura 21 - Etapas do processo de fabrico pela via semi- húmida (extrusão) [62]</i> ...	55

<i>Figura 22 - Etapas do processo extrusão de fabrico por via seca [62].....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 23 - Fluxograma do processo de via seca e via semi-húmida por extrusão [62] .....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 24 - Fluxograma para a classificação dos materiais de acordo com a definição de EC NM, adaptado de [21] .....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 25 - Sistema de filtração de mercúrio, com cortina de água, facultado pelo ISQ .....</i>	<i>67</i>

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 2 - Técnicas para determinação de nanomateriais [25]</i> .....	8
<i>Tabela 3 - Setores de atividades onde utilizam nanotecnologias [28]</i> .....	12
<i>Tabela 1 - Análise comparativa entre partículas ultrafinas e nanopartículas [31]</i> .....	13
<i>Tabela 4 - Fonte de emissão de nanopartículas [28]</i> .....	18
<i>Tabela 5 - Exemplos de situações de exposição profissional, tarefas/etapas de processos [30]</i> .....	19
<i>Tabela 6 - Diferentes tipos de nanopartículas e os valores limites de exposição [14]</i> ..	22
<i>Tabela 7 - Apreciação do risco na presença de nanomateriais [46]</i> .....	25
<i>Tabela 8 - Estado da arte para avaliação versus exposição, adaptado de [48]</i> .....	29
<i>Tabela 9 - Banda de controlo atribuição de ABPI de Pardue's [49]</i> .....	31
<i>Tabela 10 - Métodos para avaliar o risco de exposição dos trabalhadores às NPF mais populares [50]</i> .....	33
<i>Tabela 11 - Resumo de faixas das ferramentas de controlo de nanomateriais [52][38]</i>	37
<i>Tabela 12 - Medidas de segurança que são tomadas quando uma determinada faixa de controle de risco é definida [47]</i> .....	41
<i>Tabela 13 - Enquadramento da indústria cerâmica em Portugal segundo a CAE [61]</i>	48
<i>Tabela 14 - Caracterização da indústria de cerâmica nacional por subsetor [56]</i> .....	50
<i>Tabela 15 - Componentes com valores limites ambientais de exposição profissional do Carboneto de silício [64]</i> .....	65
<i>Tabela 16 - Resultados obtidos nos questionários sobre a utilização de SiC e SurfaShield (TIO2)</i> .....	73

## ***EQUAÇÕES***

*Equação 1 Valores de exposição em mg/m<sup>3</sup> para um dado agente ..... 22*

*Equação 2 Valores de exposição em ppm para um dado agente ..... 22*

## *ABREVIATURAS E SIGLAS*

ABPI	Associação da Indústria Farmacêutica Britânica
ACGIH	Conferência Americana de Higienistas Industriais
ACIMAC	Associação de Fabricantes Italianos de Máquinas e Equipamentos para Cerâmica
ADME	Adsorção, distribuição, metabolismo e excreções
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AFM	Microscópio de Força Atômico
ANP	Nanopartícula transportadas pelo ar
APICER	Associação Portuguesa das Indústrias de Cerâmica e Cristalaria
BET	(Brunauer, Emmett, Teller) método para determinar a Área Superficial Específica
CAE	Classificação das Atividades Económicas
CAS	Divisão da Sociedade Americana de Química
CB	Método de Bandas de Controle
CE	Comissão europeia
CMR	(Carcinogenic, Mutagenic, or toxic for Reproduction) Carcinogénico, Mutangénico ou Tóxico para Reprodução
CMAR	Carcinogénico, Mutangénico, Asmogénico, Toxina Reprodutiva
D	Dimensão
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de – raio X
EN	Norma europeia
ENM	Engenharia de Nanomateriais
ENP	Engenharia de nanopartículas projetadas
EPI	Equipamentos de proteção individual
EUA	Estados Unidos de América
EU	União Europeia
FPP3	Máscaras de Proteção contra aerossóis e/ou líquidos muito tóxicos (ex:Berílio, Níquel, Urânio e Madeiras Exóticas).
G	Gestão de Risco
g	Gramas
h	Hora

HB	Bandas de perigo ou de controlo das ferramentas de avaliação de nanomateriais
HS	Nomenclatura aplicável a nível internacional a produtos cerâmicos extracomunitários
HVLP	(High Volume Low Pressure)
IARC	Agência Internacional de Investigação do Cancro
ICRP	Comissão Internacional de Proteção Radiológica
I&D	Investigação e desenvolvimento
IBE	Índice biológico de exposição
IBM	Empresa dos EUA da área da informática
INE	Instituto Nacional de Estatística
ISO	Organização Internacional de Normalização
ISQ	Instituto de Soldadura e Qualidade
Kg	Quilograma
L	Litros
m	Unidade de medida de metro
MWCNT	Nanotubos de paredes múltiplas
MSDS	Folha de Dados de Segurança do Material
MET	Microscopia eletrónica de transmissão
MEV	Técnicas de microscopia eletrónica de varredura
mg	Miligrama
mm Hg	Milímetro de mercúrio (mmHg) é uma unidade de pressão
Mr	Massa molecular relativa
NACE	Classificação estatística das atividades económicas na Comunidade Europeia
nm	Nanómetros
NM	Nanomateriais
NIOSH	Instituto Nacional de Segurança Ocupacional
N P	Norma portuguesa
NPs	Nanopartículas
NRCWE	Centro Nacional de Pesquisa para o Ambiente de Trabalho
NRV	Valor de nano-referência

OEL	Limites de Exposição Ocupacional
OH	Grupo hidroxilo
OCDE	Organização Europeia de Cooperação Económica
p	Pressão
P	Perigo
PBT	Componentes considerados bioacumulativos e tóxicos persistentes
PIB	Produto Interno Bruto
<i>pm</i>	Picómetros
PME	Pequenas médias empresas
R	Risco
REACH	Regulamento relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição dos produtos químicos
SEM	Microscópio eletrónico de Varredura
SI	Sistema internacional
SiC	Carboneto de silício
SPS	Sinterização por Plasma de Faísca
STEL	Limite de exposição de Curto Prazo
STM	Microscópio de Corrente de Tunelamento
SWCNT	Nanotubo de carbono de parede única
T	Temperatura
TEM	Microscópio Eletrónico de Transmissão
TNO	Organização holandesa independente de pesquisa científica aplicada
UV	Ultra violeta
UFPs	Partículas ultrafinas
XPS –X-ray	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
VLE	Valor-limite de exposição
VLE-CD	Valor-limite de exposição curta duração
VLE-CM	Valor-limite de exposição de concentração máxima
VLA-ED	Valor Limite Ambiental-Exposição Diária
VLE-MP ou TLV-TWA	Valor-limite médio diário ponderado
vPvB	Muito bioacumulativo e muito persistente

WEL	Limite de exposição de trabalho
°C	Graus Celsius
Å	Angström, uma unidade de comprimento equivalente a 0,1 nanómetro
$\rho$	Densidade
$\mu\text{m}$	Microméetro

# CAPÍTULO I-INTRODUÇÃO

## 1 INTRODUÇÃO

### *1.1 Motivação*

Os nanomateriais têm sido responsáveis por diversos avanços tecnológicos nas mais diversas áreas. Existem estudos sobre a origem dos mesmos e as suas potencialidades, o que tem suscitado o desenvolvimento e realização de diversos estudos no âmbito do surgimento de novos materiais.

Contudo, com os maiores avanços no campo da utilização dos nanomateriais, existe também a necessidade de estudar e avaliar os riscos associados à sua utilização, existindo já diversos estudos, mas ainda há uma grande lacuna no que concerne a investigação sobre o mesmo. Em Portugal ainda existem poucos estudos efetuados em torno de ferramentas de avaliação de risco que possam vir a contribuir para as melhorias de utilização de nanomateriais na indústria cerâmica.

### *1.2 Enquadramento*

Num mundo em grande transformação, a indústria cerâmica é um setor industrial de grande impacto na economia global que tem beneficiado dos avanços nos materiais e nas tecnologias de processamento. O fabrico de cerâmica tem um forte potencial para a formação e emissão de partículas aerotransportadas, o que significa que os trabalhadores dessas indústrias estão em potencial risco de exposição [1].

Uma vez que os investigadores, e os trabalhadores destas indústrias são os primeiros a serem expostos a nanomateriais potencialmente perigosos, a avaliação adequada da exposição ocupacional é uma área de preocupação fundamental. Por conseguinte, foram desenvolvidas várias ferramentas baseadas em bandas de controlo (CB) para avaliar e gerir os riscos potenciais associados à exposição profissional a nanomateriais [2].

Com base nestas ferramentas serão efetuados estudos a nanomateriais incorporados em materiais leves na indústria cerâmica, efetuando uma comparação entre duas ferramentas de avaliação que permitem uma melhor **“Gestão de risco ocupacional referente à incorporação de nanomateriais multifuncionais e leves em materiais e estruturas cerâmicas”**.

### *1.3 Objetivos e metodologias*

A metodologia utilizada para a realização do presente trabalho foi baseada nos guias interpretativos, na base do trabalho de pesquisa bibliográfica de livros, artigos e consulta de sítios, e dados facultados pelo ISQ sobre o tema em análise **“Gestão de risco ocupacional referente à incorporação de nanomateriais multifuncionais e leves em materiais e estruturas cerâmicas”** com objetivo de encontrar a melhor ferramenta de avaliação de risco a ser implementado na indústria cerâmica.

### *1.4 Estrutura da dissertação*

Este trabalho encontra-se organizado em 5 capítulos: na Introdução é apresentado o enquadramento do tema, motivação, objetivos e estrutura da dissertação. No segundo introduzem-se os assuntos em estudo que abrange as definições gerais sobre a nanomateriais que vai desde a classificação até à introdução dos diferentes métodos de avaliação de risco e de exposição. No terceiro capítulo apresenta-se a abordagem sobre o estado geral da indústria cerâmica.

No quarto capítulo aborda-se os dois métodos de avaliação de risco na implementação a dois processos da indústria cerâmica. No quinto capítulo apresenta-se a parte referente à discussão e tratamentos de resultados monitorizados e as respetivas conclusões e, abordando-se também as vantagens e a desvantagens na utilização destes processos. São sintetizadas as considerações fulcrais obtidas com este trabalho, apresentando-se uma perspetiva de futuros desenvolvimentos que se consideram importantes, de modo a aprofundar o conhecimento sobre o assunto em estudo.

# CAPÍTULO II

## 2 DEFINIÇÕES GERAIS

### 2.1 Definição de nanotecnologia, nanomateriais, nanopartículas

A palavra nano é derivada de prefixo da palavra grega “anão”, de acordo com a norma ISO/TS:2008, significa um bilionésimo de uma unidade [3].

#### 2.1.1 Nanotecnologia

*Richard Feynman* foi o primeiro cientista a chamar a atenção para as nanotecnologias, em 1959 na reunião anual da American Physical Society intitulada, "*There is plenty of room at the bottom* (Há muito espaço lá em baixo)", [4], num convite para entrar em um novo campo da física", ainda a palavra não era generalizada [5].

Há cerca de um século que a nanotecnologia é uma área de pesquisa intensa, por esta razão ainda existe uma grande margem de crescimento e desenvolvimento. A palavra nanotecnologia foi usada pela primeira vez em 1974 por *Nório Taniguchi* em referência a tolerâncias dimensionais de acabamento para semicondutores [6].

A nanotecnologia é um termo abrangente e inclui:

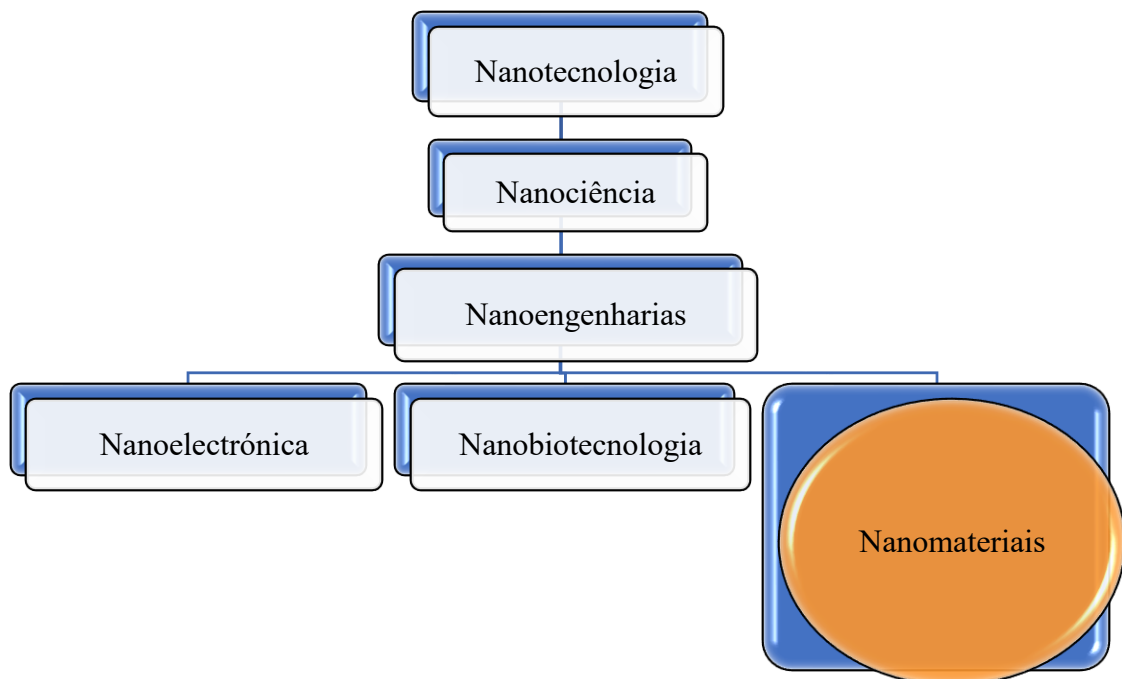


Figura 1 - Diagrama do esquema de nanotecnologia elaborado pelo discente

No entanto, em 1981, após o desenvolvimento do microscópio (STM – *Scanning Tunneling Microscopy*), pelos investigadores da IBM, *Gerd Binnig e Heinrich Rohrer*, começou a ser possível observar a matéria em nanoescala [7].

Existem ainda outros tipos de microscópios que possibilitam a análise de objetos à escala nanométrica tais como: o microscópio de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscope*) e o microscópio eletrónico de varrimento (SEM – *Scanning Electron Microscope*). Atualmente existe o microscópio eletrónico de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscope*) capaz de produzir imagens com resoluções na ordem dos 50 picómetros ( $50 \text{ pm} = 0.05 \text{ nm}$ ), [8], que ajudou a compreender do ponto de vista de tamanho a relevância das nanopartículas (NPs) [3].

### 2.1.2 *Nanomateriais*

Os nanomateriais são definidos como materiais com qualquer dimensão externa na nanoescala ou tendo uma estrutura interna ou estrutura de superfície na nanoescala, com dimensões externas com uma gama de tamanho variável entre 1 e 100 nm (nanómetros), correspondendo à milésima parte do metro (SI) [9].

A nanoescala representada na (Figura 2), refere-se à matéria que ocupa um espaço que é igual a dez biliões de metro (SI). Neste sentido podemos verificar que um glóbulo vermelho tem aproximadamente 7000 nanómetros (nm) de diâmetro e um cabelo humano de 50 a 80 000 nm, o que ajuda a compreender de forma real a dimensão de um nanomaterial e consequentemente de nanopartículas [10] [11].

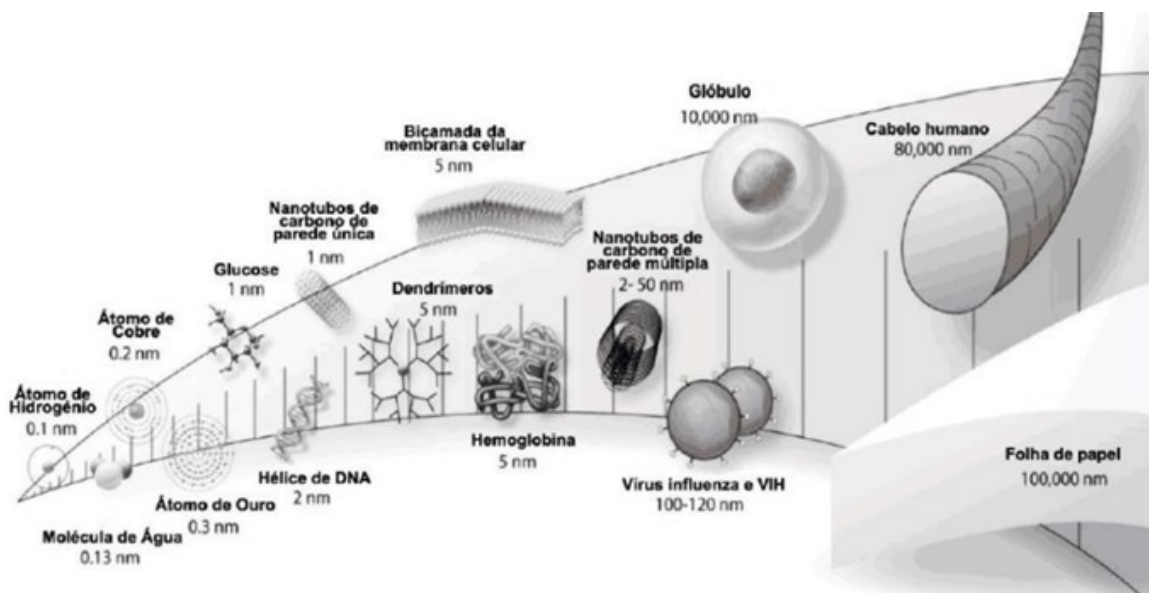


Figura 2 - Escala dos nanomateriais (NM), adaptada de [11]

Como comparação, o diâmetro de um átomo de carbono é cerca de 0,25 nm, e a distância entre os átomos de carbono é de 0,15 nm. Os nanomateriais são, portanto, maiores do que átomos individuais ou mesmo em pequenos grupos de átomos. Os exemplos da natureza dos objetos de tamanho nanométrico incluem moléculas de DNA, que têm um diâmetro de 25 nm e proteínas que têm tipicamente 10 nm de comprimento [12].



*Figura 3 - Estrutura molecular C<sub>60</sub> [13]*

Em 2011, a CE emitiu uma recomendação sobre a definição de nanomaterial que transcreve como sendo, “um material natural, acidental ou manufacturado, contendo partículas num estado não ligado como um agregado e como um aglomerado, onde (50%) das dimensões externas, está na faixa de tamanho 1 e 100 nm” [14].

Desde então, o uso de materiais e estruturas em nanoescalas em produtos comerciais aumentou os preços amplamente, de forma genérica, Um material pode ser considerado um nanomaterial, se for constituído por nanopartículas em mais de 50% da sua constituição [15]. Salienta-se, no entanto, que as nanopartículas podem-se apresentar como partículas isoladas e aglomeradas por forças fracas, como as Van der Waals ou como agregados por ligações fortes, como as covalentes [11].

Entretanto, excepcionalmente, são consideradas para casos específicos, quando existem preocupações, tais como: ambiente, saúde, segurança e competitividade, em que o limite de concentração é reduzido para menos de 50% para fulerenos, grafenos e os nanotubos de carbono de parede única com uma ou mais dimensões externas abaixo de 1 nm, considerados nanomateriais independentemente da concentração [16]. Esta última definição considera que os materiais ou nanomateriais são maiores ou menores do que a faixa nanoescala, demonstrando as propriedades e fenómenos que são característicos da própria dimensão [17].

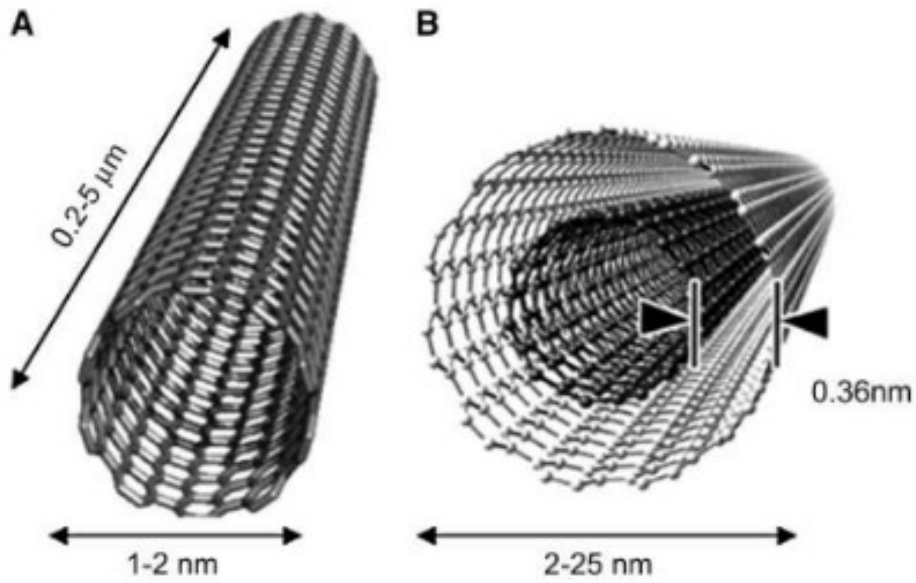


Figura 4 - Diagrama conceptual: (A) Nanotubo de carbono de parede única (SWCNT); nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT) [13]

### 2.1.3 Métodos de síntese de nanomateriais

Na obtenção de nanopartículas, segue-se duas estratégias: *top-down* e *bottom-up* [18]

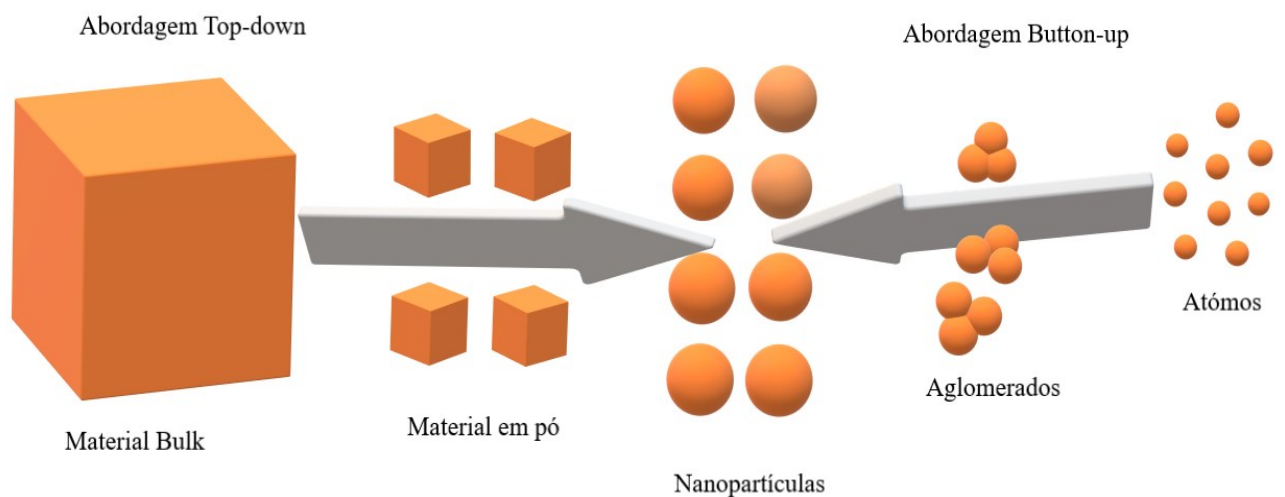


Figura 5 - Síntese de nanomateriais, abordagens top-down e bottom-up elaborado pelo discente adaptado de [19]

A estratégia *top-down* envolve a ultra miniaturização a partir de materiais de maiores dimensões que resulta em materiais cada vez mais pequenos, que funcionam do topo para a base [20].

Ao passo que a estratégia *bottom-up* envolve a aglomeração de unidades mais pequenas, átomos e moléculas para a obtenção de uma estrutura maior [19].

#### 2.1.4 Caracterização de nanomateriais

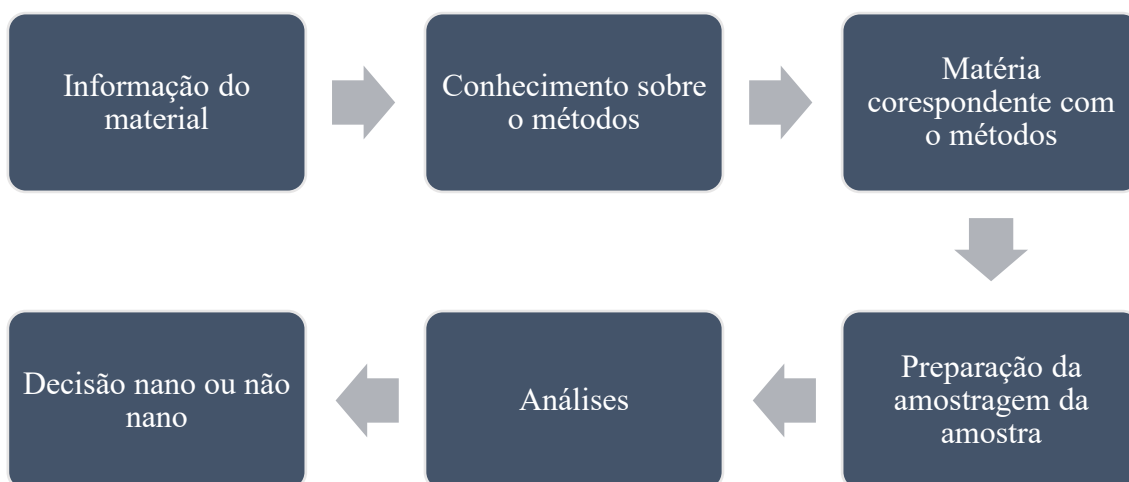


Figura 6 - Os principais passos a ser considerado no processo de identificação do nanomaterial [21]

Para caracterizarmos os nanomateriais utilizamos um conjunto de técnicas e métodos que consiste primeiramente na identificação dos nanomateriais e, posteriormente, na sua caracterização físico-química.

Esta caracterização é fundamental para explorar o potencial dos nanomateriais e otimizar as características dos produtos que os contenham. A definição destas propriedades tem também especial importância nas questões de segurança e riscos para a saúde. Ao analisar as nanopartículas, as características que se procuram obter são as seguintes [22]:

- Tamanho e forma das partículas;
- Características superficiais, tais como a superfície específica;
- Composição química e carga;
- Outras, como a sua dispersão, estabilidade às radiações UV e estabilidade térmica.

Estas características são importantes porque permite identificar e caracterizar as nanopartículas e posteriormente classificá-las de acordo com a dimensão e de acordo com diferentes grupos de nanopartículas consoante a sua composição química e carga.,

A escolha do método de identificação é feita com base nas restrições do tipo de amostra, informação desejada e o custo da realização desse método [23].

Por outro lado é importante termos em conta alguns parâmetros como a sua morfologia (tamanho), a área e a composição química superficial e para isso utilizamos técnicas tais como a microscopia eletrónica TEM, SEM, AFM [24], já mencionadas no subcapítulo 1.

Na caracterização de nanomateriais foram desenvolvidas as seguintes técnicas para a quantificação e avaliação da toxicidade, como podemos verificar na tabela que se segue onde se resume as principais técnicas utilizadas para determinar a dimensão, a área superficial e a composição das nanopartículas.

*Tabela 1 - Técnicas para determinação de nanomateriais [25]*

<b>Técnica</b>	<b>Aplicação / Característica</b>
<b>Difração de raios X</b>	Estrutura Cristalina
<b>Dispersão de luz dinâmica</b>	Tamanho das partículas (suspensão), distribuição por tamanhos
<b>Sedimentação por centrifugação</b>	Distribuição dos tamanhos das partículas / complexo
<b>Cromatografia</b>	Boa resolução, pequeno volume de amostra/lenta
<b>Microscopia de força atómica</b>	Boa resolução / imagens 3D, analisa a superfície
<b>Área superficial específica (BET)</b>	Tamanho das partículas, área superficial, simples, considera as partículas como esferas monodispersas
<b>Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)</b>	Morfologia da superfície, tamanho das partículas / boa resolução
<b>Microscopia eletrónica de transmissão (MET)</b>	Estrutura local e morfologia
<b>Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX)</b>	Composição da superfície e mapeamento elementar
<b>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS –X-ray Photoelectron Spectroscopy)</b>	Análise química da superfície

### 2.1.5 Classificação de nanomateriais

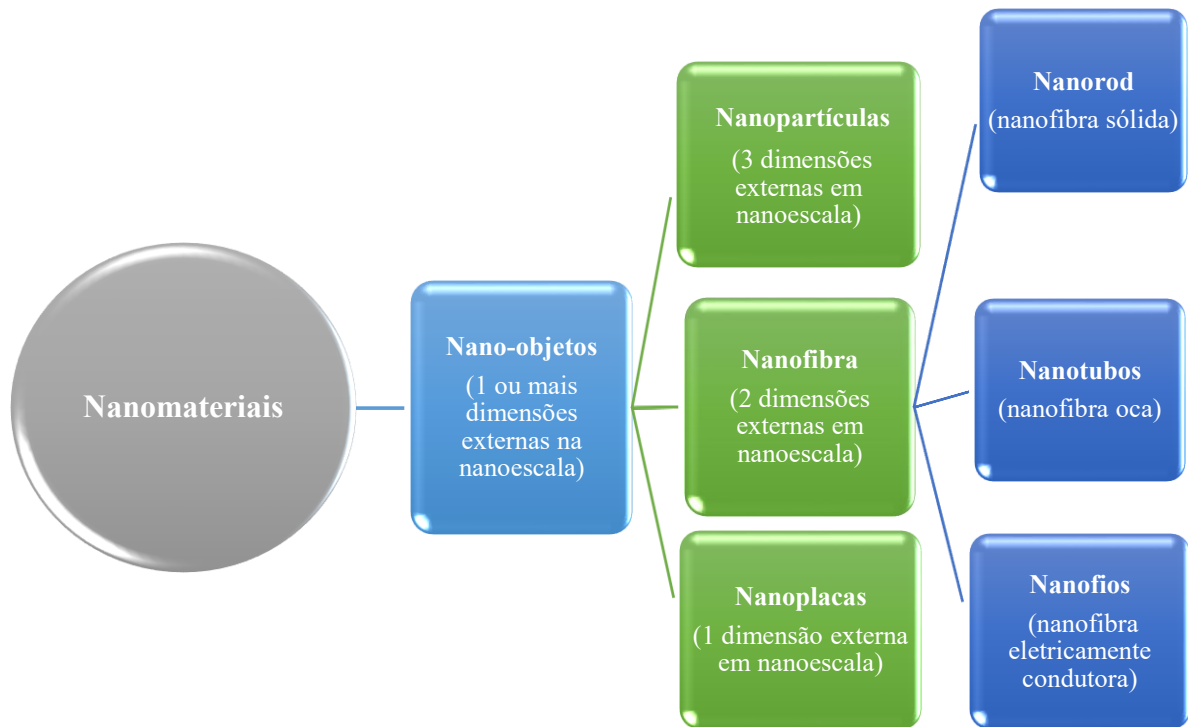


Figura 7 - Hierarquia de termos relacionados a nano-objetos [7]

O esquema representa os nanomateriais existentes onde podemos destacar os seguintes: nanoplacas, nanofibras e nanopartículas, constatando-se que a diferença entre os mesmos tem por base a extensão, a dimensão e a nanoescala [26].

