U.PORTO

DemSSO
PROGRAMA DOUTORAL EM SEGURANÇA
E SAÚDE OCUPACIONAIS

Análise da fiabilidade e reprodutibilidade de um método de avaliação do risco de exposição a nanopartículas

Andréa Cristiane de Jesus Pereira

Orientador: Prof. João Manuel Abreu dos Santos Baptista
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Coorientador: Prof. Ana Cristina Meira da Silva e Castro
Instituto Superior de Engenharia do Porto

PÁGINA EM BRANCO

PÁGINA EM BRANCO

PÁGINA EM BRANCO

Ao Tiago e à Beatriz

PÁGINA EM BRANCO

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer ao Professor Doutor João Manuel Abreu dos Santos Baptista, por todo o conhecimento transmitido, pelo incentivo, apoio e acompanhamento ao longo de todo o Programa Doutoral em Segurança e Saúde Ocupacionais e à Professora Doutora Ana Cristina Meira Castro pelo rigor e empenho nas revisões realizadas em diferentes etapas da tese. Foi para mim um privilégio beneficiar da orientação de ambos.

Agradeço a toda a equipa da Innovnano, SA, em particular ao Dr. André de Albuquerque e ao Eng.º João Calado pela oportunidade e por acreditarem na relevância do tema. Agradeço o apoio de todos os elementos da equipa da QSA da Innovnano, em particular aos técnicos de Segurança e Higiene no Trabalho André Ferreira e Alda Camacho e às equipas de laboratório e de investigação e desenvolvimento pela partilha de conhecimentos. Agradeço igualmente aos operadores da produção da Innovnano, que gentilmente aceitaram colaborar com este projeto, pela partilha de informações acerca das suas atividades.

Agradeço a todos os especialistas que participaram nas diversas etapas das análises Delphi, cujo contributo foi essencial para o desenvolvimento da presente tese.

Agradeço a todos os colegas da Comissão Técnica de Nanotecnologia (CT194), em particular à Dra. Emília Telo; o trabalho conjunto desenvolvido na CT194 contribuiu grandemente para o rigor das traduções técnicas.

Agradeço a todos os Colegas do DemSSO, com os quais tive oportunidade de privar, pela partilha de experiências e pela disponibilidade e em particular à Raquel Martins por todo o apoio ao longo do programa doutoral.

Aos meus familiares e amigos próximos, obrigada pelo apoio e pela disponibilidade ao longo deste percurso.

Aos meus pais pelo amor e por todos os conhecimentos e princípios que me transmitiram – a vossa memória esteve e estará sempre comigo.

Por fim, um agradecimento especial, vai para o meu marido Tiago e para a minha filha Beatriz. Não existem palavras para exprimir a gratidão que sinto, sem esse apoio este trabalho não seria possível.

Obrigada por tudo.

PÁGINA EM BRANCO

“You'll find that life is still worthwhile, if you just smile.”

Charles Chaplin

RESUMO

Introdução: Com o crescimento da nanotecnologia é essencial que seja garantida a segurança e a saúde dos colaboradores que possam estar expostos a nanomateriais (NM). Uma das abordagens desenvolvidas para avaliação e gestão de risco de exposição a substâncias perigosas envolve a aplicação de métodos de *Control Banding* (CB). Estes métodos agrupam o valor do risco em bandas de modo a simplificar e a facilitar o seu controlo, com base em critérios definidos a partir da combinação de informação relativa aos perigos e às características da exposição. Na última década, foram propostos vários métodos de CB com aplicação na nanotecnologia. Neste momento, estes métodos são globalmente bem aceites e considerados ferramentas de grande utilidade face às incertezas ainda existentes nesta área. Contudo, apesar do razoável número de ferramentas CB disponíveis para NM, a informação sobre a eventual validação destes métodos é reduzida ou inexistente.

Objetivo: O presente trabalho tem por objectivo principal o desenvolvimento de uma ferramenta de avaliação de riscos, aplicável a actividades industriais e de laboratório e capaz de garantir a reprodutibilidade e a fiabilidade na avaliação dos riscos decorrentes da exposição ocupacional a nanomateriais, com baixo custo e fácil aplicação.

Método: A metodologia a adotar para atingir o objetivo assenta em três etapas principais: i) O desenvolvimento de um novo método para avaliação do risco específico de exposição a NM, partindo de uma metodologia de aplicação genérica (MIAR – Método Integrado de Avaliação de Riscos); ii) A análise da reprodutibilidade do novo método, utilizando os princípios da metodologia Delphi para verificar a convergência de resultados durante a aplicação do mesmo, por um painel de especialistas e, iii) A análise da fiabilidade do novo método de duas formas distintas: a) Utilizando os princípios do método Delphi para obter a perceção dos especialistas acerca dos diferentes níveis de risco, resultantes da aplicação do novo método; b) Comparando os resultados da aplicação do novo método em contexto real de trabalho com os resultados das medições das concentrações de nanopartículas (NP).

Resultados: Foi concebido e validado um método de avaliação de riscos, aplicável a ambientes de trabalho com manipulação de NM (à escala industrial e laboratorial), de fácil aplicação e custo direto reduzido para as empresas. Este método resultou da adaptação de um método de avaliação de riscos genérico (MIAR), tendo em consideração os princípios da metodologia de CB. Os resultados obtidos na análise de reprodutibilidade revelam níveis médios de consenso da amostra de avaliadores entre 79% e 99% e na análise da fiabibilidade apresentam níveis de consenso entre 79% e 100%. A comparação da aplicação deste novo método em contexto real de trabalho com medições das concentrações de NP apresenta igualmente resultados convergentes.

Palavras-chave: Avaliação de risco, Métodos matriciais, Nanomaterial, Exposição ocupacional.

Abstract

Introduction: *With the growth of nanotechnology, it is essential to ensure the safety and health of workers potentially exposed to nanomaterials. Control Banding (CB) methodology is one of the approaches developed to assess and manage the risk resulting from hazardous substances exposure. This methodology group workplace risks into control bands based on combinations of hazard and exposure information. Since the last decade, several CB methods applied to nanotechnology have been proposed. Presently, these methods are well accepted and considered very useful tools for risk analysis when facing uncertainties concerning nanoparticles' toxicological characteristics and eventual health effects in this particular area. However, despite the available number of CB tools for nanomaterials, the information about the validity of these tools is still reduced.*

Objective: *The main goal of this project is the development of a risk assessment tool capable of guaranteeing reliability and reproducibility in the risk assessment of occupational exposure to NM, applicable to industrial and laboratory activities, low cost and easy to apply.*

Method: *The methodology to achieve the objective is based on three main steps: i) The development of a new method for specific risk of nanomaterials exposure assessment, starting from a methodology with generically application (MIAR - Methodology of integrated evaluation of risks); ii) The analysis of the new method's reproducibility, using Delphi methodology's principles to verify the convergence of results during the application of the new method, by a panel of experts and, iii) The analysis of the new method reliability, in two different ways: by the experts' perception about the risk levels obtained by the application of the new method, using the principles of the Delphi methodology. By comparing the application's results of the new method in a real work context with NP concentrations measurements.*

Results: *A risk assessment method, based on the CB methodology, applicable to work environments with NM manipulation (industrial and laboratory scale), easy to apply and reduced direct cost for companies, was conceived and validated. This method resulted from the adaptation of a generic risk assessment method (MIAR), taking into account CB methodology principles. The results obtained in the reproducibility analysis reveal average consensus levels of the specialists' sample between 79% and 99%, and the reliability analysis presents consensus levels between 79% and 100%. The results were also convergent by comparing the application of the method in a real work context with NP concentration measurements.*

Keywords*: Risk Assessment, Control Banding, Nanomaterial, Worker Exposure.*

Índice

1 INTRODUÇÃO 1

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

2.1 Enquadramento Legal e Normativo 4

2.1.1 Regulamentação sobre o termo 'nanomaterial' 4

2.1.2 Regulamentação sobre registo de nanomateriais 5

2.1.3 Guias orientadores relativos a Segurança e Saúde Ocupacionais específicos para a manipulação de nanomateriais 5

2.1.4 Normas 6

2.2 Conceito de nanomaterial 7

2.3 Gestão e controlo de riscos decorrentes da exposição ocupacional a nanomateriais 10

2.3.1 Gestão do risco 10

2.3.2 Controlo dos riscos 12

2.4 Metodologia de Control Banding (CB) 13

2.5 Abordagem quantitativa e valores de referência 20

2.5.1 Valores de Referência para Nanomateriais 21

2.5.2 Considerações quanto ao uso de NRV 25

2.5.3 Equipamentos de medição 27

2.6 Metodologia Delphi 28

2.7 Método Integrado de Avaliação de Riscos (MIAR) 29

2.8 Objetivos Da Tese 31

3 MATERIAIS E MÉTODOS 33

3.1 Metodologia de desenvolvimento da tese 33

3.2 Adaptação do método para a avaliação do risco de exposição a nanomateriais 34

3.2.1 Definição dos parâmetros 34

3.2.2 Desenho do método 39

3.3 Validação dos parâmetros do método 45

3.3.1 Aplicação da metodologia Delphi 45

3.3.2 Critérios de inclusão dos especialistas 46

3.3.3 Parâmetros incluídos na análise 46

3.4 Cálculo dos níveis de risco 49
3.5 Caracterização das atividades e dos materiais 58
3.5.1 Atividades com manipulação de nanomateriais 60
3.5.2 Características dos NM manipulados 64
3.5.3 Cenários de exposição a nanomateriais 68
3.6 Análise da reprodutibilidade 78
3.6.1 Aplicação da metodologia Delphi para análise da reprodutibilidade 78
3.6.2 Critérios de inclusão dos especialistas 78
3.7 Análise da fiabilidade 79
3.7.1 Aplicação da metodologia Delphi 79
3.7.2 Análise quantitativa de NP em ambiente real de trabalho 79
3.7.3 Aplicação do método MIAR^{nano} em condições reais de trabalho 80
4 APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS 81
4.1 Resultados da aplicação da metodologia Delphi para validação dos parâmetros 81
4.1.1 Ronda 1 81
4.1.2 Ronda 2 85
4.1.3 Ronda 3 87
4.2 Resultados da aplicação da metodologia Delphi para a análise da reprodutibilidade 92
4.2.1 Questionários 92
4.2.2 Resultados 94
4.3 Resultados da aplicação da metodologia Delphi para a análise da fiabilidade 105
4.4 Resultados das medições da concentração e de tamanho dos NM em contexto de trabalho 107
4.4.1 Análise da exposição dos trabalhadores, considerando as condições reais de trabalho, com manipulação de YSZ 127
4.4.2 Análise da exposição dos trabalhadores, considerando um cenário simulado, com manipulação de YSZ-MM 128
4.5 Resultados da aplicação do método MIAR^{nano} em contexto real de trabalho 128
4.5.1 Aplicação do método MIAR^{nano}, em contexto real de trabalho, com manipulação de Zircónia dopada com Ítria (YSZ) 129
4.5.2 Aplicação do método MIAR^{nano}, em contexto real de trabalho, com manipulação de liga metálica de Níquel com uma Zircónia estabilizada com Ítria (YSZ-MM) 131

5 DISCUSSÃO DE RESULTADOS 137
5.1 Adaptação do método MIAR para avaliação dos riscos de exposição a NM 137
5.2 Análise da reprodutibilidade do método 137
5.3 Análise da fiabilidade do método..... 139
5.4 Similaridades e diferenças do método MIAR^{nano} face aos métodos de CB existentes... 140
6 CONCLUSÕES 145
7 BIBLIOGRAFIA..... 148

APÊNDICES

APÊNDICE A – Protocolo de medição de NP no ar

APÊNDICE B – Método MIAR^{nano}

APÊNDICE C – Publicações do autor

ANEXOS

ANEXO A – Fichas de dados de segurança

ANEXO B – Medições da densidade (picnometria)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama para gestão de processos e avaliação de riscos proposta pela Comissão Europeia 12

Figura 2 – Hierarquia das medidas de controlo 13

Figura 3 - Estratégia para avaliação de nanopartículas nos locais de trabalho e uso de NRV..... 24

Figura 4 - Objetivos da tese e tarefas realizadas para a sua concretização 33

Figura 5 – Abordagens Top Down e Bottom Up para a produção de NM (Arole & Munde, 2014) 59

Figura 6 – Etapas do processo de fabrico da Innovnano 59

Figura 7 a) e b) – Regulação da agitação do depósito e introdução manual do pó do balde para o depósito com agitação 60

Figura 8 a), b), c) e d) – Abertura dos fornos para promover o arrefecimento, remoção dos tabuleiros com o pó tratado para a bancada e remoção manual do pó tratado dos tabuleiros para baldes .. 61

Figura 9 a), b), c) e d) – Remoção manual do depósito metálico do atomizador e transferência do pó do depósito do atomizador para o balde 61

Figura 10 a), b) e c) – Introdução manual do pó no interior do dispositivo (branco) do crivo industrial e remoção do pó remanescente na parte exterior do dispositivo para um saco 62

Figura 11 a), b) e c) – Remoção do recipiente com pó crivado, da parte inferior do crivo 63

Figura 12 a) e b) – Remoção manual do pó do frasco com a espátula e introdução na placa 63

Figura 13 a), b) e c) – Colocação do vidro em cima da placa e remoção do excesso de pó com o auxílio do pincel 63

Figura 14 a), b) e c) – Introdução manual do pó no equipamento 64

Figura 15 a), b) e c) – Remoção do excesso de pó e pesagem do mesmo 64

Figura 16 a) e b) – Imagens de YSZ granulado obtidas por SEM 65

Figura 17 a) e b) – Imagens de YSZ-MM obtida por SEM e por TEM respetivamente 67

Figura 18– Matriz de risco 105

Figura 19 – Resultados das percentagens de consenso das respostas às questões colocadas aos especialistas quanto ao nível de risco percecionado 106

Figura 20 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) durante a tarefa de recolha de NM após tratamento térmico 108

Figura 21 – Tamanho de nanopartículas (nm) durante a tarefa de recolha de NM após tratamento térmico 108

Figura 22 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade 109

Figura 23 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade 109

Figura 24 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade 110

Figura 25 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade 110

Figura 26 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade 111

Figura 27 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade 111

Figura 28 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) durante a tarefa de preparação de suspensão para moagem 112

Figura 29 – Tamanho de nanopartículas (nm) durante a tarefa de preparação de suspensão para moagem..... 112

Figura 30– Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade 113

Figura 31 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade 113

Figura 32 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade 114

Figura 33– Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade 114

Figura 34 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade 115

Figura 35 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade 115

Figura 36– Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) durante a tarefa de recolha de NM após atomização 116

Figura 37 – Tamanho de nanopartículas (nm) durante a tarefa de recolha de NM após atomização 116

Figura 38 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade 117

Figura 39– Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade 117

Figura 40 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade 118

Figura 41 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade 118

Figura 42 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade 119

Figura 43 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade 119

Figura 44– Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) durante a tarefa de crivagem a seco 120

Figura 45 – Tamanho de nanopartículas (nm) durante a tarefa de crivagem a seco 120

Figura 46 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade 121

Figura 47– Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade 121

Figura 48 – Concentração das nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade 122

Figura 49 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade 122

Figura 50 – Concentração das nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade 123

Figura 51 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade 123

Figura 52 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) durante a tarefa de preparação de amostras para análise de DRX..... 124

Figura 53- Tamanho de nanopartículas (nm) durante a tarefa de preparação de amostras para análise de DRX..... 124

Figura 54 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) durante a tarefa de medição da densidade aparente..... 125

Figura 55 – Tamanho de nanopartículas (nm) durante a tarefa de medição da densidade aparente 125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos parâmetros mais comuns nos métodos de CB 18
Tabela 2 – Referências bibliográficas dos métodos de CB 19
Tabela 3 – Valores de referência para nanomateriais (NRV) 22
Tabela 4 – Índice de risco do método MIAR 29
Tabela 5 - Parâmetros do método MIAR e respetivos valores 30
Tabela 6 – Fontes de informação para a aplicação do método 36
Tabela 7 – Parâmetros incluídos e excluídos da validação com utilização do método Delphi 47
Tabela 8 – Classificação de perigo de produtos químicos 48
Tabela 9 – Solubilidade dos nanomateriais 48
Tabela 10 – Tamanho dos nanomateriais 49
Tabela 11 – Parâmetros do método MIAR^{nano} e respetivos valores 52
Tabela 12 – Classificação da gravidade (G) pelo método MIAR^{nano} 54
Tabela 13 – Classificação da exposição (Ex) pelo método MIAR^{nano} 55
Tabela 14 – Classificação do desempenho dos sistemas de prevenção (DSP) pelo método MIAR^{nano} 55
Tabela 15 – Nível de Risco (NR) pelo método MIAR^{nano} 56
Tabela 16 – Matriz de risco do método MIAR^{nano} 58
Tabela 17 – Tamanho médio do NM (YSZ) por atividade 66
Tabela 18 – Quantidade de NM por atividade 66
Tabela 19 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 1 68
Tabela 20 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 2 69
Tabela 21 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 3 69
Tabela 22 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 4 70
Tabela 23 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 5 70
Tabela 24 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 6 71
Tabela 25 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 7 71
Tabela 26 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 8 72
Tabela 27 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 9 72
Tabela 28 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 10 73
Tabela 29 – Características da atividade e dos materiais manipulados 75

Tabela 30 – Características da atividade e dos materiais manipulados 75

Tabela 31 – Características da atividade e dos materiais manipulados 76

Tabela 32 – Características da atividade e dos materiais manipulados 76

Tabela 33 – Características da atividade e dos materiais manipulados 77

Tabela 34 – Características da atividade e dos materiais manipulados 77

Tabela 35 – Forma dos nanomateriais 81

Tabela 36 – Estado físico dos nanomateriais 82

Tabela 37 – Quantidade de nanomaterial (NM) 83

Tabela 38 – Extensão do impacto 83

Tabela 39 – Frequência da exposição 83

Tabela 40 – Desempenho dos sistemas de prevenção 84

Tabela 41 – Resultados do inquérito da ronda 1 84

Tabela 42 – Tabela inicial relativa à frequência da exposição 85

Tabela 43 – Tabela alternativa relativa à frequência da exposição 85

Tabela 44 – Tabela inicial relativa ao desempenho dos sistemas de prevenção 86

Tabela 45 – Tabela alternativa relativa ao desempenho dos sistemas de prevenção 86

Tabela 46 – Resultados do inquérito da ronda 2 86

Tabela 47 – Classificação dos nanomateriais (NM) relativamente à sua forma 87

Tabela 48 – Classificação dos nanomateriais (NM) relativamente ao seu estado físico 88

Tabela 49 – Classificação dos nanomateriais (NM) relativamente à sua quantidade 88

Tabela 50 – Classificação da extensão do impacto 88

Tabela 51 – Classificação relativa à frequência da exposição 89

Tabela 52 – Proposta de alteração I, referente ao parâmetro ‘desempenho dos sistemas de prevenção’ 89

Tabela 53 – Proposta de alteração II, referente ao parâmetro ‘desempenho dos sistemas de prevenção’ 89

Tabela 54 – Resultados do inquérito da ronda 3 90

Tabela 55 – Parâmetro ‘Forma dos NM’ após Delphi 90

Tabela 56 – Parâmetro ‘Estado físico dos NM’ após Delphi 90

Tabela 57 – Parâmetro ‘Quantidade de NM’ após Delphi 91

Tabela 58 – Parâmetro ‘Extensão do impacto’ após Delphi 91

Tabela 59 – Parâmetro 'Frequência da exposição' após Delphi 91

Tabela 60 – Parâmetro 'Desempenho dos sistemas de prevenção' após Delphi 91

Tabela 61 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 1 95

Tabela 62 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 2 96

Tabela 63 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 3 97

Tabela 64 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 4 98

Tabela 65 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 5 99

Tabela 66 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 6 100

Tabela 67 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 7 101

Tabela 68 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 8 102

Tabela 69 – Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 9 103

Tabela 70– Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 10 104

Tabela 71 – Resultados das percentagens de consenso das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente aos níveis de risco 107

Tabela 72 – Medições da exposição a NP 127

Tabela 73 – TWA 8h (TWA – Time weighted average) corrigido da exposição a NP 127

Tabela 74 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de preparação de suspensão para moagem 129

Tabela 75 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de recolha de nanomateriais após tratamento térmico 129

Tabela 76 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de recolha de nanomateriais após atomização 130

Tabela 77 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de crivagem a seco 130

Tabela 78 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de preparação de amostras para análise de DRX 130

Tabela 79 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de medição da densidade aparente..... 131

Tabela 80 – Níveis de risco obtidos com a aplicação do método MIAR^{nano} 131

Tabela 81 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de preparação de suspensão para moagem..... 132

Tabela 82 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de recolha de nanomateriais após tratamento térmico 132

Tabela 83 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de recolha de nanomateriais após atomização 133

Tabela 84 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de crivagem a seco 133

Tabela 85 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de preparação de amostras para análise de DRX 134

Tabela 86 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de medição da densidade aparente..... 134

Tabela 87 – Níveis de risco obtidos com a aplicação do método MIARnano no cenário simulado, com manipulação da liga metálica YSZ-MM 135

Tabela 88 – Resumo dos resultados da convergência da aplicação do método Delphi para a análise da reprodutibilidade do método proposto 138

GLOSSÁRIO

Aglomerado: Um conjunto de partículas levemente agregadas ou de agregados em que a superfície externa é igual à soma das superfícies dos componentes específicos (European Commission, 2011).

Agregado: Uma partícula composta por partículas fortemente ligadas ou aglutinadas (European Commission, 2011).

Escala nanométrica: Intervalo de comprimento de aproximadamente 1 nm a 100 nm.

Nanomaterial: Material natural, incidental ou fabricado, que contém partículas num estado desagregado ou na forma de um agregado ou de um aglomerado, e em cuja distribuição número-tamanho 50 % ou mais das partículas têm uma ou mais dimensões externas na gama de tamanhos compreendidos entre 1 nm e 100 nm (European Commission, 2011)[1].

Nanomaterial de engenharia: Nanomaterial concebido para um determinado objetivo ou função (ISO/TS 80004-1, 2015).

Nanomaterial fabricado: Nanomaterial produzido intencionalmente para ter determinadas propriedades ou composição (ISO/TS 80004-1, 2015).

Nanomaterial incidental: Nanomaterial gerado como um subproduto não intencional de um processo (ISO/TS 80004-1, 2015).

Nano-objeto: Porção discreta de material com uma, duas ou três dimensões externas à escala nanométrica (ISO/TS 80004-1, 2015).

Nanopartícula: Nano-objeto com as três dimensões externas à escala nanométrica (ISO/TS 80004-3, 2010).

Nanotecnologia: Aplicação do conhecimento científico à manipulação e ao controlo da matéria, predominantemente à escala nanométrica, a fim de utilizar as suas propriedades e fenómenos dependentes do tamanho e da estrutura, distintos dos associados a átomos ou moléculas individuais, ou extrapolados a partir de dimensões maiores do mesmo material (ISO/TS 80004-1, 2015).

Valor-limite de exposição: O valor da 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 (Instituto Português da Qualidade, 2014).

[1] O conceito de nanomaterial ainda não é totalmente consensual internacionalmente, a definição apresentada corresponde à Recomendação da Comissão Europeia para a definição de nanomaterial.

SIGLAS/ABREVIATURAS

ANSES – Método CB da 'French Agency for Food, Environmental and Occupational Health and Safety'

CB – '*Control Banding'*

CB Nanotool – Método CB '*Control Banding Nanotool*'

CDNP – Nanopartículas derivadas de combustão

CLP – Classification, Labelling and Packaging

COSHH – Método CB '*Control of Substances Hazardous to Health Essentials'*

DRX – Difração de Raios-X

DSP – Desempenho dos Sistemas de Prevenção

EC Guidance – Método CB '*European Commission's Simplified Risk Assessment*'

EF - Estado físico

EI - Extensão do impacto

EPFL – Método CB da '*École Polytechnique Féderale de Lausanne*'

EPI – Equipamento de Proteção Individual

ENM – Nanomaterial de engenharia (*Engineered nanomaterial*)

ESPUM – Método CB da '*École de santé publique de l'Université de Montréal*'

Ex - Exposição

F – Forma

FE - Frequência da exposição

G - Gravidade

Genaidy – Método CB '*Genaidy's method*'

GHS – Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals

GWSNN – Método CB '*Guidance Working Safely with Nanomaterials and Nanoproducts method*'

IMEC – Método CB da 'IMEC *research center*'

ISO method – Método CB da norma 'ISO/TS 12901-2:2014'

ISPESL – Método CB do '*Instituto Superiore per la Prevenzione e la Securezza del Lavoro, Italia*'

MIAR – Método Integrado de Avaliação de Riscos

MNM – Nanomaterial fabricado (*Manufactured Nanomaterial*)

NR – Nível de risco

Nanosafer – Método CB 'Nanosafer'

NEIRA – Método CB 'Nano-Evaluris *Inhalation Risk Assessment*'

NEERA – Método CB 'Nano-Evaluris *Explosion Risk Assessment*'

NM – Nanomaterial

NP – Nanopartícula

NRV –Valor de referência para nanomateriais (*Nano Reference Value*)

Pt/ccm – Número de partículas/cm^3

#/cm^3 – Número de partículas/ cm^3

PGNP – Nanopartículas geradas pelo processo (*process-generated nanoparticles*)

OHB – Método CB '*Occupational Hazard Band method*'

QN - Quantidade de NM manipulado

Queensland Worksheet – Método CB '*Queensland control banding tool worksheet*'

S – Solubilidade

SSO – Segurança e saúde ocupacionais

Stoffenmanager – Método CB 'Stoffenmanager nano'

STOT-SE – Toxicidade para órgãos-alvo específicos – exposição única

STOT-RE – Toxicidade para órgãos-alvo específicos – exposição repetida

T - Tamanho

TN - Toxicidade do NM

TS - Toxicidade da substância (com tamanho superior)

8-h TWA – Exposição média ponderada para 8h (*8 hours time wheighted average*)

VLE – Valor Limite de Exposição

1 INTRODUÇÃO

O contributo da nanotecnologia no crescimento económico e na competitividade das empresas é atualmente reconhecido e tem possibilitado avanços tecnológicos inovadores e notáveis em vários setores industriais. Os nanomateriais (NM) e, em particular os NM fabricados (*Manufactured Nanomaterials* – MNM), possuem diversas aplicações, tendo já um grande impacto em tecnologias associadas ao ambiente, à medicina e ao fabrico de medicamentos, às telecomunicações, entre muitas outras (Savolainen et al., 2013). No entanto, apesar do grande potencial das nanotecnologias e do seu estímulo positivo na economia, a sustentabilidade da sua aplicação só é possível se os eventuais riscos relacionados com a segurança e saúde de todos os agentes envolvidos (da produção ao consumo) puderem ser controlados (Tc-Osh, 2013).