Na classificação dos nanomateriais, é fundamental termos em conta de que existe uma vasta gama de nanopartículas e, por outro lado, é importante dividirmos os nanomateriais em duas classes, os que são de origem natural e os que foram surgindo com a evolução tecnológica.

As fontes de origem natural são, nomeadamente, erupções vulcânicas, incêndios florestais, poluição marinha, as fontes de origem antropogénica não intencional são poluição industrial, emissões de gasóleo, diversos tipos de combustão, poluição no interior dos edifícios ou intencional (NP manufacturadas na escala industrial ou na escala laboratorial, relacionada com atividades de I&D).

Por este motivo classificamos as nanopartículas de acordo com a sua morfologia, tamanho e propriedades químicas, como podemos verificar nas alíneas seguintes [27]:

- a) As NPs baseadas em carbono são os fulerenos e os nanotubos de carbono. Representam as duas maiores classes em que as NPs de carbono estão presentes. Devido às suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, estes materiais são comercialmente aplicados em enchimentos, adsorventes gasosos ou como suporte para catalisadores inorgânicos e orgânicos [27].
- b) As NPs metálicas são essencialmente compostos por metais precursores, devido às suas propriedades únicas, o cobre (Cu) a prata (Ag) e o ouro (Au), permitindo realizar a observação na zona visível do espectro solar eletromagnético. São estas NPs aplicadas na pesquisa ou investigação para a obtenção, por exemplo, de imagens de alta qualidade com a utilização do microscópio SEM (*Scanning Electron Microscopy*) [27].
- c) As NPs cerâmicas, sendo partículas inorgânicas, originárias essencialmente de processos de calor ou arrefecimento sucessivo, são geralmente encontradas na forma amorfa, policristalina, densa, porosa ou oca. O seu uso tem sido estudado em operações de catalização, foto catálise e foto degradação de corantes [27].
- d) As NPs semicondutoras e os materiais semicondutores possuem propriedades entre os metais e os não-metais, sendo encontradas diversas aplicações na literatura devido a estas propriedades. Por exemplo, as NPs semicondutoras demonstram uma eficiência excepcional em operações de separação de água [27].
- e) As NPs poliméricas, geralmente de base orgânica e de aspeto esférico ou capsular, à escala nano, são facilmente funcionais [27].
- f) Existem as NPs baseadas em lípidos com aplicações biomédicas. A nanotecnologia tem uma área dedicada a este tipo de NPs com o objetivo de estudar e sintetizar NPs deste género para o transporte e libertação de fármacos [27].

As diferentes formas de apresentação das NPs podem provocar a não classificação do material como nanomaterial. De forma genérica, um material pode ser considerado como sendo um nanomaterial se for constituído por nanopartículas em mais de 50% da sua constituição. Salienta-se, no entanto, que, as nanopartículas, podem apresentar-se como partículas isoladas, como aglomerados (juntas por forças fracas como as Van der Waals) ou como agregados (juntas por forças fortes como as covalentes) .

As diferentes formas de apresentação dos nanomateriais podem provocar a não classificação do material como nanomaterial, caso os aglomerados ou agregados de partículas excedam o limite de 100nm definido, apesar de estes continuarem a apresentar propriedades físicas e químicas características dos nanomateriais. Define-se então uma necessidade de caracterização cuidada deste tipo de materiais de forma a se obter uma classificação correta [23].

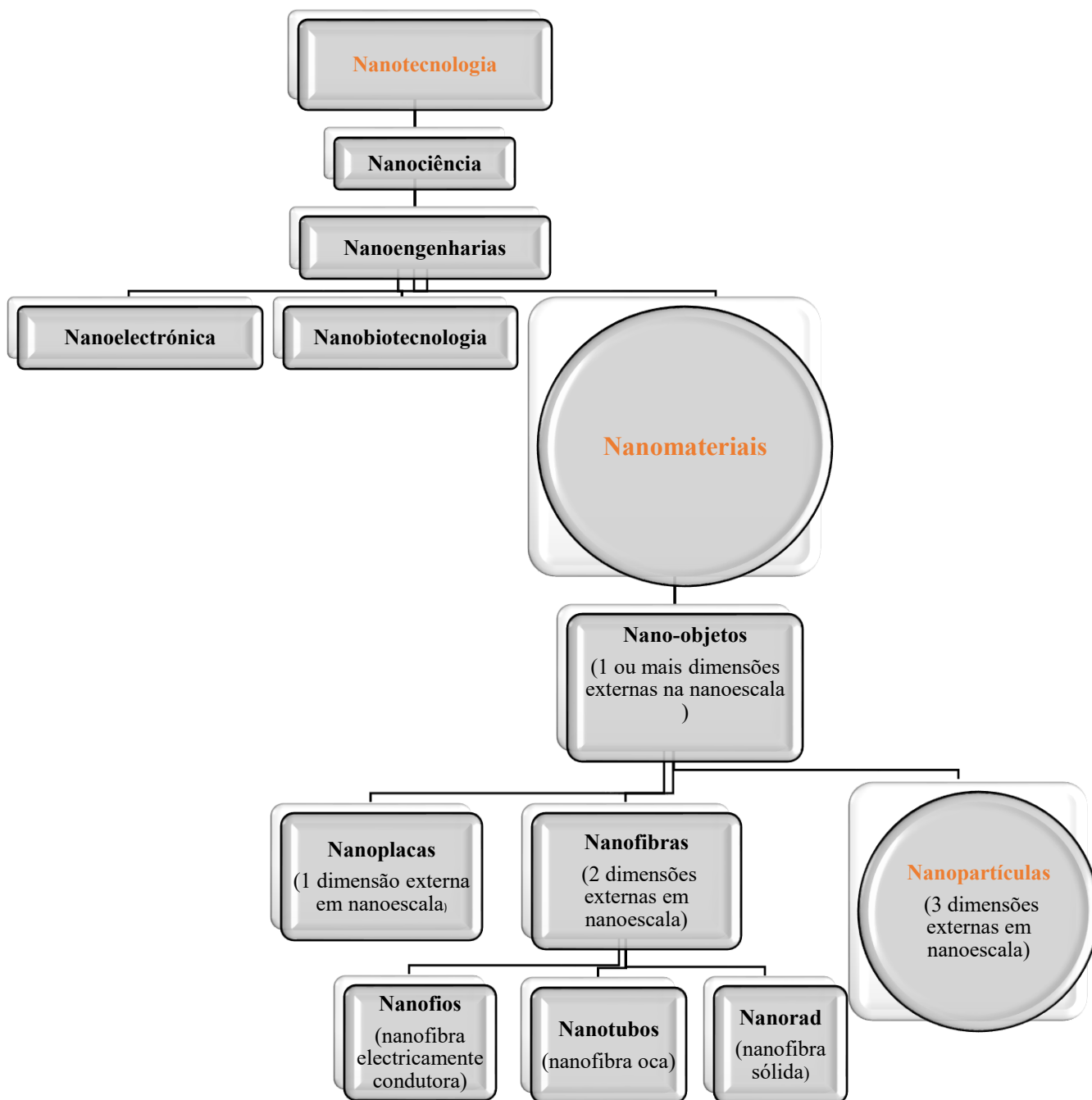


Figura 8 - Diagrama geral de nanotecnologia elaborada pelo discente

### 2.1.6 Aplicações de Nanomateriais

No ano 2020, previu-se que aproximadamente 20% de todos os produtos fabricados no mundo utilizariam nanotecnologias, mas face à alteração da situação socioeconómica no

mundo atual poderemos ter algumas alterações com avanços e recuos das mais diversas atividades.

Os nanomateriais podem ser utilizados em várias áreas tais como: a saúde, a produção de energia não poluente, a aeronáutica, a indústria agroalimentar e outros, como iremos verificar na tabela seguinte:

*Tabela 2 - Setores de atividades onde utilizam nanotecnologias [28]*

<b>Setor de Atividade</b>	<b>Exemplos de aplicações atuais e potenciais</b>
<b>Automóvel, Aeronáutica Espacial</b>	Materiais reforçados e mais leves; Pinturas exteriores com efeitos de cor mais brilhantes, anticorrosivas, anti-riscos e anti-sujidade; Detetores de gelo nas asas dos aviões; Aditivos para diesel permitindo uma combustão mais eficiente; Pneus mais duradouros e recicláveis.
<b>Químico e Construção</b>	<b>Pigmentos; Pós cerâmicos; Inibidores de corrosão; Catalisadores multifuncionais; Vidros anti-riscos e auto laváveis; Têxteis e revestimentos antibacterianos e ultra-resistentes; Isolamentos térmicos</b>
<b>Energético</b>	Células fotovoltaicas de nova geração; Novos tipos de baterias; Janelas inteligentes; Materiais isolantes mais eficazes; Fotossíntese artificial; Armazenamento de hidrogénio.
<b>Saúde e Cuidados Médicos</b>	Aparelhos e meios de diagnóstico com nanodeteção; Terapia genética; Análise de ADN; Nano-implantes e próteses.
<b>Agroalimentar</b>	Nanocápsulas de ómega-3 (adicionadas ao pão).
<b>Cosmética</b>	Crems solares transparentes; Pastas dentífricas mais abrasivas.

Podemos verificar a presença de nanomateriais em muitas atividades do nosso dia a dia, o que permite ainda termos uma melhor perceção sobre o risco e exposição de nanomateriais que podem ser encontrados como subprodutos não intencionais da atividade humana.

### 2.1.7 Diferença entre nanopartículas e partículas ultrafinas

Antes de tudo, é importante estabelecermos as diferenças entre as NPs e as partículas ultrafinas (UFPs), porque em muitos artigos não se consegue perceber a diferença entre estes dois conceitos.

A principal característica que distingue nanopartículas de macropartículas é o elevado valor de área superficial [29].

As nanopartículas e as partículas ultrafinas, são partículas tridimensionais com diâmetro nominal inferior a 100 nm. Sendo as duas terminologias consideradas equivalentes, o termo nanopartícula é aplicado à partícula produzida intencionalmente e destinada a uso industrial, enquanto o termo partículas ultrafinas aplica-se às partículas resultantes, como subproduto ou resíduo de um processo de produção. Muitos processos industriais produzem partículas que possuem dimensões à escala nano mas efetivamente tratam-se de partículas ultrafinas [30].

Os nanomateriais são constituídos totalmente ou parcialmente por nano-objetos e nomeadamente por nanopartículas que lhe conferem características únicas e especiais. Na tabela 1, podemos verificar alguns aspetos diferenciadores entre as partículas ultrafinas e as nanopartículas, o que nos permite perceber que são dois conceitos muito similares, mas com algumas características distintas.

Tabela 3 - Análise comparativa entre partículas ultrafinas e nanopartículas [31] [32]

Aspetos Comparativos	Partículas Ultrafinas ( PM 0,1 µm = 100 nm)	Nanopartículas (NP)
Fonte	Combustão	Manufaturadas (síntese controlada)
Área superfície/volume	Alto	Alto
Uniformidade	Baixa	Alto (tamanho, forma e funcionalidade)
Químicos Orgânicos	Alto	Baixo
Impurezas metálicas	Alta	Varia
Reatividade com o Oxigénio	Sim	Varia
Via Exposição	Inalatória	Inalatória, pele, ingestão e invasiva
Efeitos adversos à saúde	Sim	Por estabelecer

### *2.1.8 Perigos da exposição de Nanomateriais*

De acordo com a definição geral, o perigo biológico, químico ou físico, é um elemento ou um fator que afeta adversamente os indivíduos, o ambiente, o processo ou o produto [3].

- No caso das partículas com valores superiores a 25  $\mu\text{m}$ , quando inaladas, ficam retidas na laringe. As NPs podem deslocar-se até às regiões traqueobrônquicas ou alveolares, constituindo um perigo para a saúde humana [29].
- A deslocação de nanopartículas na zona alveolar é a mais perigosa, uma vez que as NPs, podem ser transferidas para o sangue e ser distribuídas por todo o corpo [29].
- Quanto menores as partículas, mais potencialmente perigosas se tornam, visto que , podem progredir mais no interior do sistema respiratório [29].
- As NPs podem ser tóxicas, o que as tornam perigosas para a saúde pública [29].

#### *2.1.8.1 Toxicidade*

O regulamento REACH tem como objetivo a proteção da saúde humana, face a riscos de produtos químicos e promove também métodos alternativos para a avaliação da toxicidade das substâncias.

Relativamente à toxicidade dos NM, tem-se assumido que estes apresentam, pelo menos, a mesma toxicidade que os materiais na forma não «nano».

No entanto, a observação de que os mesmos constituintes, quando estruturados na forma «nano», revelam propriedades físico-químicas distintas do material de origem, com conseqüente alteração potencial da sua reatividade nos sistemas biológicos. Isso coloca em causa a aplicabilidade das metodologias convencionais à avaliação de efeitos adversos dos NM, gerando também incertezas sobre a robustez dos resultados já publicados.

Assim, tais especificidades dos NM devem ser consideradas para uma adequada avaliação de risco, através do conhecimento gerado pela nanotecnologia [33].

O potencial tóxico de novas nanopartículas não é facilmente caracterizado pelo que não é possível generalizar. Para isso, temos que ter em conta os seguintes impulsionadores de toxidades de nanomateriais [34].

A toxicidade elementar química intrínseca é um impulsionador para materiais geralmente solúveis, átomos individuais ou iões podem interferir nos sistemas biológicos. Metais como chumbo e o cádmio são conhecidos por serem tóxicos por inalação, ingestão ou por contacto da pele. Muitos pontos quânticos não revestidos são intrinsecamente citotóxicos devido ao seu teor de metal (por exemplo, chumbo, cádmio, selênio, etc). Foi sugerido que a toxicidade excede a soma dos seus componentes [34].

Os efeitos toxicológicos normalmente correlacionam-se com a massa do material absorvido pelo indivíduo. A toxicidade da fibra é induzida por morfologia da fibra. O amianto é um bom exemplo de um nanomaterial tóxico, pois causa cancro do pulmão [34].

Por outro lado, alguns nanomateriais podem causar vários tipos de lesões pulmonares, tais como reações inflamatórias agudas ou crônicas, cujo risco parece ser maior em função da diminuição da granulometria das partículas, bem como lesões dos tecidos, stress oxidativo, toxicidade crônica, citotoxicidade, fibrose e formação de tumores. Alguns nanomateriais podem também afetar o sistema cardiovascular [35].

Devido à sua pequena dimensão, os nanomateriais podem penetrar no organismo de uma forma que não é possível para as partículas de tamanho maior do mesmo material. Por exemplo, foi demonstrado que os metais e os óxidos de metais penetram no bulbo olfativo através do nervo olfativo e que os nanotubos de carbono atravessam a placenta e penetram no feto.

As nanofibras fibrosas, compridas, finas e insolúveis, como os nanotubos de carbono, podem causar lesões pulmonares, como inflamação, formação de granuloma e fibrose. Estes tipos de efeitos não foram observados em ratos expostos a carbono negro (o mesmo material, mas sob a forma de nanopartículas em vez de nanofibras). Concluiu-se, assim, que, pelo menos, alguns tipos de nanotubos de carbono podem originar efeitos na saúde similares aos causados pelo amianto.

A Agência Internacional de Investigação do Cancro (IARC) classificou os nanotubos de carbono como possíveis cancerígenos para os seres humanos (Grupo 2B). No entanto, foi igualmente demonstrado que nem todos os nanotubos de carbono causam os mesmos efeitos na saúde.

Devido às suas propriedades de superfície, alguns nanotubos de carbono não causam granuloma nem fibrose, tendo sido demonstrado que em determinadas condições os nanotubos de carbono podem ser metabolizados e excretados [35].

Os efeitos toxicológicos normalmente correlacionam-se com o número de fibras absorvidas, a toxicidade impulsionada pela reatividade da superfície. Um fator chave na catálise e na geração de espécies reativas de oxigênio que é intensificada por partículas de área de superfície elevada [34].

Os testes de toxicidade podem ser realizados em culturas de células (*in vitro*) ou com organismos vivos (*in vitro*) como peixes, ratos e até seres humanos. Diversos ensaios toxicológicos padronizados estão disponíveis para se avaliar a resposta biológica de uma substância química. No entanto, não há padronização para a avaliação da toxicidade de nanopartículas, o que dificulta a comparação de resultados e o consenso sobre a toxicidade de um material.

Os estudos realizados até o momento são adaptações dos procedimentos padrões utilizados para outras substâncias [36].

Grande parte dos nanomateriais utilizados, como TiO<sub>2</sub>, nanotubos de carbono, nanoprata, e nano-FeO, foram testados para avaliar principalmente alterações na taxa de crescimento [36]. Alguns trabalhos também realizaram sequenciamento de DNA para avaliar possíveis alterações genéticas, sendo que as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão são muito utilizadas neste tipo de ensaio para avaliar alterações morfológicas nas células ou a absorção das nanopartículas [36].

### *2.1.8.2 Explosão e fogos*

Em consequência da sua pequena dimensão, os nanomateriais em pó podem apresentar riscos de explosão, ao contrário dos correspondentes nanomateriais de maior granulometria, porque o potencial explosivo da maioria das poeiras orgânicas aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Assim sendo, devem ser tomados cuidados especiais no manuseamento ou formação de nanomateriais em pó, incluindo lixar ou polir materiais que contenham nanomateriais [37].

As medidas de prevenção relativas aos nanomateriais em forma de pó são basicamente as mesmas para qualquer outro tipo de material explosivo e inflamável que devem cumprir os requisitos da Diretiva 99/92/CE [37].

### *2.1.8.3 Radiação*

Ao nível da utilização de nanomateriais, não se verifica nenhum risco associado à radiação emitida por qualquer nanomaterial como perigo de exposição, quer durante o processo de produção, quer em situações de manuseamento dos nanomateriais. O que normalmente acontece, devido à sua característica, são muitas vezes utilizados como fator de segurança, em materiais e equipamentos para proteção contra radiações emitidas pelo sol, nomeadamente radiações UV.

Neste caso, em particular, ou outros fatores de segurança, face à exposição a diversas radiações que estamos sujeitos durante o dia ou em qualquer atividade ocupacional. Podemos constatar estas situações nas diversas indústrias tais como: cosmética, têxteis, indústrias de revestimentos, tratamento de água e inclusive na medicina.

Contudo, só em 1996, foi publicada a Diretiva Europeia sobre radiação ionizante baseada nos limites de dose estabelecidos pelo ICRP, alguns anos antes, cuja implementação se tornou obrigatória para todos os Estados-Membros. Em qualquer destes casos, as consequências só se tornaram evidentes décadas após as primeiras exposições ocorrerem, devido aos longos períodos de latência dos processos cancerígenos, impedindo a ação no sentido de minimizar ou impedir a exposição [38]. Com exemplo, na obtenção de óxido de grafeno reduzido/grafeno por radiação ionizante.

## 2.2 Exposição de nanomateriais

### 2.2.1 Diferentes tipos de fontes de exposição

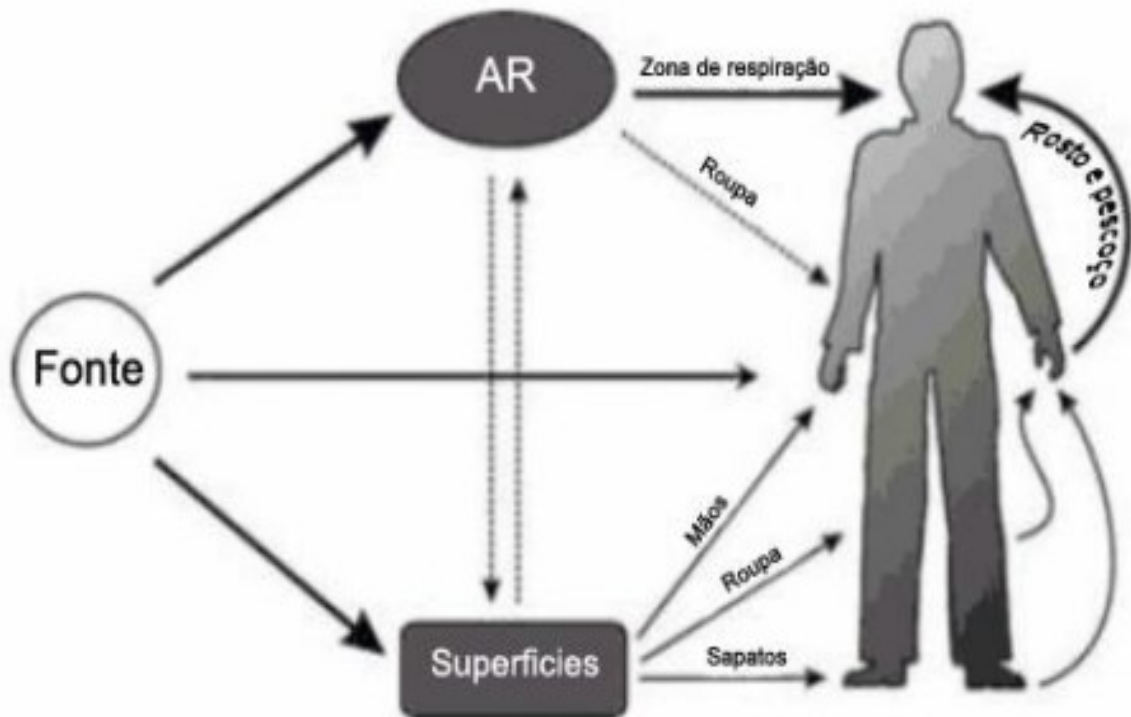


Figura 9 - Esquema de exposição dos nanomateriais [39]

Na figura 9, verificamos um esquema geral da exposição dos nanomateriais para qualquer fonte e os respetivos meios de contactos entre os trabalhadores e os nanomateriais. A exposição profissional a nanomateriais pode ser de dois tipos: a exposição relacionada com a produção e utilização de nanomateriais; a exposição em processos, tendo como consequência a libertação de nanopartículas como verificaremos na tabela 4, as diversas fontes de emissão de nanopartículas existentes, desde o fabrico ao manuseamento de nanomateriais e a respetiva exposição ocupacional que o trabalhador está sujeito que pode ser depois transferidas ou transportadas através do ar e das superfícies o qual entra em contactos com as diferentes vias de exposição que iremos analisar.

Relativamente à exposição profissional a partículas ultrafinas, esta pode ocorrer em vários cenários e contextos sendo um deles o industrial. Contudo são estas fontes, que produzem os diferentes tipos de situações de exposições que resultam em riscos e perigos para os trabalhadores que exercem as diferentes atividades onde se verifica a presença de NPs, como se observa na tabela seguinte:

*Tabela 4 - Fonte de emissão de nanopartículas [28]*

<b>Tipo de processos</b>	<b>Exemplos de fontes de emissão</b>
<b>Térmicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Soldadura de metais;</li> <li>➤ Fundição de metais;</li> <li>➤ Corte de metais;</li> <li>➤ Tratamentos térmicos de superfícies;</li> <li>➤ Aplicação de resinas e ceras.</li> </ul>
<b>Mecânicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Maquinação;</li> <li>➤ Perfuração;</li> <li>➤ Polimento.</li> </ul>
<b>Combustão</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Emissões de motores;</li> <li>➤ Centrais de incineração térmicas e crematórios;</li> <li>➤ Aquecimento a gás.</li> </ul>

Durante o processo de exposição é possível verificar diferentes fontes de emissões de NPs, o que é determinante para alguns parâmetros e na verificação do grau de perigosidade dos nanomateriais tais como: a natureza das nanopartículas, os métodos, as quantidades utilizadas, a duração, a frequência das tarefas, a capacidade de os produtos permanecerem no ar ou nas superfícies de trabalho e os meios de proteção existentes. Estes constituem os principais parâmetros que influenciam o grau de exposição.

Por outro lado, algumas tarefas, etapas de processos produtivos ou operações produtivas que podem originar exposição profissional a nanopartículas são indicadas na Tabela 5, [30].

*Tabela 5 - Exemplos de situações de exposição profissional, tarefas/etapas de processos [30]*

<b>Tarefas ou Etapas de processos</b>
Transferência, amostragem, pesagem, adição e incorporação numa matriz mineral ou orgânica de nanopartículas (formação de aerossóis).
Transvasamento, agitação, mistura e secagem numa suspensão líquida contendo nanopartículas (formação de gotículas).
Mudança de óleo de reatores.
Maquinação de nanocompósitos: corte, polimento, perfuração, lixagem, etc.
Acondicionamento, embalagem, armazenamento e transporte de produtos.
Limpeza de equipamentos e de locais.
Reparação e manutenção de equipamentos e locais, por exemplo: substituição de filtros usados.
Recolha, acondicionamento, conservação e transporte de resíduos.
Incidentes, por exemplo: fugas.

### *2.2.2 Vias de exposição e efeitos na saúde*

O contacto com um agente químico, físico ou biológico, ao engolir, respirar ou a tocar a pele ou os olhos são as vias de exposição mais comuns. Normalmente esta exposição pode ser de curto prazo (exposição aguda), de duração intermédia ou de longo prazo (exposição crónica) [3]. No caso das NPs, podem atingir partes de sistemas biológicos, devido ao seu pequeno tamanho que normalmente não são acessíveis por partículas maiores, o que aumenta a possibilidade de cruzar os limites das células, ou de passar dos pulmões para a corrente sanguínea, para todos os órgãos do corpo ou mesmo por deposição no nariz, diretamente para o cérebro. Este processo é conhecido como translocação e, em geral, nano-objetos podem-se deslocar mais facilmente do que estruturas maiores [3].

Os riscos de exposições a nanomateriais estão ligados às três vias de potencial exposição: inalação, ingestão e contato dérmico.

O aparelho respiratório constitui a via principal de penetração de nano-objetos no organismo humano. Uma vez inalados, podem ser libertados ou depositados em diferentes regiões do sistema respiratório. Esta deposição não é uniforme ao longo do sistema respiratório, varia em função do diâmetro, do grau de agregação e aglomeração e do comportamento no ar dos nano-objetos. Podem igualmente ser encontrados no sistema gastrointestinal, após terem sido ingeridos ou após deglutição depois de inalados.

O número de partículas depositadas no pulmão por área superfície ( $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ), correspondendo à região tranqueobronquial (TB) e região alveolar (A) [29].

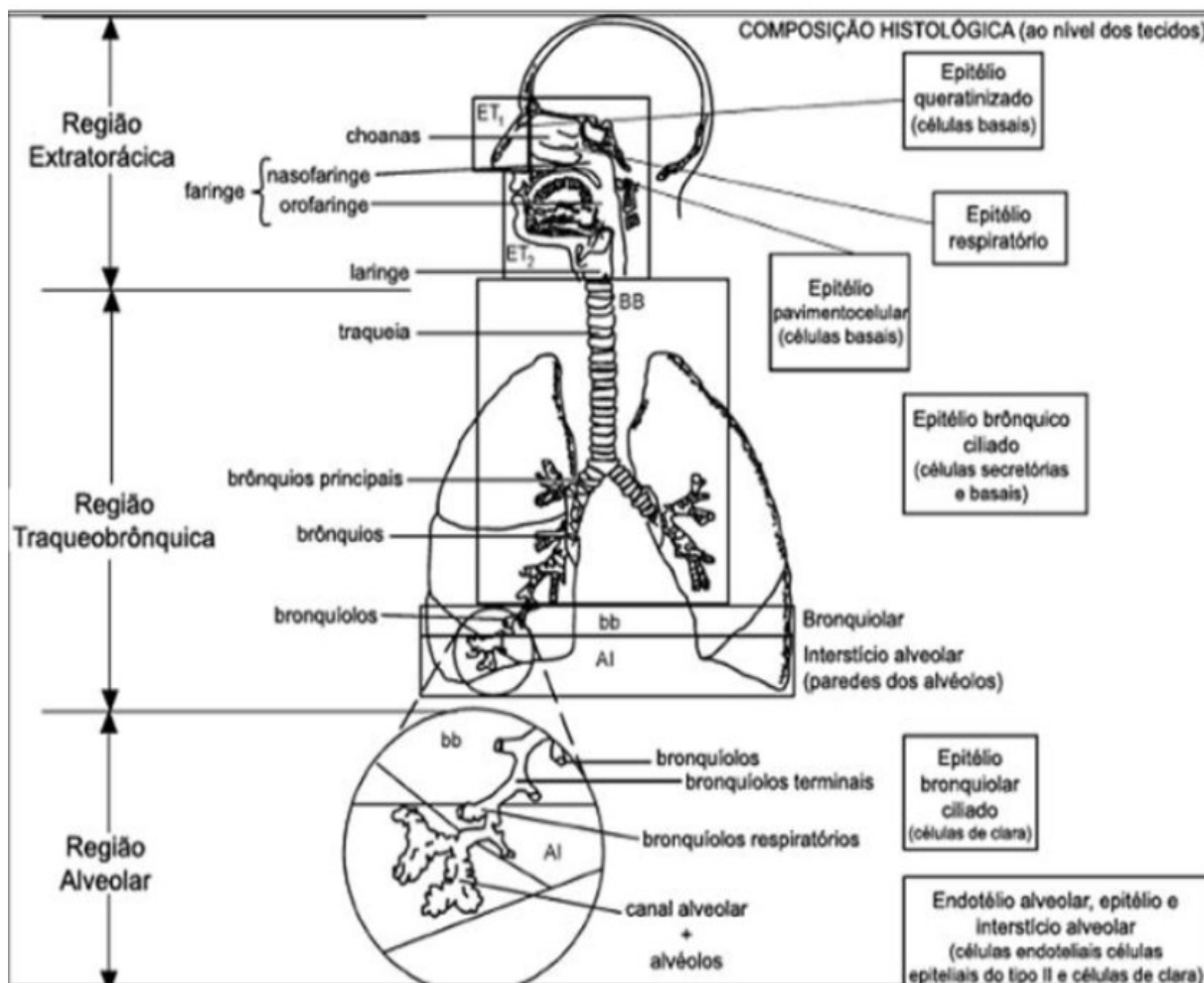


Figura 10 - Sistema respiratório, modelo de diversas regiões do pulmão humano [40]

Atualmente, as pesquisas realizadas sobre os efeitos na saúde e segurança dos nano-objetos ainda são insuficientes. Estes, podem ter propriedades muito diferentes, relativamente ao mesmo material em escala macro, implicando uma nova abordagem na avaliação de riscos, vários estudos indicam que, uma vez no corpo, os nano-objetos podem se deslocar para órgãos ou tecidos distantes da zona de entrada. Como possuem longa duração, são biopersistentes e bioacumulativos no organismo, em especial em órgãos como os pulmões, o cérebro e o fígado.

A base de toxicidade não está totalmente estabelecida, mas parece ser primariamente expressa através de uma capacidade de causar a inflamação [30].

### 2.2.3. Valores limites de exposição ocupacional

Os limites de exposição ocupacional (OELs) ou limite de exposição de trabalho (WEL) ajudam a controlar a exposição a substâncias perigosas. Alguns OELs são juridicamente vinculativos e outros são valores indicativos.

O valor-limite de exposição (VLE) é o resultado de concentrações de agentes químicos aos quais se considera que todos os trabalhadores possam estar expostos, dia após dia, sem efeitos adversos para a saúde.

O valor-limite de exposição média ponderada (VLE-MP) ou (TLV-TWA), corresponde à concentração média ponderada para um dia de trabalho de 8 h e uma semana de 40 h, à qual se considera que praticamente todos os trabalhadores possam estar expostos, dia após dia, sem efeitos adversos para a saúde [41].

O valor-limite de exposição curta duração (VLE-CD) é a concentração à qual se considera que praticamente todos os trabalhadores possam estar repetidamente expostos por um curto período de tempo, desde que o valor de VLE-MP não seja excedido e sem que ocorram efeitos adversos, tais como:

- Irritação;
- Lesões crónicas ou irreversíveis dos tecidos;
- Efeitos tóxicos dependentes da dose ou da taxa de absorção;
- Narcose que possa aumentar a probabilidade de ocorrência de lesões acidentais, auto fuga diminuída ou redução objetiva da eficiência do trabalho.

Em relação ao valor-limite de exposição de concentração máxima (VLE-CM) é a concentração que nunca deve ser excedida durante qualquer período da exposição.

Na prática da Higiene Ocupacional, sempre que não seja possível efetuar uma amostragem instantânea, pode a mesma efetuar-se durante um período de tempo que nunca deve exceder 15 min. No caso de agentes que possam provocar irritação imediata para exposições curtas, a amostragem deve ser instantânea [42].

Algumas substâncias para as quais um WEL (limite de exposição de trabalho) foi aprovado têm, além do limite de exposição ponderado de 8 horas, um limite de exposição de curto prazo de 15 minutos. Essas substâncias podem causar efeitos agudos para a saúde após alguns minutos de exposição [42] [43].

Para aquelas substâncias para as quais nenhum STEL é especificado, recomenda-se que um número de três vezes, o limite de longo prazo seja usado como uma diretriz, para controlar a exposição de curto prazo [42].

Para as substâncias cujo valor-limite é expresso por uma média diária ponderada, as flutuações de concentração acima da média não deverão exceder três vezes o VLE-MP em mais de 30 minutos, no total, por dia de trabalho, nunca devendo exceder cinco vezes o VLE-MP.

Sempre que haja informação toxicológica sobre uma dada substância que permita fixar um valor-limite específico para as flutuações acima da média, deve este ser o valor adotado [42].

Os VLEs são normalmente expressos em partes de agente por milhão de partes de ar, em volume (ppm) ou em massa por volume de ar ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ). Os VLEs para gases e vapores

são normalmente expressos em ppm e para aerossóis em mg/m<sup>3</sup>. No caso dos agentes que se apresentam na forma de fibras, os VLE expressam-se em número de fibras por volume de ar (fibras/cm<sup>3</sup>) [42].

A correspondência entre os valores expressos em ppm e mg/m<sup>3</sup>, para um dado agente, é dada pelas seguintes equações:

$$V \text{ [mg/m}^3\text{]} = \text{VLE [ppm]} * \text{Mr} / 24,45 \text{ (1)}$$

*Equação 1 - Valores de exposição para um dado agente em mg/m<sup>3</sup>*

$$V \text{ [ppm]} = \text{VLE [mg/m}^3\text{]} * 24,45 / \text{Mr} \text{ (2)}$$

*Equação 2 - Valores de exposição para um dado agente em ppm*

Onde o valor de 24,45 é o volume molar de ar em dm<sup>3</sup>, nas condições de pressão e temperatura normalizadas (t = 25 ° C e p = 760 mm Hg), Mr é a massa molecular relativa do agente [42].

*Tabela 6 - Diferentes tipos de nanopartículas e os valores limites de exposição [14]*

<b>Nanopartículas</b>	<b>Valores limites de exposição (fibras / m<sup>3</sup> ou mg/m<sup>3</sup>)</b>
Nanopartículas semelhantes a fibras, inclui NPs rígidos, biopersistentes com efeitos semelhantes ao amianto.	Tem o valor de 10 <sup>4</sup> e 10 <sup>5</sup> fibras/m <sup>3</sup> ou 0,007 e 0,03 mg/m <sup>3</sup> , dependendo do grupo.
Nanotubos de carbono sem efeitos semelhantes ao amianto.	O valor é de 4*10 <sup>7</sup> fibras/m.
Nanopartículas granulares biopersistentes com uma densidade < 6000 kg/m <sup>3</sup> , inclui dióxido de titânio, sílica, óxido de zinco, óxido de alumínio, nanoargila, fumo negro, fulerenos, dendrímeros e poliestireno.	Tem um valor de 2 e 4*10 <sup>7</sup> , partículas/m <sup>3</sup> entre 0,066 e 0,1*WEL (limite de exposição de trabalho) do material grosso correspondente entre 0,3 e 3,5 mg/m <sup>3</sup> .
Nanopartículas granulares biopersistentes com uma densidade > 6000 kg/m <sup>3</sup> como ouro, prata, cobalto, lantânio, chumbo, ferro, óxido de ferro, óxido de cério, óxido de antimónio e óxido de estanho.	Tem o valor de 2*10 <sup>7</sup> , partículas/m <sup>3</sup> 0,066*WEL do material grosso correspondente e 0,03 inalável ou 0,1.

A análise do risco da exposição a agentes químicos associada ao desenvolvimento de atividades profissionais, inclui a determinação da concentração de agentes no ar dos locais de trabalho. Neste caso é fundamental comprimirem os “valores-limite de exposição” VLE. Esta concentração, quando representativa da exposição profissional em estudo, é comparada com valores de referência que representam limiares de exposição correspondentes a níveis de risco aceitáveis.

Os valores de referência, designados na presente Norma Portuguesa NP 1796 2014, por VLE “valores-limite de exposição”, são estabelecidos para cada agente químico

identificado e constituem critérios do risco, no âmbito da avaliação do risco da exposição [42].

O valor-limite de exposição (VLE) é a concentração de agentes químicos, à qual se considera que praticamente todos os trabalhadores possam estar expostos, dia após dia sem efeitos adversos para a saúde [42].

Os VLE adotados são acompanhados por notações, situadas em coluna própria, relativas a aspetos ou características específicas dos agentes, relevantes no contexto da apreciação do risco da exposição a agentes químicos. As notações consideradas são: natureza carcinogénica (A); toxicidade percutânea (P); natureza sensibilizante (S) e existência de índice biológico de exposição (IBE). Complementarmente, refere-se ainda o caso de um tipo particular de agente, os asfixiantes simples [42].

### 2.3 Avaliação de exposição

No entanto, as NPs ao interagir com o profissional, face as suas propriedades químicas, causam alterações biológicas e com consequências de saúde para os profissionais expostos, o que resulta num risco de exposição.

### 2.4 Gestão de riscos

Neste subcapítulo iremos abordar aspetos determinantes para a gestão do risco, analisando definições relevantes para a clarificação do tema. A combinação da probabilidade de ocorrência de um dano e a gravidade desse dano é visto como o risco que qualquer ser humano está sujeito, face ao contato com as nanopartículas [3].

No processo de gestão de risco podemos encontrar diversas metodologias de gestão de risco algumas impostas por legislação, outras que encontramos em normas portuguesas e internacionais. Estas metodologias serão abordadas por forma a conseguirmos identificar o risco, bem como o método específico a analisar.

O processo de avaliação de risco químico ou de nanomateriais é realizado para estimar os riscos associados a uma determinada operação e materiais. Numa outra etapa, a avaliação de risco deriva um conjunto de medidas de proteção que permitem a redução do risco para os trabalhadores e o meio ambiente. A disponibilidade dos dados toxicológicos define que tipo de método de avaliação de risco pode ser utilizado. Se houver dados extensivos disponíveis, a avaliação de risco quantitativa pode ser usada para derivar OELs para um determinado material. Posteriormente, a emissão pode ser controlada para confirmar que a exposição não excede os OELs predeterminados. Quase por definição, este não é o caso do novo ENM, que pode trazer interações imprevistas que alteram seu perfil de segurança em comparação com o material a granel [44].

Os desafios na abordagem tradicional de avaliação de risco químico podem ser atribuídos à suposição de que o perigo e o risco podem ser quantificados de forma absoluta.

À gestão do risco (ISO 31000), a atividade de *risk assessment* (avaliação do risco) é dividida em 3 etapas: *risk identification* (identificação do risco), *risk analysis* (análise do risco) e *risk evaluation* (avaliação do risco).

A primeira etapa identificação do risco corresponde à identificação, levantamento e caracterização de todos os riscos reais e potenciais que uma organização está exposta, independentemente das suas consequências.

Na segunda etapa análise do risco a organização irá analisar a probabilidade de ocorrência e detalhar as consequências associadas a todos os riscos identificados anteriormente. A função disso irá atribuir valores, mesmo que qualitativos, a cada um dos riscos identificados.

Na terceira etapa avaliação do risco a organização irá comparar os valores obtidos na segunda etapa e compará-los com os seus critérios do risco ordenando-os, desta forma, por ordem de relevância. O tratamento de cada um dos riscos será baseado, entre outros aspetos, nesta apreciação global de todos os riscos a que uma organização esteja exposta [45].

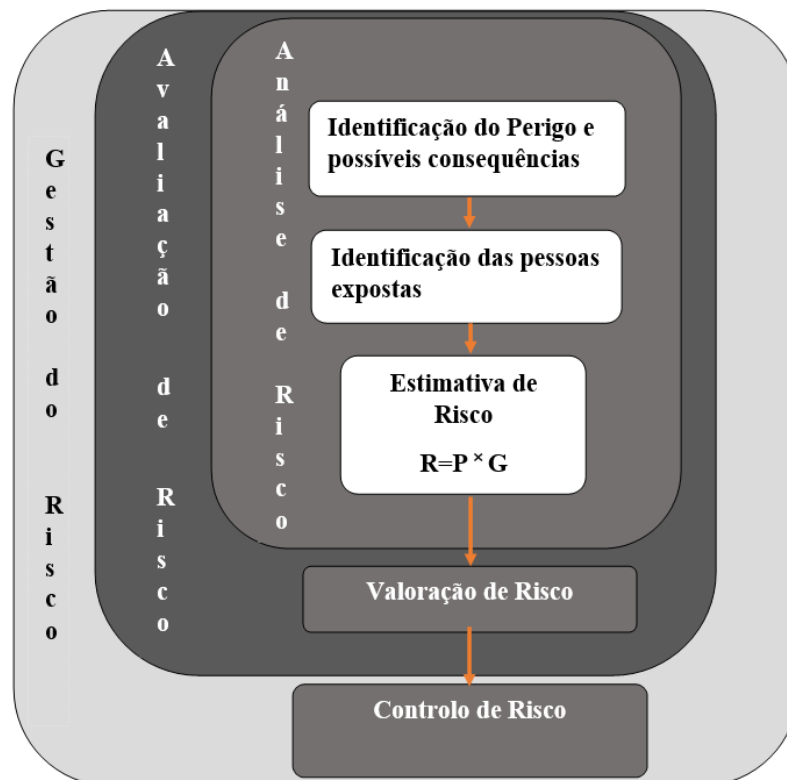


Figura 11 - Modelo de gestão de risco adaptado de [28]

Com base na ferramenta de gestão e avaliação de riscos acima indicada na figura 11, é possível realizar uma aproximação no controlo da exposição efetuando a análise de risco, identificando o perigo que é feito através do índice biológico de exposição (IBE) é referente a concentração de um marcador biológico resultante da exposição a um dado agente químico, em fluido biológico identificado e que corresponde ao resultado da monitorização de trabalhadores saudáveis expostos por inalação a concentrações ao nível do VLE-MP para aquele agente [43].

O número de pessoas expostas e posteriormente uma elaboração de uma estimativa de risco que depois da sua identificação e valorização torna-se possível efetuar um controlo de risco de exposição. A disponibilidade dos dados toxicológicos define qual o tipo de avaliação de risco e o método que pode ser usado durante o processo de gestão de risco de exposição de nanopartículas. Se houver dados extensos disponíveis, a avaliação de risco quantitativa pode ser usada para analisar os valores limites de exposição para um determinado material o que vai ser mais eficiente durante todo o processo de gestão de risco.

## 2.5 Identificação de risco

Uma avaliação de risco é particularmente interessante, considerando que é realizada com o objetivo de derivar medidas de controlo de exposição [46].

A exposição ocupacional a nanopartículas é um risco simultaneamente novo e com tendência para aumentar, que se classifica como um risco emergente. As nanopartículas entram no corpo humano por diversas vias, desconhecendo-se ainda a total dimensão dos danos que podem vir a causar em termos de saúde ao trabalhador exposto [30]

*Tabela 7 - Apreciação do risco na presença de nanomateriais [47]*  
**Apreciação do risco na presença de nanomateriais**

<b>Risco</b>	<b>Fatores de risco</b>
<b>Inalação do agente</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toxicidade do nanomaterial;</li> <li>• Características físico-químicas do material;</li> <li>• Concentração no Ambiente;</li> <li>• Tempo de exposição;</li> <li>• Sensibilidade dos trabalhadores;</li> <li>• Seleção ou uso inapropriado de equipamento de proteção.</li> </ul>
<b>Absorção através da pele</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Localização e extensão de contato com a pele;</li> <li>• Toxicidade do agente através de contato com a pele;</li> <li>• Duração e frequência do contacto;</li> <li>• Sensibilidade dos trabalhadores;</li> <li>• Seleção ou uso inapropriado de equipamento de proteção.</li> </ul>
<b>Contato na pele ou nos olhos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Seleção ou uso inapropriado de equipamento de proteção;</li> <li>• Procedimento de trabalho inapropriado;</li> <li>• Procedimento de transferência errado.</li> </ul>

<b>Fogo e/ou explosão</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estado físico Pressão/Temperatura;</li> <li>• Inflamabilidade;</li> <li>• Concentração no ar;</li> <li>• Fonte de ignição.</li> </ul>
<b>Reações químicas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reações químicas com outros produtos;</li> <li>• Sistemas de arrefecimento inadequados;</li> <li>• Sistemas de controlos incertos nas variáveis chave da reação.</li> </ul>
<b>Instalações</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrosão dos materiais e instalações não existentes ou pouco eficazes;</li> <li>• Sistemas para controlo de fugas e escorregamentos;</li> <li>• Não existência de manutenção.</li> </ul>

## 2.6 Métodos de avaliação de riscos

Os métodos que iremos abordar podem ser integrados em diferentes categorias de acordo com as suas características específicas, os objetivos que foram desenvolvidos, bem como os meios que foram utilizados. Por isso podemos classificar os métodos de avaliação de riscos como quantitativa, qualitativa e semi – quantitativo [43].

Como exemplo podemos destacar dois fatores importantes que estes métodos conferem: identificação e de quantificação do risco.

A obtenção de todos os dados necessários para fazer uma avaliação quantitativa dos riscos requer recursos consideráveis. Além disso, os efeitos dos nanomateriais na saúde ainda são geralmente incertos devido à falta de padronização nos protocolos de teste e na maioria dos casos não há valores de referência estabelecidos.

Ao classificar o ENM e a exposição ao ENM, as faixas ou bandas de controle de risco adequadas podem ser definidas de acordo com o potencial de perigo e uma série de características diferentes do ENM são levadas em consideração para determinar o perigo potencial do material. Cada banda estava então alinhada com um esquema de controlo. Atualmente, o conceito é utilizado na norma *ISO ISO/TS 12901-2:2014 Nanotechnologies - Gestão do risco ocupacional aplicada aos nanomateriais projetados*. A *ISO/TS 12901-2:2014* está focada em nano-objetos produzidos intencionalmente, tais como nanopartículas, nanofolhas, nanofibras, nanotubos, nanofios, nanofios, nanofios, bem como em agregados e aglomerados do mesmo. a abordagem de banda de controlo é aplicada para riscos emergentes, tais como nano-objects (por exemplo, nanopartículas), pelo desenvolvimento de várias ferramentas de abordagem de banda de controlo, por exemplo *ISO/TS 12901-2, ANSES, Stoffenmanager Nano, NanoSafer etc* [48].

Dentro da abordagem de controlo de risco, olhamos para o potencial de risco do ENM e para a exposição potencial durante atividades específicas. Ambos os aspetos se dividem em três grupos: baixo, moderado e alto. Classificando a ENM e a exposição à ENM, podem ser definidas as bandas de controlo de risco adequadas [48].

As propriedades mais importantes levadas em consideração para esta classificação são as seguintes:

- Tamanho e forma
- Solubilidade em água
- Capacidade de dispersão
- Toxicidade do material original
- Toxicidade da funcionalização química.

Dentro da abordagem de controle de risco, observamos o potencial de perigo do ENM e a exposição potencial durante atividades específicas. Ambos os aspetos são divididos em três grupos: baixo, moderado e alto.

Abordagem da banda de risco para avaliação de risco baseada no potencial de risco ou perigo do ENM projetado e no potencial de exposição é adaptado a partir de ferramenta Stoffenmanager [48].

Em relação ao perigo a Stoffenmanager estima e considera alto quando o tamanho das partículas é inferior a 10 nm, as partículas têm a especto alto e o ENM é disperso e hidrofóbico.[48].

O perigo do material é considerado moderado para a Stoffenmanager, se o tamanho da partícula estiver na faixa de 10 nm - 100 nm para ENM agregados ou aglomerados ou de forma irregular [48].

O perigo associado ao risco do NMs é considerado baixo para a Stoffenmanager, se o material original for solúvel em água ou disperso em líquido e se estiver incorporado dentro de uma matriz sólida ou se tem uma baixa capacidade de dispersão [48].

O potencial de exposição ou probabilidade de exposição (por exemplo, o potencial de uma etapa do processo para gerar ENM que podem ser inaláveis é incluída em três categorias. A formação de faixas é baseada na suposição de que o maior perigo para a saúde vem do transporte aéreo de partículas. As propriedades mais importantes levadas em consideração para esta classificação são:

- Quantidade de ENM
- Proximidade da atividade (perto da zona de respiração ou não)
- Duração da atividade
- Tipo de atividade (moagem, fresagem, polimento)

Um alto potencial de exposição é introduzido por manipulações que rompem mecanicamente uma superfície que torna funcional com ENM, por manipulações feitas dentro da zona de respiração (ou seja, menos de meio metro distância), envolvendo grande quantidade (fator de área) de ENM, etapas de produção de aerossóis [48].

O potencial de exposição moderado é usado quando as manipulações são feitas no campo próximo (entre meio e um metro da zona de respiração), quando a duração da atividade for inferior a 4 horas por dia, 3 dias por semana ou quando a limpeza das câmaras de processo é feita com lenços húmidos [48].

Um baixo potencial de exposição é encontrado quando as manipulações estão ocorrendo a mais de 1 metro da zona de respiração e quando menos de 1 g ENM é usado [48].

As faixas de controle de risco são atividades envolvendo ENM que são agrupadas em três faixas de risco de improvável, potencial e provável risco.

A classificação é realizada por uma combinação de questionários estruturados, pela amostra, pela caracterização e avaliações do local de trabalho. Onde é identificada a presença de operações no momento em que a banda de controlo de risco é definida como provável. Isso significa que há uma alta ou potencial perigo associado ao ENM ou há grande possibilidade de exposição ao produto.

Uma vez que o melhor cenário apresenta um intervalo de tempo considerável entre o trabalho real e a disponibilidade da informação de entrada para uma avaliação quantitativa de risco outras técnicas de avaliação de risco que devem ser usadas [48].

O que podemos concluir que os representantes típicos do sistema de decisão e de pontuação são a abordagem ISO e o CB NanoTool, respetivamente. No entanto, o tipo de sistemas de decisão usados varia. Alguns são uma mistura de um sistema de decisão binário e um sistema de pontuação como Stoffenmanager. Algumas são exclusivamente árvores de decisão, como a abordagem NanoValid.

Na tabela seguinte observamos o estado atual da avaliação de risco e a exposição e de como procedemos caso utilizemos cada um dos pressupostos na investigação da avaliação de risco de exposição para uma tomada de decisão na gestão de risco existente e ocupacional.

Tabela 8 - Estado da arte para avaliação versus exposição, adaptado de [49]

Perigo	Exposição Risco	Risco	Gestão do risco		
Dados de toxicidade Características	Dados da exposição Trabalho/tarefa Sector Tipo de NP Métricas	Avaliação Quantitativa Avaliação	Banda de perigos	Control banding Nivelamento de banda	
Características das NP	Características dos equipamentos	Avaliação Qualitativa	VLE específicos	VLE categórico	
Dados da vigilância dos perigos		Características dos modelos	Comunicação de risco	Guia de Controlo	
Dados da investigação em segurança • Explosividade • Inflamabilidade		Dados Investigação epidemiológica	Química verde	Guia de vigilância Médica	Dados de vigilância Médica Controlo
		Matrizes Trabalho/exposição			
	Dados dos registos de exposição	Dados Incertos	Controlo dos dados de investigação	Compliance com informação de investigação	

### 2.6.1 Métodos de avaliação de risco Banda de controlo (CB)

As bandas de controlo foram originalmente desenvolvidas pela indústria farmacêutica como uma forma para trabalhar com segurança com novos produtos químicos dos quais havia pouca ou nenhuma informação sobre toxicidade, nomeadamente nanopartículas potencialmente perigosas.

Assume-se que os riscos são pelo menos qualitativamente semelhantes, mesmo que não sejam, as probabilidades numéricas podem ser atribuídas a estes riscos [48].

Os novos produtos químicos eram classificados em "bandas" com base na toxicidade de outros materiais mais estudados e de práticas antecipadas de um trabalho seguro, levando em consideração as avaliações de exposição. Cada banda foi então alinhada com um esquema de controlo.

Basicamente é uma abordagem de avaliação de risco, usando o paradigma de risco, o qual pode ser medido em função da gravidade do impacto (também conhecido como perigo) e a probabilidade prevista desse impacto (exposição). Tanto o perigo como as exposições são classificadas em dois de cinco níveis diferentes, geralmente chamados de bandas.

Os dois conjuntos de bandas são combinados em uma matriz, resultando em bandas de controlo ou bandas de risco. Os princípios de bandas de controlo têm sido amplamente usados nas últimas décadas para implementar uma estratégia de gestão de risco, onde as frases R (risk) e S (segurança) são alocadas para faixas de perigo e as faixas de exposição são baseadas nas estatísticas resultantes das análises dos dados de exposição [46].

Uma avaliação de risco é feita de forma quantitativa, tendo em conta de que num conjunto de 100 pontos, um máximo de 70 pontos são designados para propriedades de nano-objetos, enquanto, os outros 30 pontos restantes são para as propriedades do material a granel [44].

Tabela 9 - Banda de controlo atribuição de ABPI de Pardue's [50]

Faixa de exposição ocupacional	Gama de OELs (mcg/ m <sup>3</sup> )	Descrição
1	>1000	Não é perigoso; não é irritante; fraca atividade farmacológica
2	100-1000	Perigoso; pode ser irritante; moderada atividade farmacológica
3	10-100	Moderadamente tóxico e/ou alterações da atividade farmacológica
4	1-10	Tóxico; pode ser corrosivo; sensibilizante; genotóxico; muito grande atividade farmacológica
5	<1	Muito tóxico; pode ser corrosivo; sensibilizante ou genotóxico; alteração da atividade farmacológica

### 2.6.2 Diferentes tipos de métodos de avaliação de risco

Existem diversas ferramentas de banda de controlo que são utilizadas para a avaliação de risco de nanopartículas, tais como, *Nanosafes*, *Stoffenmanager Nano*, *Nanotool*, *Precautionary Matrix*, *ECguidance*, *IVAM Guidance*, *ISO* e *ANSES*, que foram desenvolvidas especificamente para gerenciar o risco potencial de exposição ocupacional a nanomateriais.

A abordagem de banda de controlo é aplicada para riscos emergentes de nanopartículas pelo seu desenvolvimento de várias ferramentas que utilizam o método para abordagem de faixa de controlo. A abordagem de banda de controlo é aplicada para riscos emergentes, como nano-objetos (por exemplo, nanopartículas), também foi utilizada no desenvolvimento de várias ferramentas de abordagem de banda de controle, por exemplo, ISO/TS 12901-2, ANSES, Stoffenmanager Nano, NanoSafer etc [48] [44].

Por outro lado, a faixa de perigo para ANSES segue uma metodologia de árvore de decisão, utilizando três questões preliminares para identificar a "nanorelevância" e determinar se o uso da ferramenta ANSES é possível na avaliação de riscos [44]. Curiosamente, de acordo com a ferramenta ANSES, uma fibra persistente será automaticamente designada com o HB mais alto de 5. Este também será o valor considerado para a árvore de decisão ISO [44].

Em relação à ferramenta ANSES, não inclui informações toxicológicas, como toxicidade aguda ou as propriedades CMR, quando se designam as faixas de perigo [44].

A ferramenta banda de controlo Nanotool soma os pontos com base em fatores de gravidade que estão relacionados em ambas as propriedades físico-químicas e as informações toxicológicas na sua forma nano, bem como na forma em massa [44]. Para a ferramenta Nanotool, quando uma propriedade é desconhecida, atribui-se a pontuação de 75% como valor máximo para o risco de exposição, face ao nanomaterial em causa [44].

A estrutura de avaliação de risco em camadas da NanoStreeM, foi elaborada uma lista de atividades que podem causar a libertação de nanopartículas. As atividades descritas incluem, entre outros, processos da operação, limpeza e manutenção de certas ferramentas de processamento [44].

A norma ISO/TS 12901-2:2014, "*Nanotechnologies — Occupational risk management applied to engineered nanomaterials — Part 2: Use of the control banding approach*", utiliza apenas alguns parâmetros físicos e químicos, tais como: a solubilidade e a fibrosidade, sendo estes os fatores decisivos para decidir quanto à classificação das NPs ao nível de risco [44].

As NPs são divididas em cinco classes de bandas de perigo (HB), com base nos dados toxicológicos disponíveis. Para o caso em que os dados toxicológicos são insuficientes ou desconhecidos, a ferramenta ISO, faz uso da faixa de perigo do volume ou de uma substância análoga com uma penalidade adicionada [44].

Em relação aos casos que os dados toxicológicos são insuficientes ou desconhecidos, a ferramenta ISO faz uso da faixa de perigo do volume ou de uma substância análoga, com uma penalidade adicional. O método padrão ISO fornece uma classificação aos seguintes grupos face ao risco de exposição:

Nível de controlo 1. Ventilação natural ou mecânica;

Nível de controlo 2. Ventilação local - exaustor, mesa;

Nível de controlo 3. Ventilação fechada - exaustor, gabinete de biossegurança, cabine ventilada;

Nível de controle 4. Contenção total (sistemas continuamente fechados);

Nível de controle 5. Contenção total e revisão por um especialista em segurança [44].

A faixa de risco para a ferramenta Imec, é realizada por uma avaliação através de um questionário, tendo em conta a análise dos seguintes parâmetros físico-químicos: a solubilidade, a persistência e dispersão em água, o tamanho, a morfologia e a informação toxicológica do nanomaterial [44].

*Tabela 10 - Métodos para avaliar o risco de exposição dos trabalhadores às NPF mais populares [51]*

<b>Acrónimo/Sigla</b>	<b>Agência Nacional de Segurança Alimentar, Ambiental e de Saúde Ocupacional, França</b>
<b>Nanotool CB</b>	Laboratório Nacional Lawrence Livermore, Estados Unidos
<b>EPFL</b>	Escola Politécnica Federal de Lausanne, Suíça
<b>GWSNN</b>	Orientação para trabalhar com segurança com nanomateriais e nanoprodutos, Holanda
<b>ISPESL</b>	Instituto Superior de Prevenção e Segurança Ocupacional, Itália
<b>OHB</b>	Método da banda de risco ocupacional, França
<b>NEIRA</b>	Método de avaliação do risco de inalação Nano-Evaluris, Universidade Heriot-Watt, Escócia
<b>NEERA</b>	Método de Avaliação do Risco de Explosão Nano-Evaluris, Universidade Heriot-Watt, Escócia
<b>Nanosafer</b>	Método Nanosafer, Dinamarca
<b>Queensland Worksheet</b>	Planilha da ferramenta de faixa de controlo de Queensland, Austrália
<b>Stoffenmanager</b>	Método Stoffenmanager, Holanda
<b>Guidenano</b>	Esta ferramenta foi desenvolvida no âmbito do projeto GUIDEnano, financiado pelo Sétimo Programa-Quadro da União Europeia (FP7 / 2007-2013) ao abrigo do acordo de subvenção N°604387
<b>Licara</b>	EMPTA, TNO e a Universidade de Zurique (Nano-Cluster Bodensee, Swed Nanotech e AGPYME) e três PMEs (Freso, Rent a Scientist e Nanothinx)
<b>ANSES</b>	Agência francesa para Alimentos, Meio Ambiente e Saúde e Segurança
<b>Precautionary Matrix</b>	O Serviço Federal Suíço de Saúde Pública e do Meio Ambiente em 2008

### 2.6.3 Métodos de avaliação de risco: StoffenmanagerNano, NanoSafer, LICARAnanoSCAN, GUIDEnano

Neste capítulo, iremos abordar quatro ferramentas específicas às quais efetuaremos comparações entre as mesmas, analisando as suas aplicações, nos prós e contras, na sua utilização por forma a compreendermos melhor a gestão de risco de exposição a NMs, na indústria cerâmica nacional, tendo como objetivo a obtenção da ferramenta mais adequada na avaliação de risco.

#### 2.6.3.1 Stoffenmanager Nano



Figura 12 - Imagem da web do Stoffenmanager Nano, adaptado da web

A Stoffenmanager Nano é uma abordagem de controlo de risco que foi baseada na proposta desenvolvida originalmente, para aplicação no desenvolvimento de semicondutores. Esta abordagem é paralela às práticas aceites em ciências da vida (biossegurança), onde o perigo intrínseco da entidade biológica é difícil de quantificar com precisão [44].