Em locais de trabalho com perigos potenciais associados aos MNM, a inalação, a ingestão e o contacto com a pele são consideradas as principais vias de exposição a nanopartículas (NP) (EU-OSHA, 2013), (OECD International Futures Programme, 2007), (Hanson, Harris, Joseph, Ramakrishnan, & Thompson, 2011), (NIOSH, 2009a), (Commission, 2012), (ISO/TR 12885:2008, 2008), (R. J. Aitken, Creely, & Tran, 2004).

Segundo a Agência Europeia para a Segurança e Saúde no Trabalho (EU-OSHA, 2013), o potencial de exposição depende, em grande parte, da probabilidade das NP se encontrarem em suspensão no ar. Assim sendo, a manipulação de NM sob a forma de spray ou pó representa um risco potencial superior ao da manipulação de suspensões em líquidos, pastas, material granular ou compósitos.

No entanto, além da exposição direta a MNM por inalação, por ingestão e por contacto com a pele, existem outros riscos ocupacionais associados à manipulação de NM de engenharia (ENM) que podem comprometer a segurança e saúde dos trabalhadores, como é o caso da explosividade, da inflamabilidade e do potencial catalítico de alguns NM em pó (particularmente os metálicos) (EU-OSHA, 2013) .

O processo de identificação e avaliação de riscos potenciais com o intuito de desenvolver soluções preventivas não é universal e contam, ainda, com algumas limitações. Até à data, não existe uma definição regulamentada internacionalmente de NM, no entanto, foram publicadas recomendações e definições não formais em todo o mundo, na Europa (European Commission, 2011), (H Rauscher et al., 2014), (Roebben, Rauscher, & Sokull-klüttgen, 2014), (H Rauscher et al., 2015), (Boverhof et al., 2015), nos Estados Unidos da América (Environmental Protection Agency (EPA) - Nanotechnology Workgroup, 2007), (Environmental Protection Agency Federal Facilities Restoration & Office, 2017), (Klaine et al., 2008), (Environmental Protection Agency (EPA), 2017), na Austrália (NICNAS, 2018), no Canadá (Canada, 2011), no Japão (National Institute of Occupational Safety and Health, Japan), (Labour Standards Bureau, 2009) e também em Normas Internacionais (ISO) (ISO/TS 80004-1, 2015).

Os ENM possuem propriedades e funções únicas, envolvendo uma gama de diferentes tipos e formas, sendo caracterizadas não só pela complexidade do seu comportamento e das suas

características físico-químicas, mas também pelo seu potencial para interagir com sistemas vivos (Savolainen et al., 2013).

Na última década, foram desenvolvidas abordagens, guias informativos e ferramentas para facilitar a avaliação e gestão do risco dos NM nos locais de trabalho (EU-OSHA, 2013), (Juric, Meldrum, & Liberda, 2015), (F. A. C. e Silva, 2015), (European Commission, 2013), (Francisco Silva, Arezes, & Swuste, 2016), (ISO/TS 12901-1:2012, 2012), (Zalk et al., 2010), para avaliar e prever os impactos potenciais no meio ambiente (OECD, 2015b) e para ajudar a avaliar, a classificar e a comunicar o potencial de exposição e os efeitos dos NM aos consumidores (OECD, 2015b), (Hansen, Jensen, & Baun, 2014).

No que respeita à saúde e segurança ocupacionais, foram desenvolvidas e utilizadas metodologias para a avaliação e gestão de riscos, com foco em diferentes temáticas, como a toxicidade dos materiais (Gebel et al., 2014), (Oosterwijk et al., 2016), (Gajewicz et al., 2012), (Drasler, Sayre, Steinhäuser, Petri-Fink, & Rothen-Rutishauser, 2017), o *safe by design* (Geraci et al., 2015), (Viela et al., 2018), (Jesus M. López De Ipina et al., 2017), a avaliação da exposição através de medições em campo (Ostraat, Thornburg, & Malloy, 2013), (Shepard & Brenner, 2014), (Ramachandran et al., 2011), (Woskie, Bello, Virji, & Stefaniak, 2010) ou por modelização (Tielemans et al., 2011), (Schneider et al., 2011) e as abordagens qualitativas ou semiquantitativas de avaliação de risco, nas quais se enquadram os métodos de *Control Banding* (CB) (EU-OSHA, 2013) (D. H. Brouwer, 2012). É importante ressalvar que, no que diz respeito à segurança e saúde ocupacionais, os métodos de avaliação de riscos utilizados, devem ser parte integrante de um sistema global de gestão de riscos (ISO/TS 12901-2:2014, 2014).

O CB é uma estratégia utilizada para a gestão e avaliação qualitativa ou semiquantitativa do risco de exposição a substâncias potencialmente perigosas (NIOSH, 2009b). Os métodos de controlo, na abordagem de CB, são selecionados com base no conhecimento dos perigos dos materiais utilizados ou em pressupostos relativos aos mesmos e à exposição potencial em determinada situação. Esta abordagem não pretende criar modelos previsão da exposição; a sua pretensão é a de classificar os riscos de ocorrências nos locais de trabalho em bandas de controlo, calculadas com base na combinação de informação sobre os perigos e a exposição, para dar apoio às Organizações, através de uma abordagem pragmática e de fácil compreensão para o controlo da exposição ocupacional (ISO/TS 12901-2:2014, 2014). Os métodos com uma abordagem CB para NM visam obter, de forma rápida, uma pontuação com a finalidade de classificar os riscos com um critério, tão objetivo quanto possível, que permita definir prioridades de atuação para minimizar a exposição dos trabalhadores (ou utilizadores) a potenciais fatores de risco, em particular em situações de trabalho em que a informação sobre os perigos, sobre os riscos e sobre os níveis de exposição é limitada (EU-OSHA, 2013).

Os métodos de CB são amplamente utilizados para determinar níveis de risco em locais de trabalho com manuseamento de nanomateriais, identificando pontos críticos de exposição e permitindo a priorização da implementação de medidas de controlo e a sua integração em sistemas ou em modelos de gestão do risco (Juric et al., 2015), (F. A. C. e Silva, 2015), (European Commission, 2013), (Francisco Silva et al., 2016), (ISO/TS 12901-1:2012, 2012), tendo sido também aplicados em

estudos epidemiológicos (Liao, Chung, Lai, Lin, & Liou, 2014), (Wu et al., 2014), (Liao, Chung, Lai, Wang, et al., 2014), (Guseva et al., 2015), (Liou, Tsai, Pelclova, Schubauer-Berigan, & Schulte, 2015).

Os métodos de CB são também parte integrante de estratégias por etapas, desenvolvidas para a avaliação da exposição ocupacional a NM (*Tiered Approaches*) (F. A. C. e Silva, 2015), (OECD, 2015c), (BAuA, BG RCI, IFA, IUTA, TUD, 2011). Os diferentes modelos propostos para estas estratégias, apesar das suas diferenças, assentam na aplicação de métodos qualitativos, quantitativos e/ou de caracterização dos materiais, em 3 etapas, de acordo com a crescente complexidade da etapa 1 para a etapa 3. Os métodos de CB incluem-se na primeira etapa, que visa reunir o máximo de informações possível, de acordo com as melhores práticas estabelecidas no âmbito da higiene industrial nos locais de trabalho, incluindo as suas atividades e os materiais manuseados (F. A. C. e Silva, 2015), (OECD, 2015c), (BAuA, BG RCI, IFA, IUTA, TUD, 2011).

Foram já desenvolvidos diversos métodos de avaliação de risco CB adaptados aos riscos associados à exposição a NM. Estes métodos são bem aceites e consideradas ferramentas úteis na avaliação dos riscos, face a incertezas (Liao, Chung, Lai, Lin, et al., 2014), (Wu et al., 2014), (Zalk, Paik, & Swuste, 2009), (NIOSH, 2009b), (Paik, Zalk, & Swuste, 2008). No entanto, vários autores referem que apesar no número de ferramentas CB disponíveis para NM, a sua validação é um tema que necessita ainda de ser clarificado (Zalk et al., 2009),(D. H. Brouwer, 2012).

Colocam-se então algumas questões, nomeadamente: quais os métodos que existem neste âmbito e se algum dos métodos já foi validado de alguma forma. Estas questões são abordadas na revisão bibliográfica que a seguir se apresenta.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na exposição do estado da arte, é apresentada regulamentação, legislação e normas relevantes no âmbito dos nanomateriais, onde se inclui também a definição de nanomaterial. São, também, apresentadas estratégias de gestão e de controlo dos riscos decorrentes da exposição ocupacional a nanomateriais, um resumo dos métodos de CB desenvolvidos para a avaliação dos riscos associados à exposição a NM, em locais de trabalho em ambiente industrial e laboratorial, e um resumo de uma abordagem quantitativa, com indicação de valores de referência para NM.

2.1 Enquadramento Legal e Normativo

Internacionalmente têm sido já publicadas recomendações e legislação no âmbito da Nanotecnologia, nomeadamente no que respeita à definição de NM e ao registo destas substâncias. Têm igualmente sido publicados, em diversos países, documentos orientadores relativos à Segurança e Saúde Ocupacionais focando a prevenção e controlo de riscos ocupacionais decorrentes da exposição a NM.

A segurança e saúde ocupacionais direcionadas para a prevenção e controlo dos riscos associados à exposição a NM ainda não se encontra regulamentada em Portugal.

2.1.1 Regulamentação sobre o termo 'nanomaterial'

Um pouco por todo o mundo têm sido publicadas recomendações para a definição do termo 'nanomaterial', com fins regulamentares.

A **União Europeia** publicou um regulamento relativo a produtos cosméticos que inclui uma definição de nanomaterial para fins do mesmo (União Europeia, 2009).

Foi igualmente publicada, na União Europeia, uma recomendação sobre a definição de nanomaterial (European Commission, 2011), sendo que, posteriormente, foram publicados diversos documentos visando clarificar e rever a definição de nanomaterial publicada (H Rauscher et al., 2014), (Roebben et al., 2014), (H Rauscher et al., 2015), (European Commission, 2012), (Linsinger, Roebben, & Gilliland, 2012), (Hubert Rauscher et al., 2019), (H Rauscher et al., 2019). Atualmente os NM encontram-se também integrados no regulamento REACH (Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos) (Comissão Europeia, 2018).

Nos Estados Unidos da América, os NM são regulamentados pela *Environmental Protection Agency* (EPA) com integração dos NM na TSCA (*Toxic substances Control Act*) que foca o fabrico, a importação, o processamento e a distribuição de substâncias químicas (Guston & Philbrick, 2009), (Environmental Protection Agency (EPA), 2017).

No Canadá foi publicada uma declaração sobre a definição de nanomateriais pela *Health Canada* (Canada, 2011).

No Japão foi publicada uma notificação pela JNIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health, Japan), que inclui uma definição de nanomaterial (Labour Standards Bureau, 2009).

Na Austrália foi publicada uma definição de nanomateriais industriais inserida na abordagem para a regulamentação de nanomateriais industriais (NICNAS, 2018).

2.1.2 Regulamentação sobre registo de nanomateriais

O registo de determinados nanomateriais foi uma obrigatoriedade adotada por alguns países europeus. Seguem alguns exemplos:

França: É obrigatória a declaração das quantidades e utilizações de substâncias na nanoescala produzidas, distribuídas ou importadas. Este procedimento visa melhorar o conhecimento dos nanomateriais e seus usos, garantir a rastreabilidade dos setores que utilizam essas substâncias, aprimorar o conhecimento do mercado e dos volumes vendidos e obter informações disponíveis sobre as características toxicológicas e ecotoxicológicas (Tapia J, 2012).

Bélgica: É obrigatório o registo de nanomateriais fabricados. Este procedimento visa mapear os nanomateriais para que os possíveis riscos possam ser identificados de maneira mais específica e, em caso de problema, garantir uma resposta mais rápida. Os empregadores também têm a obrigação de fornecer aos seus trabalhadores informações sobre nanomateriais (Kingdom of Belgium - Federal Public Service Health, 2017).

Suécia: É obrigatório o registo de produtos para nanomateriais adicionados intencionalmente a produtos químicos (Swedish Chemical Agency, 2018).

Dinamarca: É obrigatório o registo de misturas ou artigos contendo nanomateriais (Agency, 2014).

2.1.3 Guias orientadores relativos a Segurança e Saúde Ocupacionais específicos para a manipulação de nanomateriais

Internacionalmente têm sido publicados documentos orientadores relativos a Segurança e Saúde Ocupacionais, dos quais se destacam:

União Europeia:

A Agência Europeia para a Segurança e Saúde no Trabalho (EU-OSHA) publicou diversos documentos orientadores referentes à segurança e saúde ocupacionais relacionados com nanomateriais, dos quais se destacam:

- E-fact 72: *Tools for the management of nanomaterials in the workplace and prevention measures* (EU-OSHA, 2013).
- E-fact 74: *Nanomateriais no trabalho de manutenção: Riscos e prevenção no trabalho* (European Agency for Safety and Health at Work, 2013).

A Comissão Europeia publicou um documento orientador para auxiliar empregadores, profissionais de segurança e saúde e trabalhadores no cumprimento das suas obrigações regulamentares,

nomeadamente no que respeita à Diretiva 89/391 / CEE, de 12 de Junho de 1989 (relativa à aplicação de medidas destinadas a promover a melhoria da segurança e da saúde dos trabalhadores) e da Diretiva 98/24 / CEE, de 7 de Abril de 1998 (de relativa à proteção da segurança e da saúde dos trabalhadores contra os riscos ligados à exposição a agentes químicos no trabalho), sempre que se saiba ou que seja provável a exposição a MNM ou uso de nanotecnologia em contexto profissional, com o objetivo final de garantir proteção adequada à saúde e segurança dos trabalhadores:

- *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* (European Commission, 2013).

A ECHA (Agência Europeia das Substâncias Químicas) publicou um documento orientador para apoio na preparação dos dossiers de registo que incluem nanoformas, concentrando-se em recomendações específicas para os testes a serem realizados aos nanomateriais:

- *Appendix R7-1 for nanomaterials applicable to Chapter R7a (Endpoint specific guidance) Guidance on information requirements and chemical safety assessment* (ECHA, 2017).

Estados Unidos da América:

A NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health*) publicou diversos documentos orientadores que fornecem recomendações não vinculativas acerca de diversos aspectos relacionados com a Segurança e a Saúde na manipulação de nanomateriais. Seguem alguns exemplos:

- *Interim Guidance for Medical Screening and Hazard Surveillance for Workers Potentially Exposed to Engineered Nanoparticles* (CDC-NIOSH, 2009) - Documento orientador que fornece recomendações sobre a vigilância médica de trabalhadores expostos a ENM.
- *Workplace design solutions: Protecting workers during the handling of nanomaterials* (CDC-NIOSH, 2018) - Documento orientador sobre opções de controlo da exposição dos trabalhadores durante a manipulação de nanomateriais.
- *Current Intelligence Bulletin 63: Occupational Exposure to Titanium Dioxide* (CDC-NIOSH, 2011) - Documento orientador sobre a exposição ocupacional a dióxido de titânio.
- *Current Intelligence Bulletin 65: Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers* (Birch, Ku, Evans, & Ruda-Eberenz, 2011) - Documento orientador sobre a exposição ocupacional a nanotubos de carbono e nanofibras.

2.1.4 Normas

Atualmente encontram-se publicadas normas pela *International Organization for Standardization* (ISO) para apoio na gestão e controlo dos riscos associados à exposição dos trabalhadores a NM.

Em Portugal, a Comissão Técnica para a Nanotecnologia (CT194) tem atualmente um papel ativo no desenvolvimento e na tradução de normas internacionais nesta temática.

No âmbito da Segurança e Saúde Ocupacionais, destacam-se as seguintes normas:

- ISO/TR 12885:2018 – *Nanotechnologies -- Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies*.
- ISO/TS 12901-1:2012 – *Nanotechnologies -- Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 1: Principles and approaches*.
- ISO/TS 12901-2:2014 – *Nanotechnologies -- Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 2: Use of the control banding approach*.
- ISO/TR 13121:2011 – *Nanotechnologies -- Nanomaterial risk evaluation*.
- ISO/TR 13329:2012 – *Nanomaterials -- Preparation of material safety data sheet* (MSDS).
- ISO 28439:2011 – *Workplace atmospheres -- Characterization of ultrafine aerosols/nanoaerosols -- Determination of the size distribution and number concentration using differential electrical mobility analysing systems*.
- ISO/TR 27628:2007 – *Workplace atmospheres -- Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols -- Inhalation exposure characterization and assessment*.

Relativamente à caracterização dos NM, importante para sustentar a informação sobre os NM manipulados nos locais de trabalho, destacam-se as seguintes:

- ISO/TS 16195:2013 – *Nanotechnologies -- Guidance for developing representative test materials consisting of nano-objects in dry powder form*.
- ISO/TS 17200:2013 – *Nanotechnology -- Nanoparticles in powder form -- Characteristics and measurements*.

É ainda de referir as normas publicadas no âmbito de definições associadas à nanotecnologia, das quais de destacam as seguintes:

- ISO/TS 80004-1:2015 – *Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 1: Core terms*.
- ISO/TS 80004-2:2015 – *Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 2: Nano-objects*.
- ISO/TS 80004-3:2010 – *Nanotechnologies - Vocabulary - Part 3: Carbon nano-objects.*
- ISO/TS 80004-4:2011 -- *Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 4: Nanostructured materials*.

2.2 Conceito de nanomaterial

O conceito de nanomaterial ainda não é totalmente consensual internacionalmente, no entanto as diversas definições têm pontos em comum. Seguem-se alguns exemplos.

União Europeia:

A Comissão Europeia (European Commission, 2011) publicou uma recomendação para o termo 'nanomaterial' com a seguinte definição:

> Por «nanomaterial», entende-se um material natural, incidental ou fabricado, que contém partículas num estado desagregado ou na forma de um agregado ou de um aglomerado, e em cuja distribuição número-tamanho 50 % ou mais das partículas têm

> uma ou mais dimensões externas na gama de tamanhos compreendidos entre 1 e 100 nanómetros (nm).

Este documento refere ainda que:

> Em casos específicos e sempre que tal se justifique devido a preocupações ambientais e ligadas à saúde, segurança e competitividade, o limiar da distribuição número-tamanho de 50 % pode ser substituído por um limiar compreendido entre 1 e 50 %.

Posteriormente foram publicados sete documentos de revisão (H Rauscher et al., 2014) (Roebben et al., 2014) (H Rauscher et al., 2015) (European Commission, 2012) (Linsinger et al., 2012) (Hubert Rauscher et al., 2019) (H Rauscher et al., 2019) com o intuito de clarificar a definição do termo nanomaterial e de facilitar a sua implementação.

O Regulamento (CE) n.º 1223/2009, de 30 de novembro indica igualmente uma definição de nanomaterial, para fins do mesmo.

> «Nanomaterial», é um material insolúvel ou biopersistente, fabricado intencionalmente e dotado de uma ou mais dimensões externas ou de uma estrutura interna, numa escala de 1 a 100 nm.

Estados Unidos da América:

A agência EPA (Environmental Protection Agency) dos Estados Unidos define nanotecnologia e nanomaterial fabricado/de engenharia (Environmental Protection Agency (EPA) - Nanotechnology Workgroup, 2007):

Nanotecnologia: Investigação e desenvolvimento tecnológico a nível atómico, molecular ou macromolecular, à escala de comprimento de aproximadamente 1 a 100 nm; criação e utilização de estruturas, dispositivos e sistemas que possuam novas propriedades e funções devido ao seu tamanho pequeno e/ou intermediário; e a capacidade de controlar ou manipular na escala atómica.

Nanomateriais de engenharia/fabricados: Materiais de tamanho nanométrico que são feitos propositadamente. Estes contrastam com os materiais de tamanho nanométrico incidentais e naturais. A engenharia/fabrico pode ser realizado através de certos processos químicos e/ou físicos para criar materiais com propriedades específicas. Existem processos "bottom-up" (como a automontagem) que criam materiais à escala nanométrica a partir de átomos e moléculas, bem como processos "*top-down*" (como a moagem) que criam materiais à escala nanométrica a partir das suas contrapartes na escala macro. Os materiais à escala nanométrica que possuem contrapartes à escala macro geralmente exibem propriedades diferentes ou aprimoradas em comparação com a sua forma à escala macro.

A agência EPA lançou ainda um boletim informativo (Environmental Protection Agency Federal Facilities Restoration & Office, 2017) destinado a gestores de instalações e a outro pessoal 'de campo'

que possam precisar de usar ou de tratar NM em instalações de limpeza ou no abastecimento de água potável.

Para fins desse documento, a EPA define os NM como uma classe diversificada de substâncias que possuem componentes estruturais abaixo dos 100 nm em pelo menos uma dimensão. Os NM incluem nanopartículas (NP), que são partículas com pelo menos duas dimensões entre aproximadamente 1 e 100 nm (Klaine et al., 2008) (e de acordo com a norma dos EUA, ASTM E2456 – 06 (2012) - *Standard Terminology Relating to Nanotechnology*). A agência EPA refere-se a partículas naturais ou em aerossol de tamanho nanométrico como partículas ultrafinas (UFPs) (Environmental Protection Agency Federal Facilities Restoration & Office, 2017).

Para efeitos de reporte de nanomateriais no âmbito do *TSCA Reporting and Recordkeeping Requirements* (Environmental Protection Agency (EPA), 2017), a EPA inclui os NM nas substâncias químicas a serem reportadas (*Reportable chemical substance*), indicando que estas são substâncias químicas sólidas a 25ºC e pressão atmosférica padrão, fabricadas ou processadas de forma a que qualquer partícula, incluindo aglomerados e agregados, estão na escala de tamanho de 1 a 100 nm em pelo menos uma dimensão, e que são fabricadas ou processadas para exibir propriedades novas e únicas devido ao seu tamanho. Estas não incluem substâncias químicas fabricadas ou processadas de forma a que existam menos de 1% de partículas (incluindo aglomerados e agregados), medidas em massa, na escala de tamanho de 1 a 100 nm.

Canadá:

A Health Canada (Canada, 2011) considera que qualquer substância ou produto fabricado e qualquer material componente, ingrediente, dispositivo ou estrutura são nanomateriais se:

- Estão na (ou dentro da) nanoescala em pelo menos uma dimensão externa, ou possuem estrutura interna ou de superfície na nanoescala, ou;
- São menores ou maiores que a nanoescala em todas as dimensões e exibem uma ou mais propriedades / fenómenos na nanoescala.

Para os fins desta definição:

- O termo ‘nanoescala’ significa de 1 a 100 nanómetros, inclusive;
- O termo "propriedades / fenómenos em nanoescala" significa propriedades que são atribuíveis ao tamanho e aos seus efeitos; essas propriedades são distintas das propriedades químicas ou físicas de átomos individuais, de moléculas individuais e do material de base (*bulk*);
- O termo "fabricado" inclui processos de engenharia e o controlo da matéria.

Japão:

A JNIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health, Japan), (Labour Standards Bureau, 2009) publicou uma notificação, que inclui uma definição de nanomaterial. Para fins desse documento considera que:

"Nanomaterial" refere-se (entre materiais sólidos fabricados usando elementos, etc. como matéria-prima) a um nano-objeto com pelo menos uma das três dimensões de aproximadamente 1 nm — 100 nm e a um material nano-estruturado composto por nano-objetos (incluindo matéria composta por nano-objetos agregados / aglomerados).

Austrália:

A NICNAS (National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme) publicou, no site do Departamento da Saúde do Governo Australiano, para propósitos regulamentares, uma definição de trabalho para 'nanomaterial industrial' (NICNAS, 2018).

Nanomaterial industrial: Materiais industriais produzidos intencionalmente, fabricados ou projetados para ter propriedades únicas ou uma composição específica na nanoescala, que é uma faixa de tamanho tipicamente entre 1 nm e 100 nm, e é também um nano-objeto (isto é, confinado em uma, duas, ou três dimensões em nanoescala) ou é nanoestruturado (ou seja, possui uma estrutura interna ou de superfície na nanoescala).

Indica também que:

- Materiais intencionalmente produzidos, manufaturados ou projetados são distintos dos materiais produzidos incidentalmente.
- 'Propriedades únicas' refere-se a propriedades químicas e / ou físicas que são diferentes devido às características de um material na nanoescala, quando comparadas com o mesmo material sem características na nanoescala e que resultam em fenómenos únicos (por exemplo, maior resistência, reatividade química ou condutividade) que permitem novas aplicações.
- Aglomerados e agregados são considerados substâncias nanoestruturadas.
- Quando um material inclui um número de partículas em 10% ou mais, que correspondem à definição acima (tamanho, propriedades únicas, produzidas intencionalmente), considera-se que é um nanomaterial.

Organização Internacional de Normalização (ISO):

A Organização Internacional de Normalização (ISO) (ISO/TS 80004-1, 2015) define nanomaterial como sendo um material com qualquer dimensão externa na escala nanométrica (intervalo de comprimento de aproximadamente 1 nm a 100 nm) ou com uma estrutura interna ou de superfície à escala nanométrica.

2.3 Gestão e controlo de riscos decorrentes da exposição ocupacional a nanomateriais

2.3.1 Gestão do risco

A proteção da segurança e saúde dos trabalhadores face a riscos relacionados com agentes químicos no trabalho é um requisito legal para as Organizações. É uma obrigação dos empregadores avaliar os

riscos resultantes da exposição a agentes químicos nas atividades laborais, o que inclui a manipulação de nanomateriais fabricados (European Commission, 2013).

Atualmente encontram-se já desenvolvidos modelos de gestão dos riscos para a exposição ocupacional a NM, como é o caso do NOEM (*Nanomaterial Occupational Exposure Management Model*) (Juric et al., 2015), desenvolvido no Canadá, do RLBMS (*Risk Level Based Management System*), desenvolvido nos Estados Unidos da América (Zalk et al., 2010), do SYDAPP (*SYstematic Design Analysis APProach*), desenvolvido em Portugal (F. A. C. e Silva, 2015), (Francisco Silva et al., 2016), do modelo de gestão de processos e avaliação de riscos proposto pela Comissão Europeia (European Commission, 2013) e do modelo proposto pela norma ISO/TS 12901-1 (ISO/TS 12901-1:2012, 2012). Estas estratégias de gestão do risco incluem a metodologia de CB para a avaliação dos riscos, aliada a estratégias de medição e/ou de caracterização dos NM. As abordagens de Control Banding (CB) podem ser utilizadas para recolher informação acerca da exposição, da toxicidade e do risco, fornecendo uma seleção inicial de medidas de controlo (R. A. Aitken et al., 2011).

No diagrama da figura 1 apresenta-se a estratégia da Comissão Europeia que, alinhada com os requisitos do Regulamento REACH, propõe uma estratégia para a gestão de processos e a avaliação dos riscos aplicada a nanomateriais fabricados (MNM – Manufactured nanomaterials) (European Commission, 2013).

Esta estratégia propõe a avaliação dos riscos com o uso da metodologia CB, o que implica as etapas prévias de identificação dos MNM, de análise dos respetivos perigos e de análise da exposição. O método CB permite a classificação de um nível de risco, de forma a ajudar as empresas a determinar as necessidades de implementação de medidas de controlo.

Nos casos em que se obtêem níveis de risco baixos, que decorrem de níveis de preocupação (perigo) e de exposição baixos ou médio-baixos, o modelo de gestão de riscos considera adequado a implementação de medidas de gestão, sem a necessidade de medições adicionais da exposição. Estas medidas de gestão assentam nos princípios gerais para a prevenção dos riscos associados a agentes químicos perigosos e na hierarquização das medidas de controlo (ver 2.3.2).
Nos casos em que se obtêem níveis de risco mais elevados, o modelo indica a necessidade de uma avaliação de riscos detalhada, com base em medições quantitativas do potencial de exposição e na verificação da adequação dos controlos de engenharia e na sua monitorização.
A avaliação de riscos e a eficácia das medidas de gestão de riscos implementadas devem ser revistas periodicamente e antes de qualquer alteração nos agentes químicos utilizados ou nas condições de trabalho.

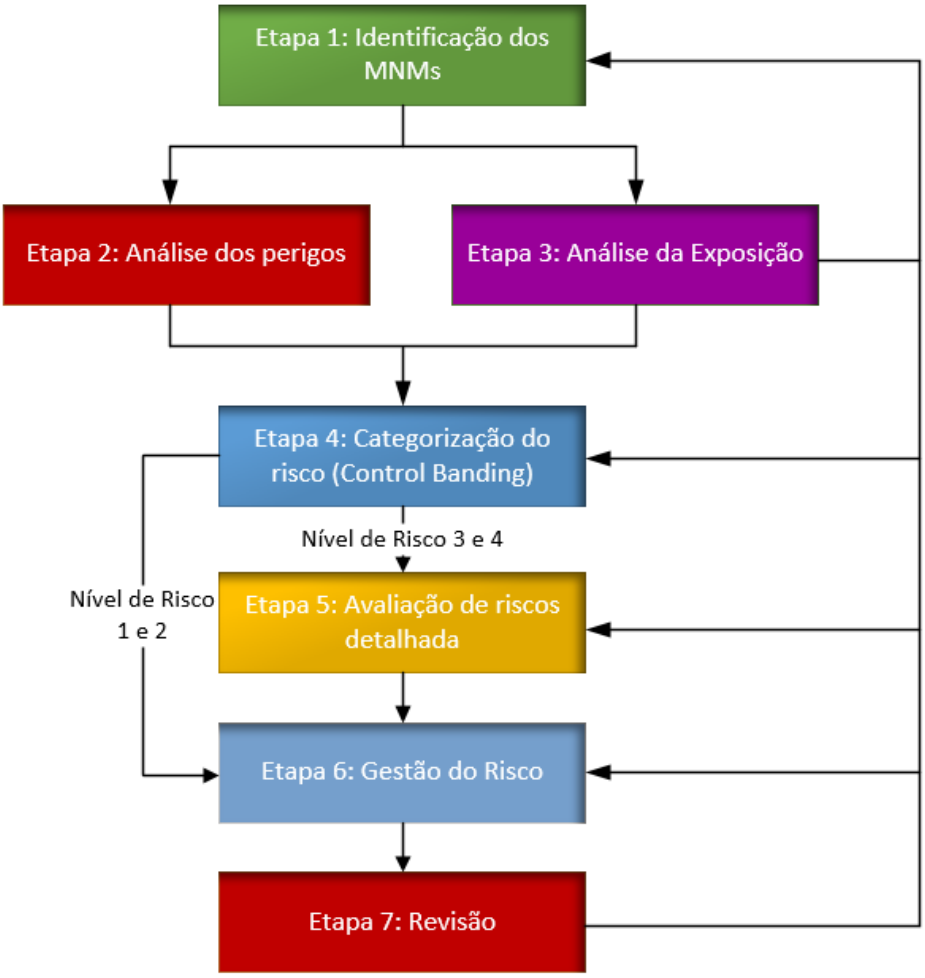


Figura 1 – Diagrama para gestão de processos e avaliação de riscos proposta pela Comissão Europeia

2.3.2 Controlo dos riscos

Nos locais de trabalho, se a exposição não puder ser evitada, deverá ser adequadamente controlada. O controlo dos riscos decorrentes da exposição ocupacional a NM deve ter em consideração a hierarquia das medidas de controlo (European Commission, 2013) (ISO/TS 12901-1:2012, 2012), apresentada na figura 2.

A mitigação e controlo da exposição ocupacional a NM deve ser efetuada, de preferência, evitando, na medida do possível, o uso de uma substância perigosa, substituindo-a por uma alternativa mais segura ou por alterações no processo. Caso não seja possível, a aplicação de medidas de controlo deve ser estabelecida de acordo com a hierarquia das medidas de controlo, constante na figura 2:

- Eliminação/ substituição: Eliminar os riscos apresentados por determinado MNM evitando, sempre que possível, a sua utilização ou substituindo-o por um agente menos perigoso, levando em consideração suas condições de uso.
- Alterações no processo/ Isolamento ou encapsulamento: Alterar o processo ou as condições do processo, sempre que possível, de modo a minimizar a exposição a NM. Por exemplo, pela

manipulação de MNM em meio liquido, pela redução da MNM manipulados ou pela alteração de procedimentos de trabalho para minimizar a exposição. Realização das operações que envolvam a libertação de NM no ar em instalações que permitam a operação remota a partir de uma área protegida.

- Medidas de controlo de engenharia: Utilização de ventilação por extração nos processos com probabilidade de formação de poeira. Recomendável o uso de corte em húmido no caso de artigos sólidos contendo NM.
- Medidas de controlo administrativo: Controlo por procedimentos, desenvolvidos tendo em vista o manuseamento seguro dos MNM, nomeadamente: programas de rotação de tarefas para minimizar a exposição individual, a redução do número de pessoas expostas ou do tempo gasto pelos colaboradores no processo, a limitação do processo a áreas específicas, proibindo o acesso às mesmas a pessoas não autorizadas. Os trabalhadores potencialmente expostos a MNM deverão ser consultados e informados acerca dos riscos específicos dos nanomateriais, dos efeitos potenciais sobre a saúde decorrentes da exposição e da necessidade de medidas específicas, sendo dada formação sobre as medidas de controlo implementadas. As medidas administrativas incluem ainda o plano de gestão da emergência e a vigilância médica dos trabalhadores expostos.
- Equipamentos de proteção individual (EPI): Os EPI constituem uma medida de controlo de último recurso ou um complemento a outras medidas de controlo, ajudando a apoiar níveis elevados de controlo da exposição.

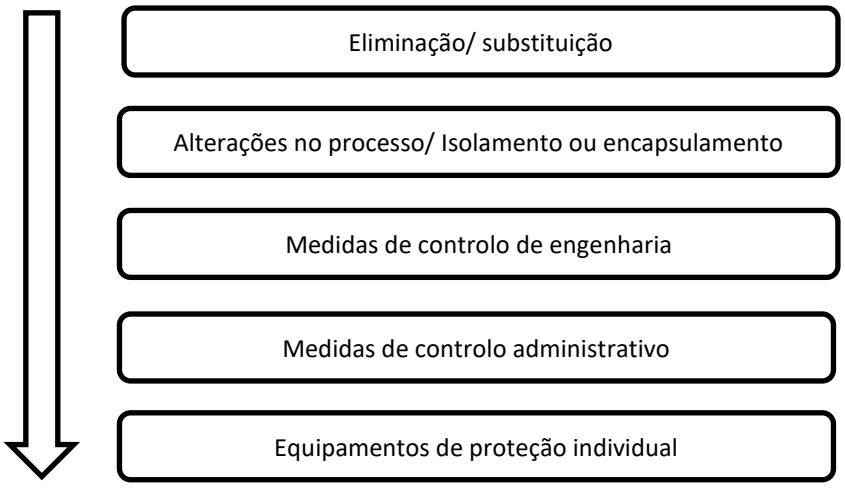


Figura 2 – Hierarquia das medidas de controlo

2.4 Metodologia de Control Banding (CB)

A metodologia de *Control Banding* (CB) é utilizada para avaliação e gestão do risco de exposição a substâncias perigosas (NIOSH, 2009b). Esta abordagem, na qual se enquadram vários métodos, não tem por objetivo criar modelos de previsão da exposição; a sua pretensão é a de classificar os riscos

dos locais de trabalho em bandas de valoração, calculadas a partir de um conjunto de parâmetros que pretendem representar fatores como o dano potencial e a exposição aos fatores que o podem provocar. Os métodos com uma abordagem CB para NM visam obter, de forma rápida, uma pontuação com a finalidade de classificar os riscos com um critério, tão objetivo quanto possível, que permita definir prioridades de atuação para minimizar a exposição dos trabalhadores (ou utilizadores) a potenciais fatores de risco, em particular em situações de trabalho em que a informação sobre os perigos, sobre os riscos e sobre os níveis de exposição é limitada (EU-OSHA, 2013).

Foi realizada uma revisão sistemática, para identificação dos métodos de avaliação de riscos de CB desenvolvidos no âmbito da exposição ocupacional a NM fabricados (MNM) na Indústria e em Laboratórios.

A seleção dos artigos para a revisão bibliográfica foi baseada no procedimento *PRISMA Statement* (Liberati et al., 2009), (Tricco et al., 2018). Esta pesquisa foi realizada em 31 bases de dados[2], tendo sido igualmente utilizadas fontes adicionais, nomeadamente 8 websites governamentais[3], 4 websites oficiais de métodos CB[4] e o motor de pesquisa *Google*.

Com o intuito de se recolher todos os trabalhos relevantes publicados acerca deste tema, a pesquisa nas bases de dados acima referidas, foi realizada utilizando as seguintes palavras chave combinadas:

1. '*risk assessment*' AND '*Control Banding*' AND '*nanoparticle*' AND '*Worker Exposure*';
2. '*risk assessment*' AND '*Control Banding*' AND '*nanoparticle*' AND '*Occupational Health and Safety*'.
3. '*risk assessment*' AND '*Control Banding*' AND '*nanoparticle*' AND '*Occupational Safety and Health*'.

No processo de pesquisa foram incluídos os termos '*health and safety*' and '*safety and health*', uma vez que ambos são utilizados em instituições governamentais nesta área. Tendencialmente, as Organizações dos Estados Unidos da América utilizam o termo '*safety and health*'; do qual a NIOSH - *National institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH, 2009b) é um exemplo. Nas Instituições Governamentais Europeias, dependendo da Organização, foi identificado o uso de ambos os termos '*health and safety*' e/ou '*safety and health*', por exemplo: HSE – *Health and Safety Executive* (*United Kingdom*), (Freeland et al., 2012), *Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail* (*France*) (C. Ostiguy et al., 2010), *Instituto Superiore per la Prevenzione e la Securezza del Lavoro (Italia)* (Belluci et al., 2011) e a *European Agency for Safety and Health at Work* (Tc-Osh, 2013).

[2] Academic Search Complete, Beilstein via SCIRUS (ChemWeb), Business Source Complete, Compendex/ Inspec, ERIC, MEDLINE, PubMed, SCOPUS, TRIS Online, Web of Science, ACM Digital, ACS Journal, Annual Review, ASME Digital Library, BioMed Central , Cambridge Journals Online, CE Database (ASCE), Directory of Open Access Journals (DOAJ), Emerald Fulltext, Highwire Press, Informaworld (Taylor and Francis), IOP Journals, Nature.com, Oxford Journals, Royal Society of Chemistry, SAGE Journals Online, Science Magazine, SIAM, SpringerLink and Wiley Online Library.

[3] NIOSH Publications, European Agency for Safety and Health at Work, Finnish Institute of Occupational Safety and Health, Health and Safety Executive (HSE – United Kingdom) ISO, OECD, Official Journal of the European Union (EuroLex), Federal Office of Public Health (FOPH - Switzerland).

[4] Queensland Worksheet, Stoffenmanager, CB Nanotool, Nanosafer.

Esta pesquisa teve apenas em consideração artigos escritos em Inglês e publicados entre 2009 e 2018, pelo que se admite a presença de uma margem de erro associada ao fato dos artigos publicados em outros idiomas não terem sido considerados, ou artigos publicados antes de 2009.

Critérios de Inclusão

Foram considerados artigos com descrição de métodos de CB aplicados em ambiente de trabalho em atividades industriais e em laboratórios com exposição a ENM e centrados na exposição dos trabalhadores a NM. Foram também aceites artigos com aplicação dos métodos de CB em locais de trabalho em atividades industriais e em laboratórios, com exposição a ENM.

Processo e síntese da extração de dados

Após a pesquisa e a recolha dos artigos, foram removidos os artigos em duplicado, tendo sido realizada uma primeira triagem com base no título e no resumo dos mesmos. Os artigos publicados antes de 2009 que foram inadvertidamente capturados no processo de pesquisa, também foram excluídos da análise. Em seguida, foi realizada uma segunda triagem, com base nos critérios de inclusão.

Nesta segunda seleção (final) apenas se consideraram métodos de CB focados na exposição dos trabalhadores a NM tendo sido excluídos os métodos que, para além da exposição do trabalhador a NM, contemplassem igualmente outros fatores como o ciclo de vida dos NM, como os impactos no ambiente e/ou no consumidor (por exemplo, o método *Precautionary Matrix for Synthetic Nanomaterals* (*PMSN*) (Belluci et al., 2011), (D. H. Brouwer, 2012), (Höck et al., 2011), (EU-OSHA, 2013), (Sousa, Ribeiro, & Batista, 2014), (Luís Renato Balbão Andrade, Amaral, & Waissmann, 2013), (Liguori, Hansen, Baun, & Jensen, 2016), (F Silva, Sousa, et al., 2015), (F Silva, Arezes, & Swuste, 2015), desenvolvido na Suíça, o método *CSIRO* (Koiranen et al., 2017), desenvolvido na Austrália, pelo *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*, o método *GUIDEnano* (Union & Programme, 2013) (Vázquez-Campos, 2015) (Issue, 2016), desenvolvido num projeto europeu) e o método *GoodNanoGuide* (EU-OSHA, 2013), (L R B Andrade & Amaral, 2013), (Luís Renato Balbão Andrade et al., 2013), (Dunn, Eastlake, Story, & Kuempel, 2018) desenvolvido pelo *International Council on Nanotechnology at Rice University*, nos Estados Unidos da América).

Nesta etapa foram encontrados diversos estudos que, embora incluíssem as palavras-chave mencionadas anteriormente, não estavam diretamente relacionados com a avaliação de risco da exposição a ENM, pelo que foram excluídos.

Foram igualmente excluídos artigos sobre metodologias de avaliação de riscos não específicas de nanomateriais, ou fora do âmbito ocupacional da indútria ou de laboratórios, ou com o foco em nanomateriais naturais e/ou incidentais.

Para além disso, foram também excluídos artigos sobre metodologias e estudos toxicológicos, publicações relacionadas com valores de referência para NM e/ou limites de exposição ocupacional, artigos sobre o desempenho de equipamentos de medição ou sobre abordagens de medição de NM em ambiente de trabalho e estudos relacionados com a eficiência de equipamentos de proteção individual.

Livros, artigos de opinião, resumos isolados, apresentações em seminários e conferências e artigos publicados antes de 2009 também foram excluídos.

Para apoio à revisão e como complemento à pesquisa nas bases de dados, foi recolhida documentação adicional que incluiu regulamentos pertinentes relacionados com ENM, relatórios de organismos governamentais e normas relativas à segurança dos NM. Para consolidar o processo de extração de dados, foi realizada uma pesquisa para capturar artigos adicionais relevantes, com base nas referências dos artigos identificados e selecionados no processo de inclusão. Nesta fase, a data de publicação dos documentos deixou de ser considerada como um critério de exclusão.

Resultados da pesquisa

O processo de pesquisa, após remoção dos duplicados, identificou 2211 publicações. O processo e a síntese da extração de dados, descritos anteriormente, incluiram duas etapas de seleção das publicações a serem consideradas na revisão sistemática. A primeira seleção resultou em 122 publicações, tendo sido excluídos 2089, considerados fora do âmbito e não diretamente relacionados com o tema. A segunda seleção, final, baseada na elegibilidade e nos critérios de inclusão e de exclusão acima descritos, resultou em 71 publicações selecionadas, tendo sido excluídas 51.

Métodos de CB

Nesta pesquisa foram identificados 17 métodos de avaliação de risco CB direcionados exclusivamente para atividades ocupacionais na Indústria e/ou em Laboratórios, com exposição a NM fabricados. Para simplificar os processos de escrita e leitura, foram criados acrónimos e abreviaturas para designar os métodos de CB identificados:

- ANSES (*CB method from the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health and Safety Method*)
- CB Nanotool (*Control Banding Nanotool method*)
- COSHH (*Control of Substances Hazardous to Health Essentials*)
- EC Guidance (*European Commission's Simplified Risk Assessment*)
- EPFL (*CB method from the École Polytechnique Féderale de Lausanne*).
- ESPUM (*École de santé publique de l'Université de Montréal*)
- Genaidy (*Genaidy's method*)
- GWSNN (*Guidance Working Safely with Nanomaterials and Nanoproducts method*)
- IMEC approach (*Method from* IMEC *research center*)
- ISO method (CB *method from* ISO/TS 12901-2:2014)
- ISPESL (*CB method from the Instituto Superiore per la Prevenzione e la Securezza del Lavoro, Italy Method*).
- OHB (*Occupational Hazard Band method*)
- Nanosafer (*Nanosafer method*)
- NEIRA (*Nano-Evaluris Inhalation Risk Assessment method*)
- NEERA (*Nano-Evaluris Explosion Risk Assessment method*)

- Queensland Worksheet (*Queensland control banding tool worksheet*)
- Stoffenmanager (*Stoffenmanager: nano method*)

Esta revisão visou efetuar o levantamento dos parâmetros utilizados nos métodos de CB existentes de forma a sustentar a seleção dos parâmetros do novo método de avaliação de riscos decorrentes da exposição ocupacional a NM. Os parâmetros dos métodos CB e respetivas referências bibliográficas encontram-se sumarizados nas tabelas 1 e 2.

Foram também identificados os níveis de risco adotados por cada um dos métodos: são considerados 5 níveis de risco em 6 métodos (ANSES, COSHH, ESPUM, GWSNN, ISO method, Nanosafer), 3 níveis de risco em 6 métodos (EPFL, IMEC, ISPESL, NEERA, NEIRA, Stoffenmanager) e 4 níveis em 4 métodos (CB Nanotool, EC Guidance, OHB, Queensland worksheet). Um dos métodos (Genaidy) considera numa fase 5 níveis de risco, que são posteriormente são transformadas em 3 categorias, de acordo com as prioridades de atuação.

Nesta pesquisa bibliográfica, foi possível verificar que vários autores recomendam o uso de abordagens de avaliação de risco complementares, através de metodologias quantitativas e qualitativas (F Silva, Arezes, et al., 2015), (Sousa, Batista, & Ribeiro, 2014), (J. M. López De Ipina, Vaquero, & Gutierrez-Canas, 2017). Alguns autores realizaram estudos comparativos com a aplicação de métodos CB e com a realização de medições quantitativas em locais de trabalho (F Silva, Arezes, et al., 2015) (Sousa, Ribeiro, & Batista, 2013) (J. M. López De Ipina et al., 2017) (Zalk, Paik, & Chase, 2019); sendo que os resultados de alguns dos estudos não conduzem a resultados convergentes (F Silva, Arezes, et al., 2015) (Sousa et al., 2013) (J. M. López De Ipina et al., 2017).

Um dos estudos, identificado na pesquisa bibliográfica, compara os resultados da aplicação de dois métodos CB distintos com os resultados da avaliação quantitativa; os resultados da aplicação de um dos métodos (CB nanotool) foram considerados consistentes com os resultados da avaliação quantitativa e os resultados do outro método (Stoffenmanager) apresentam um nível de risco sobre estimado face aos mesmos (F Silva, Arezes, et al., 2015).

Outro dos estudos compara os resultados das medições quantitativas com os decorrentes da aplicação de três métodos CB (ISPESL, Nanosafe e CB Nanotool), cujos resultados foram considerados não consistentes com os resultados quantitativos (Sousa et al., 2013).

Outro estudo compara os resultados das medições quantitativas com os decorrentes da aplicação de um método CB (ISO method), concluindo que a abordagem qualitativa sobre estima o nível de risco (J. M. López De Ipina et al., 2017).

Um estudo mais recente compara os resultados das medições quantitativas com os decorrentes da aplicação de um método CB (CB nanotool), considerando as avaliações quantitativa e qualitativa concordantes (Zalk et al., 2019).