As bandas de perigo da ferramenta Stoffenmanager Nano seguem uma abordagem em camadas que resulta numa árvore de decisão. Se o nanomaterial for "nano-relevante", a árvore de decisão pode ser seguida para a próxima camada [44].

No caso em que a informação toxicológica do nanomaterial é desconhecida, o Stoffenmanager Nano, considera os dados disponíveis para os estudos ENM, realizados pela OCDE, caso o material de interesse não for classificado ou incluído na estrutura da OCDE. As informações toxicológicas dos materiais a granel serão usadas para o estudo [44].

O Stoffenmanager Nano depende de informações que são relativamente fáceis de observar, através da Folha de Dados de Segurança do Material (MSDS) e folhas de informações do produto, que se destinam a serem usadas por empregadores e empregados de

PMEs, não especializadas e que estão detalhadas em termos de exposição quanto à aplicação do *Stoffenmanager Nano* [52].

Como o *Stoffenmanager Nano* é desenvolvido para ajudar empregadores e funcionários com experiência limitada em saúde em segurança ocupacional. Para priorizar situações de exposição, envolvendo atividades com NMs, as informações necessárias para o uso da ferramenta que devem ser acessíveis e compreensíveis para o usuário. Para melhoramento e da acessibilidade e compreensão da ferramenta, foi testada e revista pelas empresas, dando especial atenção à viabilidade e à facilidade de utilização da ferramenta [52].

As empresas não foram solicitadas a fazer estimativas para situações específicas do local de trabalho. De acordo com a definição ISO para nanopartículas (Organização Internacional para Nanotecnologias de Padronização, 2008b), as partículas primárias que excedem a faixa nano (definida como uma faixa de tamanho entre 1 e 100 nm em pelo menos uma dimensão) estão fora do domínio de aplicabilidade. Dentro do *Stoffenmanager Nano*, aglomerados e agregados (independente do diâmetro), são considerados como clusters de NMs [52]. Observou-se que na tabela 10, o *StoffenmanagerNano* (<http://nano.stoffenmanager.nl/>), foi desenvolvido por um consórcio liderado pela TNO na Holanda. Seguem uma abordagem semelhante ao NanoSafer que se baseia numa avaliação de exposição por banda de risco, fornecendo uma priorização de risco. De igual modo que recomenda uma série de medidas de controlo [2].

Como os *clusters* podem possivelmente reter propriedades nano-específicas ou se desfazer em NM individuais, os aglomerados e agregados estão dentro do domínio de aplicabilidade do *Stoffenmanager Nano*. Para aglomerados e agregados, a área de superfície, dá uma melhor indicação para propriedades nano-específicas do que o tamanho da partícula isolada. Portanto, o *Stoffenmanager Nano* aplica-se às substâncias que consistem em NM com um tamanho primário entre 1 e 100 nm e a produtos com uma área de superfície específica  $\geq (1 / \rho) 60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [52], [2]. São considerados quatro domínios para a utilização desta ferramenta:

1. Emissão pontual ou fugitiva durante a fase de produção antes da colheita do material a granel, como os vazamentos através de conexões, selos, etc. Durante a síntese de NM / liberação acidental são exemplos de processos de produção a pirólise de chama e a condensação de vapor químico;
2. Manuseio e transferência de NMs em pó a granel (por exemplo, ensacamento ou despejo de pó);
3. Dispersão de intermediários (sólidos ou líquidos) ou produtos contendo NM prontos para utilização (pulverização e vazamento de líquidos);
4. Atividades que resultam em fraturamento e abrasão de produtos finais contendo NM (lixamento de superfícies) [52].

### 2.6.3.2 NanoSafer

The screenshot displays the NanoSafer web interface. At the top left, the logo 'NanoSafer' is visible. On the right, there is a search bar with the text 'Search material or process' and a magnifying glass icon, and a user profile icon with the email 'kedy.santos@gmail.com'. Below the search bar, the page title is 'Materials Register your materials'. A navigation sidebar on the left includes 'Modules' (selected), 'Dashboard', 'Materials', 'Processes', 'Assessment', and 'Help'. The main content area contains a form with the following fields:

- Material name \*: Required
- Main substance (e.g. TiO2, SiO2, Fullerene):
- Manufacturer:
- CAS number: Recommended for material identification
- EINECS: Recommended for material identification
- Is the material chemically surface-modified (coated / functionalized)? \*: Check with the supplier if you are uncertain! Many materials have chemically modified surfaces or contain additives. This can alter the toxicological effect of the material in unpredictable ways and increase uncertainty. A coating is defined as a physical layer of a compound around the particle core. Functionalization is defined as chemical binding of specific molecules, for example, hydroxyl (OH) or silane (RnSi), to the surface.  
 Yes  
 No

Figura 13 - Imagem da plataforma Nanosafer, adaptado da web

O NanoSafer (<http://NanoSafer.i-bar.dk/>) foi desenvolvido pelo Centro Nacional de Pesquisa para o Ambiente de Trabalho (NRCWE), na Dinamarca [2].

É uma ferramenta que avalia a exposição e o perigo ao manusear pós e em caso de derramamentos, fornece uma avaliação de risco e um campo curto de (15 min.), ao longo de (8 horas) de exposição. A ferramenta estima se o material é nano-relevante a partir dos parâmetros de entrada ou seja partículas 200 nm, ou produtos com uma área de superfície específica de (30 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) [2].

Para a avaliação de risco, primeiramente leva-se em consideração se o nanomaterial tem uma razão de aspeto alto, no caso em que o risco mais alto é atribuído. Existem outros fatores, como a modificação da superfície e o OEL para o material análogo, que também contribuem para a designação de um fator de risco que será usado posteriormente no cálculo do ponto de risco [44].

As informações físico-químicas adicionais solicitadas pela NanoSafer, incluem as dimensões da densidade específica, a área de superfície específica, a poeira do pó e o mais importante, as propriedades de perigo. A avaliação de risco do NanoSafer incorpora a soma das pontuações dos perigos das propriedades encontradas na ficha dos dados de segurança dos nanomateriais [44].

Na tabela seguinte, podemos verificar a comparação entre as faixas de CB da ferramenta NanoSafer e outras ferramentas já mencionadas anteriormente, das quais podemos destacar a Stoffenmanager Nano. Também constatamos que para as diferentes ferramentas existem três tipos de bandas de controlo que são de perigo, exposição e a banda

de risco, onde o valor destas bandas de avaliações variam entre 3 que é o valor mínimo e 5 que corresponde ao valor máximo, contudo estes valores correspondem a classificação máxima para cada banda de controlo consoante as diferentes ferramentas.

Estes valores que são pelo menos qualitativamente semelhantes, mesmo para as diferentes bandas de perigo, exposição e riscos. Estas bandas são classificadas sendo que no caso da CB Nanotool os valores são iguais nas três bandas, cada valor corresponde a um nível de controlo que pode resultar numa tomada de decisão por exemplo no caso da Nanosafer a classificação é máxima para as três bandas de exposição e risco o que leva a tomarmos medidas de contenção total e efetuar uma revisão por um especialista em segurança [44].

*Tabela 11 - Resumo de faixas das ferramentas de controlo de nanomateriais [53][39]*

<b>Ferramentas</b>	<b>Banda de perigo</b>	<b>Banda de exposição</b>	<b>Banda de risco</b>
<b>ANSES</b>	5	4	5
<b>CB Nanotool</b>	4	4	4
<b>ISO</b>	5	4	5
<b>Imec</b>	3	4	3
<b>Stoffenmanager Nano</b>	5	4	3
<b>NanoSafer</b>	4	5	5

A Stoffenmanager Nano consideram que a exposição pessoal nas suas estimativas, enquanto que a NanoSafer, baseia-se na avaliação em estimativas de exposição resolvidas com tempo e permite a avaliação da exposição aguda e crónica [54].

### *2.6.3.3 LICARA nanoSCAN*

A ferramenta a seguir é denominada LICARA nanoSCAN, onde LICARA, significa (Avaliação do Ciclo de Vida e Avaliação de Risco). Esta deve servir para uma autoavaliação do nível de triagem que não deve requerer a uma base de conhecimento extensa de consultores para a implementar [55].

Como o LICARA nanoSCAN deve ser aplicável por PMEs, as necessidades do usuário que foram identificadas em colaboração com três associações de nanotecnologia, (Nano-Cluster Bodensee, Swed Nanotech e AGPYME) e três PMEs (Freso, Rent a Scientist e Nanothinx); [55].

Uma revisão sobre LICARA e técnicas de decisão foram conduzidas com o objetivo de identificar os métodos e técnicas de decisão disponíveis, nas quais são capazes de lidar com a escassez e a incerteza de dados [55].

A partir desta revisão, foram selecionadas de controlo de faixas, foram selecionadas as que estavam disponíveis gratuitamente na época (2012) e que seriam compatíveis com as

outras ferramentas selecionadas, no que diz respeito à exigência de um nível semelhante de dados semiquantitativos. Todas as três ferramentas eram bem estabelecidas e de propriedade de instituições públicas e semipúblicas de renome, sendo elas a: *Precautionary Matrix*, *o StoffenmanagerNano* e *o NanoRiskCat* [55].

A estrutura do LICARA nanoSCAN foi desenvolvida com base na revisão mencionada acima e num workshop com membros das associações de nanotecnologia com PMEs e especialistas científicos. A primeira versão da ferramenta foi desenvolvida em Excel, discutida em revisão de especialistas em reuniões onde foram testados por usuários dentro do consórcio LICARA, (3 rodadas, incluindo testes com 4 estudos de caso). Posteriormente, a ferramenta Excel foi testada em *workshops* em cinco países europeus, (Espanha (21-05-2014), Suíça (16-09-2014), França (25-09-2014), Holanda (09-09-2014) e Suécia (14-10-2014), com cerca de 20 PME cada [55].

A fim de aumentar a utilização do software, foi desenvolvida uma versão da ferramenta, baseada na web Excel. O LICARA nanoSCAN, baseado na web, está disponível gratuitamente em <https://diamonds.tno.nl/licara/>. A Figura 14, mostra a imagem da web. A versão baseada na web foi testada por usuários e especialistas da ferramenta Excel e os seus comentários foram considerados durante o processo de melhoria da ferramenta [55].

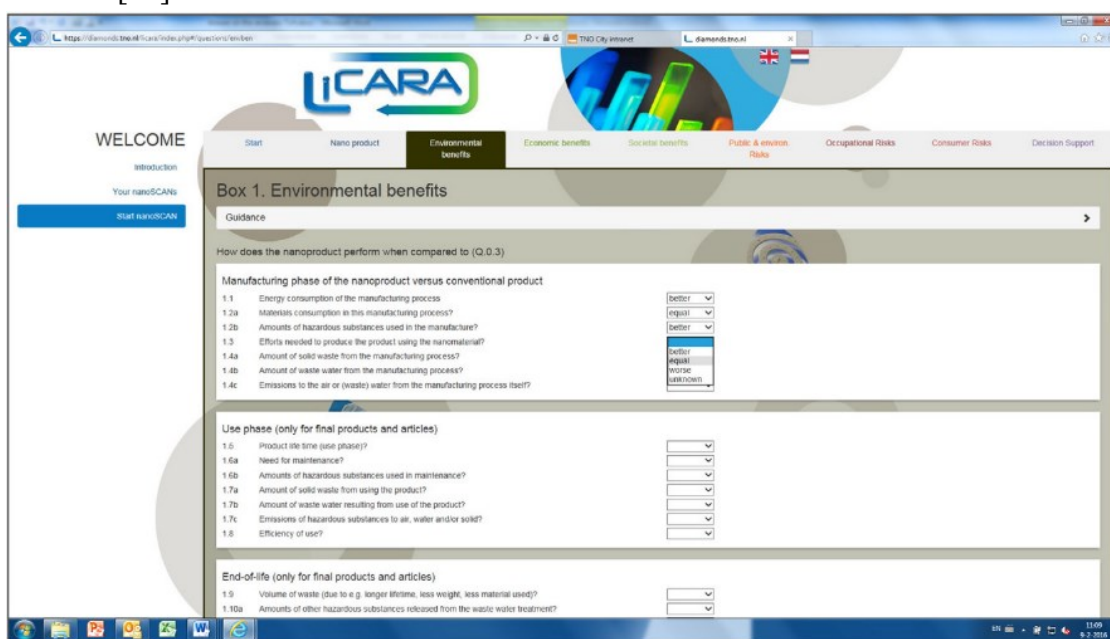


Figura 14 - Imagem da plataforma Licara nanoSCAN, adaptado da web

A LICARA Nanoscan é uma ferramenta que tem uma abordagem de caracterização diferente, tendo em consideração que se baseia na relação entre risco / benefício /análise, mas não numa categorização definitiva de risco [44].

A avaliação de risco desta ferramenta é feita com base na pontuação de riscos, que é demonstrada numa escala de 00.33, como sendo de baixo risco, 0.33-0.67, sendo de médio risco e 0.67-1.0, sendo de alto risco. Esta ferramenta LICARA Nanoscan assume o pior cenário quando as propriedades dos nanomateriais são desconhecidas [44].

#### 2.6.3.4 GUIDEnano

O principal objetivo do GUIDEnano (<https://tool.guidenano.eu/>) é desenvolver metodologias inovadoras para avaliar e gerir os riscos para a saúde humana e ambiental dos produtos nano-habilitados, considerando todo o ciclo de vida do produto. Uma estratégia para identificar pontos quentes para libertação de nanomateriais (NMs) será seguida por árvores de decisão para orientar sobre o uso de modelos de exposição (computacionais) e, quando necessário a elaboração do desenho de estratégias de custo-benefício, para avaliação de exposição experimental, incluindo, o monitoramento interno e externo de processos industriais, uso do envelhecimento acelerado e de reciclagem [56].

### 2.7 Prevenção e controlo dos riscos

As diferentes medidas de segurança são prescritas com base na faixa de controlo de risco atribuída, como por exemplo:

- Práticas de trabalho em armazenamento e envio;
- Rotulagem e sinalização adequadas;
- Contenção primária;
- Uso de equipamento de proteção individual (EPI) adequado.



*Tabela 12 - Medidas de segurança que são tomadas quando uma determinada faixa de controle de risco é definida [48]*

Banda de controle de risco	Medidas
<b>Improvável</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sinalização em recipientes;</li> <li>• Sinalização em portas e laboratórios;</li> <li>• Armazenamento de materiais em recipientes fechados;</li> <li>• Uso de EPI adequado (bata, resistente a produtos químicos luvas, óculos de segurança);</li> <li>• Todo o pessoal envolvido no trabalho com nanomateriais deve ser devidamente treinado;</li> <li>• Práticas de boa limpeza.</li> </ul>
<b>Potencial</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Todas as opções acima referidas;</li> <li>• Avaliação do local de trabalho a ser realizada;</li> <li>• Amostragem de ar para identificar possíveis rotas de exposição.</li> </ul>
<b>Provável</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Todas as opções acima referidas;</li> <li>• Trabalhar em ambientes fechados (ou seja, contenção e manipulações);</li> <li>• Trabalho com equipamento de respiração.</li> </ul>

## **2.8 Avaliação das medidas de controle**

Quando a banda de controle de risco é definida, significa que há um alto potencial de perigo associado ao ENM, ou há grande possibilidade de exposição ao produto. A proteção contra o material é de extrema importância.

O trabalho em ambientes fechados significa que é recomendado o uso de luvas e máscaras para fazer a atividade. Se isso não for possível, somente em espaços fechados e ventilados, como gabinetes de biossegurança serão permitidos os trabalhos.

Caso não seja possível, podem-se utilizar ambientes semifechados com ventilação, como exaustores e bancadas húmidas. Além disso, deve-se utilizar o equipamento de proteção individual adequado [48].

Em alguns casos, ou seja, ao limpar as câmaras de processo, o uso deve ser feito de respiração autónoma. No caso de ocorrência de experiências em laboratórios, são feitas com uso de máscaras FFP3 [48].



# CAPTULO III - INDÚSTRIA CERÂMICA

## 3 INDÚSTRIA CERÂMICA

### 3.1 *Enquadramento*

A utilização de revestimentos cerâmicos remonta à civilização egípcia, com a aplicação destes elementos em paredes e pisos, (placas relativamente finas feitas em cerâmica), essencialmente para fins decorativos (pigmentos e baixos-relevos).

Os gregos e os romanos, além de utilizarem os revestimentos cerâmicos com a finalidade de revestimento, aplicaram também este componente nos seus sistemas de canalização. A evolução permitiu o aperfeiçoamento das técnicas de produção, sendo hoje os revestimentos cerâmicos extremamente importantes pela sua utilidade e valor decorativo.

A variabilidade em termos de cores e padrões, a durabilidade, a reduzida manutenção, a adaptabilidade ao suporte, a resistência ao fogo e à abrasão são algumas das mais importantes características que potenciam a sua funcionalidade e design, apesar da sua fragilidade [57][58].

A indústria cerâmica é um setor industrial de grande impacto na economia global, que vem beneficiando com avanços em materiais e tecnologias de processamento.

A fabricação de cerâmica tem um grande potencial para aeronaves. A formação e emissão de partículas, nomeadamente de partículas ultrafinas (UFP) e nanopartículas (NP), significa que os trabalhadores destas indústrias estão em risco de exposição, caso se verifique a existência destas partículas [59].

A indústria cerâmica é um caso paradigmático de potencial ocupação exposição nacional a partículas nanométricas transportadas pelo ar, principalmente quando são implementados processos de alta energia, como evidenciado pela monitorização de exposição existentes. Avanços na instrumentação utilizada para medições de locais de trabalho da ANP lançam luz sobre os possíveis cenários de exposição decorrentes do manuseio da ENP ou de diferentes atividades da indústria cerâmica (por exemplo, usinagem, queima, revestimento de superfícies, embalagens), muitas delas transversais a outros ramos industriais [60].

A maioria das matérias-primas cerâmicas está na forma de pó. Portanto, no processamento desses materiais, principalmente nas operações de manuseio, transporte, armazenamento e tratamento mecânico, são geradas suspensões de partículas finas no ar. Além disso, processos de alta energia, como ablação a laser (LA), sinterização a laser (LS), deposição física de vapor (PVD), impressão a jato de tinta, pulverização térmica de plasma e envidraçamento têm um alto potencial para a formação de partículas no ar e libertação para o ar do local de trabalho [60].

Os processos de usinagem (por exemplo, corte, furação, retificação) também possuem um grande potencial de libertação de ANP para o ambiente de trabalho, como

ilustrado pela fabricação de materiais funcionalmente graduados por processamento por fricção e agitação para produzir ligas de alumínio (Al) reforçadas com partículas de SiC [60]. Os processos de fogo e combustão também estão altamente associados à dispersão de NP combustível no ar, representando um risco maior. Por exemplo, NP contendo óxidos metálicos como Al, cádmio (Cd), cromo (Cr) e cobre (Cu) têm sido associados a processos de soldagem [60]-

A exposição ao ANP no local de trabalho na indústria cerâmica inclui o uso de nanopós como matéria-prima para a produção de cerâmica e NP gerado no ar, gerado pelo processo, liberado durante a fabricação de cerâmica como resultado dos processos e equipamentos industriais empregados [60].

Apesar dos padrões de exposição e qualidade do ar para partículas serem baseados em massa, quando se trata de ANP ou UFP, a massa pode não ser a métrica mais significativa devido à baixa precisão para medir baixas concentrações de massa em comparação com partículas mais grossas características como área de superfície, morfologia e composição química têm desempenhado um papel relevante nas respostas à inalação de UFP e ANP [60].

O impacto das nanopartículas projetadas, (ENP) no meio ambiente e na saúde humana e a inexistência de Limites de Exposição Ocupacional (OEL) ou regulamentos específicos para a quantificação e identificação de exposição a nanopartículas transportadas pelo ar (ANP), levantam preocupações sobre as possíveis consequências de exposição [59].

A exposição ocupacional à NP na indústria cerâmica pode ocorrer a partir de uma série de diferentes fontes, incluindo:

- 1) produção/síntese,
- 2) manuseio/transporte,
- 3) uso/aplicação,
- 4) fratura e abrasão
- 5) reciclagem/disposição de resíduos

O risco de exposição a partículas de aerossol depende do tipo de fonte, taxa de transporte de partículas e sua remoção ou acúmulo no ambiente de trabalho, que é muito influenciado por fatores como atividades internas e externas, sistema de ventilação, design da sala. , entre outros.

Os cenários mais comuns de emissões de aerossol NP em locais de trabalho industriais são frequentemente associados a processos mecânicos (por exemplo, perfuração de alta energia) e processos de combustão/aquecimento (por exemplo, queima), técnicas de revestimento térmico (por exemplo, revestimento por pulverização térmica), geração de pó à base de chama e aerossóis relacionados à qualidade do ar (por exemplo, máquinas de escritório, fluidos de limpeza, infiltração de nanoaerossóis ambientais). Além disso, o uso de nanopós como matéria-prima é obviamente um fator de risco para a presença de ANP no ar do ambiente de trabalho. Nesse contexto, cenários de exposição relacionados à fabricação e uso de fulerenos, metal e óxido metálico NP já foram identificados e relatados [60].

A indústria cerâmica está atualmente disponível, é um caso relevante de exposição a partículas em suspensão no ar devido ao aumento da probabilidade de exposição pessoal a materiais potencialmente perigosos durante o processamento de matérias-primas e fabricação de produtos, onde é utilizada uma ampla gama de materiais nano e a granel [60].

### 3.2 Indústria cerâmica mundial

De acordo com a sexta edição da *Ceramic World Review*, referente ao ano de 2018 e promovida pela Associação de Fabricantes Italianos de Máquinas e Equipamentos para Cerâmica (ACIMAC), a produção mundial de azulejos cresceu +2%, relativamente a 2016, para 13.552 milhões de m<sup>2</sup>, como podemos observar na Figura 15.

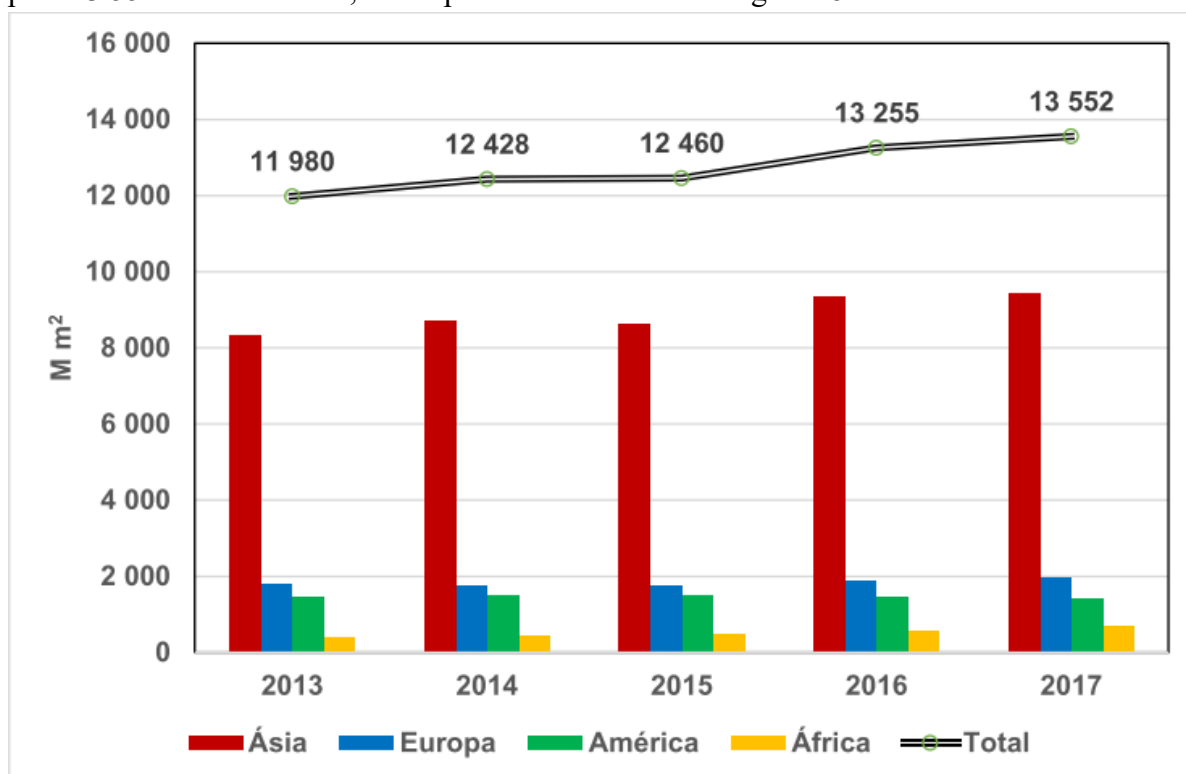
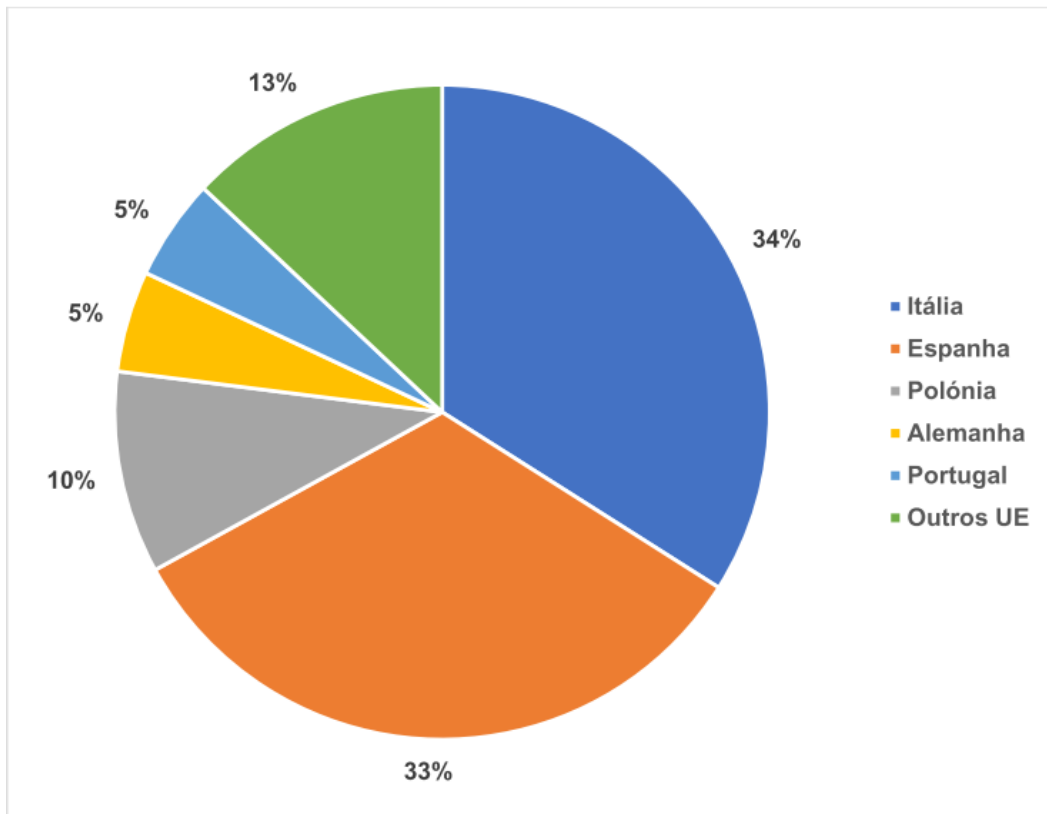


Figura 15 - Variação da produção cerâmica no mundo [61]

### 3.3 Indústria cerâmica europeia

No capítulo anterior, verificou-se que a Europa é o continente, responsável pela produção de cerca de 10% dos revestimentos cerâmicos no mundo. Neste sentido é perceptível que o mercado europeu seja bastante concentrado, com Espanha e Itália a dominarem o mercado.



*Figura 16 6 - Produção cerâmica na UE-27 [58]*

A Alemanha, mesmo com produções ligeiramente inferiores, assume posições relevantes no mercado internacional, muito pela sua qualidade e design [57].

### *3.4 Indústria cerâmica em Portugal*

A Indústria de Cerâmica portuguesa, foi pioneira na União Europeia, na produção de grés e faiança para uso doméstico. Portugal, foi o primeiro país da UE a produzir e a exportar estes produtos. Para que isso acontecesse, foi necessário um expansionismo comercial empreendedor e excelentes relações sino-portuguesas, que garantiram uma transferência e intercâmbio do know-how dos processos produtivos e técnicas de ambas culturas e que alimentaram o empreendedorismo industrial português desde a sua fase embrionária [57].

Em termos absolutos Portugal apresenta um menor volume de produção, que ocupando a quinta posição, o que demonstra também a sua importância ao nível europeu na produção de nanopartículas e, conseqüentemente na exposição ocupacional, a qual carece de uma maior legislação e controlo.

No entanto, em termos de relevância no seu PIB, o setor cerâmico português assume um peso relevante na sua economia, evidenciando dinâmicas de concorrência distintas e fortemente dependentes da conjuntura económica [57].

O produto cerâmico pode ser classificado em subsectores e áreas de acordo com a função que desempenha. Na Tabela 13, na página seguinte, indica-se a Classificação das Atividades Económicas (CAE – Rev. 3), em vigor em Portugal. A indústria cerâmica está enquadrada na secção C (indústrias transformadoras) e divisão vinte e três (Fabricação de outros produtos minerais não metálicos).

Estes produtos podem ainda ser categorizados, em conformidade com a notação comunitária (NACE) e extracomunitária (HS). O NACE é a designação dada à classificação estatística das atividades económicas na Comunidade Europeia de carácter legal e obrigatório, por forma a existir uma classificação uniforme entre todos os estados-membros.

O HS é a nomenclatura aplicável a nível internacional, permitindo aos países classificar os produtos transacionados através de uma base de classificação comum [57].