Tabela 1 – Resumo dos parâmetros mais comuns nos métodos de CB

	ANSES	CB Nanotool	COSHH	EC Guidance	EPFL	ESPUM	Genaidy	GWSNN	IMEC	ISO method	ISPESL	Nanosafer	NEERA	NEIRA	OHB	Queensland	Stoffenmanager
Níveis de risco e/ou de controlo																	
Níveis de risco	5	4	5	4	3	5	5 / 3	5	3	5	3	5	3	3	4	4	3
Características dos materiais e das atividades																	
Tamanho de partícula		x				x		x			x	x	x	x	x	x	
Forma da partícula		x		x		x				x				x		x	
Superfície (carga, área, química)		x				x						x	x	x		x	
Tipo de NM (i.e. fibras, metais, ligas, carbono puro)					x			x						x			x
Comportamento (dispersão, aglomeração, diluição)					x						x			x			x
Solubilidade/ Biopersistência	x	x		x	x	x		x		x				x		x	x
Estado físico do NM/ Potencial formação de poeiras/ Probabilidade de emissão ou exposição/ Concentração de pó no local de trabalho	x		x	x	x			x		x		x	x	x	x		x
Composição química						x							x	x			
Reatividade	x																
Estabilidade coloidal						x											
Estrutura cristalina						x											
Toxicidade	x	x	x	x	x			x		x	x	x		x	x	x	x
Ensaios toxicológicos (in vitro)						x											
Gravidade da consequência							x										
Inflamabilidade/ Risco de fogo e explosão				x							x		x			x	
Energia de ignição													x				
Presença de fontes de ignição													x				
Quantidade de NM produzido / manipulado		x			x			x		x			x	x	x	x	
Número de trabalhadores expostos		x						x			x		x			x	
Frequência/ duração da exposição		x			x			x			x	x		x	x	x	
Probabilidade da exposição							x										
Condições processuais e dos locais de trabalho (pressão, temperatura, humidade)													x	x			
Tipo de processo de fabrico/ Posicionamento da atividade na cadeia de produção			x	x						x							
Medidas de controlo/ outros fatores																	
Medidas de proteção (EPI / proteção coletiva/ confinamento/ medidas técnicas/ medidas organizacionais/ procedimentos)					x			x			x		x	x	x		x
Aconselhamento/orientação para a seleção de medidas de controlo	x	x	x		x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Acompanhamento de trabalhadores potencialmente expostos / Investigação da possibilidade de vigilância médica preventiva								x									
Comportamento individual																	x

Tabela 2 – Referências bibliográficas dos métodos de CB

Referência	Método CB
(Murphy et al., 2016) (Eastlake, Zumwalde, & Geraci, 2016), (Groso & Meyer, 2013), (D. H. Brouwer, 2012), (Dunn et al., 2018), (Liguori et al., 2016), (Riediker et al., 2012), (C. Ostiguy et al., 2010), (Oksel et al., 2016), (Hristozov et al., 2016), (Prodanov, 2017), (Fleury, Fayet, Vignes, Henry, & Frejafon, 2013), (Dimou & Emond, 2017), (Sousa, Ribeiro, et al., 2014), (Luís Renato Balbão Andrade et al., 2013), (F Silva, Sousa, et al., 2015), (Arvidsson, Furberg, & Molander, 2016) (OECD, 2018)	**ANSES**
(Juric et al., 2015), (Paik et al., 2008), (Bates et al., 2015), (Eastlake et al., 2016), (Groso & Meyer, 2013), (D. H. Brouwer, 2012), (Dunn et al., 2018), (Liguori et al., 2016), (Quik et al., 2018), (Wu et al., 2014), (Zalk et al., 2009), (Oksel et al., 2016) (Hristozov et al., 2016) (Beaudrie & Kandlikar, 2011) (Prodanov, 2017) (Fleury et al., 2013) (Dimou & Emond, 2017) (Yarahmadi, Dizaji, Farshad, Teimuri, & Soleimani, 2013) (Bălan, Moraru, & Bălan, 2017) (Huang, Li, & Li, 2016) (Sousa, Ribeiro, et al., 2014) (Luís Renato Balbão Andrade et al., 2013) (L R B Andrade & Amaral, 2013) (F Silva, Sousa, et al., 2015) (Pelclova et al., 2015) (Arvidsson et al., 2016) (F Silva, Arezes, et al., 2015) (Sousa et al., 2013) (Francisco Silva et al., 2016) (Liao, Chung, Lai, Wang, et al., 2014) (Lawrence Livermore National Laboratory, n.d.) (Liao, Chung, Lai, Lin, et al., 2014) (EU-OSHA, 2013) (Van Hoornick, Prodanov, & Pardon, 2017) (R. A. Aitken et al., 2011) (Benke, Dennekamp, Priestly, Sim, & Morris, 2010) (Juric et al., 2015) (Zalk et al., 2010) (Sánchez Jiménez et al., 2016)	**CB Nanotool**
(Benke et al., 2010) (Health and Safety Executive, 2013)	**COSHH**
(Dunn et al., 2018) (L R B Andrade & Amaral, 2013) (European Commission, 2013)	**EC Guidance**
(Groso & Meyer, 2013) (Groso, Petri-Fink, Rothen-Rutishauser, Hofmann, & Meyer, 2016) (Groso, Petri-Fink, Magrez, Riediker, & Meyer, 2010) (Fleury et al., 2013) (Sousa, Batista, et al., 2014) (Sousa, Ribeiro, et al., 2014) (F Silva, Sousa, et al., 2015) (Arvidsson et al., 2016) (Groso, Magrez, & Meyer, 2012)	**EPFL**
(Dimou & Emond, 2017)	**ESPUM**
(Arvidsson et al., 2016) (Genaidy, Sequeira, Rinder, & A-rehim, 2009)	**Genaidy**
(Eastlake et al., 2016) (Spruit, 2015) (D. H. Brouwer, 2012) (Liguori et al., 2016) (Cornelissen, Jongeneelen, Broekhuizen, & Broekhuizen, 2011) (Dimou & Emond, 2017) (Sousa, Ribeiro, et al., 2014) (F Silva, Sousa, et al., 2015) (Arvidsson et al., 2016) (EU-OSHA, 2013)	**GWSNN**
(Prodanov, 2017) (Van Hoornick et al., 2017)	**IMEC**
(Schimpel et al., 2018) (Dunn et al., 2018) (Bergamaschi et al., 2015) (ISO/TS 12901-2:2014, 2014) (Prodanov, 2017) (J. M. López De Ipina et al., 2017) (Boccuni et al., 2018) (Van Hoornick et al., 2017) (OECD, 2018)	**ISO method**
(Giacobbe, Monica, & Geraci, 2009a) (Sousa, Batista, et al., 2014) (Sousa, Ribeiro, et al., 2014) (F Silva, Sousa, et al., 2015) (Sousa et al., 2013) (Belluci et al., 2011)	**ISPESL**
(Murphy et al., 2016) (Eastlake et al., 2016) (D. H. Brouwer, 2012) (Dunn et al., 2018) (Liguori et al., 2016) (Oksel et al., 2016) (Levin et al., 2015) (Dimou & Emond, 2017) (Luís Renato Balbão Andrade et al., 2013) (L R B Andrade & Amaral, 2013) (Arvidsson et al., 2016) (Jensen et al., 2013) ("Nanosafer 1.1 beta," n.d.) (Sánchez Jiménez et al., 2016)	**Nanosafer**
(Bouillard & Vignes, 2014) (Arvidsson et al., 2016)	**NEERA**
(Murphy et al., 2016) (Bouillard & Vignes, 2014) (Arvidsson et al., 2016)	**NEIRA**
(Gridelet et al., 2015) (Arvidsson et al., 2016)	**OHB**
(EU-OSHA, 2013) (Workplace Health and Safety - Queensland Government, n.d.)	**Queensland worksheet**
(Schimpel et al., 2018) (Eastlake et al., 2016) (Spruit, 2015) (Barberio, Scalbi, Buttol, Masoni, & Righi, 2014) (Groso & Meyer, 2013) (D. H. Brouwer, 2012) (Dunn et al., 2018) (Liguori et al., 2016) (Quik et al., 2018) (Oksel et al., 2016) (Hristozov et al., 2016) (Prodanov, 2017) (Fleury et al., 2013) (Dimou & Emond, 2017) (Luís Renato Balbão Andrade et al., 2013) (L R B Andrade & Amaral, 2013) (F Silva, Sousa, et al., 2015) (Arvidsson et al., 2016) (EU-OSHA, 2012) (F Silva, Arezes, et al., 2015) (Duuren-Stuurman et al., 2012) (EU-OSHA, 2013) (Van Hoornick et al., 2017) ("The Stoffenmanager Nano Module," n.d.) (OECD, 2018) (Marquart et al., 2008) (Sánchez Jiménez et al., 2016) (van Duuren-Stuurman B, Vink SR, Brouwer DH, Kroese DED, Heussen HGA & Tielemans E, Van Niftrik MFJ, 2011) (REACHnano Consortium, 2015)	**Stoffenmanager**

Verificou-se igualmente a utilidade da aplicação dos métodos de CB, pela sua categorização dos riscos, em estratégias de gestão do risco (Juric et al., 2015), (F. A. C. e Silva, 2015), (European Commission, 2013), (Francisco Silva et al., 2016), (ISO/TS 12901-1:2012, 2012) e em estudos epidemiológicos (Liao, Chung, Lai, Lin, et al., 2014), (Wu et al., 2014), (Liao, Chung, Lai, Wang, et al., 2014), (Guseva et al., 2015), (Liou et al., 2015).

Validação dos métodos de CB

A pesquisa realizada permitiu verificar que, apesar da aceitação dos métodos de avaliação de riscos aplicados a NP, como ferramentas úteis devido à incerteza associada aos NM (Liao, Chung, Lai, Wang, et al., 2014), (Wu et al., 2014), (Zalk et al., 2009), (NIOSH, 2009b), (Paik et al., 2008), alguns autores referem que existe pouco conhecimento acerca da validação destes mesmos métodos (D. H. Brouwer, 2012), (Zalk et al., 2009).

Foram identificados alguns estudos neste âmbito, relativamente aos métodos CB Nanotool (Paik et al., 2008), (Zalk et al., 2019) e Stoffenmanager (Schinkel et al., 2010).

Quanto ao método CB Nanotool, num dos estudos identificados, os autores consideram que o facto das recomendações das medidas de controlo do CB Nanotool serem consistentes com as opiniões de Higienistas Industriais, pode ser vista como uma validação inicial do método (Paik et al., 2008). Em outro estudo, mais recente, a validação é realizada através da comparação da aplicação do método com medições quantitativas da concentração em massa, da concentração em número de partículas e do tamanho de partícula. Os autores concluem que os resultados indicam que os controlos obtidos através da utilização do CB Nanotool são apropriadamente conservadores para impedir a exposição dos trabalhadores às NP (Zalk et al., 2019).

No caso do método Stoffemanager, o estudo pretende validar os algoritmos do modelo de previsão da exposição do método, pelo que compara os resultados de estimativas das concentrações em diversos cenários com os resultados de medições de exposição nesses mesmos cenários. Os autores concluem que os resultados indicam que o método Stoffenmanager pode ser usado como um modelo de avaliação de exposição numa fase inicial da avaliação de riscos, no âmbito do Regulamento REACH (Schinkel et al., 2010).

2.5 Abordagem quantitativa e valores de referência

A inalação é a principal via de exposição de nanomateriais em ambiente ocupacional, sendo a mais preocupante no que respeita aos efeitos na saúde dos trabalhadores (European Commission, 2013). Assim, os níveis de exposição a nanopartículas inaladas deve ser controlado, monitorizado e avaliado, com rigor, em tempo real (Leskinen et al., 2012). A exposição dérmica é igualmente importante. No entanto, comparando a pele saudável com o trato respiratório, esta tem uma melhor função de barreira; esta função de barreira pode, no entanto, ser limitada por lesões cutâneas, forte tensão mecânica ou nanopartículas de pequenas dimensões (<5 a 10 nm) (Zaluka et al., 2009). A ingestão é a via de exposição menos preocupante em ambiente ocupacional, uma vez que o cumprimento de boas

práticas de higiene pessoal e de regras básicas de segurança devem evitar a absorção oral (European Commission, 2013).

É importante ter em consideração que a monitorização da exposição a nanomateriais é ainda um desafio, uma vez que ainda não existe um consenso no que respeita à métrica mais adequada para descrever a exposição a MNM (European Commission, 2013) (Morawska et al., 2012). Evidências cientificas sugerem que para partículas (ou fibras) na nanoforma, as medições com base no número de partícula ou na área superficial poderão ser mais relevantes do que medições com base na massa, que são normalmente utilizadas para substâncias de maior dimensão (European Commission, 2013) (Morawska et al., 2012) (Maynard & Aitken, 2007) (Mark D., 2008) (Asbach et al., 2014). Alguns estudos também sugerem que os efeitos na saúde das partículas inaladas podem ter uma melhor correlação com o seu número (Asbach et al., 2014) (A. Peters, Wichmann, Tuch, Heinrich, & Heyder, 1997), enquanto outros referem que a área superficial da partícula pode desempenhar um papel mais crítico (Asbach et al., 2014) (Oberdörster Gunter, 2000) (Tran, Buchanan, Cullen, Searl, & Jones, 2000).

É importante notar que, apesar do razoável número de técnicas e instrumentação para estabelecer níveis de exposição para NP, estas são, geralmente, desenvolvidas para aplicações de investigação e não para monitorização em locais de trabalho. É também de referir que os métodos de medição de NM disponíveis são suscetíveis a variabilidade espacial e temporal, não tendo sido, ainda, validados ao nível da União Europeia (European Commission, 2013).

2.5.1 Valores de Referência para Nanomateriais

Os valores de referência para nanomateriais (NRV – *Nano Reference Values*), baseiam-se na concentração em número, sendo distinguidos 4 grupos de nanomateriais, através de propriedades como o tamanho, a forma, a biopersistência e a densidade dos materiais (Shepard & Brenner, 2014), (Van Broekhuizen, Van Veelen, Streekstra, Schulte, & Reijnders, 2012), (Van Broekhuizen & Dorbeck-Jung, 2013), (Van Broekhuizen, Van Broekhuizen, Cornelissen, & Reijnders, 2012), (BSI PD 6699-2:2007, 2007), (IFA, 2009), tal como apresentado na tabela 3.

Os NRV podem ser aplicados para contextualizar resultados, reconhecendo que estes não são Valores Limite de Exposição (VLE) baseados na saúde (Shepard & Brenner, 2014), (Van Broekhuizen, Van Veelen, et al., 2012).

Tabela 3 – Valores de referência para nanomateriais (NRV)

Classe	Descrição	Densidade	NRV (8-h TWA)	Exemplos
1	Nanofibras biopersistentes, rígidas, para as quais não estão excluídos efeitos similares aos asbestos.	--	0,01fibras.cm^3	SWCNT ou MWCNT ou fibras de óxidos metálicos para as quais não estão excluídos efeitos similares aos asbestos.
2	Nanomateriais granulares biopersistentes no intervalo de 1-100 nm	>6000 kg.m^{-3}	20000 partículas.cm^{-3}	Ag, Au, CeO_2, CoO, Fe, Fe_xO_y, La, Pb, Sb_2O_5, SnO_2
3	Nanomateriais granulares e fibrosos, biopersistentes no intervalo de 1-100 nm	<6000 kg.m^{-3}	40000 partículas.cm^{-3}	Al_2O_3, SiO_2, TiN, TiO_2, ZnO, C60, nanofibras de poliestireno que excluem efeitos similares aos asbestos
4	Nanomateriais granulares não biopersistentes no intervalo de 1-100 nm	--	VLE aplicável	Ex. Gorduras, NaCl

Legenda: SWCNT – single Wall CNT; MWCNT – multi wall CNT

Os NRV apresentados na tabela 3, foram desenvolvidos pelo IFA (Institut für Arbeidsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) e discutidos por participantes de diversos países no Conselho Económico Social na Alemanha (Van Broekhuizen, Van Veelen, et al., 2012), (SER - Sociaal-Economische Raad - Working Conditions Committee, 2009). Estes NRV são estabelecidos como valores-limite provisórios que devem ser substituídos por VLE (Valores limite de exposição) ou DNELs (derived no-effect levels), logo que estes estejam disponíveis para NP especificas ou para grupos de NP (Van Broekhuizen, Van Veelen, et al., 2012). Os NRV pretendem representar num nível de aviso: quando forem excedidos, devem ser tomadas medidas de controlo de exposição, sendo definidos para os MNM como uma exposição média ponderada para 8h (8-h TWA), corrigida com a concentração das partículas de fundo (*background particles*) (Van Broekhuizen, Van Veelen, et al., 2012).

As concentrações baseadas na massa 8 h-TWA (Van Broekhuizen, Van Broekhuizen, et al., 2012) são calculadas assumindo que as partículas são esferas perfeitas e que a densidade das nanopartículas durante a atividade é a mesma.

No que respeita ao tamanho dos nanomateriais no conceito do NRV, foi estabelecido que a avaliação do risco das NP nos locais de trabalho deve contemplar partículas e aglomerados com diâmetro superior a 100 nm.

Quanto à definição de um limite superior, foi sugerido um valor de cerca de 300 nm, sendo que este limite não é fundamentado em argumentos científicos, mas sim numa componente prática, referindo-se aos limites superiores de deteção existentes dos equipamentos de medição disponíveis (Van Broekhuizen, Van Veelen, et al., 2012).

A recomendação da Comissão Europeia (European Commission, 2011), com o objetivo de estabelecer uma definição clara para nanomateriais para fins legislativos, institui o limite superior de diâmetro para nanomateriais em 100 nm (para 50% das partículas no material) (Van Broekhuizen, Van Veelen, et al., 2012). A Comissão Europeia enfatiza que não há evidências científicas para apoiar a adequação desse valor do ponto de vista do risco e que o uso de um valor-limite superior único pode ser muito limitante para a classificação de nanomateriais, podendo ser mais apropriada uma abordagem

diferenciada (Van Broekhuizen, Van Veelen, et al., 2012). O alinhamento do conceito dos valores de referência para nanomateriais com a definição europeia para nanomateriais deve ser vista neste contexto, sendo que em situações práticas, as estruturas 'maiores' (aglomerados e agregados) de partículas primárias inferiores a 100 nm podem ter que ser levadas em consideração para a avaliação de risco (Van Broekhuizen, Van Veelen, et al., 2012).

A estratégia para a avaliação da concentração de nanopartículas nos locais de trabalho apresentada na figura 3, assenta nas seguintes etapas (Van Broekhuizen, Van Veelen, et al., 2012), (Van Broekhuizen & Dorbeck-Jung, 2013), (Van Broekhuizen, Van Broekhuizen, et al., 2012), (Hendrikx & Van Broekhuizen, 2013), (SER, 2012):

Resultados das medições que apresentam valores abaixo do NRV:

- A concentração média ponderada no tempo (TWA) de 8 horas de MNM na zona de respiração (nanopartículas / cm^3), corrigida com a concentração de fundo, é menor que o NRV do MNM.
- Podem existir nanopartículas na zona de respiração geradas por MNM baseados em processos (PGNP), por equipamentos usados no processo ou pelo uso de processos de aquecimento ou de combustão. Além disso, os produtos convencionais podem, também e por vezes, conter uma fração de nanopartículas que são dispersas na zona de respiração quando usadas.
- Não há necessidade de uma caracterização adicional (análise química / física) das nanopartículas na zona de respiração.
- É recomendada a adoção de medidas razoáveis, com o objetivo de reduzir ao máximo a duração e a intensidade da exposição a NP.
- São recomendadas repetições das medições da exposição, sempre que ocorram alterações no processo.

Resultados das medições que apresentam valores acima do NRV:

- A concentração média ponderada no tempo (TWA) de 8 horas de MNM na zona de respiração (nanopartículas / cm^3), corrigida com a concentração de fundo, é maior que o NRV do MNM.
- Podem existir nanopartículas na zona de respiração geradas por MNM baseados em processos (PGNP), por equipamentos usados no processo ou pelo uso de processos de aquecimento ou de combustão. Além disso, os produtos convencionais podem, também e por vezes, conter uma fração de nanopartículas que são dispersas na zona de respiração quando usadas.
- Devem ser adotadas todas as medidas técnicas possíveis para reduzir a exposição para valores abaixo do NRV do MNM.

Ou

- As nanopartículas na zona de respiração devem ser diferenciadas em MNM e nanopartículas geradas por processo (PGNP). Caso seja possível, deve ser efetuada essa distinção usando estratégias de medição especial. Caso não seja possível, esta distinção deve ser efetuada através de análises físico-químicas detalhadas.
- Se as análises revelarem que a concentração de MNM na zona respiratória é menor que o NRV, é recomendada a adoção de medidas razoáveis com o objetivo de se reduzir, tanto quanto possível, a duração e a intensidade da exposição a partículas pequenas.

- Se a análise detalhada mostrar que a concentração de MNM na zona de respiração é superior ao NRV, a recomendação é que sejam adotadas todas as medidas técnicas possíveis para reduzir a exposição para valores abaixo do NRV.

Resultados das medições que indicam que as PGNP apresentam valores acima do NRV:

- É possível que a análise físico-química detalhada mostre que o processo de produção está a gerar PGNP em uma concentração maior que os NRV. Isto significa que estão a ser geradas outras NP no local de trabalho, mesmo quando não estão a ser usados MNM.
- Em muitos dos casos, não existem VLE definidos para essas partículas e não são aplicáveis os NRV. No entanto, é recomendável adotar medidas razoáveis para redução da concentração de partículas no local de trabalho (sendo mais benéfico para a saúde reduzir, tanto quanto possível, a duração e a intensidade da exposição a partículas pequenas). Uma exceção diz respeito às partículas cujo VLE já se encontra definido para a exposição ocupacional (como por exemplo os fumos de soldadura). Nestes casos, o VLE deve ser aplicado a essas partículas e seguidos os procedimentos operacionais adequados à atividade em questão.

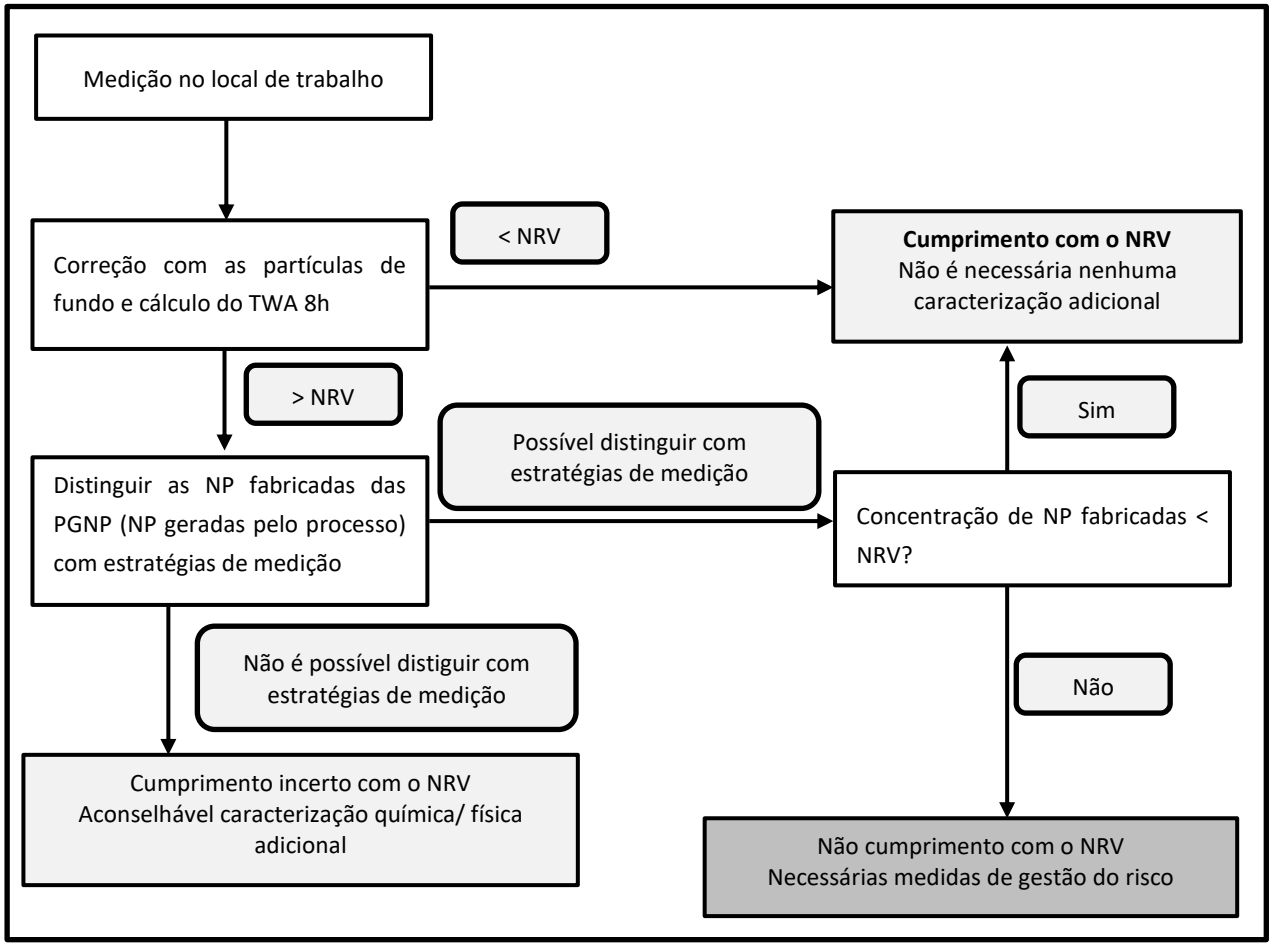


Figura 3 - Estratégia para avaliação de nanopartículas nos locais de trabalho e uso de NRV

2.5.2 Considerações quanto ao uso de NRV

Partículas de fundo (Background particles)

Os modelos de exposição são elementos chave para o processo de estimativa da exposição (ECHA, 2013). No entanto, a estimativa em modelos reais é imprecisa e, possivelmente, sobrestima os níveis de concentração (em massa). A alternativa atualmente utilizada consiste na realização de medições de campo e na utilização desses dados no processo de caracterização de risco (ECHA, 2013).

A falta de modelos de exposição preditivos validados, que gerem resultados quantitativos, resultou no desenvolvimento de uma série de soluções alternativas temporárias. No caso da exposição ocupacional também estão disponíveis algumas ferramentas que podem fornecer uma avaliação qualitativa para NM (ECHA, 2013), (D. H. Brouwer, 2012).

Além disso, os desafios afetos à medição da exposição a NM (D. Brouwer et al., 2009), (D. Brouwer, 2010) incluem a distinção das partículas de fundo (*background particles*), a recolha e análise de informações acerca do tamanho, a alta variabilidade espacial e temporal, a escolha de métricas e de instrumentos de medição e a medição de nanomateriais de elevada razão comprimento/diâmetro (ECHA, 2012).

Existem diferentes métodos de amostragem que podem ser utilizados para caracterizar a exposição a NM, não existindo um método universal para caracterizar a exposição de todas as formas de partícula dos NM (ISO/TS 12901-1:2012, 2012).

A medição da concentração do número de partículas requer algum cuidado para se evitarem conclusões enganosas. Neste contexto, é importante considerar os limites de integração em que o instrumento utilizado opera e executar a discriminação de partículas de fundo (ISO/TS 12901-1:2012, 2012), (ECHA, 2012), (OECD, 2015c), (ISO/TR 27682:2007, 2007). A diferenciação entre a concentração das partículas de engenharia (ENM) e as partículas de fundo pode ser muito desafiante, tendo esta questão sido estudada por diversos autores. Com exceção das salas limpas, as partículas de fundo podem conduzir a níveis sobrestimados de NM emitidos pelo processo/tarefa sob investigação (ISO/TS 12901-1:2012, 2012).

O ar urbano, geralmente, contém entre 10.000 a 40.000 partículas por cm^3 (ECHA, 2013), (European Commission, 2013). Estas concentrações podem resultar de diferentes fontes, tais como a poluição industrial, o tráfego e emissões domésticas (ECHA, 2013). Em ambientes industriais, podem também surgir fontes adicionais de partículas nanométricas ou ultrafinas, resultantes de atividades relacionadas com o processo, tais como corte, moagem e polimento e/ou de outras, como as atividades de unidades de aquecimento, de empilhadores, de aspiradores e de exaustão de motores (European Commission, 2013).

Foram identificadas três abordagens distintas para a discriminação das partículas de fundo.

A primeira abordagem (ECHA, 2012), (ISO/TS 12901-1:2012, 2012), consiste na realização de medições da concentração de partículas antes de se iniciar o processo/tarefa com nanomateriais (ECHA, 2012), (ISO/TS 12901-1:2012, 2012). As variações nos resultados das medições ao longo do tempo devem ser associadas em diferentes eventos, incluindo a pré-operação e as atividades com nanomateriais, de

modo a determinar uma relação plausível entre os eventos e os níveis de concentração encontrados nas medições (ECHA, 2012).

A segunda abordagem identificada envolve o desempenho da medição simultânea no "campo próximo" (*near-field*), perto da fonte de emissão (processo/tarefa) e no "campo distante" (*far-field*), longe da fonte de emissão (processo/tarefa), sendo que em alguns casos o "campo distante" pode localizar-se fora do local de trabalho, no exterior ou noutro ponto da instalação industrial ou laboratório (ECHA, 2012), (ISO/TS 12901-1:2012, 2012). Este procedimento requer alguns cuidados para que não haja contribuição das fontes de emissão ou de outras fontes de fundo na amostra de campo distante. A amostragem deve ser realizada em paralelo, com a mesma instrumentação, numa área onde apenas os aerossóis de fundo devem estar presentes sem a contribuição da fonte de emissão (ECHA, 2012), (T. a J. Kuhlbusch & Fissan, 2006), (T. A. J. Kuhlbusch, Neumann, & Fissan, 2004). A medição da concentração de partículas do campo distante é subtraída à do campo próximo para fornecer uma estimativa da contribuição da tarefa. Nesta abordagem presume-se que as partículas presentes no campo próximo e no campo distante têm o mesmo tamanho e concentração, o que nem sempre é o caso (Maynard & Aitken, 2007), (ECHA, 2012), (ISO/TS 12901-1:2012, 2012), (D. Brouwer et al., 2009).

A terceira abordagem consiste na determinação das diferenças na composição entre o ENM gerado no local de trabalho e o aerossol da envolvente, com o propósito de as distinguir (ECHA, 2012), (ISO/TS 12901-1:2012, 2012); com este fim são recolhidas amostras físicas do aerossol para análise (*off-line*), de modo a confirmar que as concentrações máximas correspondem ao nanomaterial identificado (ECHA, 2012). Isto pode ser conseguido quer pela análise elementar da composição do material primário ou impureza, pela morfologia ou por ambos, utilizando, por exemplo, Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM), Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM) e análise de Espetroscopia de Radiação de Dispersão de Energia (EDAX) (Methner, Hodson, Dames, & Geraci, 2010), (D. Brouwer et al., 2009).

A seleção adequada de um ou mais locais de amostragem é fator chave para uma interpretação fiável dos dados, visando a exposição pessoal. Devem ser identificadas as fontes de emissão do local de trabalho e clarificada a relação entre a emissão de aerossóis e as atividades de trabalho, tanto para fontes individuais, como para fontes múltiplas. Além disso, deve ser verificado o efeito de fontes externas de nano-aerossóis (outras atividades industriais, tráfego, etc.) na concentração no ar interior (ISO/TR 27682:2007, 2007).

A seleção mais adequada da abordagem a adotar dependerá dos objetivos da medição, do período das medições (baseado nas atividades ou em turnos completos), da disponibilidade dos dispositivos de medição e da situação em contexto real (ventilação, outras fontes incidentais de nanomateriais, etc.) (D. Brouwer et al., 2009).

PGNP (NP geradas pelo processo)

Nos locais de trabalho podem ser igualmente geradas nanopartículas com origem no processo (PGNP), como por exemplo por equipamentos elétricos, por combustão e por aquecimento (nanopartículas derivadas de combustão, CDNP) e por outros processos de alta energia (por exemplo, laser).

As NP podem também ser libertadas quando são utilizados alguns componentes "convencionais" de produtos que contêm uma fração de partículas com dimensão nanométrica de "componentes de partículas maiores". Em termos de toxicidade, os PGNP são semelhantes aos MNM (também existem muitas ambiguidades para os PGNP a esse respeito) e é provável que os PGNP também se aglomerem ou se agreguem aos MNM. Usando equipamento de medição simples, é difícil distinguir entre as nanopartículas de fundo e os PGNP dos MNM, pelo que, geralmente, os PGNP são medidos como uma concentração total única. No entanto, é possível distingui-los até certo ponto com um protocolo de medição meticuloso, mas são necessárias análises laboratoriais extensas e dispendiosas para efetuar uma distinção com clareza (Hendrikx & Van Broekhuizen, 2013), (SER, 2012).

2.5.3 Equipamentos de medição

Nos últimos anos foram realizados diversos estudos que apresentam medições relacionadas com a exposição em locais de trabalho na área da nanotecnologia (Asbach et al., 2014), (T. A. Kuhlbusch, Asbach, Fissan, Göhler, & Stintz, 2011).

Atualmente, os parâmetros considerados mais relevantes para a monitorização do ar ambiente nos locais de trabalho são a concentração em número de partícula e a área superficial (European Commission, 2013), (Morawska et al., 2012), (Maynard & Aitken, 2007), (Mark D., 2008), (Asbach et al., 2014).

Existem diversos instrumentos disponíveis no mercado que permitem a medição destes parâmetros.

Os equipamentos que geralmente apresentam maior precisão, são equipamentos de maior dimensão, como é o caso do SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*). Este é considerado um dos equipamentos mais rigorosos na medição da distribuição do tamanho de partícula e da concentração em número de partícula (Leskinen et al., 2012), (Ham et al., 2016). Além da sua grande dimensão e peso, estes instrumentos possuem um tempo de resolução longo e um custo elevado, revelando-se pouco práticos para a monitorização da concentração de nanopartículas no ar ambiente, pelo que são mais adequados a aplicações científicas, que requerem maior precisão (Leskinen et al., 2012), (Ham et al., 2016), (Vosburgh et al., 2011).

Existem também equipamentos, como por exemplo o ELPI (*Electrical low pressure impactor*), de tamanho intermédio (40,7 x 45,4 cm), que permitem a medição da concentração em número de partículas e distribuição de tamanho de partícula em tempo real (Ouf & Sillon, 2009), (Dekati, 2018), (Leskinen et al., 2012), (Technical Committee ISO/TC 146, Air Quality, Subcomittee SC2, 2010).

Encontram-se também disponíveis no mercado, equipamentos portáteis, pequenos e leves, que efetuam medições rápidas (com tempo de resolução de segundos) da concentração total de nanopartículas (Vosburgh et al., 2011) . Por exemplo, o Handheld CPC (Condensation particle counter), com cerca de 292 x 140 cm de tamanho e 1.7 kg de peso, que se trata de um contador de partículas por condensação e o *DISCmini*, um medidor elétrico, com carregamento por difusão (com cerca de 18,0 x 9,0 cm de tamanho e 0,7 kg). Estes equipamentos, apesar de não serem tão precisos, cerca de ±20 e ±30% de precisão do fabricante, respetivamente (Leskinen et al., 2012), (Vosburgh et al., 2011), (Asbach et al., 2012), são práticos e fáceis de transportar, tendo já sido usados na monitorização da concentração de partículas em diversos locais de trabalho (Vosburgh et al., 2011), (Asbach et al., 2012),

(Methner, Crawford, & Geraci, 2012),(T. M. Peters, Heitbrink, Evans, Slavin, & Maynard, 2005), (Curwin & Bertke, 2011), (Demou, Peter, & Hellweg, 2008), (Walser et al., 2012).

2.6 Metodologia Delphi

A metodologia Delphi foi desenvolvida nos Estados Unidos da América na década de 1950, sendo muito utilizada e bem aceite para alcançar a convergência de opiniões sobre o conhecimento do mundo real solicitado por especialistas de determinadas áreas temáticas (Hsu & Sandford, 2005), (Dalkey & Helmer, 1962).

O Delphi pretende obter respostas que permitam uma análise objetiva e imparcial, sendo das suas principais características o anonimato dos participantes e a utilização de técnicas de análise estatística. Estas caracteristicas possibilitam ultrapassar desvantagens das vias tradicionais de consulta em dinâmicas de grupo, reduzindo o potencial de eventuais pressões de grupo e de manipulação de dados relativamente a determinado ponto de vista (Hsu & Sandford, 2005)(Norman, 1969) (Helmer, Olaf; Rescher, 1959) (Oh, 1974) (Adams, 2001)(Hsu & Sandford, 2005)(Norman, 1969).

A aplicação desta metodologia é realizada numa série de rondas, nas quais é recolhida a opinião dos especialistas, pelo preenchimento de questionários, sendo o número de rondas o necessário para se obter um consenso de opiniões (Hsu & Sandford, 2005) (Dalkey & Helmer, 1962), (Norman, 1969) (Linstone & Turoff, 2002); (Martino, 1993) (Young & Jamieson, 2001)(Sourani & Sohail, 2015). Apesar do planeamento para várias rondas, a aplicação do Delphi pode ser realizada em apenas uma ronda, caso o consenso seja obtido logo na primeira ronda (Diamond et al., 2014).

O processo Delphi convencional implica a elaboração de um questionário que é enviado ao grupo de especialistas. As respostas ao questionário são analisadas, dando origem a um novo questionário, desenvolvido com base nesses resultados, sendo este enviado novamente aos especialistas (Linstone & Turoff, 2002). É também enviada, a cada participante, a indicação da opinião do grupo como um todo e da posição do próprio participante, permitindo assim uma reavaliação da sua resposta inicial com base no feedback dos restantes participantes (Hsu & Sandford, 2005)(Ludwig, 1994).

Os especialistas a incorporar o grupo de inquiridos devem ter elevado nível de formação e competência dentro da área de conhecimento relacionada com a questão alvo (Hsu & Sandford, 2005). O número ideal de especialistas para um estudo Delphi não é consensual na literatura (Hsu & Sandford, 2005). Alguns autores referem, no entanto, que o painel de um estudo Delphi geralmente é constituído por um número de especialistas entre 11 e 50 (Diamond et al., 2014) (Hsu & Sandford, 2005), (Delbecq, A. L., Van de Ven, A. H., Gustafson, 1975).

A percentagem mínima indicada na literatura para se considerar o consenso em estudos Delphi é variável (Gracht, 2012) (Tricco et al., 2018) (Sourani & Sohail, 2015), sendo comum o consenso ser definido entre 67% e 70% (Gracht, 2012) (Pasukeviciute & Roe, 2001) (Andrei V. Alexandrov, Patrick M. Pullicino, Eric M. Meslin & Consortiums, 1996). No entanto alguns estudos consideram a existência de consenso a partir de 51% (Gracht, 2012) (Keith G. Loughlin; Larry F. Moore, 1979).

2.7 Método Integrado de Avaliação de Riscos (MIAR)

O método integrado de avaliação de riscos (MIAR) foi desenvolvido com intuito de efetuar a avaliação de riscos ambientais e ocupacionais tendo por suporte potenciais sinergias entre a abordagem por processos descrita na norma NP EN ISO 9001:2008 - Sistema de Gestão da Qualidade e o método HAZOP (Antunes et al., 2010), (Branco, 2018).

O método MIAR visa a determinação simultânea dos impactos ambientais e dos riscos relacionados com a Segurança e Saúde Ocupacionais. Trata-se de um método generalista que pretende, de uma forma simples, planeada e sistemática, facilitar o tratamento destas temáticas nas Organizações (Antunes et al., 2010), (Branco, 2018).

O índice de risco divide-se em quatro níveis em função da pontuação final obtida, que varia entre um índice de risco menor e um índice de risco muito elevado, tal como apresentado na tabela 4.

Tabela 4 – Índice de risco do método MIAR

Índice de Risco	Valor
Menor	1 – 90
Médio	91 – 250
Elevado	251 – 500
Muito elevado	501 – 1800

No âmbito da Segurança e Saúde Ocupacionais, a avaliação dos riscos pelo método MIAR é realizada através da obtenção de um índice de risco, calculado pela multiplicação da pontuação de 5 parâmetros, apresentados na tabela 5:

1) gravidade / quantificação do aspecto conjugada com o nível de perigosidade;

2) extensão do impacto;

3) exposição / frequência de ocorrência do aspecto;

4) desempenho dos sistemas de prevenção e controlo;

5) custos e complexidade técnica das medidas de prevenção / correcção do aspecto.

Tabela 5 - Parâmetros do método MIAR e respetivos valores

Parâmetro	Descrição	Valor
1) Gravidade do aspecto	- Substâncias explosivas, oxidantes, muito Tóxicas (T+), Cancerígenas e com efeitos na reprodução. - Substâncias associadas às frases de risco: R1 a R9, R14, R16, R18, R19, R26 a R28, R32, R33, R39, R45 a R49, R60 a R64, R26/27, R26/28, R26/27/28, R27/28, R39/26, R37/27, R39/28, R39/26/27, R39/26/28, R39/27/28, R39/26/27/28. - Excede em mais de 250% o valor limite aplicável / valores de referência. - Aspectos que podem causar morte ou lesão com incapacidade permanente absoluta.	10
	- Substâncias Extremamente inflamáveis, Tóxicas (T), sensibilizantes e corrosivas. - Substâncias com identificação de risco: R12, R15, R23, R24, R25, R29, R31, R34, R35, R40, R41, R42, R43, R14/15, R15/29, R23/24, R23/25, R23/24/25, R24/25, R39/23, R39/24, R39/25, R39/23/24, R39/23/25, R39/24/25, R39/23/24/25, R42/43, R48/23, R48/24, R48/25, R48/23/24, R48/23/25, R48/24/25, R48/23/24/25. - Entre 151% e 250% do valor limite aplicável / valores de referência. - Aspectos que podem causar lesões graves, com incapacidade temporária absoluta ou permanente parcial, mas de pequena percentagem;	5
	- Substâncias facilmente inflamáveis e Nocivas (Xn). - Substâncias com identificação de risco R11, R17, R20, R21, R22, R65, R20/21, R20/22, R20/21/22, R21/22, R48/20, R48/21, R48/22, R48/20/21, R48/20/22, R48/21/22, R48/20/21/22, R68/20, R68/21, R68/22, R68/20/21, R68/20/22, R68/21/22, R68/20/21/22. - Entre 101% e 150% do valor limite aplicável / valores de referência. - Aspectos que podem causar lesões menores com incapacidade temporária parcial mas de baixa gravidade;	3
	- Substâncias inflamáveis. - Substâncias Irritantes (Xi) ou produtos sem identificação de risco mas com limites aplicáveis (entre 51 % até 100% do valor limite aplicável). - Substâncias com identificação de risco R10, R36, R37, R38, R66 a R68, R36/37, R36/37/38, R37/38. - Aspectos que podem causar lesões pequenas sem qualquer tipo de incapacidade;	2
	- Substâncias que não apresentam perigosidade. - Até 50% do valor limite aplicável / valores de referência. - Aspectos que não causam lesões.	1
2) Extensão do impacto	Aspecto cuja extensão atinge mais do que 80% dos trabalhadores afectos a esse processo	4
	Aspecto cuja extensão atinge entre 51 a 80% dos trabalhadores afectos a esse processo.	3
	Aspecto cuja extensão atinge entre 11 a 50% dos trabalhadores afectos a esse processo.	2
	Aspecto cuja extensão atinge até 10 % dos trabalhadores afectos a esse processo.	1
3) Exposição / frequência de ocorrência do aspecto	Ocorrência contínua ou com periodicidade elevada, correspondente às condições normais de operação.	3
	Ocorrência periódica – operação de arranque, paragem, ou condições de operação anormais.	2
	Ocorrência reduzida – correspondente a situações de emergência, acidentais ou pontuais.	1
4) Desempenho dos sistemas de prevenção e controlo	Não existe um sistema de Prevenção e Controlo implementado.	5
	Existe um sistema de controlo implementado mas sem evidências da sua adequada funcionalidade.	4
	Não existe um sistema de prevenção mas existe um sistema de controlo implementado que é funcional	3
	Existe um sistema de Prevenção e Controlo implementado mas não existem evidências objectivas da sua adequada funcionalidade.	2
	Existe um sistema de Prevenção e Controlo implementado e existem evidências da adequada funcionalidade.	1
5) Custos e complexidade técnica de prevenção/ correcção do aspecto	Metodologia de prevenção/correcção com custo e complexidade técnica reduzidas.	3
	Metodologia de prevenção/correcção com custo e complexidade técnica médias.	2
	Metodologia de prevenção/correcção com custo e complexidade técnicas elevadas.	1

2.8 Objetivos Da Tese

Durante a revisão bibliográfica foi possível verificar que apesar de terem sido já desenvolvidos diversos métodos CB para a avaliação dos riscos decorrentes da exposição ocupacional a NM, o conhecimento acerca da validação destes mesmos métodos é escassa, ou mesmo inexistente.

Assim, o principal objetivo da presente tese foca o desenvolvimento de uma ferramenta de avaliação de riscos, baseada na metodologia de CB, capaz de garantir um máximo de fiabilidade e reprodutibilidade na avaliação da exposição ocupacional a NM, aplicável à indústria dos NM e em ambiente laboratorial, com baixo custo e de fácil aplicação.

Os objetivos específicos são os seguintes:

- Adaptar um método que permita a avaliação dos riscos de exposição a NM;
- Avaliar a reprodutibilidade do novo método desenvolvido;
- Avaliar a fiabilidade do novo método desenvolvido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Metodologia de desenvolvimento da tese

A metodologia de desenvolvimento da tese, envolveu diversas etapas, de forma a permitir atingir os objetivos pretendidos. Após a revisão bibliográfica sobre métodos de Control Banding foi possível estabelecer um conjunto de etapas no sentido de alcançar os objetivos definidos. A figura 4 ilustra as tarefas realizadas para atingir esses objetivos.

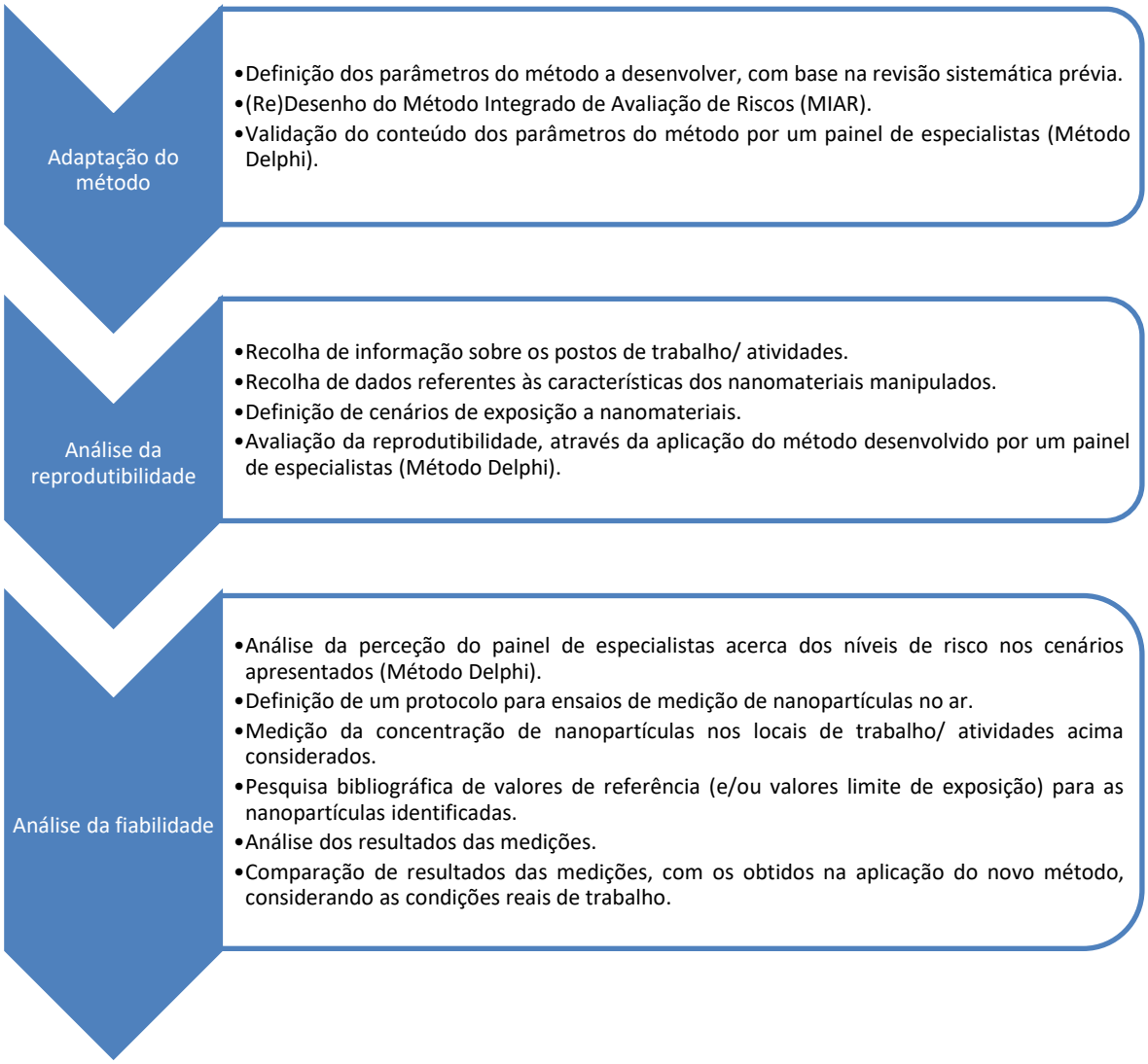


Figura 4 - Objetivos da tese e tarefas realizadas para a sua concretização

3.2 Adaptação do método para a avaliação do risco de exposição a nanomateriais

Os métodos CB identificados na revisão sistemática serviram como base na definição dos parâmetros do método desenvolvido, tendo sido definidos critérios de inclusão e de exclusão, para justificar essa seleção. O novo método foi desenvolvido a partir do método MIAR (Metodologia Integrada de Avaliação de Riscos), por forma a permitir a avaliação do risco de exposição a nanomateriais (Antunes, Baptista, & Diogo, 2010).

O método MIAR, no qual o novo método ($MIAR^{nano}$) se baseia, foi desenvolvido com intuito de efetuar a avaliação de riscos ambientais e ocupacionais tendo por de suporte a sinergia entre a abordagem por processos descrita na norma NP EN ISO 9001:2008 - Sistema de Gestão da Qualidade e o método HAZOP (Antunes et al., 2010) (Branco, 2018).

O método MIAR considera os seguintes parâmetros: a gravidade, a exposição, a extensão do impacto, o desempenho dos sistemas de prevenção e o custo e a complexidade técnica da prevenção/ correção do aspeto. O método MIAR considera ainda que os aspetos com elevada probabilidade de ocorrência conjugada com uma elevada gravidade e que estejam associados a medidas de prevenção e de correção do aspeto de baixo custo têm um elevado índice de significância (Antunes et al., 2010).

O método $MIAR^{nano}$, sendo uma variante do método MIAR, adaptado para a avaliação dos riscos ocupacionais decorrentes da exposição a nanomateriais, mantém os mesmos princípios no que respeita aos parâmetros de avaliação, com exceção da correção do aspeto, através do custo e da complexidade técnica.

Assim sendo, o método desenvolvido também considera a gravidade, a frequência da exposição e a extensão do impacto, incluídas no parâmetro exposição e o desempenho dos sistemas de prevenção. O novo método, $MIAR^{nano}$, considera a priorização das medidas de controlo de acordo com o nível de risco obtido, sendo dada prioridade de intervenção aos níveis de risco mais elevados.

Considera-se que o conceito de priorização da intervenção, com uma correção baseada no custo e na complexidade técnica das medidas a implementar, deve ser alvo de análise detalhada para o sector da nanotecnologia, dado o carácter inovador desta atividade.

3.2.1 Definição dos parâmetros

A adaptação do método MIAR, para a avaliação dos riscos resultantes da exposição a nanomateriais ($MIAR^{nano}$), requer a redefinição dos parâmetros associados à gravidade e à exposição. A seleção dos parâmetros baseou-se na análise de métodos de *Control Banding* (CB) previamente identificados e apresentados em 2.4.