Tabela 13 - Enquadramento da indústria cerâmica em Portugal segundo a CAE [62]

Secção	Divisão	Grupo	Classe	Subclasse	Designação
C	23	232	2320	23200	Fabricação de produtos refratários
		233			Fabricação de produtos cerâmicos para a construção
			2331		Fabricação de azulejos, ladrilhos, mosaicos e placas de cerâmica
				23311	Fabricação de azulejos
				23312	Fabricação de ladrilhos, mosaicos e placas de cerâmica
		2332			Fabricação de tijolos, telhas e de outros produtos cerâmicos para a construção
				23321	Fabricação de tijolos
				23322	Fabricação de telhas
				23323	Fabricação de abobadilhas
				23324	Fabricação de outros produtos cerâmicos para a construção
		234			Fabricação de outros produtos de porcelana e cerâmicos não refratários
			2341		Fabricação de artigos cerâmicos de uso doméstico e ornamental
				23411	Olaria de barro
				23412	Fabricação de artigos de uso doméstico de faiança, porcelana e grés fino
				23413	Fabricação de artigos de ornamentação de faiança, porcelana e grés fino
				23414	Atividades de decoração de artigos cerâmicos de uso doméstico e ornamental
			2342	23420	Fabricação de artigos cerâmicos para usos sanitários
			2343	23430	Fabricação de isoladores e peças isolantes em cerâmica
			2344	23440	Fabricação de outros produtos em cerâmica para usos técnicos
			2349	23490	Fabricação de outros produtos cerâmicos não refratários

A indústria de cerâmica corresponde aos Grupos 323, 233 e 234 da CAE - REV.3 e abrange os seguintes subsectores: cerâmica estrutural (telhas, tijolos e abobadilhas); pavimentos e revestimentos; louça sanitária; cerâmica utilitária e decorativa (louça em porcelana, faiança, grés e barro comum) e cerâmicas especiais (isoladores e peças isolantes, cerâmica para usos técnicos, outros produtos cerâmicos não refratários e produtos cerâmicos refratários).

Tendo como referência o ano de 2011, o setor é composto por 385 empresas, das quais 303 encontram-se ativas. Estas empresas proporcionam emprego a 15.205 trabalhadores. O respetivo volume de negócios ascende a 923,5 milhões de euros e o valor acrescentado bruto corresponde a 338,8 milhões de euros. Um grande número de trabalhadores exposto a riscos associados a nanomateriais.

Por forma a proceder-se a uma análise mais profunda da produção cerâmica nacional efetuou-se uma análise aos subsectores que se destacam pelo seu valor produzido. Para esse efeito, recorreu-se a dados disponibilizados pela Associação Portuguesa das Indústrias de Cerâmica e Cristalaria (APICER) e pelo Instituto Nacional de Estatística (INE).

Alguns aspetos dos subsectores da indústria cerâmica nacional, são importantes para percebermos o comportamento diferenciado como podemos observar na tabela seguinte:

Tabela 14 - Caracterização da indústria de cerâmica nacional por subsetor [57]

Subsetor Cerâmica	Caracterização
<b>Cerâmica de Louça Sanitária</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cerâmica de Pavimentos e Revestimentos caracterização</li> <li>-Produtos com menor potencial de diferenciação (tijolos, blocos, telhas);</li> <li>-Custos energéticos com elevado peso nos custos de produção;</li> <li>-A produção tem como principal destino o setor da construção civil (procura sazonal e cíclica);</li> <li>-Tende a revelar um menor potencial de exportação quando comparado com outros subsectores da cerâmica;</li> <li>-Principais países de exportação em 2015: Moçambique, Líbano, Angola, Espanha e França;</li> <li>-Concorrência é efetuada essencialmente via preço, pelo que a existência de economias de escala é altamente estratégica;</li> <li>-Reduzida atratividade para a entrada de novos concorrentes no mercado nacional. Está maioritariamente dominado por grandes multinacionais;</li> <li>-25º fornecedor mundial (1% das exportações mundiais em 2015);</li> </ul>
<b>Cerâmica de Pavimentos e Revestimentos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Azulejos, mosaicos e ladrilhos são responsáveis por 36% do volume de exportação de cerâmica nacional em 2015; -Número de colaboradores superior à média do setor (67 colaboradores em média no subsetor, quando na indústria a média é de 14 colaboradores);</li> <li>-Principais países de exportação em 2015: França, Espanha, Alemanha, Reino Unido, EUA, Suécia, Holanda e Itália;</li> <li>-Preço como fator de competitividade significativo, atribuindo relevo às economias de escala;</li> <li>-Portugal foi o 10º fornecedor mundial (1% das exportações do mundo em 2015).</li> </ul>
<b>Cerâmica de Louça Sanitária</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Responsável por 21% do volume de exportações de cerâmica nacional em 2015;</li> <li>-Reduzido número de empresas produtoras, sobretudo multinacionais;</li> <li>-Número de colaboradores superior à média do setor (144 colaboradores em média no subsetor, quando na indústria a média é de 14);</li> <li>-Indústria com preços de venda relativamente estáveis, em que os produtos têm um ciclo de vida relativamente longo;</li> <li>-Principais países de exportação em 2015: Espanha, França, Alemanha, Reino Unido, Itália, Angola e EUA;</li> <li>-7º fornecedor mundial (2% das exportações do mundo em 2015).</li> </ul>
<b>Cerâmica Utilitária e Decorativa</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Produtos como pratos, canecas, taças, bules e vasos correspondem a 37% do volume exportado pela cerâmica nacional em 2015;</li> <li>-Número de colaboradores inferior à média do setor (10 colaboradores em média no subsetor);</li> <li>- Principais países de exportação em 2015: Espanha, Itália, EUA, França, Alemanha e Reino Unido;</li> <li>-5º fornecedor mundial (2% das exportações do mundo em 2015).</li> </ul>
<b>Cerâmicas Especiais</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Essencialmente com aplicações em processos de fabrico a altas temperaturas (resistência mecânica, térmica e química), são usadas em fornos para a produção de ferro, cimento e vidro;</li> <li>-Responsável por 0,01% do volume de exportação de cerâmica nacional em 2015; -Número de colaboradores inferior à média do setor (6 colaboradores em média no subsetor);</li> <li>- Principais países de exportação em 2015: Angola, Moçambique e Israel;</li> <li>-68º fornecedor mundial (2% das exportações do mundo em 2015).</li> </ul>

Por forma a proceder-se a uma análise mais profunda da produção da cerâmica nacional, efetuou-se uma análise ao desenvolvimento de vendas em alguns subsectores, que se destacaram pelo valor produzido. Para este efeito, recorreu-se aos dados disponibilizados pela Associação Portuguesa das Indústrias de Cerâmica e Cristalaria (APICER) e pelo Instituto Nacional de Estatística (INE), no período equivalente a 2013 e 2017.



*Figura 17 - Comportamento das vendas de produtos cerâmicos por subsetores em Portugal [62]*

Ao efetuar uma análise por CAE, como se observa na Figura 13, os subsectores da fabricação de azulejos, ladrilhos, mosaicos e placas cerâmicas 38% e da fabricação de artigos cerâmicos de uso doméstico e ornamental 34% são os representantes maioritários do setor cerâmico em 2017, com uma quota superior a 50%. Com menor representação 17%, o subsector da fabricação de artigos cerâmicos para usos sanitários é a área em que se verificou um crescimento mais acentuado nos últimos anos 18% em 2015.

### 3.5 Processo produtivo

O processo de produção de materiais cerâmicos contempla quatro etapas importantes.

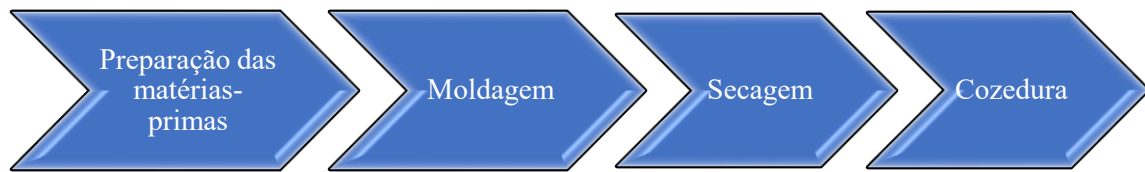


Figura 18 - Processo geral de produção de revestimentos cerâmicos [58]

As matérias-primas são utilizadas para preparar a pasta, sendo que posteriormente esta pasta é moldada mecanicamente por prensas e seca com recurso a secadores. A etapa de cozedura é responsável por 55% a 65% do consumo energético no processo produtivo, considerando que a maioria dos fornos são aquecidos com recurso à queima de gás natural (carvão, óleo e biogás também podem ser utilizados); [58]. É no processo de cozedura que os revestimentos cerâmicos adquirem as suas principais características, sendo depois arrefecidos e preparados para embalagem e distribuição [58].

Para podermos perceber todo o processo de produção é possível verificar que o processo cerâmico para além das quatro etapas primordiais, contém outros pontos e mecanismos tradicionais que são relevantes.

#### • Preparação das matérias-primas

No caso de ladrilhos e azulejos, estes são fabricados a partir de matérias-primas argilosas, como argila, caulino e fundentes como, a areia e o feldspato, que poderão ter vários tipos de acabamento: o natural, o polido e o vidrado [63].

Os vidrados podem ser decorados e necessitam de matérias-primas, tais como: vidros e corantes [63]

O processo de fabrico de revestimento cerâmico baseia-se na conformação por prensagem e por extrusão. No processo de extrusão a preparação da pasta cerâmica pode ser feita por via seca ou via semi-húmida [63].

Em relação ao fabrico com prensagem a seco, o processo mais evoluído de fabrico de ladrilho e os azulejos, é designado por monocozedura, pelo fato dos produtos, passarem apenas uma vez por fornos de cozeduras da pasta cerâmica, fixação de vidrados e decoração [63]. No processo de biocozedura é primeiro cozido a pasta, obtendo-se o biscoito ou chacota e depois é feita a vidragem, a decoração e finalmente a segunda cozedura podemos observar na figura 19.

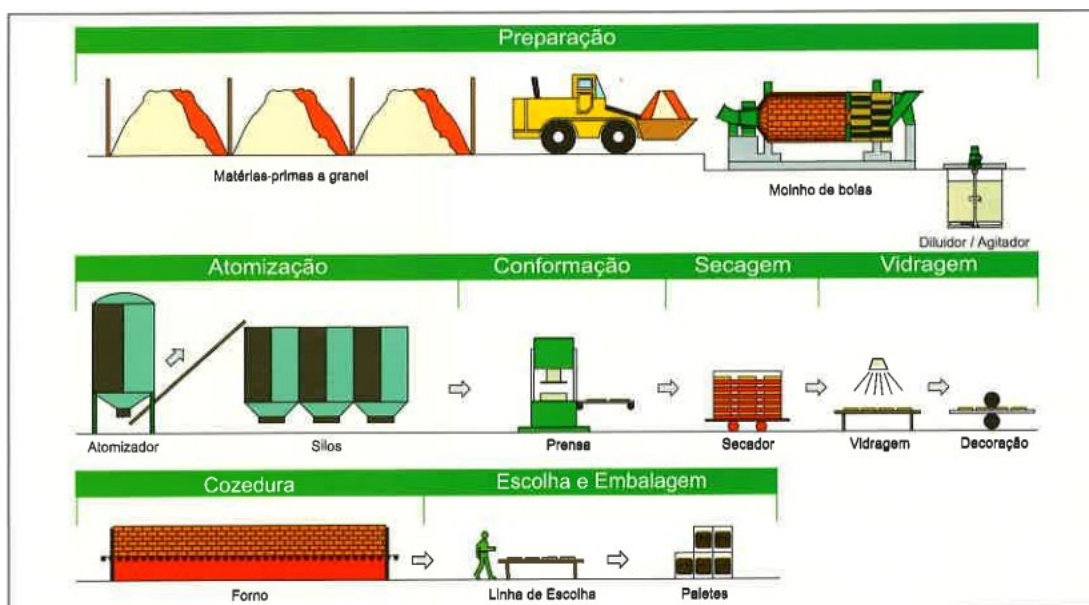


Figura 19 - Etapas do processo de fabricação pela via seca (prensagem) [63]

#### • Moldagem ou conformação

Na preparação da matéria-prima, no processo de prensagem por monocozedura, os materiais fundentes, são moídos em moinhos rotativos, horizontais e revestidos internamente com placas de alubite. Contendo no seu interior cargas moentes de elevada dureza, normalmente bolas de alubite. Neste processo reduz-se a granulometria do material até à dimensão necessária [63].

As argilas, são diluídas em tanques (turbo diluidores), peneiradas e misturadas ao material moído. À mistura resultante dá-se o nome de barbotina.

#### • Atomização

Depois da homogeneização da barbotina, a sua água é evaporada em atomizadores, sendo o pó seco recolhido e armazenado em silos.

O pó atomizado é prensado em prensas isostáticas e hidráulicas, com cunhos adequados de forma a obter as dimensões, os formatos e os efeitos mais desejados.

#### • Secagem

Depois da prensagem, os produtos passam por secadores funcionando a temperatura entre os 100 e 150 °C para perderem a humidade de conformação.

Nos azulejos e nos ladrilhos vidrados, o vidro base é aplicado por dispositivos especiais (campânula, pistola, disco), sendo a decoração aplicada por serigrafia e impressão por rolos, etc.

#### • Cozedura

Após a vidragem, os produtos são cozidos a elevadas temperaturas, acima de 1100 °C, em fornos contínuos de rolos, durante cerca de 45-90 minutos. Após a cozedura, os produtos são escolhidos em linhas adequadas e atualmente por meios automáticos. Nesta operação, os produtos são classificados, quanto à existência de defeitos visuais (tonalidade, desenho, areias, cantos,) ou por dimensões (APICER, 2003).

No caso do processo de biocozedura, é primeiro cozido a pasta, obtendo-se biscoito ou chacota, depois é feita a vidragem, a decoração e finalmente a segunda cozedura [63]. Os ladrilhos e azulejos podem ser classificados, em primeira e segunda escolha consoante o tipo de defeitos encontrados. Normalmente, a primeira escolha não tem defeitos visíveis e a segunda apresenta pequenos defeitos, segundo condições da norma EN14411. Os produtos poderão também ser classificados, segundo o calibre e a tonalidade, o que permite a organização por lotes. Podemos verificar todo este processo de prensagem por via seca na figura 20

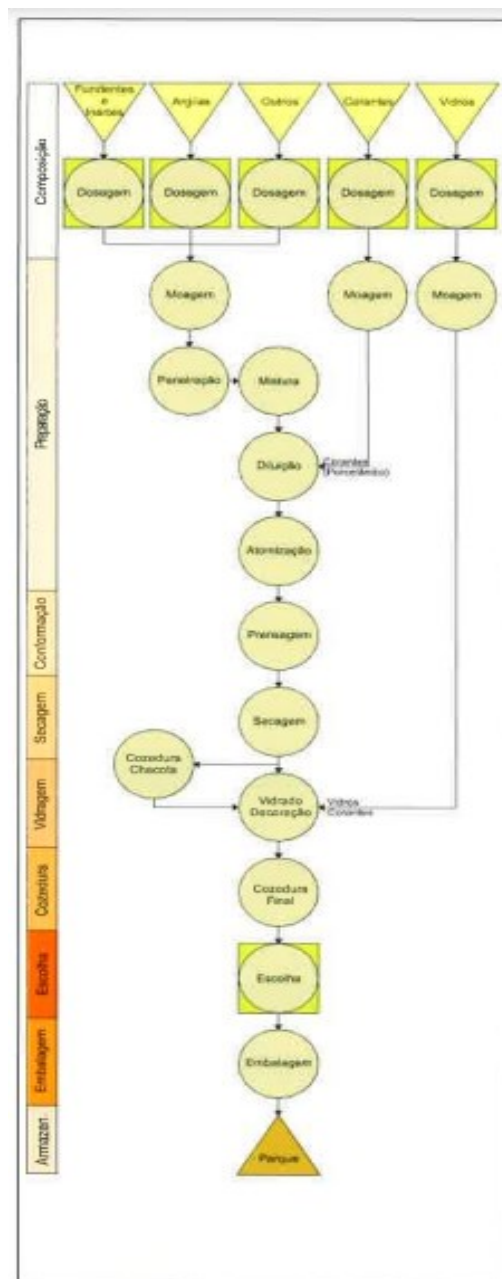


Figura 20 - Fluxograma do processo de fabrico por prensagem por via seca [63]

A diferença entre processo de fabrico por extrusão e por prensagem esta na etapa de conformação.

No processo de fabrico de prensagem por via semi-húmida representado na figura 21, as matérias-primas passam por um misturador onde ocorre um processo de redução de granulometria (moagem e laminagem), posteriormente é adicionado um óxido e outros componentes caso se queira alterar a cor natural. É adicionada água por forma a melhorar a plasticidade adequada a pasta é extrudida para espessura desejada e no fim o material é conformado com comprimento e largura desejada. Normalmente os materiais cerâmicos extrudidos tais como pavimentos e revestimentos não são decorados embora possam ter um acabamento natural ou vidrado [63].

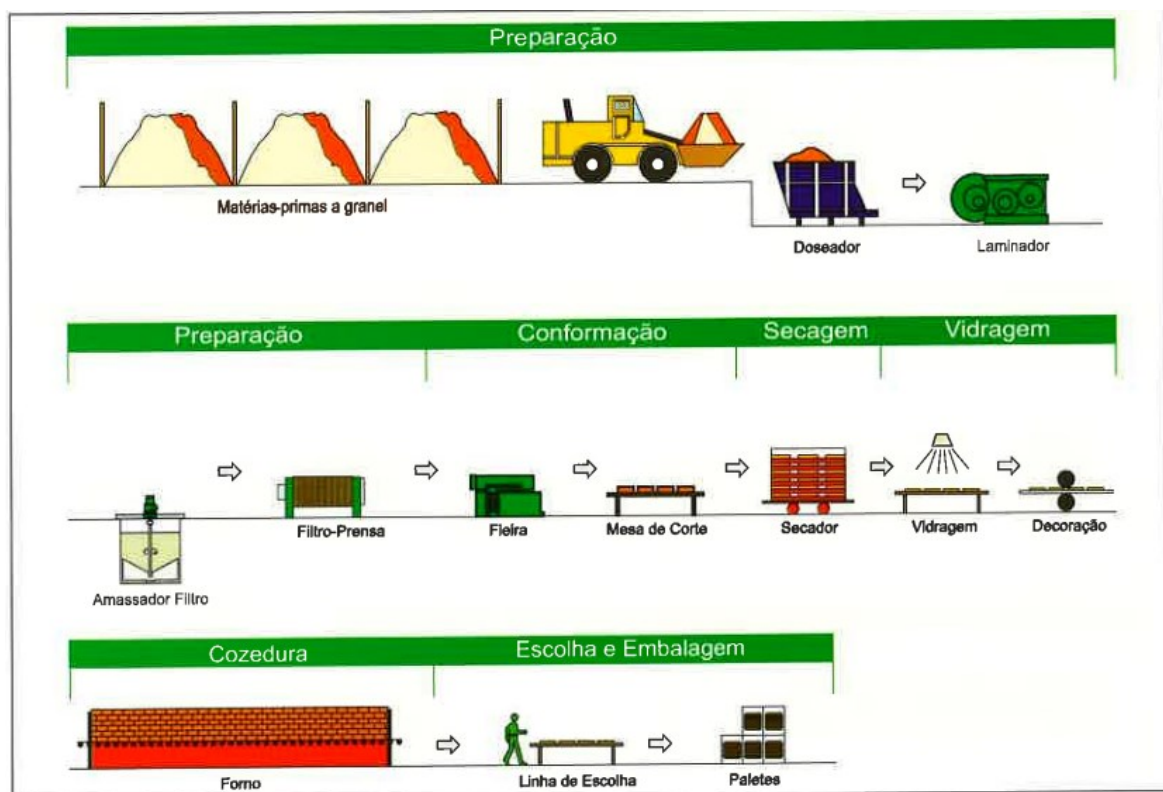


Figura 21 - Etapas do processo de fabrico pela via semi- húmida (extrusão) [63]

O processo de fabrico por extrusão com preparação por via seca representado na figura 22, difere de um processo por via húmida, pelo fato das matérias-primas não serem diluídas em água [63].

As matérias-primas são misturadas e moídas por vias secas em moinhos do tipo pendular ou de anéis. Neste caso, o processo resultante é amassado e humedecido e a pasta resultante, é extrudido em fileiras para a espessura desejada. Após a extrusão, o material é conformado com o comprimento e a largura desejada [63].

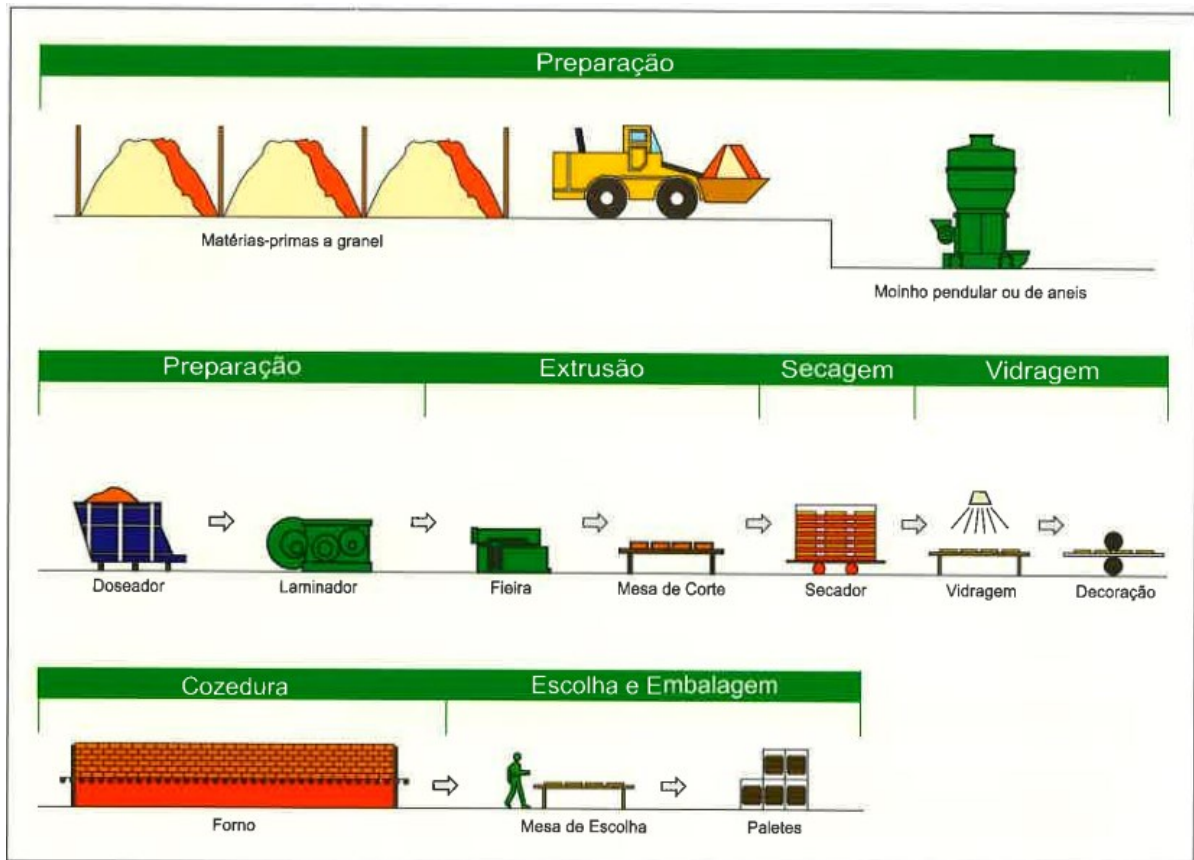


Figura 22 - Etapas do processo extrusão de fabrico por via seca [63]

A figura 23 representa o processo de extrusão por via semi-húmida e via seca onde na etapa da cozedura de seguida o processo sofre uma extrusão para obtenção de um produto conformado com espessura adequada e até mesmo vidrado.

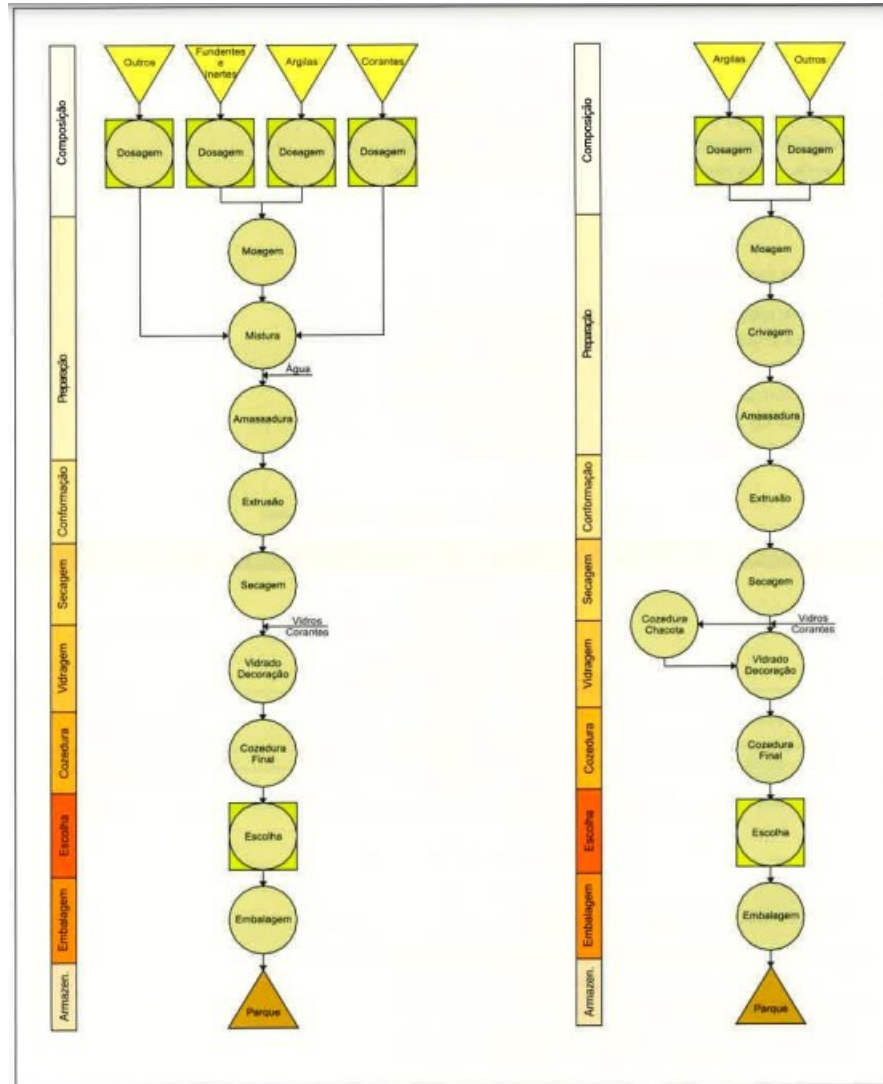


Figura 23 - Fluxograma do processo de via seca e via semi-húmida por extrusão [63]

### 3.6 Novos métodos de produção de nanopartículas cerâmicas

A análise do estado da arte da cerâmica e a identificação de vantagens na comparação dos vários métodos de produção de nanopartículas permitem a conclusão de que para os nanopós, as oportunidades comerciais realistas existem principalmente naquelas áreas onde os materiais com combinações de propriedades novas ou pelo menos com notável melhoria das propriedades tribológicas, mecânicas ou de corrosão podem ser produzidos [13].

Os especialistas e analistas conseguem ver grande potencial na cerâmica funcional e de alto desempenho, em parte devido às altas taxas de crescimento anuais desses materiais. Para a expansão e abertura de novos campos de aplicação, no futuro, os produtos, terão de exibir novos perfis de propriedades. Através da utilização de nanopartículas, as atuais desvantagens das cerâmicas podem ser minimizadas especialmente, a grande fragilidade

(baixa resistência à fratura). São geralmente resistentes a altas temperaturas, mas e que resultam numa baixa tolerância a defeitos de materiais cerâmicos e de peças. [13].

O enfoque foi colocado na cerâmica que não oxida nomeadamente nanopós não óxidos em nanoescala, os quais contrariamente aos nanopós óxidos, não estão atualmente disponíveis em escala comercial.

As razões prendem-se especialmente com a necessidade de [13]:

- Métodos de produção de baixo custo para a preparação de pó desaglomerado de qualidade constante e distribuição de tamanho de partículas, (uma barreira significativa para um maior desenvolvimento em muitas áreas);
- Adaptação, novo design e desenvolvimento de tecnologias de produção inovadoras;
- Cooperação contínua entre todos os elos da cadeia de valor acrescentado, ou seja, dos fornecedores de matérias-primas aos fabricantes de pós, cerâmica e peças para o utilizador, bem como os fornecedores de tecnologia e institutos de pesquisa;  
A peça-chave de amostras futuras para o trabalho com não óxidos são um rolamento de esferas para nitreto de silício e uma matriz de desenho para carbonitreto de titânio. As análises de mercado, de entrevistas de pesquisas e de especialistas revelaram as seguintes decisões e tendências, especialmente para a cerâmica e materiais duros;
- Devido aos preços relativamente altos do pó e às dificuldades de processamento, as aplicações de nanopós estão focadas principalmente em filmes ou em componentes de materiais compósitos, nos quais os nanopós produzem efeitos específicos. No entanto, além de ser utilizado na forma de pó como enchimentos, agentes espessantes, materiais de isolamento e materiais de suporte em farmácia e medicina, as partículas ultrafinas são cada vez mais utilizadas como materiais cerâmicos compactos;

As aplicações não são orientadas apenas para filmes finos e ultrafinos, também são destinadas aos materiais de sensores, membranas e catalisadores, cerâmicas  $Al_2O_3$  transparentes e cerâmicas superplásticas, apenas para citar alguns. Os nanopós podem, além disso, desempenhar um papel em polímeros transparentes como absorvedores de UV ou de barreiras de difusão, podendo ser utilizados para obter propriedades magnéticas ou dielétricas específicas em polímeros;

- É cada vez mais proeminente o uso de nanopartículas para reduzir a temperatura de sinterização e produzir materiais que possuam estruturas de tamanho submicrométrico. A utilização destas estruturas permite que determinadas propriedades como a dureza e o comportamento ao desgaste, possam ser melhoradas e que o processo de sinterização e a estrutura resultante sejam desacoplados um do outro, para que os materiais compósitos de não-equilíbrio sejam sintetizados;
- O mercado cujo potencial está no futuro mais distante (e que atualmente detém o menor tamanho de mercado), é representado pelos nanomateriais reais, ou seja, materiais que possuem estruturas em nanoescala após serem sintetizados. Estes materiais colocam

espectativas extremamente altas na tecnologia de pó, processamento e sinterização. A curto prazo, prevê-se que um crescimento considerável ocorra, especialmente na área de materiais compósitos, em que um componente é nanocristalino;

- Os mercados mencionados só podem ser desenvolvidos desde que existam um método reprodutível para produzir nanopós desaglomerados, possuindo distribuições de tamanho de grãos. Este método tem sido parcialmente realizado numa escala comercial para certos pós de óxido (por exemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ). Os nanopós monóxidos ainda precisam de ser produzidos em escala adequada;

Para que a nanocerâmica seja produzida com sucesso a partir de pós, o processamento do pó (desaglomeração, formação de baixo defeito), deve ser controlável. Ao longo dos últimos anos tem sido adquirido um conhecimento básico, onde foram estabelecidos os alicerces para novas tecnologias, (os chamados métodos coloidais de produção de materiais cerâmicos);

- Um dos pré-requisitos para a redução do crescimento de grãos é uma distribuição de tamanho de grão extremamente estreito, o que atualmente está longe de ser feito. Não é possível, atualmente determinar se as melhorias na tecnologia de sinterização (micro-ondas sinterização, SPS, etc.) podem resultar numa redução no crescimento dos grãos e permitir que estes processos sejam implementados comercialmente.