Foram definidos critérios de inclusão e de exclusão para a seleção dos parâmetros a integrar a gravidade e a exposição, tendo o foco no desenvolvimento de uma ferramenta de baixo custo e de fácil aplicação direcionada para a indústria e para laboratórios.

Critérios de inclusão e de exclusão dos parâmetros no método

Critérios de inclusão:

- Parâmetros de métodos CB.
- Parâmetros cuja informação possa ser recolhida nos postos de trabalho.
- Parâmetros cuja informação se encontre disponível nas atividades alvo (indústria e laboratórios), tais como fichas de dados de segurança, fichas técnicas e/ou certificados de análises.
- Parâmetros cuja informação não implique medições quantitativas complexas nos locais de trabalho.
- Propriedades físico-químicas indicativas de toxicidade humana.

Critérios de exclusão:

- Parâmetros quantificáveis fora do âmbito do controlo de qualidade do produto das atividades alvo (indústria e laboratório).
- Parâmetros difíceis ou impossíveis de determinar sem medições quantitativas nos locais de trabalho.
- Parâmetros redundantes.
- Classificação CLP/GHS (Classification, Labelling and Packaging/ Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals) não relacionada com toxicidade humana.
- Propriedades físico-químicas relacionadas com outros perigos não indicativos de toxicidade humana.

Seleção dos parâmetros do novo método

A seleção dos parâmetros do novo método baseiam-se nos parâmetros dos 17 métodos CB, que se encontram sumarizados na tabela 1, apresentada em 2.4.

Parâmetros incluídos no método

Foram incluídos os seguintes parâmetros no método, considerando os critérios de inclusão e de exclusão previamente estabelecidos:

- Toxicidade,
- Solubilidade,
- Tamanho de partícula,
- Forma da partícula,
- Estado físico,
- Quantidade de nanomaterial manipulado,
- Número de trabalhadores expostos,
- Frequência/ duração da exposição.

A seleção das variáveis teve igualmente em consideração a acessibilidade da informação. A tabela 6 apresenta as fontes que podem ser usadas para obter a informação necessária para aplicar a avaliação de riscos pelo método desenvolvido.

Tabela 6 – Fontes de informação para a aplicação do método

Parâmetro	Fonte de informação
Tamanho de partícula	Medições nos locais de trabalho
Solubilidade/ biopersistência	Ficha de Dados de Segurança
Forma da partícula	TEM/ SEM / Ficha técnica
Estado físico dos NM	Observação/ Recolha de dados no local de trabalho
Toxicidade	Ficha de Dados de Segurança
Quantidade de material manipulado	Observação/ Recolha de dados no local de trabalho
Número de trabalhadores expostos	Observação/ Recolha de dados no local de trabalho
Frequência/ duração da exposição	Observação/ Recolha de dados no local de trabalho
Desempenho dos sistemas de prevenção	Observação/ Recolha de dados no local de trabalho/ Análise de evidências no âmbito do sistema de gestão de Segurança e Saúde Ocupacionais

Parâmetros excluídos do método:

- Área superficial – Excluído dado a área superficial dos nanomateriais estar diretamente ligada ao tamanho da partícula sendo que, à medida que o tamanho da partícula diminui, a área superficial aumenta (ISO/TS 12901-1:2012, 2012), (Office of Industrial Relations - Workplace Health and Safety Queensland, 2015), (BSI PD 6699-2:2007, 2007). É também de referir a dificuldade em obter valores de referência concretos, uma vez que os referenciais encontrados dependem do tipo de análise realizado. De acordo com a recomendação da Comissão Europeia (European Commission, 2011), o valor mínimo da área superficial para se considerar nanomaterial é de 60 $m^2.cm^{-3}$. No entanto, caso o valor se baseie na distribuição número/tamanho, a área superficial especifica do material pode ser inferior a 60 $m^2.cm^{-3}$.
- Carga de superfície, química de superfície, reatividade, estabilidade coloidal e estrutura cristalina – Excluídos uma vez que são parâmetros quantificáveis fora do âmbito do controlo de qualidade do produto nas atividades alvo (indústria e laboratório).
- Comportamento – Excluído por dificuldades em obter informação rigorosa quanto ao potencial de dispersão, aglomeração e diluição.
- Ensaios toxicológicos – Excluídos devido à complexidade deste tipo de ensaios e à especificidade da informação, que implicaria análises fora do âmbito do controlo de qualidade do produto das atividades alvo (industria e laboratórios).
- Inflamabilidade, risco de incêndio e explosão, energia de ignição e presença de fontes de ignição – o risco de incêndio e de explosão está presente em muitos locais de trabalho com manipulação de NM, estando associado a propriedades físico-químicas dos mesmos, como, por exemplo, a inflamabilidade e a explosividade. As nuvens de poeiras explosivas podem ser geradas a partir de muitos materiais orgânicos, de alguns metais e também de alguns materiais inorgânicos não metálicos. O principal fator que influencia a sensibilidade à

ignição e a violência da explosão de uma nuvem de poeira é o tamanho da partícula ou a área superficial especifica (i.e., a unidade de superfície total por unidade de volume ou massa unitária do pó), sendo que à medida que o tamanho de partícula diminui, a área superficial especifica aumenta. Geralmente, a violência de uma explosão de poeiras e a facilidade de ignição tendem a aumentar à medida que o tamanho das partículas diminui, embora em muitas partículas esta tendência comece a nivelar em tamanhos de partícula na ordem das dezenas de micrómetros (µm) (Office of Industrial Relations - Workplace Health and Safety Queensland, 2015) (BSI PD 6699-2:2007, 2007). Contudo, atualmente, ainda não foi estabelecido nenhum limite inferior para o tamanho de partícula, abaixo do qual não ocorram explosões de poeiras e os dados relativos aos riscos de incêndio e explosão de nanopartículas são praticamente inexistentes (Office of Industrial Relations - Workplace Health and Safety Queensland, 2015) (BSI PD 6699-2:2007, 2007).

O risco de incêndio e explosão é considerado em 4 métodos CB: no método Queensland Worksheet, no método ISPESL, no método EC *Guidance* e no método Nano-Evaluris.

O método Queensland Worksheet é similar ao CB Nanotool, mas inclui aspetos de inflamabilidade. Esta ferramenta de avaliação, desenvolvida na Austrália, inclui um questionário para ajudar a obter informação útil para a identificação dos perigos associados à nanotecnologia. Neste método, o cálculo do nível de risco é efetuado com as mesmas variáveis que o método CB Nanotool, sendo que a inflamabilidade é incluída apenas no questionário/ficha de trabalho (Office of Industrial Relations - Workplace Health and Safety Queensland, 2015), (Safe Work Australia, 2010).

O método ISPESL integra o risco de incêndio e explosão como parâmetro do método, sendo que o nível de risco é calculado pelo somatório de todas as variáveis, multiplicadas por um fator de correção. Para o risco de incêndio e explosão são considerados 3 níveis: baixo – não considerado; médio – improvável; alto – provável (Giacobbe et al., 2009a), (Belluci et al., 2011). Nos artigos com descrição e aplicação deste método não se encontrou uma explicação de razões (ou critérios) que apoiem um enquadramento do resultado no nível mais adequado.

O método EC *Guidance* considera um 'nível de preocupação' e um nível de exposição, que contribuem para a matriz de risco. O 'nível de preocupação' inclui níveis de propensão do material para a formação de poeira (*dustiness*) e com a inflamabilidade. No entanto, não se encontrou na literatura os critérios para o enquadramento da inflamabilidade no nível de preocupação. Para este enquadramento, o guia com a descrição do método apenas refere que os pós metálicos na escala nanométrica são facilmente inflamáveis, enquanto os nanomateriais de carbono não são e que os óxidos, tais como o dióxido de silício, o dióxido de cério e o óxido de zinco, não são inflamáveis e não sustentam uma reação de combustão (European Commission, 2013), (Safe Work Australia, 2013).

O método Nano-Evaluris engloba duas avaliações distintas, uma focada no risco de exposição por inalação e outra direcionada para o risco de incêndio e explosão para nanopartículas (Bouillard & Vignes, 2014). Para a determinação do nível do risco de

incêndio e de explosão, este método considera os fatores do hexágono de explosão que incluem as seguintes condições: as poeiras têm de ser combustíveis, as poeiras têm de estar em suspensão no ar, a nuvem de poeiras tem de estar confinada, a concentração das poeiras tem de se encontrar dentro dos limites de explosividade, tem de existir fonte(s) de ignição e a atmosfera tem de conter comburente suficiente, como por exemplo oxigénio, para sustentar a combustão.

O novo método pretende ser um método rigoroso, de aplicação simples, utilizando os dados disponíveis nas Organizações com potencial exposição a nanomateriais, sendo estes dados obtidos por análises de controlo de qualidade, por informações constantes em fichas de dados de segurança, em fichas técnicas, em certificados de análises ou recolhidos nos postos de trabalho.

A exclusão da variável referente ao risco de incêndio ou explosão prende-se com a complexidade da mesma e com a especificidade da informação, que implicaria análises fora do âmbito do controlo de qualidade do produto das atividades alvo (industria e laboratórios) e/ou dependeria de medições quantitativas da atmosfera de trabalho (para se determinar por exemplo a concentração de poeiras no ar). Assim sendo, é recomendável o desenvolvimento de métodos dedicados ao risco de incêndio e de explosão adaptado a nanomateriais, que tenha em consideração os princípios da segurança contra incêndios e os princípios ATEX (segurança em atmosferas explosivas). Esta(s) avaliação(ões) deverá(ão) conduzir à adoção de ações preventivas adequadas, alinhadas com as exigências da legislação em vigor, como por exemplo, a Diretiva nº 1999/92/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de dezembro (Conselho, 1999), relativa às prescrições mínimas destinadas a promover a melhoria da proteção da segurança e da saúde dos trabalhadores suscetíveis de serem expostos a riscos derivados de atmosferas explosivas.

- Condições de processo (pressão, temperatura), humidade e humidade relativa do ar no local de trabalho – Relacionadas com o risco de incêndio e explosão (consideradas apenas no método Nano-Evaluris, dedicado a este tema), pelo que foram igualmente excluídas.
- Potencial formação de poeiras, probabilidade de emissão ou de exposição foram considerados parâmetros redundantes, uma vez que estão relacionadas com o estado físico dos materiais ou com medidas de proteção como o seu encapsulamento. A concentração de pó no local de trabalho foi igualmente excluída, dado depender do resultado de medições quantitativas nos locais de trabalho.
- O comportamento individual, o acompanhamento de trabalhadores potencialmente expostos e a investigação da possibilidade de vigilância médica preventiva foram considerados parâmetros subjetivos.
- Gravidade da consequência – Este parâmetro é considerado no método Genaidy e divide-se em ‘catastrófico’, ‘crítico’, ‘marginal’ e ‘desprezável’. Foi excluído por se considerar um parâmetro subjetivo.

- Probabilidade da exposição – Este parâmetro é considerado no método Genaidy e divide-se em 'frequente', 'provável', 'ocasional', 'remoto' e 'improvável'. Foi excluído por se considerar um parâmetro subjetivo.

Outras variáveis, apesar de não terem sido associadas à gravidade e/ou à exposição, foram incluídas noutros parâmetros do método e/ou são usadas para apoio na caracterização dos materiais ou da atividade:

- Composição química – No método novo, a composição química não é utilizada como parâmetro; tal como os métodos *ANSES*, *CB Nanotool* e *Queensland worksheet*, o novo método utiliza esta informação para obter dados acerca da toxicidade dos materiais.
- Tipo de nanomaterial (i.e., fibras, metais, ligas, carbono puro) – No método desenvolvido, o tipo de nanomaterial não é utilizado como parâmetro; no entanto, utiliza esta informação para obter dados acerca da toxicidade dos materiais. Este parâmetro pode igualmente considerar-se redundante, uma vez que está relacionado com a forma do NM, com a composição química e com a sua propensão para formar poeiras.
- Tipo de processo de fabrico e/ou o posicionamento da atividade - O novo método considera o tipo de processo de fabrico e/ou o posicionamento da atividade quando aplicável para caracterização do local de trabalho. Foi considerada redundante como variável, dado estar relacionada com a probabilidade de emissão ou de exposição.
- Medidas de proteção (Equipamentos de proteção individual/ proteção coletiva/ medidas técnicas/ medidas organizacionais/ procedimentos) e inspeções regulares e manutenção – Este parâmetro não foi considerado por se entender estar integrado no parâmetro desempenho dos sistemas de prevenção.
- Aconselhamento/orientação para a seleção de medidas de controlo – O novo método não fornece orientações diretas de medidas de controlo. As medidas de controlo a implementar devem ser analisadas caso a caso, seguindo a hierarquia de controlo descrita em 2.3.2 e tendo em conta o nível de risco obtido pela aplicação do método.

3.2.2 Desenho do método

3.2.2.1 Gravidade

A determinação da gravidade pelo método desenvolvido resulta da combinação entre a toxicidade do nanomaterial e a quantidade de nanomaterial manipulado. O método considera igualmente que, quando determinada substância, no seu formato nanométrico, não possui ainda uma classificação da toxicidade, será considerada a toxicidade do material análogo com tamanho superior (*bulk*), sendo esta afetada por propriedades físico-químicas indicativas de toxicidade humana: tamanho, solubilidade, forma e estado físico.

Toxicidade

Vários autores indicam que as propriedades físico-químicas dos nanomateriais influenciam a dose interna e a resposta biológica (Kuempel, Castranova, Geraci, & Schulte, 2012) (Maynard & Kuempel, 2005) (Oberdöster et al., 2005) (Oberdörster, Oberdörster, & Oberdörster, 2005) (Ken Donaldson, Murphy, Duffin, & Poland, 2010) (Castranova, 2000) (Castranova, 2011) (Zhang et al., 2012) possuindo uma relação significativa com a toxicidade (Yarahmadi et al., 2013) (Sayes & Warheit, 2009) (Seaton, 2006) (Duffin, Tran, Brown, Stone, & Donaldson, 2007). Alguns autores indicam também que na nanoescala, estas propriedades resultam em novos comportamentos das partículas, conduzindo a alterações físicas e químicas e levando-as a agir de forma diferente nos sistemas biológicos, podendo conduzir a efeitos indesejáveis na saúde humana (Yarahmadi et al., 2013), (Sayes & Warheit, 2009), (Seaton, 2006).

Os nanomateriais têm propriedades novas e/ou melhoradas, quando comparadas a partículas de maior dimensão do mesmo material, pelo que será expectável que a alteração de propriedades físico-químicas possam implicar um aumento da toxicidade (ISO/TS 12901-1:2012, 2012).

As propriedades toxicológicas podem resultar da composição química dos materiais. Encontra-se ainda em estudo pela comunidade cientifica se as nanopartículas comportam alguma toxicidade adicional, para além do atribuído ao mesmo material com dimensão superior (*bulk*), devido à natureza particular dos nanomateriais e às propriedades únicas associadas à nanoescala (ISO/TS 12901-1:2012, 2012) (Nel, Xia, Madler, & Li, 2006). Estão, também, a ser realizados estudos com nanomateriais fabricados que não possuem materiais análogos de maior dimensão, como é o caso dos nanotubos de carbono (ISO/TR 12885:2008, 2008).

Os perigos específicos de cada produto químico são definidos pelo Sistema Globalmente Harmonizado de classificação e rotulagem de produtos químicos (GHS) (United Nations, 2013) (Administration, 2006), sendo regulamentados na União Europeia pelo Regulamento CLP (*Classification, Labelling and Packaging*), relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas (Conselho, 2008), atribuindo-lhes uma determinada classificação. É possível obter informações sobre a toxicidade nas fichas de dados de segurança dos produtos químicos, permitindo desta forma manter os utilizadores informados acerca dos riscos a que estão expostos.

O termo 'toxicidade' significa a capacidade de uma substância química produzir efeitos adversos no organismo (Sandra et al., 2018), pelo que a utilização do termo toxicidade no método desenvolvido corresponde à classificação dos perigos pelo CLP/GHS relativos à saúde humana, incluindo os agentes químicos cancerígenos, mutagénicos ou tóxicos para a reprodução (CMR). O termo 'informação toxicológica' dos nanomateriais é indicado em diversos documentos, abrangendo toda a classificação de perigos relativos aos nanomateriais (ECHA, 2017).

Solubilidade

A solubilidade em água pode ser descrita como a maior quantidade de uma substância que pode ser dissolvida num volume de água especifico (normalmente expresso em $mg.l^{-1}$) (European Commission, 2013).

A solubilidade ocorre quando o material é cercado por um solvente a nível molecular, sendo medido através da concentração máxima (ou massa) do soluto que pode ser dissolvido numa massa unitária ou volume do solvente a uma temperatura e pressão especificas (ou padrão) (as unidades podem ser [$kg.kg^{-1}$] ou [$kg.m^3$] ou [$mole.mole^{-1}$]) (C. Ostiguy et al., 2010). Trata-se do grau no qual um material pode ser dissolvido em outro material e do qual resulta uma fase única, homogénea e temporariamente estável (C. Ostiguy et al., 2010).

A solubilidade de determinado material de maior dimensão (*bulk*) pode ser significativamente diferente do mesmo material em formato nanométrico (European Commission, 2013). A redução do tamanho está relacionada com o aumento da solubilidade, este efeito pode levar ao aumento da biodisponibilidade de materiais considerados insolúveis ou pouco solúveis em partículas de maior tamanho (ISO/TS 12901-1:2012, 2012).

Para se distinguir (nano)materiais solúveis e pouco solúveis / insolúveis, geralmente é indicado o limite de 100 $mg.l^{-1}$. Alguns autores, dada a falta de dados específicos, utilizam também a solubilidade em água como um indicador para a biopersistência dos nanomateriais (European Commission, 2013).

Considerando apenas a solubilidade, os NM pouco solúveis ou insolúveis (com uma solubilidade em água abaixo de 100 $mg.l^{-1}$) são alvo de preocupação. No entanto, materiais como o cobalto podem apresentar pouca solubilidade (ou insolubilidade) em água e alta solubilidade em meio biológico (o cobalto é insolúvel em água, mas solúvel em soro) (European Commission, 2013). Em vários estudos foi demonstrado que os nanomateriais inaláveis e insolúveis podem ser possíveis causas de stress oxidativo, podendo levar a inflamação, fibrose ou cancro (Paik et al., 2008), (Castranova, 1998), (K. Donaldson, Li, & MacNee, 1998), (Zalk et al., 2009).

Estudos com nanomateriais de politetrafluoroeteno (PTFE) com diâmetro de cerca de 20nm mostraram que as concentrações no ar de um material supostamente insolúvel e inerte inferior a 50 $\mu g.m^{-3}$ podem ser fatais para ratos e desde então, foram realizados vários estudos que indicaram que a toxicidade de materiais insolúveis aumenta com a diminuição do tamanho de partícula em massa (ISO/TR 27682:2007, 2007), (Oberdorster, Gelein, Ferin, & Weiss, 1995), (Oberdörster Gunter, 2000) ,(Ferin & Oberdörster, 1992).

Um nanomaterial insolúvel ou pouco solúvel pode transportar no corpo do compartimento de entrada (pulmões, trato gastrointestinal, pele, nariz) para outro e ser distribuído no organismo para órgãos ou tecidos alvo secundários (acumulação) (C. Ostiguy et al., 2010), (Nemmar, Hoet, & Nemery, 2006), (Oberdöster et al., 2005).

Algumas partículas fibrosas biopersistentes causam doenças, uma vez que podem ser inaladas e entrar na região alveolar do pulmão, sendo difíceis de remover. Devido às suas dimensões físicas, estas partículas não podem ser removidas por mecanismos naturais de limpeza do pulmão; são altamente duráveis e não se dissolvem nos fluidos que revestem o pulmão; ao permanecer no pulmão por um longo período de tempo, causam inflamação e por fim a doença. Os nanomateriais de elevada razão comprimento/diâmetro, com semelhante morfologia (forma e rigidez) e

durabilidade são, portanto, suscetíveis de persistir nos pulmões, se inalados (ISO/TS 12901-1:2012, 2012).

A solubilidade ou a biopersistência (durabilidade) pode influenciar a identificação do órgão alvo da NP e também os mecanismos de remoção das partículas e a toxicocinética (Belluci et al., 2011).

É igualmente de notar, que as substancias tóxicas em nanopartículas altamente solúveis, tais como alguns metais, podem causar uma exposição direta a iões metálicos com os consequentes efeitos tóxicos (Belluci et al., 2011), (Card, Zeldin, Bonner, & Nestmann, 2008), (P. J. A. Borm et al., 2006), (Balbus et al., 2007), (P. Borm et al., 2006).

Tamanho dos nanomateriais

O tamanho de partícula é a variável mais utilizada nos métodos de CB analisados, sendo uma das propriedades dos MNM que mais suscitam preocupação, no que respeita ao risco de exposição (Juric et al., 2015). Estudos têm demonstrado que a deposição de nanopartículas é profundamente influenciada pela dimensão da partículas, em particular no trato respiratório e ao nível alveolar, sendo consideravelmente elevada para partículas com diâmetro inferior a 100nm (Juric et al., 2015), (Belluci et al., 2011), (Oberdöster et al., 2005), (Bailey, 1994), (ICRP, 2002), (Bailey, 1994), (Bailey, 1994), (Oberdörster, 2001). A diminuição do tamanho das partículas no ar à escala nanométrica (1-100nm), de um modo geral, aumenta até cerca de 50% a fração de partículas inaladas que se depositam na região alveolar (troca de gás) dos pulmões (Maynard & Kuempel, 2005), (Bailey, 1994).

Alguns autores referem ainda, com base no modelo de deposição desenvolvido pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica, que a probabilidade de deposição no trato respiratório é acima de 80% para partículas entre 1 – 10 nm, acima de 50% para partículas entre 10 – 40nm e acima de 20% para partículas entre 41 – 100nm (Paik et al., 2008), (Zalk et al., 2009), (Bailey, 1994), sendo a região alveolar o primeiro local de deposição para os MNM (1-100nm) (Paik et al., 2008), (Oberdörster, 2001).

Alguns estudos (Belluci et al., 2011), (Bailey, 1994), (ICRP, 2002), (Bailey, 1994) referem que partículas muito pequenas (5nm) se depositam em maior quantidade (95%) no trato respiratório (total): 34% na região extratorácica e 27% na região do interstício alveolar. A deposição total diminui ligeiramente (88%) para partículas de 10nm, mas a deposição alveolar aumenta em comparação com as duas frações de deposição. Este fenómeno torna-se cada vez mais evidente à medida que o diâmetro aerodinâmico aumenta para 100 nm e a deposição total diminui para 33%, 21% dos quais se referem à deposição alveolar. Na sua essência, a componente alveolar torna-se cada vez mais significativa à medida que o tamanho da partícula aumenta, mesmo que isso cause uma diminuição na deposição total. Com base nestes dados, a interação entre as nanopartículas (NP) e as vias aéreas inferiores é talvez a mais relevante do ponto de vista toxicológico. Finalmente, vale a pena notar que, devido à natureza dependente do tamanho nos modelos de deposição, assume-se que as nanopartículas estruturadas e as partículas ultrafinas não estruturadas têm taxas de deposição comparáveis.

Os MNM, quando comparados com partículas de maior dimensão do mesmo material, revelam um maior número de partículas e uma maior área superficial por unidade de massa (K. Donaldson et al., 1998). Este fator resulta numa interação potencialmente superior dos ENM (nanomateriais de engenharia) ao nível celular, o que pode desencadear mecanismos de defesa e efeitos adversos para a saúde (Oberdöster et al., 2005), (Claude Ostiguy et al., 2008).

As NP têm a capacidade de se mover através das membranas, para as células, e de se deslocar, por difusão, para outras partes do corpo, eludindo os macrófagos alveolares e penetrando no interstício pulmonar (Belluci et al., 2011), (Oberdöster et al., 2005), (Oberdörster et al., 2005), (Card et al., 2008). Propriedades com o tamanho e área superficial dos ENM suscitam preocupação pela sua capacidade potencial de passar através de membranas celulares, interagindo com estruturas celulares (Card et al., 2008), (Academies, 2008).

Os nanomateriais, devido ao seu tamanho reduzido, podem alcançar partes dos sistemas biológicos que normalmente não são acessíveis a partículas de maior dimensão. Assim sendo, no que respeita aos nanomateriais, há uma maior possibilidade de transposição dos limites das células ou de passagem dos pulmões para a corrente sanguínea e, por essa via, para todos os órgãos do corpo ou mesmo através de deposição no nariz, diretamente para o cérebro. Este processo é conhecido como translocação e, em geral, os nano-objetos têm uma capacidade de translocação muito maior do que as estruturas de maiores dimensões (ISO/TS 12901-1:2012, 2012).

Estudos em animais mostram que as nanopartículas têm um maior potencial para causar efeitos pulmonares adversos, que as partículas respiráveis de maior dimensão, para a mesma massa, devido à sua maior área superficial por unidade de massa; é ainda de referir que os efeitos nos pulmões dependem da dose de partículas, das suas propriedades físico-químicas e da suscetibilidade dos indivíduos (ISO/TS 12901-1:2012, 2012), (Gulson et al., 2010).

Especificamente, para partículas relativamente insolúveis, a toxicidade parece estar relacionada com a área superficial total das partículas. No entanto, outros fatores físico-químicos podem também influenciar a toxicidade dos nanomateriais, tal como a toxicidade em fibras de alguns nanotubos de carbono (ISO/TS 12901-1:2012, 2012), (Holbrow et al., 2010).

Forma dos nanomateriais

A forma é considerada como um parâmetro fundamental para a toxicidade das nanopartículas. Os efeitos da forma e da porosidade na toxicidade das nanopartículas ainda não estão clarificados, no entanto, sabe-se que a porosidade tem influência na deposição e na absorção das NP no corpo humano (Belluci et al., 2011).

Desde há muito tempo, estudos têm demonstrado que a exposição a partículas fibrosas, como o amianto, estão associados ao aumento do risco de fibrose e de cancro (Belluci et al., 2011) (Paik et al., 2008), (Groso et al., 2010), (Doll, 1955). Estudos com fibras nanométricas concluíram também que a exposição a fibras aumenta o risco de fibrose e de cancro do pulmão após exposição prolongada; a dose, o tamanho e a biopersistência, foram os principais parâmetros na avaliação da toxicidade das NP (Belluci et al., 2011), (Oberdöster et al., 2005), (Oberdörster et al., 2005), sendo que a penetração das fibras nos pulmões está indiretamente associada ao diâmetro das partículas.

No caso das estruturas tubulares, como os nanotubos de carbono, foi também demostrado que causam inflamação e lesões nos pulmões de ratos (Paik et al., 2008), (Lam, James, McCluskey, & Hunter, 2004). Além disso, estudos em animais indicam que a exposição a nanotubos produz os mesmos efeitos nos pulmões que outras fibras tóxicas conhecidas (como o amianto), apesar de parte desses efeitos serem supostamente induzidos por impurezas metálicas (Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2) contidas nos nanotubos, como consequência dos processos de fabrico destes materiais (Belluci et al., 2011), (Oberdöster et al., 2005), (Oberdörster et al., 2005).

As diversas formas dos NM podem distinguir-se com base no número de dimensões à escala nanométrica, tal como apresentado pela Organização Internacional de Normalização (ISO) (European Commission, 2013), (ISO/TS 80004-2, 2005).

NM, com apenas uma dimensão à nanoescala, são denominados por nanoplacas, NM com duas dimensões à nanoescala e uma terceira dimensão significativamente maior são designados por nanofibras e NM com 3 dimensões à nanoescala são denominados por nanopartículas.

As nanofibras podem ainda, ser denominadas por nanotubos (quando ocas), por nanofios (quando flexíveis) e por nanobastonetes (quando rígidas) (European Commission, 2013), (ISO/TS 80004-2, 2005)

Os NM dizem-se isotrópicos quando apresentam tamanho semelhante em todas as direções e anisotrópicos quando apresentam tamanho diferente consoante a direção.

Estado físico dos nanomateriais

Os diferentes estados físicos dos nanomateriais (NM) podem influenciar sua propensão para serem inalados e/ou para serem absorvidos pelo organismo humano em caso de contacto.

NM constituídos por partículas (uma porção minúscula de matéria com fronteiras físicas definidas) originais de aglomerados ou agregados ou misturas dos dois são denominados por partículas primárias, NM constituídos por um conjunto de partículas média ou fracamente ligadas em que a área da superfície externa resultante é similar à soma das áreas da superfície dos componentes individuais são denominados por aglomerados e NM compostos por partículas fortemente ligadas ou unidas em que a área da superfície externa resultante é significativamente menor que a soma das áreas da superfície dos componentes individuais são designados por agregados (ISO/TS 80004-2, 2005).

Assim sendo, considera-se que o estado físico do NM é uma característica que afeta o seu potencial de dano da saúde humana, por inalação, por ingestão e/ou por absorção pelo organismo humano em caso de contacto, sendo esse potencial agravado para NM integrados num aerossol e menos agravado no caso da exposição a sólidos que contenham NM incorporados.

Quantidade de nanomaterial

A definição da quantidade de nanomaterial manipulado teve em consideração o campo de aplicação, pretendendo ajustar-se tanto a atividades industriais como a laboratórios.

Dependendo do tipo de atividade industrial ou de laboratório, a quantidade de nanomateriais (NM) presente nos locais de trabalho (quantidade manipulada, produzida e/ou libertada durante a atividade) poderá ser distinta, sendo que, quanto maior a quantidade de NM, maior o seu potencial de dano para a saúde humana.

3.2.2.2 Exposição

A exposição é determinada pela extensão do impacto e pela frequência de exposição. O método assume que a extensão do impacto é agravada pelo número de trabalhadores e que a frequência da exposição é definida pela frequência das atividades com exposição a nanomateriais (NM).

Na extensão do impacto considera-se o número de trabalhadores potencialmente expostos no posto de trabalho/atividade em questão, pelo que se considera não só o número de trabalhadores diretamente expostos na atividade em questão, como os trabalhadores passíveis de se encontrar na envolvente durante a mesma.

A frequência da exposição contempla a duração da atividade em conjunto com a periodicidade de ocorrência da mesma.

3.2.2.3 Desempenho dos sistemas de prevenção

O método proposto considera que o desempenho dos sistemas de prevenção da Organização contribui para o agravamento ou atenuação do risco de exposição a nanomateriais (NM).

3.3 Validação dos parâmetros do método

3.3.1 Aplicação da metodologia Delphi

A validação dos parâmetros do método desenvolvido foi efetuada utilizando os princípios da metodologia Delphi. Com a aplicação desta metodologia pretende-se obter, com o apoio de um painel de especialistas, a validação do conteúdo dos parâmetros de um método de avaliação do risco de exposição a nanomateriais.

A aplicação da metodologia Delphi foi realizada numa série de rondas, nas quais foi recolhida a opinião dos especialistas, pelo preenchimento de questionários, sendo o número de rondas o necessário para se obter um consenso de opiniões. Considerou-se uma percentagem mínima de 70% para se obter consenso (Gracht, 2012), (Pasukeviciute & Roe, 2001), (Andrei V. Alexandrov, Patrick M. Pullicino, Eric M. Meslin & Consortiums, 1996).

As respostas ao questionário de cada ronda foram analisadas, dando origem a um novo questionário, desenvolvido com base nesses resultados, sendo este enviado aos especialistas. Foi também enviada, a cada especialista, a indicação da opinião do grupo como um todo e da posição do próprio participante, permitindo assim uma reavaliação da sua resposta inicial com base no feedback dos restantes participantes.

Os especialistas a incorporar o grupo de inquiridos foram selecionados com base no seu elevado nível de formação e competência dentro da área de conhecimento relacionada com a questão alvo. O método *MIAR*^{nano}, ajustado para a análise do risco de exposição a nanomateriais, foi concebido para obter um nível de risco, baseado nos níveis de gravidade e de exposição (determinados com informação dos materiais aos quais os trabalhadores estão expostos e do potencial de exposição da atividade), tendo em consideração o desempenho dos sistemas de prevenção já implementados na Organização.

A adaptação do método *MIAR*, para a avaliação dos riscos resultantes da exposição a nanomateriais, implicou a redefinição dos parâmetros associados à gravidade e à exposição. A seleção dos parâmetros baseou-se numa análise de métodos de *Control Banding* (CB) previamente identificados, tal como descrito no capítulo anterior. Com este fim, como já foi referido, foram definidos critérios de inclusão e de exclusão para a seleção dos parâmetros a integrar a gravidade e a exposição, tendo como foco o desenvolvimento de uma ferramenta de baixo custo e de fácil aplicação direcionada para a indústria e para laboratórios.

3.3.2 Critérios de inclusão dos especialistas

A validação dos parâmetros do método desenvolvido foi efetuada através da consulta de especialistas nas áreas de Segurança, Higiene e Saúde Ocupacionais, sendo os critérios de inclusão:

- A formação académica superior (no mínimo ao nível da licenciatura);
- A formação complementar em Segurança, Higiene e/ou Saúde Ocupacionais e/ou experiência profissional nesta(a) área(s).

O painel de especialistas foi constituído por um conjunto de especialistas que respondeu nas três rondas efetuadas:

- 44 especialistas na ronda 1.
- 43 especialistas na ronda 2.
- 40 especialistas na ronda 3.

Os questionários foram enviados pessoalmente por correio eletrónico a cada um dos especialistas, elaborado com utilização da ferramenta 'Formulários Google', na qual foram submetidas as respetivas respostas, tendo sido garantido o anonimato dos elementos do grupo de especialistas.

3.3.3 Parâmetros incluídos na análise

Os parâmetros selecionados para integrar o método desenvolvido são divididos em intervalos de valor que irão permitir a atribuição de uma pontuação, consoante a análise da tarefa ou da atividade em questão. Alguns dos parâmetros selecionados, possuem já uma definição para estes intervalos, reunindo um consenso na comunidade científica e/ou sendo definidos por organismos governamentais. Na validação dos parâmetros do método desenvolvido, com utilização do Método Delphi, foram apenas incluídos os parâmetros cujos intervalos de valor ainda não reúnem esse consenso científico.

A tabela 7 apresenta os parâmetros do método proposto e respetiva inclusão ou exclusão da análise Delphi.

Tabela 7 – Parâmetros incluídos e excluídos da validação com utilização do método Delphi

Parâmetro	Inclusão na análise Delphi
Toxicidade	Não
Solubilidade	Não
Tamanho dos nanomateriais	Não
Forma dos nanomateriais	Sim
Estado físico dos nanomateriais	Sim
Quantidade de nanomateriais	Sim
Extensão do impacto	Sim
Frequência da exposição	Sim
Desempenho dos sistemas de prevenção	Sim

Toxicidade

Os perigos específicos de cada produto químico são definidos pelo Sistema Globalmente Harmonizado de classificação e rotulagem de produtos químicos (GHS), o qual lhe atribui uma determinada classificação. Esta classificação consta da ficha de dados de segurança dos produtos químicos, permitindo desta forma informar os utilizadores acerca dos perigos associados aos mesmos.

O método desenvolvido baseou-se na classificação do *International Labour Organization Control Banding Toolkit* (ISO/TS 12901-2:2014, 2014) (ILO, 2006), usada em avaliações de risco químico, que inclui a informação sobre a classificação de perigo constante nas fichas de dados de segurança. A atribuição dos níveis de toxicidade considerados no método, são apresentados na tabela 8.

Uma vez que parâmetro segue as definições estabelecidas da OIT, considera-se que intrinsecamente possui já consenso entre os especialistas da área.

Estes níveis são considerados tanto no caso dos materiais na sua nanoforma, como na sua forma análoga de dimensão superior; as nanopartículas são classificadas em 5 níveis diferentes, de A a E, sendo que o nível A corresponde a um potencial de dano não significativo para a saúde e o grupo E corresponde ao potencial de dano mais elevado (muito grave para a saúde).

Tabela 8 – Classificação de perigo de produtos químicos

	Classificação de produtos químicos pelo GHS		
A	Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 5 / Irritação cutânea, categoria 2 ou 3 / Irritação ocular, categoria 2 / Substâncias não classificadas como perigosas pelo GHS	**Sem potencial de dano significativo para a saúde**	Menos grave
B	Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 4 / STOT SE, qualquer via, categoria 2	**Potencial de dano leve – Ligeiramente tóxico**	
C	Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 3 / STOT SE, qualquer via, categoria 1 / Corrosão cutânea, subcategoria 1A, 1B or 1C / Irritação ocular, categoria 1 / Irritação respiratória / Sensibilização cutânea / STOT RE, qualquer via, categoria 2	**Potencial de dano moderado**	
D	Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 1 ou 2 / Carcinogenicidade, categoria 2 / STOT RE, qualquer via, categoria 1 / Toxicidade reprodutiva	**Potencial de dano grave**	
E	Mutagenicidade / Carcinogenicidade, categoria 1 / Sensibilização respiratória	**Potencial de dano muito grave**	Mais grave

Solubilidade

A solubilidade dos materiais em água é um fator que afeta o seu potencial de dano na saúde humana e partículas insolúveis ou pouco solúveis em água têm associado um maior potencial de dano.

A Comissão Europeia (European Commission, 2013), tal como a *Internacional Standard Organization* (ISO/TS 12901-2:2014, 2014), indicam o limite de 100 $mg.l^{-1}$ para distinguir (nano)materiais solúveis e pouco solúveis / insolúveis. É igualmente indicado que em termos de solubilidade, os nanomateriais pouco solúveis ou insolúveis são considerados preocupantes e os nanomateriais solúveis (com uma solubilidade em água acima de 100 $mg.l^{-1}$) não suscitam preocupação (European Commission, 2013). Assim sendo, considera-se que existe já consenso para este parâmetro entre os especialistas da área.

O método considera dois níveis para a solubilidade, apresentados na tabela 9: o nível A, associado a um potencial de dano para a saúde reduzido, relativo a partículas solúveis e o nível B, referente a partículas insolúveis ou pouco solúveis, associado a um potencial de dano para a saúde elevado.

Tabela 9 – Solubilidade dos nanomateriais

	Solubilidade	
A	Partículas solúveis (solubilidade em água > 100$mg.l^{-1}$)	Menos grave
B	Partículas insolúveis/ pouco solúveis	Mais grave

Tamanho dos nanomateriais

Considera-se que o tamanho dos nanomateriais é uma característica com influência na sua toxicidade. Vários estudos têm demonstrado que a deposição de nanopartículas é profundamente influenciada pela dimensão da partículas, em particular no trato respiratório e ao nível alveolar,

sendo consideravelmente elevada para partículas com diâmetro inferior a 100nm (Juric et al., 2015), (Belluci et al., 2011), (Oberdöster et al., 2005), (Bailey, 1994), (ICRP, 2002), (Bailey, 1994), (Oberdörster, 2001). A diminuição do tamanho das partículas no ar à escala nanométrica (1-100nm) aumenta, de um modo geral, até cerca de 50% a fração de partículas inaladas que se depositam na região alveolar (troca de gás) dos pulmões (Maynard & Kuempel, 2005), (Bailey, 1994).

Vários métodos de CB, para avaliação do risco de exposição a NM, tais como o CB nanotool (Paik et al., 2008), (Zalk et al., 2009), (Bailey, 1994), o GWSNN (Cornelissen et al., 2011), o ISPESL (Belluci et al., 2011), (Giacobbe, Monica, & Geraci, 2009b), o Nano-evaluris (Bouillard & Vignes, 2014) e o OHB (Gridelet et al., 2015), consideram o tamanho de partícula como um parâmetro relevante, sendo na sua maioria consensuais relativamente ao agravamento do risco no caso de NM com tamanho menor ou igual a 100 nm.

É, no entanto, de referir que alguns métodos definem, com base nos estudos da ICRP (Comissão Internacional de Proteção Radiológica) (Bailey, 1994), (ICRP, 2002), (Bailey, 1994), níveis de agravamento do risco em intervalos de tamanho abaixo dos 100nm, não sendo, no entanto, consensuais na definição destes intervalos. É o caso do CB Nanotool (Paik et al., 2008), (Zalk et al., 2009), (Bailey, 1994), que define o intervalo de 1 nm ≤ NM ≤ 10 nm como o mais grave, seguido dos intervalos entre 10nm < NM ≤ 40 nm e 40 nm < NM ≤ 100 nm, considerando o menos agravado o tamanho de partícula acima de 100 nm (NM > 100 nm) e do ISPESL (Belluci et al., 2011), (Giacobbe et al., 2009b), que considera como mais grave o tamanho abaixo dos 10nm, seguido do intervalo entre 10 nm < NM ≤ 70 nm e o menos grave acima dos 70 nm.

Existem também 2 métodos de CB, o GWSNN (Cornelissen et al., 2011) e o OHB (Gridelet et al., 2015) que consideram os intervalos entre 1 nm ≤ NM ≤ 100 nm como o mais grave e de 100 nm ≤ NM ≤100 µm como o menos grave.

Assim sendo, o método proposto segue o consenso relativo à ocorrência de um maior agravamento no caso de nanomateriais com tamanho menor ou igual a 100 nm (nível B) e de um menor agravamento para nanomateriais acima dos 100 nm (Nível A), tal como apresentado na tabela 10.

Tabela 10 – Tamanho dos nanomateriais

	Tamanho de partícula	Menos grave ↕ Mais grave
A	NM >100 nm	
B	NM ≤ 100 nm	

3.4 Cálculo dos níveis de risco

A conceção do método MIAR^{nano} teve por base o método MIAR, sendo que os parâmetros da gravidade e da exposição foram redefinidos visando a sua adaptação para a avaliação do risco decorrente da exposição a nanomateriais.

A gravidade no método original (MIAR) é obtida através da toxicidade do material, sendo esta estratificada em 5 patamares, tal como apresentado na tabela 5. No novo método, a gravidade considera a toxicidade do NM e a quantidade de NM, sendo igualmente dividida em 5 patamares. Caso o material não possua ainda classificação de perigo na sua nanoforma, este parâmetro considera a toxicidade do material análogo (com dimensão superior) sendo esta influenciada pelo tamanho do NM, solubilidade do NM, forma do NM e estado físico do NM.

A seleção dos parâmetros do método MIAR^{nano} resultou de uma análise exaustiva dos métodos de CB existentes e da literatura científica disponível no momento de seu desenvolvimento (tal como apresentado em 3.2.1 e em 3.2.2.1), sendo que a integração dos mesmos no novo método teve igualmente em consideração os princípios do método original (MIAR).

No desenho do método MIAR^{nano}, os princípios do método original foram mantidos, com exceção da correção do aspeto (tal como referido em 3.2); seguindo estes princípios, todos os fatores diretamente associados aos NM manipulados foram integrados no parâmetro da gravidade. Assim sendo, alguns fatores como o estado físico e a quantidade de NM, foram inseridos no parâmetro da gravidade, apesar destes serem muitas vezes associados à exposição, dada a sua influência potencial na emissão de poeiras. Estes pressupostos relativos ao enquadramento destes parâmetros na exposição, são seguidos nos métodos CB que consideram estes mesmos parâmetros e que se encontram identificados na tabela 1, apresentada em 2.4. No processo de definição dos parâmetros do novo método, considerou-se assertiva a integração do estado físico e da quantidade de NM na gravidade, uma vez que se tratam de fatores que influenciam o potencial de dano na saúde humana (tal como descrito em 3.2.2.1).

O método MIAR original considera a extensão do impacto em 4 patamares e a exposição/frequência da ocorrência em 3 patamares, tal como apresentado na tabela 5. O método MIAR^{nano} propõe o parâmetro exposição, obtido pela extensão do impacto e pela frequência da exposição, estratificado em 5 patamares.

O método original considera o desempenho dos sistemas de prevenção e controlo em 5 patamares, apresentados na tabela 5, sendo que no novo método, o parâmetro desempenho dos sistemas de prevenção mantém o mesmo princípio.

O método desenvolvido (*MIAR^{nano}*) permite determinar níveis de risco em locais de trabalho com exposição a NM, identificando pontos críticos de exposição e permitindo a priorização da implementação de medidas de controlo e a sua integração em sistemas ou em modelos de gestão do risco.

A avaliação dos riscos pelo método original (MIAR) é realizada através da obtenção de um índice de risco, calculado pela multiplicação da pontuação de 5 parâmetros, tal como descrito em 2.7: gravidade, extensão do impacto, exposição / frequência de ocorrência do aspecto, desempenho dos sistemas de prevenção e controlo e custos e complexidade técnica das medidas de prevenção / correcção do aspecto. O índice de risco é dividido em 4 níveis, tal como apresentado na tabela 4.

No método MIAR^{nano}, os níveis de risco são divididos em 5 níveis, apresentados na tabela 14, resultando da multiplicação dos valores referentes aos níveis de gravidade e de exposição, divididos pelo valor do desempenho dos sistemas de prevenção. A prioridade das medidas de controlo a serem aplicadas é estabelecida de acordo com o nível de risco obtido, sendo dada prioridade de intervenção aos níveis de risco mais elevados.

Os níveis da gravidade, da exposição e do desempenho dos sistemas de prevenção são obtidos através dos valores atribuidos aos respectivos parâmetros, apresentados na tabela 11.

A atribuição dos valores relativos aos parâmetros da gravidade e da exposição foi realizada de forma a estabelecer igual ponderação para os mesmos, pretendendo-se que os diversos factores tenham igual influência na determinação do nível de risco. Assim sendo, a distribuição percentual dos valores dos parâmetros relativos à toxicidade do NM, à quantidade de NM, à frequência de exposição e à extensão do impacto é a mesma. Inicialmente, considerou-se para cada patamar valores inteiros de 1 a 5, tal como no método original, sendo estes valores ajustados tendo em consideração a redefinição dos parâmetros do método e o princípio de ponderação definido.

É de referir que no método MIAR original, a maioria dos parâmetros considera valores inteiros entre 1 e 5, de acordo com os respetivos patamares, tal como apresentado na tabela 5. A exceção situa-se no parâmetro da gravidade, no qual estes valores são incrementados nos dois patamares correspondentes aos níveis de gravidade mais elevados, mantendo o mesmo princípio que os anteriores nos restantes patamares.No cálculo da gravidade, quando o material não é classificado na sua forma nanométrica, em vez da toxicidade por NM, o método proposto considera a toxicidade do material análogo de maior dimensão, afetado por propriedades físicas e químicas do NM indicativas de toxicidade humana: tamanho, solubilidade, forma e estado físico. Os valores relativos a estes parâmetros foram atribuidos de modo a que o valor da toxicidade do material análogo, quando agravado ao máximo pela soma dos valores das propriedades físicas e químicas, coincida com a ponderação atribuida à toxicidade do NM. Os valores atribuídos à toxicidade no método MIAR^{nano} seguem o princípio da precaução, assegurando que o valor da toxicidade de determinado NM não é inferior ao valor da toxicidade do seu material análogo.

Relativamente ao desempenho dos sistemas de prevenção, os valores foram atribuidos após simulação de diversos cenários, visando obter combinações adequadas no cálculo do nível de risco.

A tabela 11 apresenta os parâmetros do método *MIAR^{nano}*, após validação pelo método Delphi, tal como os respetivos valores atribuídos:

Tabela 11 – Parâmetros do método MIAR^{nano} e respetivos valores

GRAVIDADE (G)		**Valor**
Toxicidade do NM (TN)	Sem potencial de dano significativo para a saúde	7,2
	Potencial de dano leve – Ligeiramente tóxico	14,4
	Potencial de dano moderado	21,6
	Potencial de dano grave	28,8
	Potencial de dano muito grave	36,0
Toxicidade da substância análoga (TS)	Sem potencial de dano significativo para a saúde	4
	Potencial de dano leve – Ligeiramente tóxico	8
	Potencial de dano moderado	12
	Potencial de dano grave	16
	Potencial de dano muito grave	20
Solubilidade dos NM (S)	Partículas solúveis	0,25
	Partículas insolúveis/ pouco solúveis	0,45
Tamanho dos NM (T)	NM >100 nm	0,25
	NM ≤ 100 nm	0,45
Forma dos NM (F)	NM tendencialmente esféricos	0,25
	NM irregulares	0,30
	NM tendencialmente fibrosos	0,45
Estado físico dos NM (EF)	NM sólidos	0,25
	NM líquidos	0,27
	NM em pós granulados	0,30
	NM em pós não granulado	0,40
	NM em aerossol	0,45
Quantidade de NM (QN)	NM < 1 g	4
	1 g ≤ NM < 10 g	8
	10 g ≤ NM < 100 g	12
	100 g ≤ NM < 1000 g	16
	NM ≥ 1000 g	20
EXPOSIÇÃO (Ex)		**Valor**
Extensão do impacto (EI)	Exposição potencial de 1 trabalhador	4
	Exposição potencial de 2 trabalhadores	8
	Exposição potencial de 3 trabalhadores	12
	Exposição potencial de 4 trabalhadores	16
	Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	20
Frequência da exposição (FE)	Atividades com exposição a NM que correspondam a situações pontuais do processo produtivo. Atividades com exposição a NM que ocorrem de forma pontual no máximo até 1 vez por mês (ex. situações acidentais ou pontuais)	4
	Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo, até 3 vezes por mês	8
	Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo, duas vezes por semana	12
	Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	16
	Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente	20
DESEMPENHO DOS SISTEMAS DE PREVENÇÃO (DSP)		**Valor**
Existe uma cultura de melhoria contínua associada ao sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais, com evidências da sua adequada funcionalidade.		20
Existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua.		10
Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com evidências de práticas funcionais.		6
Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com falhas visíveis no seu funcionamento.		4
Não existe sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais ou qualquer controlo da segurança e saúde ocupacionais.		1

Gravidade

A seleção dos parâmetros da gravidade resultou de uma análise exaustiva dos métodos de CB existentes e da literatura científica disponível no momento de seu desenvolvimento (tal como apresentado em 3.2.1 e em 3.2.2.1).

Para determinar a gravidade, primeiro é necessário verificar se o nanomaterial em questão possui ou não classificação de acordo com o regulamento CLP/GHS. Se o nanomaterial tiver já uma classificação atribuída, propõe-se a determinação da gravidade de acordo com a equação (i):

(i) $G = TN \times QN$

Se a substância ainda não estiver classificada, na sua nanoforma, de acordo com o regulamento CLP/GHS, o método considera algumas características físico-químicas dos nanomateriais, indicativas de toxicidade humana, que podem aumentar o nível de gravidade. Assim sendo, para estes casos, propõe-se a obtenção do nível de gravidade pela equação (ii):

(ii) $G = TS \times (T + S + F + EF) \times QN$

A classificação da gravidade (G) divide-se em 5 patamares: Gravidade baixa, média-baixa, média-alta, alta e extrema, tal como apresentado na tabela 12.

Os valores da gravidade, constantes na tabela 12, são obtidos com base nas equações apresentadas em (i) e (ii) e nos valores constantes na tabela 11.