Alguns exemplos discretos de materiais e processos: as nanopartículas podem ser produzidas por meio de moagem de pirólise de chama, ablação por laser: as películas finas por deposição química de vapor; os nanotubos de carbono por ablação a laser, eletrólise, grafeno por esfoliação e clivagem, os fulerenos por vaporização de carbono. No entanto, o progresso dependerá da interação entre a ciência fundamental e os campos de aplicação;

A auto-montagem, é uma abordagem sintética poderosa para a criação de materiais avançados de blocos de construção de nanopartículas. É o processo pelo qual, as subunidades moleculares se organizam espacialmente para formar estruturas supra-moleculares bem definidas, apesar das interações não covalentes entre elas. No entanto, controlar o tamanho e a forma das partículas durante a síntese é ainda um grande desafio. Contudo, foram desenvolvidos alguns métodos de químicos, no estado físico e sólido, para fazer semicondutores nanométricos (pontos quânticos), nanofios metálicos, nano-cintos e nano-pontos.

Existem vários métodos de preparação de nanopartículas. As duas formas comuns são o desgaste e a pirólise. No atrito as partículas em escala macro ou micro, são fisicamente moídas num moinho de bolas, um moinho de bolas planetário ou qualquer outro mecanismo de redução de tamanho. As partículas resultantes são analisadas para recuperar as nanopartículas. É um processo, onde os princípios físicos da força centrífuga, da força de arrasto e da gravidade são equilibradas para gerar um método de alta precisão da classificação de partículas, de acordo com o tamanho ou densidade. No processo de pirólise,

um precursor orgânico (líquido ou gasoso) é forçado através de um orifício, a uma pressão elevada e queimado. Da cinza resultante recuperam-se nanopartículas de óxido [13].

Os plasmas térmicos também podem fornecer energia necessária para evaporar pequenas partículas de tamanho microm. A temperatura dos plasmas térmicos, é da ordem dos 10000 ° C, de modo que o pó sólido seja evaporado facilmente. No exterior da região de plasma, o arrefecimento provoca a formação de nanopartículas.

Algumas técnicas de síntese de nanopartículas adicionais incluem o processamento de sono-química, processamento de cavitação e de processamento de microemulsão. A sono-química envolve um processo de cavitação acústica que gera um transiente e localiza a zona quente com gradientes de temperatura extremamente alta e de pressão.

Estas mudanças bruscas de temperatura e pressão auxiliam a destruição do precursor de sono-química (por exemplo, solução organometálica) e a formação de nanopartículas. Esta técnica pode ser utilizada para produzir um grande volume de material para aplicações industriais.

# CAPÍTULO IV - AVALIAÇÃO DE FERRAMENTA DE RISCO NA INDÚSTRIA CERÂMICA

## 4 CONTEXTUALIZAÇÃO

### 4.1 Descrição

Este capítulo consiste na aplicação de duas ferramentas de avaliação de controlo que visam verificar o risco de utilização de nanomateriais em setores da indústria cerâmica nacional, neste caso em particular ao nível de incorporação de nanomateriais multifuncionais e leves em materiais e estruturas cerâmicas.

As ferramentas analisadas são *StoffenmanagerNano* e *Nanosfer*, com as quais efetuamos a comparação referente à aplicação e implementação do mesmo nos locais de risco de exposição a nanomateriais.

Os objetivos principais deste capítulo é efetuar a comparações entre estas duas ferramentas *StoffenmanagerNano* e *Nanosfer*, que comparamos, analisando e registamos todas as suas desvantagens a vantagens na avaliação de risco com o intuito de proceder a decisão no momento de escolha da ferramenta a implementar tomando melhor opção para a gestão de risco num local onde ocorre exposição as NPs.

#### 4.1.1 Procedimento experimental

Neste caso iremos analisar dois produtos, (SiC) e SurfaShield (TiO<sub>2</sub>) que durante a sua aplicação e produção verifica-se o risco de exposição de nanomateriais nos seguintes processos:

- ✓ Manuseio de agregado a granel / nanopó aglomerado (SiC)
- ✓ Pulverização ou depressão de um nanoproduto pronto para usar SurfaShield (TiO<sub>2</sub>).

Estes dois processos podem ser utilizados para identificar os nanomateriais existentes em qualquer material, sendo que o fluxograma seguinte, exemplifica todos os passos de decisão e identificação de nanomateriais no processo de manuseamento de pó até a identificação do SIC. Por outro lado, temos, também no processo de pulverização, o processo de decisão até a identificação do Surfashield (TiO<sub>2</sub>) como nanomateriais que permite depois a utilização de ferramentas de avaliação de risco Nanosfer e Sttopenmanager. Estas serão necessárias para a mitigação de risco de exposição dos colaboradores quando expostos a estes nanomateriais. Ao analisar de forma mais minuciosa o que permitirá verificarmos qual a ferramenta mais indicada para a avaliação de risco nestes dois processos ou se existe a necessidade de implementarmos uma outra ferramenta de avaliação de risco mais eficiente e eficaz na avaliação de risco de exposição.

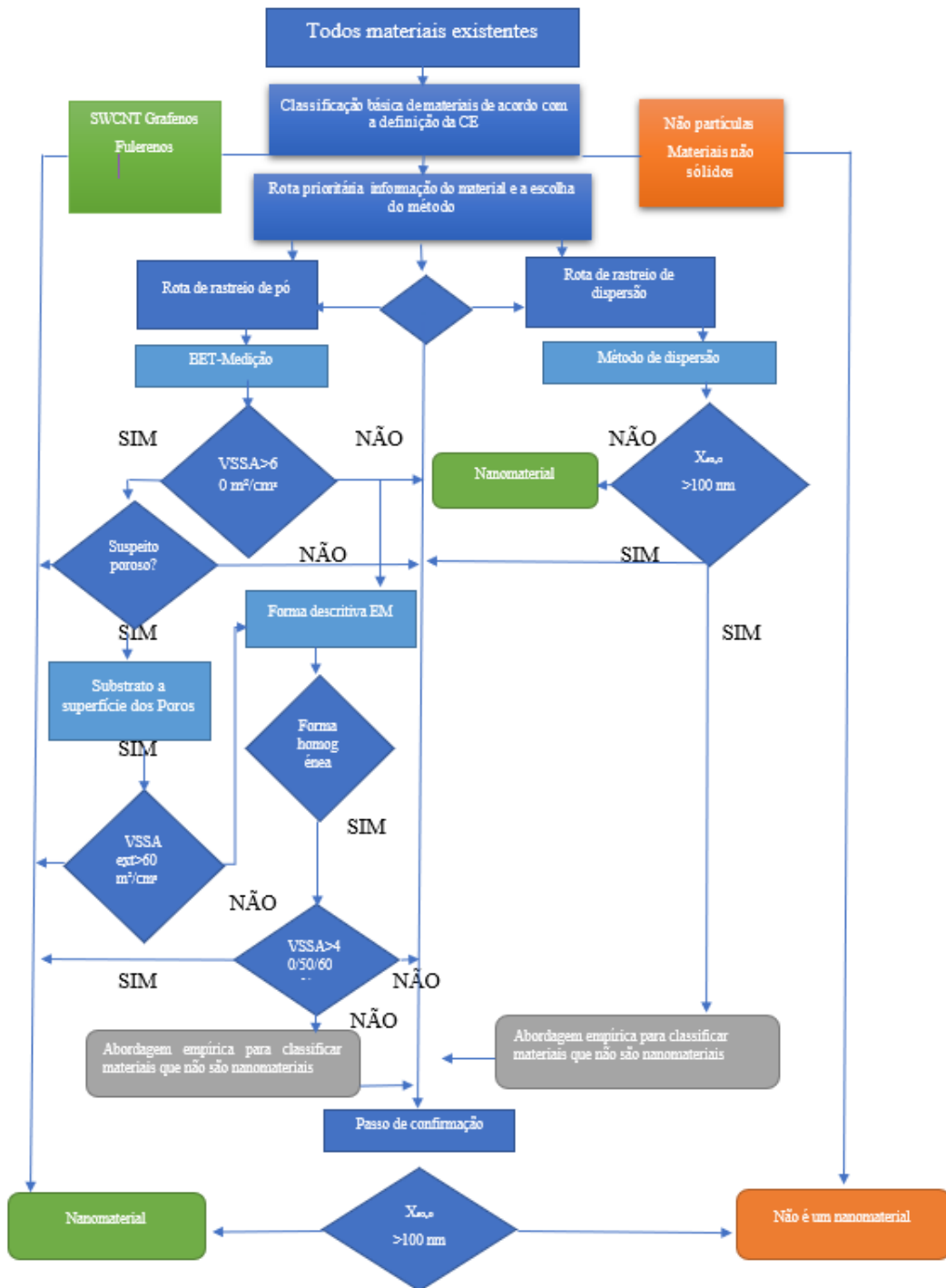


Figura 24 - Fluxograma para a classificação dos materiais de acordo com a definição de EC NM, adaptado de [21]

Para efetuar a comparação foi necessário utilizar nanomateriais SurfaShield T. É uma suspensão de nanotecnologia especialmente concebida para aplicações profissionais ou industriais que pode ser facilmente aplicado em superfícies cerâmicas por atomizado, sem necessidade de consumir energia ao aplicar tratamentos térmicos.

As nanopartículas aderem quimicamente à superfície do substrato e asseguram resistência à abrasão de classe III.

Aproveitando a luz circundante (natural ou artificial) as superfícies modificadas no SurfaShield T tornam-se ativas: estas decompõem materiais orgânicos e desativam qualquer microrganismo vivo. As superfícies cobertas com SurfaShield T podem remover manchas orgânicas eficientes, bactérias, fungos, contaminantes gasosos e até mesmo odores. As superfícies modificadas com SurfaShield T são mais seguras sem a utilização de produtos químicos perigosos ou desinfetantes.

O SurfaShield é uma formulação à base de água que consiste numa mistura de óxidos inorgânicos tendo óxido de titânio como seu principal componente. A camada final cria uma nanoestrutura pura inorgânica que adere à superfície dos materiais sem tratamentos de calor. SurfaShield T é uma fórmula que resulta numa camada funcional com aplicação industrial [64].

Um método de aplicação por spray húmido é usado para combinar simplicidade e mudanças mínimas do processo industrial existente. SurfaShield T é transparente, quimicamente inerte e adere perfeitamente a superfícies cerâmicas por ancoragem química. O método consiste em pulverizar alta qualidade do ar (HVLP ou atomizado sem ar) na superfície após o material sair do forno [64] Principalmente quando as peças arrefecem a uma temperatura de 50 a 60 °C, nenhum outro método é requerido para a substituição nos tratamentos subsequentes. Antes de embalar, o processo de adesão deve ser concluído. O consumo estimado é de 30-38 m<sup>2</sup>/L. O SurfaShield T torna as peças de cerâmica autolimpantes e autoesterilizantes, devido ao seu tamanho nano.

As partículas SurfaShield T absorvem a energia da luz circundante (natural ou artificial) e ocorrem uma série de fenómenos físicos. Em particular a energia da luz é transferida para moléculas de água e oxigénio abundantes no meio ambiente. As moléculas de água e oxigénio são transformadas em radicais reativos de curta duração (radicais OH e oxigénio, respetivamente) que atacam as bactérias ou manchas orgânicas dentro da faixa de 50 µm da superfície [64].

Em relação ao produto SiC é um produto composto por carboneto de silício. Não é uma substância ou mistura perigosa de acordo com o regulamento (CE), n.º 1272/2008.

É uma substância/mistura que não contém componentes considerados bioacumulativos e tóxicos persistentes (PBT) ou muito bioacumulativo e muito persistente (vPvB) a níveis de 0,1% ou superiores [65].

No caso dos primeiros socorros, ao inalar o SiC, é necessário, mover a pessoa para o ar fresco. Se houver paragem respiratória, faça-se a respiração artificial.

Em caso de contacto com a pele, retira-se o produto SiC lavando com sabão e água. No caso de contacto com os olhos, lava-se bem os olhos com água, por precaução [65].

O produto SiC não deve ser ingerido por uma pessoa inconsciente nomeadamente, uma criança e caso se verifique este contacto, enxagúe-se a boca com água.

No caso de incêndio, durante a utilização do produto SiC, algumas medidas de combate que se baseiam em meios de extinção adequados, como a utilização de água pulverizada, de espuma resistente ao álcool, de pó seco ou dióxido de carbono [65].

Há riscos de incêndios específicos, decorrentes da associação de substância ou da mistura, tais como os óxidos de carbono, óxidos de silício [65].

Existem medidas em caso de derrame acidental. Nestas situações em relação ao produto SiC, é importante tomarmos precauções pessoais, usar equipamento de proteção e seguir procedimentos de emergência, evitar a formação de pó, assim como respirar vapores, névoa ou gás.

Para que estes riscos sejam reduzidos ou inexistentes é fundamental a utilização de equipamentos de proteção individual consultar a secção 8 da ficha de segurança do produto [65]. Como precaução ambiental, não se deve deixar o produto entrar no sistema de esgotos.

Existem métodos e materiais de contenção e limpeza e, por outro lado é necessário armazenar em recipientes apropriados e fechados para eliminação.

Para a eliminação de resíduos temos que consultar a secção 13 da ficha de segurança do produto. Em relação a precauções para um manuseamento seguro é necessário ter uma extração adequada nos locais onde se forma poeira. As condições de armazenamento devem ser seguras, incluindo possíveis incompatibilidades.

Ao armazenar o produto SiC tem que ser num lugar que cumpre todas padrões de, armazenamento, pois todos os recipientes devem ser bem fechados num local seco e ventilado [65]

Os parâmetros de controlos de exposição/proteção pessoal do produto SiC têm um conjunto de componentes com valores-limite ambientais de exposição profissional, como se observa na tabela que se segue.

*Tabela 15 - Componentes com valores limites ambientais de exposição profissional do Carboneto de silício [65]*

<b>Componente</b>	<b>Número de CAS</b>	<b>Valor de exposição</b>	<b>Parâmetro de controlo</b>	<b>Base</b>
Carboneto de silício	409-21-2	VLA-ED	10 mg/m <sup>3</sup>	Limites de Exposição Ocupacional para agentes químicos - Quadro 1: Limites de Exposição Ambiental profissional
		VLA-ED (fração inalável)	10 mg/m <sup>3</sup>	Limites de Exposição Ocupacional para agentes químicos - Quadro 1: Limites de Exposição Ambiental profissional
	Observações		Ver UNE EN 481: Atmosferas no local de trabalho. Definição de frações por tamanho de partícula para a medição de aerossóis.	
		VLA-ED (fração respirável)	3 mg/m <sup>3</sup>	Limites de Exposição Ocupacional para agentes químicos - Quadro 1: Limites de Exposição Ambiental profissional
			Ver UNE EN 481: Atmosferas no local de trabalho. Definição de frações por tamanho de partícula para a medição de aerossóis.	

No procedimento geral de higiene industrial é necessário a utilização da proteção pessoal, nomeadamente proteção olho/rosto usando o equipamento de proteção ocular testado e aprovado pelas normas governamentais correspondente, como NIOSH (EUA) ou EN 166 (UE) [65].

Para a proteção cutânea o manuseio do Carboneto de silício tem de ser realizado com luvas que devem ser inspeccionadas antes da utilização, dando o cumprimento às leis aplicáveis e boas práticas laboratoriais como lavar e secar as mãos. As luvas de proteção selecionadas devem estar em conformidade com as especificações do Diretiva UE 89/686/CEE e a norma EN 374.

Se for utilizado em solução, ou misturado com outras substâncias, em condições diferentes de EN 374, é preciso contactar o fornecedor de luvas aprovadas.

A recomendação é meramente aconselhável e tem que ser avaliada por uma pessoa responsável por saúde e segurança industriais familiarizadas com a situação específica de utilização prevista aos nossos clientes. Não deve ser interpretado como uma aprovação de oferta para qualquer cenário de uso específico.

Para a proteção corporal a escolha da proteção do corpo deve ser de acordo com as suas características, a concentração e quantidade de substâncias perigosas, e o local específico do trabalho. O tipo de equipamento de proteção tem de ser escolhido de acordo com a concentração e quantidade de substância perigosa para a localização específica do trabalho.

A proteção respiratória não é necessária quando, utiliza-se os respiradores e componentes testados e aprovados de acordo com as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (EUA) ou CEN (UE).

A carcinogenicidade segundo os dados da IARC: 2A - Grupo 2A, do carboneto de silício é provavelmente cancerígeno muito elevado para os seres humanos. Acreditamos que as propriedades não foram devidamente investigadas nos planos químico, físico e toxicológico.

Os nanomateriais revelam propriedades nunca antes vistas, quando comparados com os materiais no estado puro.

Para detetarmos os riscos no manuseamento destes nanomateriais efetuamos questionários. Com base na utilização de duas ferramentas de avaliação Nanosafer e a Stoffenmanager método baseia-se em perguntas que visam demonstrar a definição de estratégias e tomadas de decisões que vão desde a prevenção a correção dos riscos, levando em consideração todo o processo de utilização do nanomaterial, inclusive as condições de segurança do colaborador opera nas diferentes fases do processo de fabrico ou de aplicação do produto em contexto fabril.

O questionário utilizado atendeu a junção destas duas ferramentas, que no seu âmbito têm perguntas iguais e outras que são específicas e adequadas aos seus utilizadores de cada uma ferramenta como vamos verificar no anexo I, mas por outro lado a escolha destas duas ferramentas face as outras resulta no fácil acesso de utilização o que permite obter relatórios que possibilita a análise de risco a qualquer material e processo como iremos verificar na avaliação de riscos efetuada desenvolvida pelo o ISQ, as linhas pilotos dos dois processos de produção dos materiais contendo nanomaterias.

## 4.2 Avaliação de riscos (aplicada a linhas piloto)

### 4.2.2 Equipamentos e materiais para aplicação recolha, medição e análise de nanomateriais

Nos equipamentos e materiais de produção e na aplicação de nanomateriais a aplicação de SurfaShield (TiO<sub>2</sub>) é feita com recurso ao sistema de filtração de mercúrio com cortina de água como podemos observar na figura seguinte



Figura 25 - Sistema de filtração de mercúrio, com cortina de água, facultado pelo ISQ

- Para aplicação do Sufashied (TiO<sub>2</sub>) o volume da sala de trabalho é 32 m<sup>2</sup>.
- O sistema de ventilação mecânica é de 17000 m<sup>3</sup>/h (extração); o número de renovações por hora é < 30 renovações/h.

O funcionário não deve estar instalado numa cabine de ventilação, mas é fundamental que utilize equipamento de proteção individual (máscara FFP3).

- ✓ A tarefa é realizada na zona de respiração de um funcionário (distância cabeça-produto superior a 1 metro).
- ✓ A sala de trabalho é limpa diariamente.

As inspeções e manutenção das máquinas / equipamentos auxiliares são realizados, pelo menos mensalmente para garantir boas condições de funcionamento e desempenho adequados.



# CAPÍTULO V - RESULTADOS

## 5 RESULTADOS DAS MONITORIZAÇÕES

Os resultados obtidos provêm de questionários formulados com base nas análises de ferramentas de avaliação de risco realizadas aos processos de manuseio de agregado a granel ou nanopó aglomerado (SiC) e de pulverização ou depressão de um nanoproduto pronto para usar SurfaShield (TiO<sub>2</sub>), nas respectivas linhas pilotos dos processos facultadas pela empresa ISQ. Nestas linhas pilotos onde foi implementado um questionário que tem como base a utilização de duas ferramentas de avaliação de risco, o Stoffenmanager e o Nanosafer.

O questionário geral que foi realizado a linha piloto dos processos de pulverização e manuseamento, elaborado com base nas ferramentas Nanosafer e Stoffenmanager inquérito elaborado em colaboração com o ISQ.

# QUESTIONÁRIO

Este questionário, é realizado no âmbito de estudo de comparação de ferramentas de avaliação de risco mais adequadas para a gestão de risco ocupacional, referente à incorporação de nanomateriais multifuncionais e leves em materiais e estruturas cerâmicas.

- ✚ Nome do produto: **SiC (CAS 409-21-2)**, distribuição de tamanho de partículas: 20-0.5  $\mu\text{m}$ ; SurfaShield® ( $\text{TiO}_2$ )
- ✚ Local: **Wet Milling, Sprayng** \_\_\_\_\_
- ✚ Fornecedor: **Ver MSDS** \_\_\_\_\_
- ✚ Nome do material: \_\_\_\_\_
- ✚ Substância principal (por exemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , Fulereno): \_\_\_\_\_
- ✚ Fabricante: \_\_\_\_\_
- ✚ Número CAS: \_\_\_\_\_
- ✚ EINECS: \_\_\_\_\_

➤ O nome da ferramenta de avaliação Risco: \_\_\_\_\_

- ✓ Assinala com uma cruz a opção relativa a origem do risco
  - Libertação de partículas primárias durante a síntese atual
  - X Manuseio de agregado a granel / nanopó aglomerado (**SiC**)
  - X Pulverização ou depressão de um nanoproducto pronto para usar (SurfaShield® ( $\text{TiO}_2$ ))
  - Fracturação e abrasão de produtos finais incorporados de MNOS

- ✚ Nos campos que se seguem assinala com uma cruz a sua opção
- ✓ O material é quimicamente modificado de superfície (revestido / funcionalizado)?
  - Sim
  - Não X
- ✓ Um revestimento é definido como uma camada física de um composto em torno do núcleo da partícula. Funcionalização é definida como ligação química de moléculas específicas, por exemplo. hidroxil (OH) ou silano ( $\text{RnSi}$ ), à superfície.
  - Sim
  - Não x
- ✓ O material é nomeado com alguma das seguintes palavras? \*:

Nano Dot Cluster

## Fulereo Fullero Quantum Organoflake Organoflake

### Tubo Dendrímero Ultrafino

- Sim
- Não X
- ✓ **A forma das partículas primárias é conhecida?**
  - Sim
  - Não X
- ✓ **A área de superfície específica é conhecida?**
  - Sim
  - Não X
    - Aparência do produto: \_\_\_\_\_
    - Nome do componente nano: \_\_\_\_\_
- ✓ **O produto contém fibras / partículas semelhantes a fibras?**
  - Sim
  - Não x
- ✓ **Sabe a concentração exata do componente nano no produto?**
  - Sim
  - Não X
    - Produção ou volume de uso em kg/ano 

SiC: 0,18 kg/month; SurfaShield®: 0,018
---
    - Número de funcionários expostos 

1 - Wet milling; 1 - Spraying
-------------------------------
    - Qual é o índice de poeira respirável (escolha o nível de poeira se você não tiver os resultados do teste):  mg / kg

Por razões de precaução, sugerimos usar o nível de poeira "alto" como um valor padrão para novos materiais sem nenhuma informação.

#### 🔧 Período trabalhado com o produto:

- Data de início
- Data de término

#### 🔧 Em relação a tarefa que realiza indique o seguinte:

- **Wet Milling /Spraying:** A duração tarefa: 3h/dia / 0,5 h/dia
- **Wet Milling /Spraying:** A frequência de tarefa: 0,5 day/week / 1 day/week

- ✓ **A tarefa está sendo realizada na zona de respiração de um funcionário (distância cabeça-produto <1 metro)?**
  - Sim
  - Não X
- ✓ **A sala de trabalho é limpa diariamente?**
  - Sim X
  - Não
- ✓ **As inspeções e manutenção das máquinas / equipamentos auxiliares estão sendo feitas pelo menos mensalmente para garantir boas condições de funcionamento e desempenho adequados?**
  - Sim X
  - Não

➤ **Volume da sala de trabalho \_\_\_\_\_**

A aplicação de SurfaShield® (TiO<sub>2</sub>) é feita com recurso ao sistema de filtração de mercúrio, com cortina de água”



Volume da sala de trabalho: 32 m<sup>2</sup>;  
 Sistema de ventilação mecânica: 17000 m<sup>3</sup>/h (extração)  
 n.º de renovações por hora (<30 renovações/h)

- ✓ **O funcionário está instalado em uma cabine com ventilação?**
  - Sim
  - Não X
- ✓ **É aplicado equipamento de proteção individual?**
  - Sim X (máscara FFP3)
  - Não

Neste sentido, após a realização destes questionários, obteve-se resultados com base nas informações contidas nas fichas de segurança dos respetivos produtos Surfashield (TiO<sub>2</sub>) e o Carboneto de Silício SiC e simultaneamente das características e aspetos de segurança registados nos locais de riscos de exposição pelos trabalhadores. Nesses locais utilizam-se e aplicam-se os processos e os dois produtos, contendo nanomateriais, analisa-se o risco de

exposição, assim como as medidas de seguranças implementadas, tais como as ações corretivas que ainda não foram efetuadas.

E com base nos resultados obtidos, estes riscos de exposição serão analisados e corrigidos para que haja um melhor desempenho no manuseamento e utilização destes produtos e, acima de tudo, na prevenção de existência de risco de exposição associado aos mesmos.

Estes resultados foram obtidos com base num inquérito geral que combina os questionários aplicáveis por duas ferramentas de avaliação de risco, a Stoffenmanager Nano e a Nanosafer, supervisionado e analisado pelo ISQ. Sendo que neste inquérito apenas utilizamos dados que são relevantes nos dois questionários e simultaneamente os necessários para avaliação de risco e análise do produto nanomaterial como podemos observar na tabela 16.

*Tabela 16 - Resultados obtidos nos questionários sobre a utilização de SiC e SurfaShield (TiO<sub>2</sub>)*

Nome do produto	SiC (CAS 409-21-2), distribuição de tamanho de partículas: 20-0,5 µm	SurfaShield (TiO <sub>2</sub> )
<b>Origem do risco</b>	Manuseio de agregado a granel / nanopó aglomerado (SiC)	Pulverização ou depressão de um nanoproducto pronto para usar SurfaShield® (TiO <sub>2</sub> )
<b>Local</b>	<i>Wet Milling</i>	<i>Sprayng</i>
<b>Produção ou volume de uso em kg/ano</b>	SiC: 0,18 kg/mês	SurfaShield: 0,018
<b>Número de funcionários expostos</b>	1 - <i>Wet milling</i>	1 - <i>Spraying</i>
<b>Duração tarefa</b>	3h/dia	0,5 h/dia
<b>Frequência de tarefa</b>	0,5 dia/semana	1 dia/semana

Por razões de precaução, sugerimos usar o nível de poeira "alto" como um valor padrão para novos materiais sem nenhuma informação.

## *5.1 Discussões de resultados e conclusões*

Em relação à ferramenta NanoSafer, ao introduzir os valores e os dados obtidos no questionário deparamos que só permite o registo do processo de manuseamento de pó ou aglomerado de nanopós e o produto correspondente SIC para a avaliação de risco, rejeitando a possibilidade de utilização do processo de pulverização. O que torna a ferramenta um pouco limitada para o trabalho, uma vez que no caso do processo de pulverização que corresponde a aplicação do produto SurfaShield (TiO<sub>2</sub>), não é possível efetuar a avaliação de risco, porque o processo não é aplicável na ferramenta de avaliação.

Face a todas estas limitações, pode-se concluir que a aplicação contém algumas limitações, em relação a alguns processos e consequentes materiais. O que não permite obter um relatório de avaliação de risco de exposição para a ferramenta NanoSafer, nomeadamente para o produto SurfaShield (TiO<sub>2</sub>) e o seu processo.

O que condiciona a avaliação de risco a exposição ocupacional no ar dos respetivos setores de atividade da indústria cerâmica que produzem e utilizam este produto e o seu processo.

No que se refere ao processo de manuseamento de pó ou aglomerado de nanopós do produto SIC, quando da aplicação dos valores resultantes dos questionários realizados aos colaboradores afeto as linhas pilotos referentes, verificamos que é possível obter um relatório de controlo banda de NanoSafer para avaliação de risco e da exposição ocupacional no ar, mas efetuando correções e assumindo valores padronizados pela ferramenta por forma a ser possível a obtenção de resultados coerentes. Estes permitem verificar a existência de riscos na exposição ao produto SIC, como podemos verificar em anexo IV.

Com base no potencial de risco e exposição estimado, recomenda-se a aplicação de equipamento - engenharia de proteção - com um fator de proteção igual ou superior correspondente a uma eficácia de 19284 %. Se o nível de risco estimado for baixo, com rácios de exposição inferiores a 0,1, aconselha-se trabalhar sob, pelo menos, a ventilação dos gases de escape locais ou numa capota de fumo possível, dependendo da situação do trabalho. O que permite ter em conta as situações seguintes:

- Assegurar a consideração do perigo potencial do material na escolha final da redução da exposição;
- Impor a prevenção máxima de exposição durante o trabalho com materiais que contém pouca informação. Estima-se que sejam substâncias (alergénicas, cancerígenas, mutagénicas, reprotóxicas e alergénicas);

Neste sentido, como perspetivas de trabalhos futuros, é fundamental assegurarmos uma melhoria na ferramenta Nanosafer, por forma a ser possível a realização de uma avaliação de risco a outros materiais e os seus respetivos processos nomeadamente de pulverização e redução mecânica abrasão. Para processo esta ferramenta Nanosafer não permite a introdução de dados nem a obtenção de relatórios para estes processos e os nanomateriais.

Em relação a ferramenta Sttofenmanager é possível a aplicação do manuseamento de agregado a granel/nanopó aglomerado (SiC) e a pulverização ou depressão de um nanoproduto pronto para usar SurfaShield (TiO<sub>2</sub>).

Com base nos dados recolhidos do questionário em anexo I, obtivemos o relatório da sua avaliação de risco onde é apresentado um resumo da classe de risco de exposição calculada, bem como da pontuação de risco. Estas pontuações são mostradas para a exposição durante a tarefa, bem como uma pontuação ponderada que tem em conta a duração e a frequência da tarefa executada.

A pontuação de exposição durante a tarefa é uma medida de exposição esperada e o risco também durante o tempo de realização da tarefa. Neste caso, não é tida em conta qualquer correção de tempo para tais tarefas executadas, por exemplo, apenas durante uma hora por dia ou uma vez por semana. A pontuação 'ponderada' tem em conta a frequência e a duração da tarefa e dá uma indicação do risco a longo prazo. Isto resultará frequentemente numa pontuação de exposição mais baixa.

O que torna a ferramenta Sttofenmanager mais fiável e eficaz do que a Nanosafer e inclusive, pode-se aplicar a ferramenta Sttofenmanager para outros processos como, libertação de partículas primárias durante a síntese atual e fracturação e abrasão de produtos finais incorporados de MNOs.

Pode-se então concluir e perspetivar que para **“Gestão de risco ocupacional referente à incorporação de nanomateriais multifuncionais e leves em materiais e estruturas cerâmicas”**.

Existem ferramentas que permitem a obtenção de resultados que ajudam a reduzir o risco de utilização destes nanomateriais na indústria cerâmica.

Contudo, face a este crescente aumento de utilização de nanomaterias na indústria cerâmica e em muitos outros setores ao nível mundial é fundamental simplificar a utilização destas ferramentas, bem como, a sua obtenção porque permitira cada vez mais a consciencialização de todos para o risco que pressupõe a exposição de utilização de nanomateriais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. J. Bessa. (2020). “Nanoparticle exposure and hazard in the ceramic industry: an overview of potential sources, toxicity and health effects”. *Environ. Res.*, vol 184, (May). doi: 10.1016/j.envres.2020.109297.
- [2] B. Liguori, S. F. Hansen, A. Baun, en K. A. Jensen. (2016). “Control banding tools for occupational exposure assessment of nanomaterials - Ready for use in a regulatory context” *NanoImpact*, vol 2, (April). p 1–17. doi: 10.1016/j.impact.2016.04.002.
- [3] ISO..(2007). TECHNICAL SPECIFICATION ISO/TS 12901-1“Nanotechnologies — Occupational risk management applied to engineered nanomaterials —Partie 1: Principes et approach”. Disponível em: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:52125:en>
- [4] Richard P. FeynmanI. (1960) “There’s plenty of room at the bottom of a cell”. *Chem. Eng.* California Institute of Technology First published in Engineering and Science magazine, vol. XXIII, February, no. 5. Disponível em: <https://calteches.library.caltech.edu/1976/1/1960Bottom.pdf>
- [5] David B. Fischer . ().“Nanotechnology - Scientific and Regulatory Challenges”. Villanova University Charles Widger School of Law Digital Repository, vol 19, no 2. Disponível em: <https://digitalcommons.law.villanova.edu/elj/vol19/iss2/2>
- [6] P. I. Dolez . (2015). "*Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications*". Nanoengineering: Global Approaches to Health and Safety Issues, Elsevier, p.3-40. doi: 10.1016/B978-0-444-62747-6.00001-4
- [7] P. Linkov, M. Artemyev, A. E. Efimov, en I. Nabiev. (2013). “Comparative advantages and limitations of the basic metrology methods applied to the characterization of nanomaterials”. *Nanoscale*, vol 5, ( August). no 19, p. 8781–8798., doi: 10.1039/c3nr02372a.
- [8] (2013). Luis. Filipe. Dias. SANTOS. “ ”.[ Dissertação de Mestrado em Engenharia Cívil- Especialização em Construções Civas, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto]. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/68476>
- [9] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, en M. K. Danquah. (2018). “Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations”. *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol 9, (April), no 1, p. 1050–1074. doi: 10.3762/bjnano.9.98.
- [10] (2013). Avelia Maria da Cruz Perreira Bettencourt. “EXPOSIÇÃO PROFISSIONAL A NANOPARTÍCULAS NA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA- ESTUDO EXPLORATÓRIO”. [Dissertação de Mestrado em Segurança Higiene no Trabalho, Escola Superior de Saúde de Lisboa]. Disponível em: <https://repositorio.ipl.pt/>.
- [11] R. A. Yokel en R. C. MacPhail. (2011) “Engineered nanomaterials: Exposures,

- hazards, and risk prevention”. *J. Occup. Med. Toxicol.*, vol 6, ( January), no 1, p. 1–27. , doi: 10.1186/1745-6673-6-7.
- [12] Y. Dang, Y. Zhang, L. Fan, H. Chen, en M. C. Roco. (2010). “Trends in worldwide nanotechnology patent applications: 1991 to 2008”. *J. Nanoparticle Res.*, vol 12, (December), no 3, p. 687–706., doi: 10.1007/s11051-009-9831-7.
- [13] A. Tielas. (2014). *Nanomateriais - Guia para o espaço industrial SUDOIE*. carboninspired, p. 1-132 . Disponível em: [www.carboninspired2.com](http://www.carboninspired2.com)
- [14] A. Pietroiusti en A. Magrini. (2014). “Engineered nanoparticles at the workplace: Current knowledge about workers’ risk”, *Occup. Med. (Chic. Ill).*, vol 64, ( February), no 5, p. 319–330 . doi: 10.1093/occmmed/kqu051.
- [15] S. Committee en C. S. ScCs. (2019). *Scientific Committee on Consumer Safety GUIDANCE ON THE SAFETY ASSESSMENT OF NANOMATERIALS IN COSMETICS*. (October),. doi: 10.2875/40446
- [16] NIOSH.( 1997). “Occupational Safety and Health Guideline Asbestos Potential Human Carcinogen, DHHS(NIOSH) PUBLICATION, p No. 97-162”. (September). <https://www.cdc.gov/niosh/docs/97-162/default.html>
- [17] A. Y. Genel, B. Ülküseven, en I. KIZILCIKLI. (2008). “Palladium(II) complexes of benzaldehyde and 2-hydroxybenzaldehyde-4-H/ phenyl-S-ethyl/allyl-thiosemicarbazones”. *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol 53, (July), no 11, p. 1747–1753.. doi: 10.1134/S0036023608110132.
- [18] A. Nentwich. (2011). “Production of nanoparticles and nanomaterials”. *Planet-Austria.At*. vol 6, (June), p. 1–4. [http://planet-austria.at/0xc1aa500d\\_0x002544e3.pdf](http://planet-austria.at/0xc1aa500d_0x002544e3.pdf)
- [19] I. Khan, K. Saeed, en I. Khan, (2019). “Nanoparticles: Properties. applications and toxicities”. *Arab. J. Chem.*, vol 12, (May), no 7, p. 908–931. doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [20] E. Fortunato. (2005). “As metas da nanotecnologia : Aplicações e Implicações”. Centro de Investigação de Materiais Departamento de Ciência dos Materiais Universidade, Universidade Nova de Lisboa - FCT , (January), p. 1–10. <https://silo.tips/download/as-metas-da-nanotecnologia-aplicacoes-e-implicacoes>
- [21] H. Rauscher. ( 2019). *"Identification of nanomaterials through measurements Identification of nanomaterials through measurements". JR C S C I E N C E F O R P O L I C Y R E P O R T* doi: 10.2760/7644
- [22] H. Bouwmeester. (2011) “Minimal analytical characterization of engineered nanomaterials needed for hazard assessment in biological matrices”. *Nanotoxicology*, vol 5, no 1, p. 1–11, doi: 10.3109/17435391003775266.
- [23] (2017). Renato. Modesto. “Os Nanomateriais Na Industria Da Construção”. [Dissertação de Mestrado em Engenharia Cívil, Técnico de Lisboa] . <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/cursos/mec/dissertacoes>

- [24] I. There, E. Low, P. Impactor, N. Reasonator, en M. Techniques, “Measurement Techniques For Nanoparticles”. University of Essex for Nanocap, p. 1–7, Disponível em: <https://www.researchgate.net › download › Methods>
- [25] M. P. Paschoalino, G. P. S. Marcone, en W. F. Jardim. (2010). “Os nanomateriais e a questão ambiental”. *Quim. Nova*, vol 33, no 2, p. 421–430. doi: 10.1590/s0100-40422010000200033.
- [26] ISO, IEC . ( 2011). “TECHNICAL SPECIFICATION ISO / TS Nanostructured materials, Nanotechnologies — Vocabulary ”. ISO/TS 80004-4:2011. Disponível em: [https://webstore.iec.ch › preview › info\\_iso80004](https://webstore.iec.ch › preview › info_iso80004)
- [27] I. Khan, K. Saeed, en I. Khan. (2019) “Nanoparticles: Properties, applications and toxicities”. *Arabian Journal of Chemistry*, vol 12, no 7. Elsevier B.V., p. 908–931, Nov 01. doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [28] (2014). C. Pereira. “Contribuição para a caracterização da emissão de nanopartículas em processos de soldadura e avaliação de riscos decorrentes do processo”. [Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Biológica-ramo de processos químicos, INSTITUTO SUPERIOR de ENGENHARIA de LISBOA ÁREA DEPARTAMENTAL de ENGENHARIA QUÍMICA)]. Disponível em: <https://repositorio.ipl.pt/handle/10400.21/3308>.
- [29] L. G. João Gomes, João Bordado, Patrícia Carvalho, Rosa Miranda, Telmo Santos, Teresa Vieira, Paula Albuquerque, Ana Bettencourt. (2013). “Análise toxicológica de nano partículas geradas nos processos de soldadura.”. *Work. sobre Técnicas Avançadas nos Process. Ligação e Consolidação Ordem dos Eng. Lisboa(Outubro)*,, p. 5–8. [https://www.ordemengenheiros.pt/fotos/dossier\\_artigo/analisetoxicologicadenanopartículas\\_joagomes\\_4446495225252c69304698.pdf](https://www.ordemengenheiros.pt/fotos/dossier_artigo/analisetoxicologicadenanopartículas_joagomes_4446495225252c69304698.pdf).
- [30] (2011). L. Matos, P. ; Santos, en F. ; Barbosa. (2011). “As Nanopartículas em Ambientes Ocupacionais Nanoparticles in Occupational Enviromental”. (February), <https://repositorio.lneg.pt/bitstream/10400.9/2085/1/35005.pdf>.
- [31] N. Í. Culas, E. M. Ambientes, M. Paula, en A. Estesl. (2011). “Ocupacionais - Um Novo Desafio -”. (Abril). Disponível em: [https://www.ordemengenheiros.pt/fotos/dossier\\_artigo/nanopartículasambientesocupacionais\\_paulaalbuquerque5293089914dbeea728bf36.pdf](https://www.ordemengenheiros.pt/fotos/dossier_artigo/nanopartículasambientesocupacionais_paulaalbuquerque5293089914dbeea728bf36.pdf).
- [32] T. Xia, N. Li, en A. E. Nel. (2009). “Potential health impact of nanoparticles”. *Annu. Rev. Public Health*, vol 30, (Janeiro), p. 137–150. doi: 10.1146/annurev.publhealth.031308.100155.
- [33] H. Louro, T. Borges, en M. J. Silva. (2013). “Nanomateriais manufacturados: novos desafios para a saúde pública”. *Rev. Port. Saúde Pública*, vol 31, no 2, p. 188–200. doi: 10.1016/j.rpsp.2012.12.004.
- [34] T. Natural en T. Manmade. (2010). “Things Natural Things Natural Things Manmade Things Manmade Quantum corral of 48 iron atoms on copper surface

- positioned one at a time with an STM tip”. *Nanomater. Lab Saf. (Dezembro)*. Disponível em: <https://www-ssl.slac.stanford.edu/content/sites/default/files/documents/nano-lab-safety.pdf>
- [35] EU-OSHA.(2019) “Nanomateriais fabricados no Local de Trabalho”. *Dep.Segurança e Saúde no Trab.* p. 33. Disponível em: [https://osha.europa.eu\\_file:///C:/Users/Kedys/Downloads/NANOINFOSHEET\\_TE0118896PTN%20\(5\).pdf](https://osha.europa.eu_file:///C:/Users/Kedys/Downloads/NANOINFOSHEET_TE0118896PTN%20(5).pdf) .
- [36] G. Oberdörster, E. Oberdörster, en J. Oberdörster. (2005). “Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles”. *Environ. Health Perspect.*, vol 113. (July), no 7, p. 823–839., doi: 10.1289/ehp.7339.
- [37] UGT. (2018). “Burnout no Local de Trabalho: Riscos, Efeitos na Saúde e Prevenção”. *UGT -Equipamentos dotados visor*, p. 1–33. Disponível em: [:https://www.ugt.pt/downloadcomunicados?comunicado=2710&file=7fe2ad2698df3a4893023a3dbe3e2be4fe31c2c6](https://www.ugt.pt/downloadcomunicados?comunicado=2710&file=7fe2ad2698df3a4893023a3dbe3e2be4fe31c2c6).
- [38] H. Louro, T. Borges, en M. J. Silva. (2013). “Manufactured nanomaterials: New challenges for public health”. *Rev. Port. Saude Publica*, vol 31, (February ), no 2, p. 145–157. doi: 10.1016/j.rpsp.2012.12.004.
- [39] S. Y. Paik, D. M. Zalk, en P. Swuste. (2008). “Application of a pilot control banding tool for risk level assessment and control of nanoparticle exposures”. *Ann. Occup. Hyg*, vol 52, (July), no 6, p. 419–428. doi: 10.1093/annhyg/men041.
- [40] Annals of the ICRP. (1994). “Human respiratory tract model for radiological protection: a report of a task group of the International Commission on Radiological Protection.”. vol 24, p. 1-482.  
<https://www.icrp.org/publication.asp?id=icrp%20publication%2066>
- [41] Sandra Cerqueira. (2014). “Determinação da Concentração de Fibras Totais no Ar”. ISQ. Disponível em: [http://base.alra.pt:82/Doc\\_Req/Xrequeresp202.pdf](http://base.alra.pt:82/Doc_Req/Xrequeresp202.pdf)
- [42] CT 42 . . (2014). NP 1796. “Segurança e saúde do trabalho Valores-limite e índices biológicos de exposição profissional a agentes químicos”. *Instituto Port. da Qual.* Disponível em: <https://pdfcoffee.com/np0017962014-pt-unlocked-pdf-free.html>
- [43] N. Portuguesa en (2014) N. 1796 . “Segurança e saúde do trabalho Valores-limite e índices biológicos de exposição profissional a agentes químicos”. *Instituto Port. da Qual.* Disponível em: <https://pdfcoffee.com/np0017962014-pt-unlocked-pdf-free.html>
- [44] L. Kerkeni. ( 2016).“Tools for Assessment of Occupational Health Risks of some Engineered Nanoparticles and Carbon Materials Used in Semiconductor Applications”. *Intech*, p. 13. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>
- [45] ISO Comissão Técnica 180 – Gestão do Risco. (2016). “Terminologia portuguesa da Gestão do Risco”. Instituto Português da Qualidade. Disponível em: <http://www1.ipq.pt › VocabulriosSectoriais › Ter>.

- [46] P. C. Albuquerque, J. F. Gomes, C. A. Pereira, en R. M. Miranda. (2015). “Assessment and control of nanoparticles exposure in welding operations by use of a Control Banding Tool”. *J. Clean. Prod.*, vol 89, (November), p. 296–300. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.11.010.
- [47] C. European. (2013). “Guidance on the protection of the health and safety of workers from the potential risks related to nanomaterials at work - Guidance for employers and health and safety practitioners”. (June), p. 63. Disponível em : <https://ec.europa.eu › social › BlobServlet>
- [48] V. N. Hoornick, “L. Kerkeni. (2017). “Tools for Assessment of Occupational Health Risks of some”. *J. Phys. Conf. Ser.*, vol 838, (June), p. 1, 2017, doi: 10.1088/1742-6596/838/1/012017.
- [49] P. A. Schulte, V. Murashov, R. Zumwalde, E. D. Kuempel, en C. L. Geraci. ( 2010). “Occupational exposure limits for nanomaterials : state of the arte”. (July). p.1971–1987. doi: 10.1007/s11051-010-0008-1.
- [50] D. Eherts. (2004). “Control Banding from the Pharma Perspective International Program on Chemical Safety”. Purdue Pharma LP, (May). Disponível em: <https://pscinitiative.org › downloadResourceFile>
- [51] L. Lourenço.(2018). *Análise Metodologia de Riscos através de Estudos de Casos estudos estudos*, Associação Portuguesa de Riscos, Prevenção e Segurança Diretores, ( December ). Disponível em: <https://www.riscos.pt/publicacoes/sec/>
- [52] B. Van Duuren-Stuurman. (2012). “Stoffenmanager nano version 1.0: Aweb-based tool for risk prioritization of airborne manufactured nano objects”. *Ann. Occup. Hyg.*, vol 56, (January), no 5, p. 525–541. doi: 10.1093/annhyg/mer113.
- [53] E. Rodríguez. (1989). “We are IntechOpen , the world ’ s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %”. *Intech*, vol 32, p. 137–144. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/trends-in-telecommunications-technologies/gps-total-electron-content-tec-prediction-at-ionosphere-layer-over-the-equatorial-region%0AInTec>
- [54] D. Hristozov. (2016). “Frameworks and tools for risk assessment of manufactured nanomaterials”. *Environ. Int.*, vol 95, ( July), p. 36–53., doi: 10.1016/j.envint.2016.07.016.
- [55] T. Van Harmelen. (2016). “LICARA nanoSCAN - A tool for the self-assessment of benefits and risks of nanoproducts”. *Environ. Int.*, vol 91, (March), p. 150–160 doi: 10.1016/j.envint.2016.02.021.
- [56] T. Associacion. (2017). “Assessment and mitigation of nano- enabled product risks on human and environmental health : Development of new strategies and creation of a digital guidance tool for nanotech industries Final Report Summary - GUIDENANO ( Assessment and mitigation of nano)”. (November ), p. 1–22. Disponível em: <https://www.apicer.pt/apicer/media/5a30133123e67.pdf>
- [57] APICER. (2016). “Capacitação da indústria Cerâmica Portuguesa - Um cluster, uma

- estratégia, mercados prioritários”. (Novembro), p. 2–41. Disponível em: <https://www.apicer.pt/apicer/media/5a30133123e67.pdf>
- [58] C. EGENHOFER. (2014). "*The composition and drivers of energy prices and costs in energy-intensive industries : the case of ceramics, glass and chemical*"s, no 85 Centre for European Policy Studies (CEPS) Special Report, (March). Disponível em: <http://aei.pitt.edu> › CEPS\_Energy\_Prices\_St
- [59] M. J. Sa. (2020). “Nanoparticle exposure and hazard in the ceramic industry: an overview of potential sources, toxicity and health effects”. *Environ. Res.*, vol 184, (May ), p. 109297. doi: 10.1016/j.envres.2020.109297.
- [60] M. J. Bessa. (2020). “Nanoparticle exposure and hazard in the ceramic industry: an overview of potential sources, toxicity and health effects”. *Environ. Res.*, vol 184, p. 109297. doi: 10.1016/j.envres.2020.109297.
- [61] L. Baraldi. (2017). “World production and consumption of ceramic tiles”. Machinery Economics Studies by ACIMAC, Statistics, p. 42–49. Disponível em: <https://www.ceramicworldweb.it/cww-en/magazines/ceramic-world-review-1282018/>
- [62] (2019) Tiago Micael Santos Carvalho. (“ANÁLISE DE NANOPARTÍCULAS [Dissertação de Mestrado em Engenharia da Qualidade e Ambiente, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa ] ”. Disponível em: <https://repositorio.ipl.pt/bitstream/Dissertação>
- [63] APICER. (2003). “Manual de aplicação de revestimentos cerâmicos”. APICER, (March). Disponível em: <https://www.apicer.pt/apicer/media/6048e9fb64186.pdf> .
- [64] A. Mayssara A. Abo Hassanin Supervised. (2014). “SurfaShield T NANOTECNOLOGIA ACTIVA DE AUTOLIMPIEZA PARA LA PROTECCION DE SUPERFICIES CERÁMICAS”. NanoPhos, Pioneering Nanotechnology, *Pap. Knowl. Towar. a Media Hist. Doc.* Disponível em: <https://cdn.website-editor.net/files/uploaded>
- [65] SIGMA-ALDRICH. ( 2017). “Ficha de Datos de Seguridad Carburo de silicio”. SIGMA-ALDRICH no 453, p. 1–7, 2017. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/sds/sial>

## ANEXOS

### Anexo I

Ficha de segurança do material SIC, produzido pela SIGMA-ALDRICH, facultado pelo ISQ.

## SIGMA-ALDRICH

[sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com)

### FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo el Reglamento (CE) No. 453/2010  
Versión 5.2 Fecha de revisión 29.12.2015  
Fecha de impresión 15.09.2017

#### SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

##### 1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : Carburo de silicio

Referencia : 378097  
Marca : Aldrich  
REACH No. : Un número de registro no está disponible para esta sustancia, ya que la sustancia o sus usos están exentos del registro, el tonelaje anual no requiere registro o dicho registro está previsto para una fecha posterior  
No. CAS : 409-21-2

##### 1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

##### 1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich Química, S.L.  
Ronda de Poniente, 3  
Aptdo. Correos 278  
E-28760 TRES CANTOS -MADRID

Teléfono : +34 91 6619977  
Fax : +34 91 6619642  
E-mail de contacto : [eurtechserv@sial.com](mailto:eurtechserv@sial.com)

##### 1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : 900-868538 (CHEMTREC España)  
+(34)-931768545 (CHEMTREC internacional)

#### SECCIÓN 2: Identificación de los peligros

##### 2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

No es una sustancia o mezcla peligrosa de acuerdo con el Reglamento (CE) No. 1272/2008.

##### 2.2 Elementos de la etiqueta

No es una sustancia o mezcla peligrosa de acuerdo con el Reglamento (CE) No. 1272/2008.

##### 2.3 Otros Peligros

Esta sustancia/mezcla no contiene componentes que se consideren que sean bioacumulativos y tóxicos persistentes (PBT) o muy bioacumulativos y muy persistentes (vPvB) a niveles del 0,1% o superiores.

#### SECCIÓN 3: Composición/información sobre los componentes

##### 3.1 Sustancias

Formula : CSi  
Peso molecular : 40,10 g/mol  
No. CAS : 409-21-2  
No. CE : 206-991-8

Según la normativa aplicable no es necesario divulgar ninguno de los componentes.

---

**SECCIÓN 4: Primeros auxilios****4.1 Descripción de los primeros auxilios****Si es inhalado**

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial.

**En caso de contacto con la piel**

Eliminar lavando con jabón y mucha agua.

**En caso de contacto con los ojos**

Lavarse abundantemente los ojos con agua como medida de precaución.

**Si es tragado**

Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua.

**4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados**

Los síntomas y efectos más importantes conocidos se describen en la etiqueta (ver sección 2.2) y / o en la sección 11

**4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente**

Sin datos disponibles

---

**SECCIÓN 5: Medidas de lucha contra incendios****5.1 Medios de extinción****Medios de extinción apropiados**

Usar agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, polvo seco o dióxido de carbono.

**5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla**

Óxidos de carbono, óxidos de silicio

**5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios**

Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.

**5.4 Otros datos**

Sin datos disponibles

---

**SECCIÓN 6: Medidas en caso de vertido accidental****6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia**

Evite la formación de polvo. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas.  
Equipo de protección individual, ver sección 8.

**6.2 Precauciones relativas al medio ambiente**

No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

**6.3 Métodos y material de contención y de limpieza**

Limpiar y traspalar. Guardar en contenedores apropiados y cerrados para su eliminación.

**6.4 Referencia a otras secciones**

Para eliminación de desechos ver sección 13.

---

**SECCIÓN 7: Manipulación y almacenamiento****7.1 Precauciones para una manipulación segura**

Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo.  
Ver precauciones en la sección 2.2

**7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades**

Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado

### 7.3 Usos específicos finales

Aparte de los usos mencionados en la sección 1.2 no se estipulan otros usos específicos

## SECCIÓN 8: Controles de exposición/protección individual

### 8.1 Parámetros de control

#### Componentes con valores límite ambientales de exposición profesional.

Componente	No. CAS	ValorForma de exposición	Parámetros de control	Base
Silicon carbide	409-21-2	VLA-ED	10 mg/m3	Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos - Tabla 1: Límites Ambientales de exposición profesional
		VLA-ED (fracción inhalable)	10 mg/m3	Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos - Tabla 1: Límites Ambientales de exposición profesional
	Observaciones	Véase UNE EN 481: Atmósferas en los puestos de trabajo. Definición de las fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles.		
		VLA-ED (fracción respirable)	3 mg/m3	Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos - Tabla 1: Límites Ambientales de exposición profesional
		Véase UNE EN 481: Atmósferas en los puestos de trabajo. Definición de las fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles.		

### 8.2 Controles de la exposición

#### Controles técnicos apropiados

Procedimiento general de higiene industrial.

#### Protección personal

##### Protección de los ojos/ la cara

Use equipo de protección para los ojos probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes, tales como NIOSH (EE.UU.) o EN 166 (UE).

##### Protección de la piel

Manipular con guantes. Los guantes deben ser inspeccionados antes de su uso. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso, de conformidad con las leyes aplicables y buenas prácticas de laboratorio. Lavar y secar las manos.

Los guantes de protección seleccionados deben de cumplir con las especificaciones de la Directiva de la UE 89/686/CEE y de la norma EN 374 derivado de ello.

##### Sumerción

Material: Caucho nitrilo  
espesura mínima de capa: 0,11 mm  
tiempo de penetración: 480 min  
Material probado: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Talla M)

##### Salpicaduras

Material: Caucho nitrilo  
espesura mínima de capa: 0,11 mm  
tiempo de penetración: 480 min  
Material probado: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Talla M)

origen de datos: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Teléfono +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, Método de prueba: EN374

Si es utilizado en solución, o mezclado con otras sustancias, y bajo condiciones diferentes de la EN 374, ponerse en contacto con el proveedor de los guantes aprobados CE. Esta recomendación es meramente aconsejable y deberá ser evaluada por un responsable de seguridad e higiene industrial familiarizado con la situación específica de uso previsto por nuestros clientes. No debe interpretarse como una aprobación de oferta para cualquier escenario de uso específico.

**Protección Corporal**

Elegir la protección para el cuerpo según sus características, la concentración y la cantidad de sustancias peligrosas, y el lugar específico de trabajo. El tipo de equipamiento de protección debe ser elegido según la concentración y la cantidad de sustancia peligrosa al lugar específico de trabajo.

**Protección respiratoria**

Protección respiratoria no requerida. Donde la protección sea deseada Usar respiradores y componentes testados y aprobados bajo los estándares gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

**Control de exposición ambiental**

No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

---

**SECCIÓN 9: Propiedades físicas y químicas**

**9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas**

a) Aspecto	Forma: polvo Color: gris claro
b) Olor	Sin datos disponibles
c) Umbral olfativo	Sin datos disponibles
d) pH	Sin datos disponibles
e) Punto de fusión/ punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: 2.700 °C - lit.
f) Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	Sin datos disponibles
g) Punto de inflamación	No aplicable
h) Tasa de evaporación	Sin datos disponibles
i) Inflamabilidad (sólido, gas)	Sin datos disponibles
j) Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	Sin datos disponibles
k) Presión de vapor	Sin datos disponibles
l) Densidad de vapor	Sin datos disponibles
m) Densidad relativa	3,22 g/cm <sup>3</sup> a 25 °C
n) Solubilidad en agua	0,01 g/l - insoluble
o) Coeficiente de reparto n-octanol/agua	Sin datos disponibles
p) Temperatura de auto-inflamación	Sin datos disponibles
q) Temperatura de descomposición	Sin datos disponibles
r) Viscosidad	Sin datos disponibles
s) Propiedades explosivas	Sin datos disponibles

Aldrich - 378097

Página 4 de 7

- t) Propiedades comburentes Sin datos disponibles

**9.2 Otra información de seguridad**  
Sin datos disponibles

---

**SECCIÓN 10: Estabilidad y reactividad**

**10.1 Reactividad**

Sin datos disponibles

**10.2 Estabilidad química**

Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

**10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas**

Sin datos disponibles

**10.4 Condiciones que deben evitarse**

Sin datos disponibles

**10.5 Materiales incompatibles**

Agentes oxidantes fuertes

**10.6 Productos de descomposición peligrosos**

Otros productos de descomposición peligrosos - Sin datos disponibles  
En caso de incendio: véase sección 5

---

**SECCIÓN 11: Información toxicológica**

**11.1 Información sobre los efectos toxicológicos**

**Toxicidad aguda**

DL50 Oral - Rata - hembra - > 2.000 mg/kg

**Corrosión o irritación cutáneas**

Piel - Rata

Resultado: No irrita la piel

**Lesiones o irritación ocular graves**

Sin datos disponibles

**Sensibilización respiratoria o cutánea**

Sin datos disponibles

**Mutagenicidad en células germinales**

ensayo in vitro

S.typhimurium

Resultado: negativo

**Carcinogenicidad**

IARC: 2A - Grupo 2A: Probablemente carcinogénico para los humanos (Silicon carbide)

**Toxicidad para la reproducción**

Sin datos disponibles

**Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única**

Sin datos disponibles

**Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas**

Sin datos disponibles

**Peligro de aspiración**

Sin datos disponibles

**Información Adicional**

RTECS: sin datos disponibles

Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

---

**SECCIÓN 12: Información ecológica****12.1 Toxicidad**

Sin datos disponibles

**12.2 Persistencia y degradabilidad**

Sin datos disponibles

**12.3 Potencial de bioacumulación**

Sin datos disponibles

**12.4 Movilidad en el suelo**

Sin datos disponibles

**12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB**

Esta sustancia/mezcla no contiene componentes que se consideren que sean bioacumulativos y tóxicos persistentes (PBT) o muy bioacumulativos y muy persistentes (vPvB) a niveles del 0,1% o superiores.

**12.6 Otros efectos adversos**

Sin datos disponibles

---

**SECCIÓN 13: Consideraciones relativas a la eliminación****13.1 Métodos para el tratamiento de residuos****Producto**

Ofertar el sobrante y las soluciones no-aprovechables a una compañía de vertidos acreditada.

**Envases contaminados**

Eliminar como producto no usado.

---

**SECCIÓN 14: Información relativa al transporte****14.1 Número ONU**

ADR/RID: -

IMDG: -

IATA: -

**14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas**

ADR/RID: Mercancía no peligrosa

IMDG: Not dangerous goods

IATA: Not dangerous goods

**14.3 Clase(s) de peligro para el transporte**

ADR/RID: -

IMDG: -

IATA: -

**14.4 Grupo de embalaje**

ADR/RID: -

IMDG: -

IATA: -

**14.5 Peligros para el medio ambiente**

ADR/RID: no

IMDG Marine pollutant: no

IATA: no

**14.6 Precauciones particulares para los usuarios**

Sin datos disponibles

---

**SECCIÓN 15: Información reglamentaria**

La hoja técnica de seguridad cumple con los requisitos de la Reglamentación (CE) No. 453/2010.

**15.1 Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla**

Sin datos disponibles

**15.2 Evaluación de la seguridad química**

Para este producto no se ha llevado a cabo una evaluación de la seguridad química

Aldrich - 378097

Página 6 de 7

---

**SECCIÓN 16: Otra información****Otros datos**

Copyright 2015 Sigma-Aldrich Co. LLC. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. La información contenida en este documento esta basada en el presente estado de nuestro conocimiento y es aplicable a las precauciones de seguridad apropiadas para el producto. No representa ninguna garantía de las propiedades del producto. La Corporación Sigma-Aldrich y sus Compañías Afiliadas, no responderán por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Dirijase a [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com) y/o a los términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega.

---

Ficha de segurança SurfaShield T, produzido pela NAOPHOS S.A.

NANOPHOS S.A.

Revision no. 2

Dated 06/08/2018

Printed on 06/08/2018

Page n. 1/13

SurfaShield T

## Safety Data Sheet

According to Annex II to REACH - Regulation 2015/830

### SECTION 1. Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

#### 1.1. Product identifier

Code: NanoPhos\_GA\_06082018-008  
Product name: SurfaShield T

1.2. Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against  
Intended use: Self-cleaning and self-sterilizing for ceramic tiles

#### 1.3. Details of the supplier of the safety data sheet

Name: NANOPHOS S.A.  
Full address: Technological & Science Park  
District and Country: 19 500 Lavrio (Greece)  
Greece  
Tel. +30 22920 69312  
Fax +30 22920 69303

e-mail address of the competent person responsible for the Safety Data Sheet: iarabatz@NanoPhos.com  
Product distribution by: Ioannis Arabatzis

#### 1.4. Emergency telephone number

For urgent inquiries refer to: +30 22920 69312

### SECTION 2. Hazards identification

#### 2.1. Classification of the substance or mixture

The product is classified as hazardous pursuant to the provisions set forth in (EC) Regulation 1272/2008 (CLP) (and subsequent amendments and supplements). The product thus requires a safety datasheet that complies with the provisions of (EU) Regulation 2015/830. Any additional information concerning the risks for health and/or the environment are given in sections 11 and 12 of this sheet.

#### Hazard classification and indication:

Flammable liquid, category 3	H228	Flammable liquid and vapour.
Eye irritation, category 2	H319	Causes serious eye irritation.

#### 2.2. Label elements

Hazard labelling pursuant to EC Regulation 1272/2008 (CLP) and subsequent amendments and supplements.

Hazard pictograms:



Signal words: Warning

Hazard statements:

**H226** Flammable liquid and vapour.  
**H319** Causes serious eye irritation.

Precautionary statements:

**P210** Keep away from heat, hot surfaces, sparks, open flames and other ignition sources. No smoking.  
**P280** Wear protective gloves/ protective clothing / eye protection / face protection.  
**P370+P378** In case of fire: use dry powder or Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) fire extinguisher to extinguish.  
**P103** Read label before use.  
**P102** Keep out of reach of children.  
**P261** Avoid breathing fume / gas / mist / vapours / spray.  
**P271** Use only outdoors or in a well-ventilated area.  
**P101** If medical advice is needed, have product container or label at hand.

2.3. Other hazards

On the basis of available data, the product does not contain any PBT or vPvB in percentage greater than 0,1%.

**SECTION 3. Composition/information on ingredients**

3.1. Substances

Information not relevant

3.2. Mixtures

Contains:

Identification	x = Conc. %	Classification 1272/2008 (CLP)
<b>PROPAN-2-OL</b> CAS 67-63-0 EC 200-661-7 INDEX 603-117-00-0	10 < x < 20	Flam. Liq. 2 H225, Eye Irrit. 2 H319, STOT SE 3 H336
<b>ETHYL SILICATE</b> CAS 78-10-4 EC 201-083-8 INDEX 014-005-00-0	5 < x < 10	Flam. Liq. 3 H226, Acute Tox. 4 H332, Eye Irrit. 2 H319, STOT SE 3 H335

The full wording of hazard (H) phrases is given in section 16 of the sheet.

<b>NANOPHOS S.A.</b>	Revision nr. 2
<b>SurfaShield T</b>	Dated 06/08/2018
	Printed on 06/08/2018
	Page n. 3/13

**SECTION 4. First aid measures**

**4.1. Description of first aid measures**

**EYES:** Remove contact lenses, if present. Wash immediately with plenty of water for at least 15 minutes, opening the eyelids fully. If problem persists, seek medical advice.  
**SKIN:** Remove contaminated clothing. Wash immediately with plenty of water. If irritation persists, get medical advice/attention. Wash contaminated clothing before using it again.  
**INHALATION:** Remove to open air. In the event of breathing difficulties, get medical advice/attention immediately.  
**INGESTION:** Get medical advice/attention. Induce vomiting only if indicated by the doctor. Never give anything by mouth to an unconscious person, unless authorised by a doctor.

**4.2. Most important symptoms and effects, both acute and delayed**

Specific information on symptoms and effects caused by the product are unknown.

**4.3. Indication of any immediate medical attention and special treatment needed**

Information not available

**SECTION 5. Firefighting measures**

**5.1. Extinguishing media**

**SUITABLE EXTINGUISHING EQUIPMENT**  
 Extinguishing substances are: carbon dioxide, foam, chemical powder. For product loss or leakage that has not caught fire, water spray can be used to disperse flammable vapours and protect those trying to stem the leak.  
**UNSUITABLE EXTINGUISHING EQUIPMENT**  
 Do not use jets of water. Water is not effective for putting out fires but can be used to cool containers exposed to flames to prevent explosions.

**5.2. Special hazards arising from the substance or mixture**

**HAZARDS CAUSED BY EXPOSURE IN THE EVENT OF FIRE**  
 Excess pressure may form in containers exposed to fire at a risk of explosion. Do not breathe combustion products.

**5.3. Advice for firefighters**

**GENERAL INFORMATION**  
 Use jets of water to cool the containers to prevent product decomposition and the development of substances potentially hazardous for health. Always wear full fire prevention gear. Collect extinguishing water to prevent it from draining into the sewer system. Dispose of contaminated water used for extinction and the remains of the fire according to applicable regulations.  
**SPECIAL PROTECTIVE EQUIPMENT FOR FIRE-FIGHTERS**  
 Normal fire-fighting clothing i.e. fire kit (BS EN 469), gloves (BS EN 659) and boots (HO specification A29 and A30) in combination with self-contained open circuit positive pressure compressed air breathing apparatus (BS EN 137).

**SECTION 6. Accidental release measures**

**6.1. Personal precautions, protective equipment and emergency procedures**

Block the leakage if there is no hazard.  
 Wear suitable protective equipment (including personal protective equipment referred to under Section 8 of the safety data sheet) to prevent any contamination of skin, eyes and personal clothing. These indications apply for both processing staff and those involved in emergency procedures.

Send away individuals who are not suitably equipped. Use explosion-proof equipment. Eliminate all sources of ignition (cigarettes, flames, sparks, etc.) from the leakage site.

**6.2. Environmental precautions**

The product must not penetrate into the sewer system or come into contact with surface water or ground water.

**6.3. Methods and material for containment and cleaning up**

Collect the leaked product into a suitable container. Evaluate the compatibility of the container to be used, by checking section 10. Absorb the remainder with inert absorbent material.

Make sure the leakage site is well aired. Contaminated material should be disposed of in compliance with the provisions set forth in point 13.

**6.4. Reference to other sections**

Any information on personal protection and disposal is given in sections 8 and 13.

**SECTION 7. Handling and storage**

**7.1. Precautions for safe handling**

Keep away from heat, sparks and naked flames; do not smoke or use matches or lighters. Vapours may catch fire and an explosion may occur; vapour accumulation is therefore to be avoided by leaving windows and doors open and ensuring good cross ventilation. Without adequate ventilation, vapours may accumulate at ground level and, if ignited, catch fire even at a distance, with the danger of backfire. Avoid bunching of electrostatic charges. When performing transfer operations involving large containers, connect to an earthing system and wear antistatic footwear. Vigorous stirring and flow through the tubes and equipment may cause the formation and accumulation of electrostatic charges. In order to avoid the risk of fires and explosions, never use compressed air when handling. Open containers with caution as they may be pressurised. Do not eat, drink or smoke during use. Avoid leakage of the product into the environment.

**7.2. Conditions for safe storage, including any incompatibilities**

Store only in the original container. Store the containers sealed, in a well ventilated place, away from direct sunlight. Store in a well ventilated place, keep far away from sources of heat, naked flames and sparks and other sources of ignition. Keep containers away from any incompatible materials, see section 10 for details.

**7.3. Specific end use(s)**

Information not available

**SECTION 8. Exposure controls/personal protection**

**8.1. Control parameters**

Regulatory References:

FRA	France	JORF n°0109 du 10 mai 2012 page 8773 texte n° 102
GBR	United Kingdom	EH40/2005 Workplace exposure limits
GRC	Ελλάδα	ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ - ΤΕΥΧΟΣ ΠΡΩΤΟ Αρ. Φύλλου 19 - 9 Φεβρουαρίου 2012
EU	OEL EU	Directive (EU) 2017/2398, Directive (EU) 2017/154, Directive 2009/161/EU, Directive 2006/15/EC, Directive 2004/37/EC, Directive 2000/39/EC, Directive 91/322/EEC.
	TLV-ACGIH	ACGIH 2018

**NANOPHOS S.A.**

Revision nr. 2  
Dated 05/08/2018  
Printed on 06/08/2018  
Page n. 5/13

**SurfaShield T**

<b>PROPAN-2-OL</b>					
Threshold Limit Value					
Type	Country	TWA/8h		STEL/15min	
		mg/m3	ppm	mg/m3	ppm
VLEP	FRA			980	400
WEL	GBR	999	400	1250	500
TLV	GRC	980	400	1225	500
TLV-ACGIH		492	200	983	400

<b>ETHYL SILICATE</b>					
Threshold Limit Value					
Type	Country	TWA/8h		STEL/15min	
		mg/m3	ppm	mg/m3	ppm
VLEP	FRA	85	10		
TLV	GRC	170	20	255	30
OEL	EU	44	5		
TLV-ACGIH		85	10		

Predicted no-effect concentration - PNEC			
Normal value in fresh water		0,192	mg/l
Normal value in marine water		0,0192	mg/l
Normal value for fresh water sediment		0,18	mg/kg
Normal value for marine water sediment		0,018	mg/kg
Normal value of STP microorganisms		4000	mg/l

Health - Derived no-effect level - DNEL / DMEL								
Route of exposure	Effects on consumers				Effects on workers			
	Acute local	Acute systemic	Chronic local	Chronic systemic	Acute local	Acute systemic	Chronic local	Chronic systemic
Inhalation	25 mg/m3	25 mg/m3	25 mg/m3	25 mg/m3	85 mg/m3	85 mg/m3	85 mg/m3	85 mg/m3
Skin		8.4 mg/kg bw/d		8.4 mg/kg bw/d		12.1 mg/kg bw/d		12.1 mg/kg bw/d

Legend:

(C) = CEILING ; INHAL = Inhalable Fraction ; RESP = Respirable Fraction ; THORA = Thoracic Fraction.

VND = hazard identified but no DNEL/PNEC available ; NEA = no exposure expected ; NPI = no hazard identified.

**8.2. Exposure controls**

As the use of adequate technical equipment must always take priority over personal protective equipment, make sure that the workplace is well aired through effective local aspiration.  
When choosing personal protective equipment, ask your chemical substance supplier for advice.  
Personal protective equipment must be CE marked, showing that it complies with applicable standards.

Provide an emergency shower with face and eye wash station.

**HAND PROTECTION**

Protect hands with category III work gloves (see standard EN 374).  
The following should be considered when choosing work glove material: compatibility, degradation, failure time and permeability.  
The work gloves' resistance to chemical agents should be checked before use, as it can be unpredictable. The gloves' wear time depends on the duration and type of use.

**SKIN PROTECTION**

Wear category I professional long-sleeved overalls and safety footwear (see Directive 89/686/EEC and standard EN ISO 20344). Wash body with soap and water after removing protective clothing.

Consider the appropriateness of providing antistatic clothing in the case of working environments in which there is a risk of explosion.

**EYE PROTECTION**

Wear airtight protective goggles (see standard EN 166).

**RESPIRATORY PROTECTION**

If the threshold value (e.g. TLV-TWA) is exceeded for the substance or one of the substances present in the product, wear a mask with a type AX filter, whose limit of use will be defined by the manufacturer (see standard EN 14387). In the presence of gases or vapours of various kinds and/or gases or vapours containing particulate (aerosol sprays, fumes, mists, etc.) combined filters are required.

Respiratory protection devices must be used if the technical measures adopted are not suitable for restricting the worker's exposure to the threshold values considered. The protection provided by masks is in any case limited.

If the substance considered is odourless or its olfactory threshold is higher than the corresponding TLV-TWA and in the case of an emergency, wear open-circuit compressed air breathing apparatus (in compliance with standard EN 137) or external air-intake breathing apparatus (in compliance with standard EN 138). For a correct choice of respiratory protection device, see standard EN 529.

**ENVIRONMENTAL EXPOSURE CONTROLS**

The emissions generated by manufacturing processes, including those generated by ventilation equipment, should be checked to ensure compliance with environmental standards.

**SECTION 9. Physical and chemical properties**

**9.1. Information on basic physical and chemical properties**

Appearance	Not available
Colour	Not available
Odour	Not available
Odour threshold	Not available
pH	9.2±0.5
Melting point / freezing point	Not available
Initial boiling point	> 35 °C
Boiling range	Not available
Flash point	> 23 °C
Evaporation rate	Not available
Flammability (solid, gas)	Not available
Lower inflammability limit	Not available
Upper inflammability limit	Not available
Lower explosive limit	Not available
Upper explosive limit	Not available
Vapour pressure	Not available
Vapour density	Not available
Relative density	0.98±0.05 kg/L
Solubility	Not available
Partition coefficient: n-octanol/water	Not available
Auto-ignition temperature	Not available
Decomposition temperature	Not available
Viscosity	Not available
Explosive properties	Not available
Oxidising properties	Not available

**9.2. Other information**

VOC (Directive 2010/75/EC) : 136,00

<b>NANOPHOS S.A.</b>	Revision nr. 2 Dated 06/08/2018
<b>SurfaShield T</b>	Printed on 06/08/2018 Page n. 7/13

## SECTION 10. Stability and reactivity

### 10.1. Reactivity

There are no particular risks of reaction with other substances in normal conditions of use.

### 10.2. Chemical stability

The product is stable in normal conditions of use and storage.

### 10.3. Possibility of hazardous reactions

The vapours may also form explosive mixtures with the air.

### 10.4. Conditions to avoid

Avoid overheating. Avoid bunching of electrostatic charges. Avoid all sources of ignition.

### 10.5. Incompatible materials

Information not available

### 10.6. Hazardous decomposition products

In the event of thermal decomposition or fire, gases and vapours that are potentially dangerous to health may be released.

## SECTION 11. Toxicological information

In the absence of experimental data for the product itself, health hazards are evaluated according to the properties of the substances it contains, using the criteria specified in the applicable regulation for classification. It is therefore necessary to take into account the concentration of the individual hazardous substances indicated in section 3, to evaluate the toxicological effects of exposure to the product.

### 11.1. Information on toxicological effects

#### Metabolism, toxicokinetics, mechanism of action and other information

Information not available

#### Information on likely routes of exposure

Information not available

#### Delayed and immediate effects as well as chronic effects from short and long-term exposure

Information not available

#### Interactive effects

Information not available

#### ACUTE TOXICITY

LC50 (Inhalation) of the mixture:

**NANOPHOS S.A.**

Revision nr. 2

Dated 05/06/2018

Printed on 06/08/2018

Page n. 8/13

**SurfaShield T**

> 20 mg/l  
LD50 (Oral) of the mixture:  
Not classified (no significant component)  
LD50 (Dermal) of the mixture:  
Not classified (no significant component)

**ETHYL SILICATE**

LD50 (Oral) 2,5 mg/kg  
LD50 (Dermal) 5878 mg/kg RABBIT  
LC50 (Inhalation) 11 mg/l/4h

**PROPAN-2-OL**

LD50 (Oral) 4710 mg/kg Rat  
LD50 (Dermal) 12800 mg/kg Rat  
LC50 (Inhalation) 72,6 mg/l/4h Rat

**SKIN CORROSION / IRRITATION**

Does not meet the classification criteria for this hazard class

**SERIOUS EYE DAMAGE / IRRITATION**

Causes serious eye irritation

**RESPIRATORY OR SKIN SENSITISATION**

Does not meet the classification criteria for this hazard class

**GERM CELL MUTAGENICITY**

Does not meet the classification criteria for this hazard class

**CARCINOGENICITY**

Does not meet the classification criteria for this hazard class

**REPRODUCTIVE TOXICITY**

Does not meet the classification criteria for this hazard class

**STOT - SINGLE EXPOSURE**

Does not meet the classification criteria for this hazard class

**STOT - REPEATED EXPOSURE**

<b>NANOPHOS S.A.</b>	Revision nr. 2 Dated 05/08/2018
<b>SurfaShield T</b>	Printed on 06/08/2018 Page n. 9/13

Does not meet the classification criteria for this hazard class

**ASPIRATION HAZARD**

Does not meet the classification criteria for this hazard class

**SECTION 12. Ecological information**

Use this product according to good working practices. Avoid littering. Inform the competent authorities, should the product reach waterways or contaminate soil or vegetation.

**12.1. Toxicity**

ETHYL SILICATE	
LC50 - for Fish	> 245 mg/l/96h
EC50 - for Crustacea	> 75 mg/l/48h
EC50 - for Algae / Aquatic Plants	> 100 mg/l/72h

**12.2. Persistence and degradability**

ETHYL SILICATE	
Solubility in water	1000 - 10000 mg/l
Rapidly degradable	
PROPAN-2-OL	
Rapidly degradable	

**12.3. Bioaccumulative potential**

ETHYL SILICATE	
Partition coefficient: n-octanol/water	3,18
BCF	3,16
PROPAN-2-OL	
Partition coefficient: n-octanol/water	0,05

**12.4. Mobility in soil**

Information not available

**12.5. Results of PBT and vPvB assessment**

On the basis of available data, the product does not contain any PBT or vPvB in percentage greater than 0,1%.

**12.6. Other adverse effects**

Information not available

<b>NANOPHOS S.A.</b>	Revision nr. 2 Dated 06/06/2018
<b>SurfaShield T</b>	Printed on 06/08/2018 Page n. 10/13

### SECTION 13. Disposal considerations

#### 13.1. Waste treatment methods

Reuse, when possible. Product residues should be considered special hazardous waste. The hazard level of waste containing this product should be evaluated according to applicable regulations.

Disposal must be performed through an authorised waste management firm, in compliance with national and local regulations.

Waste transportation may be subject to ADR restrictions.

#### CONTAMINATED PACKAGING

Contaminated packaging must be recovered or disposed of in compliance with national waste management regulations.

### SECTION 14. Transport information

#### 14.1. UN number

ADR / RID, IMDG, 1993  
IATA:

#### 14.2. UN proper shipping name

ADR / RID: FLAMMABLE LIQUID, N.O.S. (PROPAN-2-OL; ETHYL SILICATE)  
IMDG: FLAMMABLE LIQUID, N.O.S. (PROPAN-2-OL; ETHYL SILICATE)  
IATA: FLAMMABLE LIQUID, N.O.S. (PROPAN-2-OL; ETHYL SILICATE)

#### 14.3. Transport hazard class(es)

ADR / RID: Class: 3 Label: 3  
IMDG: Class: 3 Label: 3  
IATA: Class: 3 Label: 3



#### 14.4. Packing group

ADR / RID, IMDG, III  
IATA:

#### 14.5. Environmental hazards

ADR / RID: NO  
IMDG: NO  
IATA: NO

#### 14.6. Special precautions for user

ADR / RID:	HIN - Kemler: 30	Limited Quantities: 5 L	Tunnel restriction code: (DE)
	Special Provision: -		

<b>NANOPHOS S.A.</b>	Revision nr. 2 Dated 05/08/2018
<b>SurfaShield T</b>	Printed on 05/08/2018 Page n. 11/13

IMDG:	EMS: F-E, S-E	Limited Quantities: 5 L	
IATA:	Cargo:	Maximum quantity: 220 L	Packaging instructions: 366
	Pass.:	Maximum quantity: 60 L	Packaging instructions: 355
	Special Instructions:	A3	

**14.7. Transport in bulk according to Annex II of Marpol and the IBC Code**

Information not relevant

**SECTION 15. Regulatory information**

**15.1. Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture**

Seveso Category - Directive 2012/18/EC: P5c

Restrictions relating to the product or contained substances pursuant to Annex XVII to EC Regulation 1907/2006

<u>Product</u>	
Point	3 - 40

Substances in Candidate List (Art. 59 REACH)

On the basis of available data, the product does not contain any SVHC in percentage greater than 0,1%.

Substances subject to authorisation (Annex XIV REACH)

None

Substances subject to exportation reporting pursuant to (EC) Reg. 649/2012:

None

Substances subject to the Rotterdam Convention:

None

Substances subject to the Stockholm Convention:

None

Healthcare controls

Workers exposed to this chemical agent must not undergo health checks, provided that available risk-assessment data prove that the risks related to the workers' health and safety are modest and that the 98/24/EC directive is respected.

**15.2. Chemical safety assessment**

No chemical safety assessment has been processed for the mixture and the substances it contains.

**SECTION 16. Other information**

Text of hazard (H) indications mentioned in section 2-3 of the sheet:

<b>Flam. Liq. 2</b>	Flammable liquid, category 2
<b>Flam. Liq. 3</b>	Flammable liquid, category 3
<b>Acute Tox. 4</b>	Acute toxicity, category 4
<b>Eye Irrit. 2</b>	Eye irritation, category 2
<b>STOT SE 3</b>	Specific target organ toxicity - single exposure, category 3
<b>H225</b>	Highly flammable liquid and vapour.
<b>H226</b>	Flammable liquid and vapour.
<b>H332</b>	Harmful if inhaled.
<b>H319</b>	Causes serious eye irritation.
<b>H335</b>	May cause respiratory irritation.
<b>H336</b>	May cause drowsiness or dizziness.

**LEGEND:**

- ADR: European Agreement concerning the carriage of Dangerous goods by Road
- CAS NUMBER: Chemical Abstract Service Number
- CE50: Effective concentration (required to induce a 50% effect)
- CE NUMBER: Identifier in ESIS (European archive of existing substances)
- CLP: EC Regulation 1272/2008
- DNEL: Derived No Effect Level
- EmS: Emergency Schedule
- GHS: Globally Harmonized System of classification and labeling of chemicals
- IATA DGR: International Air Transport Association Dangerous Goods Regulation
- IC50: Immobilization Concentration 50%
- IMDG: International Maritime Code for dangerous goods
- IMO: International Maritime Organization
- INDEX NUMBER: Identifier in Annex VI of CLP
- LC50: Lethal Concentration 50%
- LD50: Lethal dose 50%
- OEL: Occupational Exposure Level
- PBT: Persistent bioaccumulative and toxic as REACH Regulation
- PEC: Predicted environmental Concentration
- PEL: Predicted exposure level
- PNEC: Predicted no effect concentration
- REACH: EC Regulation 1907/2006
- RID: Regulation concerning the international transport of dangerous goods by train
- TLV: Threshold Limit Value
- TLV CEILING: Concentration that should not be exceeded during any time of occupational exposure.
- TWA STEL: Short-term exposure limit
- TWA: Time-weighted average exposure limit
- VOC: Volatile organic Compounds
- vPvB: Very Persistent and very Bioaccumulative as for REACH Regulation
- WGK: Water hazard classes (German).

**GENERAL BIBLIOGRAPHY**

1. Regulation (EC) 1907/2006 (REACH) of the European Parliament
2. Regulation (EC) 1272/2008 (CLP) of the European Parliament
3. Regulation (EU) 790/2009 (I Atq. CLP) of the European Parliament
4. Regulation (EU) 2015/830 of the European Parliament
5. Regulation (EU) 286/2011 (II Atq. CLP) of the European Parliament
6. Regulation (EU) 618/2012 (III Atq. CLP) of the European Parliament

**NANOPHOS S.A.**

Revision nr. 2

Dated 06/08/2018

**SurfaShield T**

Printed on 06/08/2018

Page n. 13/13

- 7. Regulation (EU) 487/2013 (IV Atp. CLP) of the European Parliament
- 8. Regulation (EU) 944/2013 (V Atp. CLP) of the European Parliament
- 9. Regulation (EU) 605/2014 (VI Atp. CLP) of the European Parliament
- 10. Regulation (EU) 2015/1221 (VII Atp. CLP) of the European Parliament
- 11. Regulation (EU) 2016/918 (VIII Atp. CLP) of the European Parliament
- 12. Regulation (EU) 2016/1179 (IX Atp. CLP)
- 13. Regulation (EU) 2017/776 (X Atp. CLP)

- The Merck Index. - 10th Edition
- Handling Chemical Safety
- INRS - Fiche Toxicologique (toxicological sheet)
- Patty - Industrial Hygiene and Toxicology
- N.I. Sax - Dangerous properties of Industrial Materials-7, 1989 Edition
- IFA GESTIS website
- ECHA website
- Database of SDS models for chemicals - Ministry of Health and ISS (Istituto Superiore di Sanità) - Italy

**Note for users:**

The information contained in the present sheet are based on our own knowledge on the date of the last version. Users must verify the suitability and thoroughness of provided information according to each specific use of the product.

This document must not be regarded as a guarantee on any specific product property.

The use of this product is not subject to our direct control; therefore, users must, under their own responsibility, comply with the current health and safety laws and regulations. The producer is relieved from any liability arising from improper uses.

Provide appointed staff with adequate training on how to use chemical products.

**Changes to previous review:**

The following sections were modified:

02.

*Anexo II*

Relatórios de avaliação de risco para os produtos SiC e SurfaShield T, obtidos a partir da ferramenta Stoffenmanager.



General data		Result risk assessment	
product	SiC	hazard class	E
nano particle	SiC	exposure class	2
concentration of the nano particle in the product	Pure product (100%)	risk score	I
name risk assessment	Manuseio de agregado a granel / nanopó aglomerado (	Question	
		entered data	Handling of bulk aggregated/agglomerated nanopowder
		source domain	-
		Appearance	Powder
		product dustiness	Unknown
		product moisture content	Dry product (< 5% moisture content)
		dilution	-
		viscosity	-
		fibers	No
		fiber size	No
		Hazardous properties	Unknown
		nano particle type	Other MNPs
		Number of employees that can be exposed	1
		Production or usage volume	2
		Start date of product work period	-
		End date of product work period	-
		Actualisation date	-
		task	Handling of products with a relatively high speed/force leads to dispersion of dust
		duration of the task	2 to 4 hours a day
		frequency of the task	Approximately 1 day a week
		task in the breathing zone	No
		Multiple employees	Yes
		regular cleaning of the working room	Yes
		regular inspections and maintenance	Yes
		control measures at the source	Glove boxes/bags
		segregation of the employee	Mechanical and/or natural ventilation
		protection of the employee	Filter mask P3 (FFP3)

*Anexo III*

Relatórios de avaliação de risco de exposição, para o produto SiC, obtido a partir da ferramenta NanoSafer.



## NanoSafer Control Banding Report for Airborne Occupational Exposure Assessment

version 1.1

### Assessment prepared by

<b>Name:</b>	Acardyo Trindade
<b>Address:</b>	Urbanização Municipal terraços da Ponte Lote 37 RC/D, Sacavém, Lisboa, Portugal
<b>Phone:</b>	969214076
<b>E-mail:</b>	a45537@alunos.isel.pt
<b>Date:</b>	Tuesday, Dec 14, 2021
<b>Calculation model:</b>	Simplified

### Assessment of

<b>Material assessed:</b> SIC <b>Producer:</b> SIGMA-ALDRICH <b>Classified as nanomaterial consisting of:</b> Nanoobject	<b>Work situation assessed:</b> Moagem molhada, Manuseio de agregado a granel / nanopó aglomerado <b>Process type:</b> Powder Handling
--	---

### Result of assessment

<b>Estimated hazard level 1</b> <b>The hazard level is estimated based on</b> <b>High aspect ratio material:</b> No <b>OEL of analogue bulk material:</b> 10 mg/m <sup>3</sup> <b>Solubility:</b> Insoluble (< 1 g/L) <b>Presence of surface coating:</b> No <b>Known hazards of analogue bulk material</b> R68 Possible risk of irreversible effects on health R45 May cause cancer R40 Limited evidence of a carcinogenic effects R63 Possible risk of harm to the unborn child R67 Vapours may cause drowsiness and dizziness		<b>Estimated time-resolved exposure index</b> 	
<b>Near-field Acute</b> 0.0005 EB1: Very low exposure potential	<b>Near-field Daily</b> 0.0000 EB1: Very low exposure potential	<b>Far-field Acute</b> 0.0000 EB1: Very low exposure potential	<b>Far-field Daily</b> 0.0000 EB1: Very low exposure potential

<p>RL4: High toxicity suspected and/or high exposure potential. The work should be performed during use of highly efficient local exhaust ventilation, fume-hood, glove-box etc. Use of respiratory protection equipment (PP3 or higher quality) may be relevant depending on the work situation. Make sure to have the personal respiratory protection equipment (PP3 or higher quality) available in case of accidents.</p>	<p>RL4: High toxicity suspected and/or high exposure potential. The work should be performed during use of highly efficient local exhaust ventilation, fume-hood, glove-box etc. Use of respiratory protection equipment (PP3 or higher quality) may be relevant depending on the work situation. Make sure to have the personal respiratory protection equipment (PP3 or higher quality) available in case of accidents.</p>	<p>RL4: High toxicity suspected and/or high exposure potential. The work should be performed during use of highly efficient local exhaust ventilation, fume-hood, glove-box etc. Use of respiratory protection equipment (PP3 or higher quality) may be relevant depending on the work situation. Make sure to have the personal respiratory protection equipment (PP3 or higher quality) available in case of accidents.</p>	<p>RL4: High toxicity suspected and/or high exposure potential. The work should be performed during use of highly efficient local exhaust ventilation, fume-hood, glove-box etc. Use of respiratory protection equipment (PP3 or higher quality) may be relevant depending on the work situation. Make sure to have the personal respiratory protection equipment (PP3 or higher quality) available in case of accidents.</p>
<p><b>Based on the estimated hazard and exposure potential it is recommended to apply engineered protection equipment with a protection factor of 1 or higher</b>  <b>- corresponding to an efficacy of -19284 %</b></p> <p>If the estimated risk level is low with exposure ratios lower than 0.1, it is recommended to consider working under at least local exhaust ventilation or in a fume hood as possible depending on the work situation.</p> <p>Ensure consideration of the potential hazard of the material in the final choice of exposure reduction. Enforce maximum exposure prevention during work with poorly known materials and materials estimated to be highly hazardous (e.g., carcinogenic, mutagenic, reprotoxic, allergenic substances). Check your regulations and policies to stay in compliance.</p>			
<p><b>Elaborated description of work situation assessed</b></p>			

**Material, safety and contextual information used in the assessment**