Como referência para estabelecer o limite da gravidade baixa, é proposta a combinação entre uma toxicidade baixa (sem potencial de dano significativo para a saúde, com valor máximo de 4) e uma quantidade de NM baixa (inferior a 1 grama, com valor de 4), o que resulta num valor máximo de 16.

Como referência para estabelecer o limite da gravidade média-baixa, é proposta a combinação entre uma toxicidade leve (potencial de dano leve – Ligeiramente tóxico, com valor máximo de 8) e uma quantidade de NM igual ou superior a 1 g e inferior a 10 g (com valor de 8), o que resulta num valor máximo de 64.

Como referência para estabelecer o limite da gravidade média-alta, é proposta a combinação entre uma toxicidade moderada (potencial de dano moderado, com valor máximo de 12) e uma quantidade de NM igual ou superior a 10 g e inferior a 100 g (com valor de 12), o que resulta num valor máximo de 144.

Como referência para estabelecer o limite da gravidade alta, é proposta a combinação entre uma toxicidade grave (potencial de dano grave, com valor máximo de 16) e uma quantidade de NM igual ou superior a 100 g e inferior a 1000 g (com valor de 16), o que resulta num valor máximo de 256.

Como referência para a gravidade extrema, é proposta uma combinação entre a toxicidade e a quantidade de NM, que corresponda a valores acima de 256.

Tabela 12 – Classificação da gravidade (G) pelo método MIAR^{nano}

Gravidade baixa	G ≤ 16
Gravidade média-baixa	16 < G ≤ 64
Gravidade média-alta	64 < G ≤ 144
Gravidade alta	144 < G ≤ 256
Gravidade extrema	G > 256

Exposição

O método considera que a exposição é determinada pela extensão do impacto e pela frequência de exposição a nanomateriais, sendo proposto o seu cálculo pela equação (iii):

(iii) $Ex = EI \times FE$

A classificação da exposição (E) divide-se em 5 patamares: Exposição baixa, média-baixa, média-alta, alta e extrema, tal como apresentado na tabela 13.

Os valores da exposição, constantes na tabela 13, são obtidos com base na equação (iii) e nos valores apresentados na tabela 11.

Como referência para estabelecer o limite da exposição baixa, é proposta a combinação entre uma extensão de impacto baixa (relativa a exposição potencial de 1 trabalhador, com valor de 4) e uma frequência de exposição baixa (relativa a atividades com exposição a NM que correspondam a situações pontuais do processo produtivo e a atividades com exposição a NM que ocorrem de forma pontual no máximo até 1 vez por mês, com valor de 4), o que resulta num valor máximo de 16.

Como referência para estabelecer o limite da exposição média-baixa, é proposta a combinação entre uma extensão de impacto com exposição potencial de 2 trabalhadores (com valor de 8) e uma frequência de exposição relativa a atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo, até 3 vezes por mês (com valor de 8), o que resulta num valor máximo de 64.

Como referência para estabelecer o limite da exposição média-alta, é proposta a combinação entre uma extensão de impacto com exposição potencial de 3 trabalhadores (com valor de 12) e uma frequência de exposição relativa a atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo, duas vezes por semana (com valor de 12), o que resulta num valor máximo de 144.

Como referência para estabelecer o limite da exposição alta, é proposta a combinação entre uma extensão de impacto com exposição potencial de 4 trabalhadores (com valor de 16) e uma frequência de exposição relativa a atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana (com valor de 16), o que resulta num valor máximo de 256.

Para a exposição extrema, é proposta uma combinação entre uma extensão de impacto e uma frequência de exposição, que corresponda a valores acima de 256.

Tabela 13 – Classificação da exposição (Ex) pelo método MIAR^{nano}

Exposição baixa	Ex ≤ 16
Exposição média-baixa	16 < Ex ≤ 64
Exposição média-alta	64 < Ex ≤ 144
Exposição alta	144 < Ex ≤ 256
Exposição extrema	Ex > 256

Desempenho dos sistemas de prevenção

O método propõe uma classificação em 5 patamares para o desempenho dos sistemas de prevenção, tal como apresentado na tabela 14.

Os valores do desempenho dos sistemas de prevenção, constantes na tabela 14, têm por base os valores apresentados na tabela 11.

Tabela 14 – Classificação do desempenho dos sistemas de prevenção (DSP) pelo método MIAR^{nano}

Desempenho muito bom	20
Desempenho bom	10
Desempenho aceitável	6
Desempenho fraco	4
Desempenho mediocre	1

O desempenho muito bom corresponde à existência de uma cultura de melhoria contínua associada ao sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais, com evidências da sua adequada funcionalidade.

O desempenho bom refere-se à existência de um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais, mas sem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua.

O desempenho aceitável corresponde à não existência de um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com evidências de práticas funcionais.

O desempenho fraco refere-se à não existência de um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com falhas visíveis no seu funcionamento.

O desempenho medíocre corresponde à não existência de um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais ou de qualquer controlo da segurança e saúde ocupacionais.

Nível de risco

O método considera que o Nível de Risco é obtido com base na gravidade, na exposição e no desempenho dos sistemas de prevenção existentes na Organização, sendo proposta a sua determinação de acordo com a equação (iv):

(iv) $$NR = \frac{G \times Ex}{DSP}$$

Os níveis de risco do método MIAR^{nano} são divididos em 5 níveis, de acordo com a tabela 15, sendo o NR1 o de risco mais baixo e o NR5 o de nível de risco máximo.

Tabela 15 – Nível de Risco (NR) pelo método MIAR^{nano}

Nível de Risco	Valor
Nível 1 (NR1)	NR1 ≤ 410
Nível 2 (NR2)	410 < NR2 ≤ 2074
Nível 3 (NR3)	2074 < NR3 ≤ 6554
Nível 4 (NR4)	6554 < NR4 ≤ 16000
Nível 5 (NR5)	NR5 > 16000

O valor do nível de risco é obtido com base nos valores previamente determinados para a gravidade, para a exposição e para o desempenho dos sistemas de prevenção (apresentados nas tabelas 12, 13 e 14). Os valores fronteira foram baseados nos seguintes pressupostos:

- O nível de risco resulta da combinação da gravidade, da exposição e do desempenho dos sistemas de prevenção, sendo que os valores fronteira no que respeita à gravidade consideram os valores da toxicidade do material análogo; com este princípio pretende-se garantir que o valor da toxicidade do NM obtido na aplicação do método, é sempre igual ou superior ao do material análogo. Assim sendo, os valores dos patamares da toxicidade do material análogo encontram-se alinhados com os valores dos patamares dos parâmetros relativos à quantidade, à extensão do impacto e à frequência de exposição, de forma a que estes parâmetros tenham a mesma ponderação.

- Os valores fronteira propostos, para os níveis de risco de 1 a 4, consideram os níveis de gravidade e de exposição do patamar seguinte (por exemplo, o nível de risco baixo (NR1) conta com um nível médio-baixo para a gravidade e para a exposição) combinados com um nível de desempenho dos sistemas de prevenção bom. É também assumido que valores do nível de risco 5 resultam de uma combinação entre a gravidade, a exposição e o desempenho dos sistemas de prevenção que corresponda a pontuações acima do valor do nível de risco 4.

Assim sendo, os valores fronteira de cada nível de risco são obtidos da seguinte forma:

Nível de Risco 1 (NR1)

Como referência para estabelecer o limite máximo do NR1, é proposta a combinação entre um nível de gravidade médio-baixo (valor máximo de 64), um nível de exposição médio-baixo (valor máximo de 64) e um desempenho dos sistemas de prevenção bom (valor de 10), o que resulta num valor máximo de 410.

Valores de 410 ou abaixo são igualmente atingidos com diferentes combinações entre as variáveis associadas à gravidade, à exposição e ao desempenho dos sistemas de prevenção.

Nível de Risco 2 (NR2)

Como referência para estabelecer o limite máximo do NR2, é proposta a combinação entre um nível de gravidade médio-alto (valor máximo de 144), um nível de exposição médio-alto (valor máximo de 144) e um desempenho dos sistemas de prevenção bom (valor de 10), o que resulta num valor máximo de 2074.

Pontuações de 2074 ou abaixo são igualmente atingidas com diferentes combinações entre as variáveis associadas à gravidade, à exposição e ao desempenho dos sistemas de prevenção.

Nível de Risco 3 (NR3)

Como referência para estabelecer o limite máximo do NR3, é proposta a combinação entre um nível de gravidade alto (máximo de 256), um nível de exposição alto (máximo de 256) e um desempenho dos sistemas de prevenção bom (valor de 10), o que resulta num valor máximo de 6554.

Pontuações de 6554 ou abaixo são igualmente atingidas com diferentes combinações entre as variáveis associadas à gravidade, à exposição e ao desempenho dos sistemas de prevenção.

Nível de Risco 4 (NR4)

Como referência para estabelecer o limite máximo do NR4, é proposta a combinação entre um nível de gravidade extremo (valor máximo de 400), um nível de exposição extremo (valor máximo de 400) e um desempenho dos sistemas de prevenção bom (valor de 10), o que resulta num valor máximo de 16000.

Pontuações de 16000 ou abaixo são igualmente atingidas com diferentes combinações entre as variáveis associadas à gravidade, à exposição e ao desempenho dos sistemas de prevenção.

Nível de Risco 5 – Elevado

Como referência para o nível de risco elevado, é proposta uma combinação entre a gravidade, a exposição e o desempenho dos sistemas de prevenção que corresponda a pontuações acima de 16000.

A determinação dos limites superiores associados aos níveis de risco pode ser visualizada na matriz de risco apresentada na tabela 16.

A matriz de risco do método *MIAR*^{nano}, tratando-se de uma matriz semi-quantitativa que combina os parâmetros gravidade, extensão do impacto e desempenho dos sistemas de prevenção, pretende de forma fácil propiciar uma visão clara dos níveis de risco considerados no limite superior em cada um dos patamares. Cada um dos parâmetros é dividido em 5 patamares, tal como os níveis de risco, visando obter um número de combinações que conduza a uma seleção assertiva do nível de risco. Os 5 níveis de risco foram estabelecidos por meio de uma escala, apresentada na tabela 15, a qual determina o ponto de corte entre os níveis de risco e cujos valores são resultantes do cálculo obtido pela equação (iv). A identificação dos níveis de risco é efetuada através de cores, sendo que o verde corresponde ao nível baixo (NR1), o amarelo ao nível médio-baixo (NR2), o laranja ao nível médio-alto (NR3), o vermelho ao nível alto (NR4) e o roxo ao nível extremo (NR5).

Tabela 16 – Matriz de risco com os valores fronteira do método MIAR^{nano}

			16,0	64,0	144,0	256,0	400,0			
			GRAVIDADE							
			Baixa	Média-baixa	Média-alta	Alta	Extrema			
16	EXPOSIÇÃO	Baixa	13	51	115	205	320	Muito bom	DESEMPENHO DOS SISTEMAS DE PREVENÇÃO	20
16			26	102	230	410	640	Bom		10
16			43	171	384	683	1067	Aceitável		6
16			64	256	576	1024	1600	Fraco		4
16			256	1024	2304	4096	6400	Mediocre		1
64		Média-baixa	51	205	461	819	1280	Muito bom		20
64			102	410	922	1638	2560	Bom		10
64			171	683	1536	2731	4267	Aceitável		6
64			256	1024	2304	4096	6400	Fraco		4
64			1024	4096	9216	16384	25600	Mediocre		1
144		Média-alta	115	461	1037	1843	2880	Muito bom		20
144			230	922	2074	3686	5760	Bom		10
144			384	1536	3456	6144	9600	Aceitável		6
144			576	2304	5184	9216	14400	Fraco		4
144			2304	9216	20736	36864	57600	Mediocre		1
256		Alta	205	819	1843	3277	5120	Muito bom		20
256			410	1638	3686	6554	10240	Bom		10
256			683	2731	6144	10923	17067	Aceitável		6
256			1024	4096	9216	16384	25600	Fraco		4
256			4096	16384	36864	65536	102400	Mediocre		1
400		Extrema	320	1280	2880	5120	8000	Muito bom		20
400			640	2560	5760	10240	16000	Bom		10
400			1067	4267	9600	17067	26667	Aceitável		6
400			1600	6400	14400	25600	40000	Fraco		4
400			6400	25600	57600	102400	160000	Mediocre		1

3.5 Caracterização das atividades e dos materiais

Foi efetuado um levantamento de atividades industriais de tratamento dos nanomateriais, de atividades de laboratório de controlo de qualidade dos nanomateriais e das características dos nanomateriais manipulados nas mesmas, com o intuito de criar cenários de exposição ocupacional a NM, permitindo assim a análise da reprodutibilidade e da fiabilidade do método proposto (MIAR^{nano}).

Existe uma grande variedade de técnicas de produção de NM que são tipicamente divididas em duas abordagens principais: *Bottom-up* e *Top-Down* (figura 5).

Na abordagem *Top-down* parte-se de materiais de grandes dimensões (*Bulk*), que vão sendo reduzidos progressivamente até à escala nanométrica. Este tipo de abordagens usa métodos mecânicos, sendo muito comum a utilização de diferentes técnicas de moagem. Na abordagem *Bottom-up* começa-se pelos componentes à escala atómica e molecular e, a partir destes, forma-se o sistema em estruturas ordenadas. Este tipo de abordagem baseia-se em princípios fisico-quimicos de auto-organização de átomos e moléculas, podendo incluir processos em fase gasosa (aerossol) ou líquida (precipitação, sol-gel) (Arole & Munde, 2014), (Nentwich, 2011).

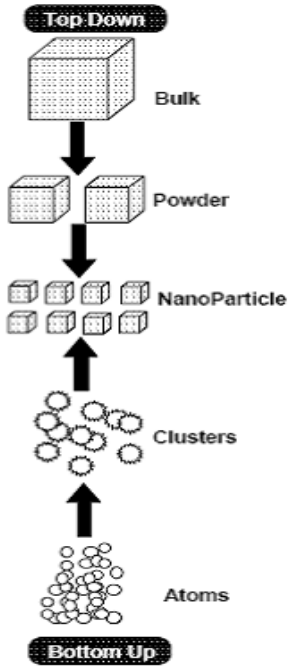


Figura 5 – Abordagens Top Down e Bottom Up para a produção de NM (Arole & Munde, 2014)

O levantamento de atividades industriais e de laboratório foi realizado numa empresa fabricante de nanomateriais, a Innovnano – Materiais Avançados, SA. No processo de fabrico da Innovnano, a síntese dos nanomateriais é realizada por um método único e inovador, a síntese por detonação de emulsões (EDS), cujas etapas do processo de produção de NM são apresentadas na figura 6.

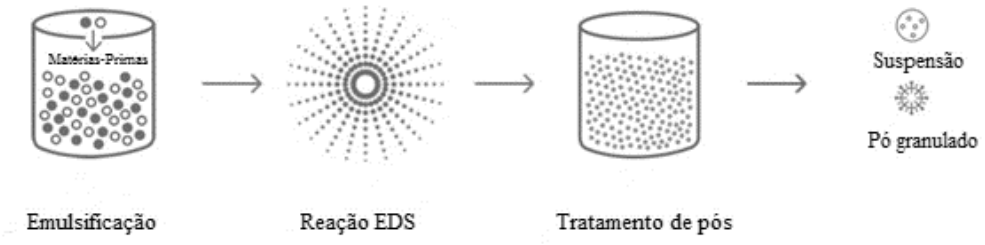


Figura 6 – Etapas do processo de fabrico da Innovnano

O processo de fabrico consiste numa etapa de emulsificação, na qual os precursores são introduzidos numa emulsão, seguido da etapa de síntese por detonação (Reação EDS), na qual os precursores reagem com o oxigénio proveniente da fase oxidante da emulsão. Após a síntese, os NM são recolhidos e dão entrada na unidade de tratamento de pós, sendo então submetidos a tratamentos térmicos, crivagem, moagem e atomização, para dar origem ao produto final (NM em pó granulado ou em suspensão).

As atividades industriais descritas em 3.5.1 correspondem à etapa de tratamento de pós, que ocorre após a síntese dos NM.

3.5.1 Atividades com manipulação de nanomateriais

São descritas 4 atividades de tratamento de nanomateriais em contexto industrial e 2 atividades de controlo de qualidade em laboratório:

1. Preparação de suspensão para a moagem (Industrial).
2. Recolha de nanomateriais após tratamento térmico (Industrial).
3. Recolha de nanomateriais após atomização (Industrial).
4. Crivagem a seco (Industrial).

1. Preparação de amostras para análise DRX (Difração de raio-x) (Laboratorial).
2. Medição da densidade aparente (Laboratorial).

1) Preparação de suspensão para moagem (Industrial)

A atividade de preparação de suspensão para moagem, consiste no acionamento e regulação da agitação do depósito (figura 7a) e na introdução manual dos nanomateriais (em pó) de um balde para o depósito com agitação (figura 7b), com o auxílio de uma pá.



Figura 7 a) e b) – Regulação da agitação do depósito e introdução manual do pó do balde para o depósito com agitação

2) Recolha de nanomateriais após tratamento térmico (Industrial)

A atividade consiste na remoção dos nanomateriais (pós) de um forno, depois de serem submetidos a um tratamento térmico. O colaborador procede à abertura do forno para promover o arrefecimento (figuras 8a e 8b) e remove os tabuleiros do interior do forno para uma bancada (figura 8c). Os nanomateriais são, então, transferidos manualmente dos tabuleiros para baldes, com o auxílio de uma pá (figura 8d).



Figura 8 a), b), c) e d) – Abertura dos fornos para promover o arrefecimento, remoção dos tabuleiros com o pó tratado para a bancada e remoção manual do pó tratado dos tabuleiros para baldes

3) Recolha de nanomateriais após atomização (Industrial)

A atividade consiste na recolha dos nanomateriais após serem submetidos a atomização. O colaborador retira o depósito do atomizador (figuras 9a e 9b) e transfere manualmente os nanomateriais (em pó) do depósito para um balde (figura 9c). No final da operação, torna a colocar o depósito no atomizador (figura 9d).



Figura 9 a), b), c) e d) – Remoção manual do depósito metálico do atomizador e transferência do pó do depósito do atomizador para o balde

4) Crivagem a seco (Industrial)

A atividade de crivagem a seco dos nanomateriais consiste na introdução manual dos nanomateriais (em pó) num crivo industrial e posterior remoção do pó crivado. No tabuleiro

superior do crivo, o colaborador realiza a introdução manual do pó no interior de um dispositivo do crivo industrial (figura 10a) e remove o pó remanescente da parte exterior do dispositivo para um saco (figuras 10b e 10c). Posteriormente, remove o recipiente com o pó crivado, da parte inferior do crivo: a parte inferior do crivo está ligada a um saco, no qual são depositados os pós automaticamente durante a crivagem (figura 11a); o colaborador remove o saco da cavidade (figura 11b) e fecha-o, mantendo-o dentro do recipiente de recolha (figura 11c).

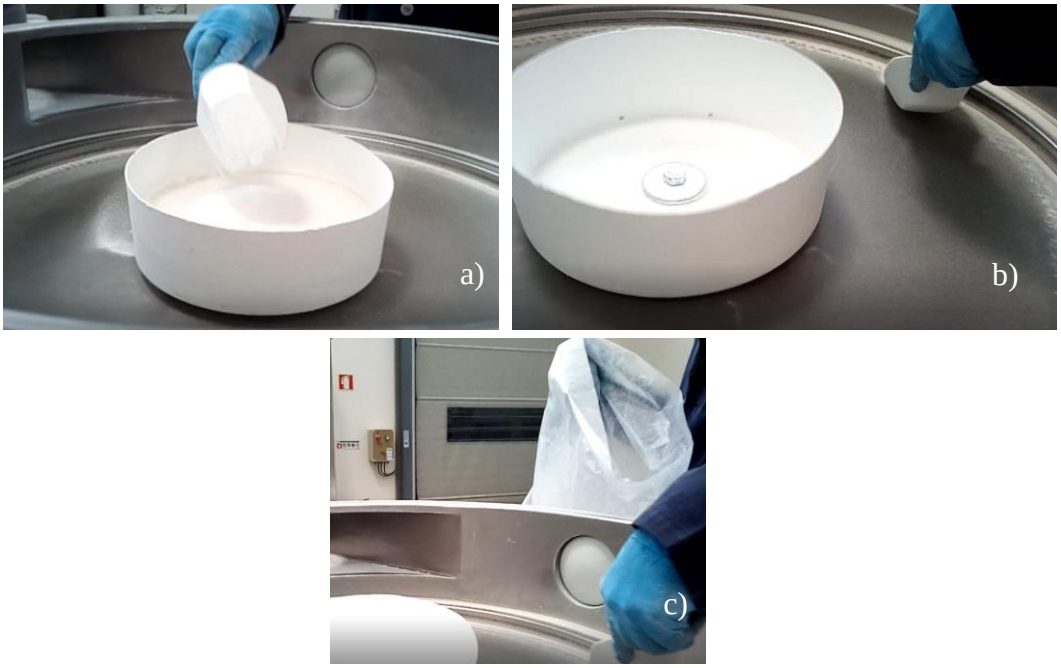


Figura 10 a), b) e c) – Introdução manual do pó no interior do dispositivo (branco) do crivo industrial e remoção do pó remanescente na parte exterior do dispositivo para um saco

Nota: a introdução do pó é realizada no tabuleiro superior do crivo.



Figura 11 a), b) e c) – Remoção do recipiente com pó crivado, da parte inferior do crivo

1) Preparação de amostras para análise DRX (Laboratorial)

A preparação de amostras para análise dos nanomateriais (em pó) por difração de raio-X (DRX) é realizada manualmente com a colocação do pó na placa que será utilizada para análise no equipamento. O colaborador retira o pó do frasco com auxílio de uma espátula (figura 12a) e introduz na placa de vidro (figura 12b); coloca então o vidro em cima da placa (figura 13a) e remove o excesso com auxílio de um pincel (figura 13b), obtendo a amostra preparada para a análise DRX (figura 13c).

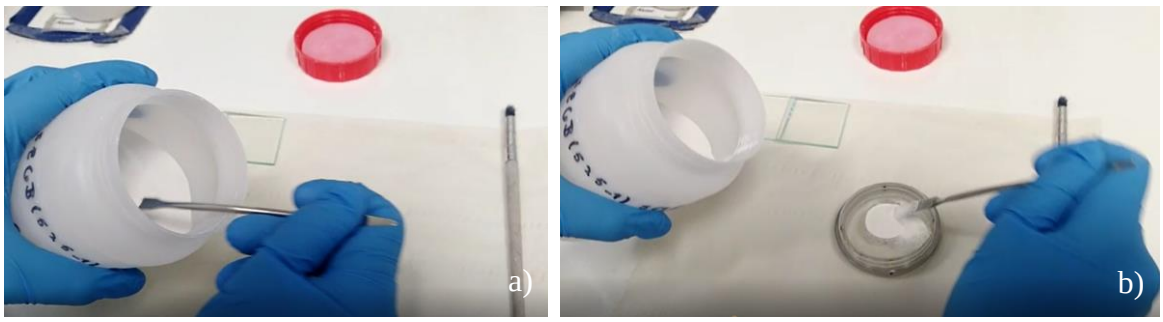


Figura 12 a) e b) – Remoção manual do pó do frasco com a espátula e introdução na placa

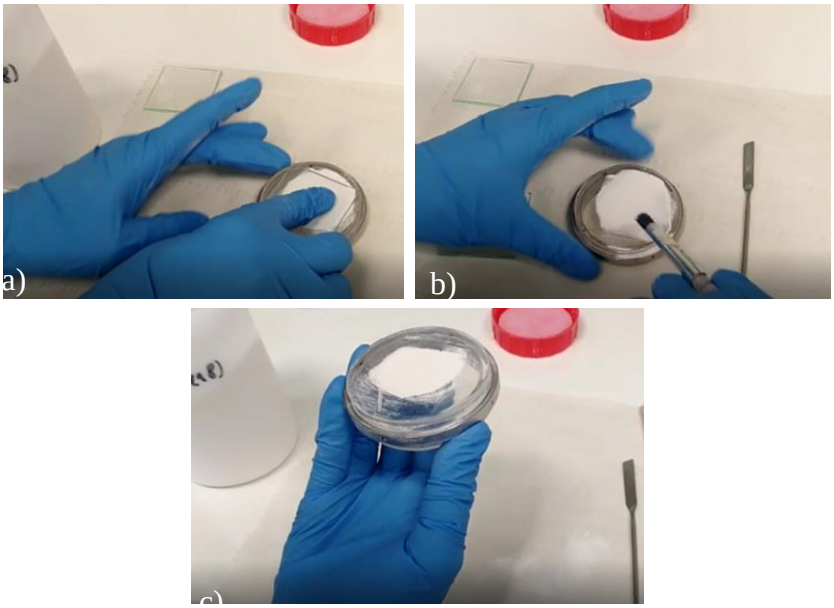


Figura 13 a), b) e c) – Colocação do vidro em cima da placa e remoção do excesso de pó com um pincel

2) Medição da densidade aparente (Laboratorial)

A medição da densidade aparente é realizada através da introdução manual dos nanomateriais (em pó) no equipamento (no funil de Hall) (figura 14a) deixando a amostra fluir até transbordar o copo

(figuras 14b, 14c e 15a). O colaborador remove o excesso de pó, limpa o exterior do copo (figura 15b) e procede à pesagem do mesmo (figura 15c).



Figura 14 a), b) e c) – Introdução manual do pó no equipamento

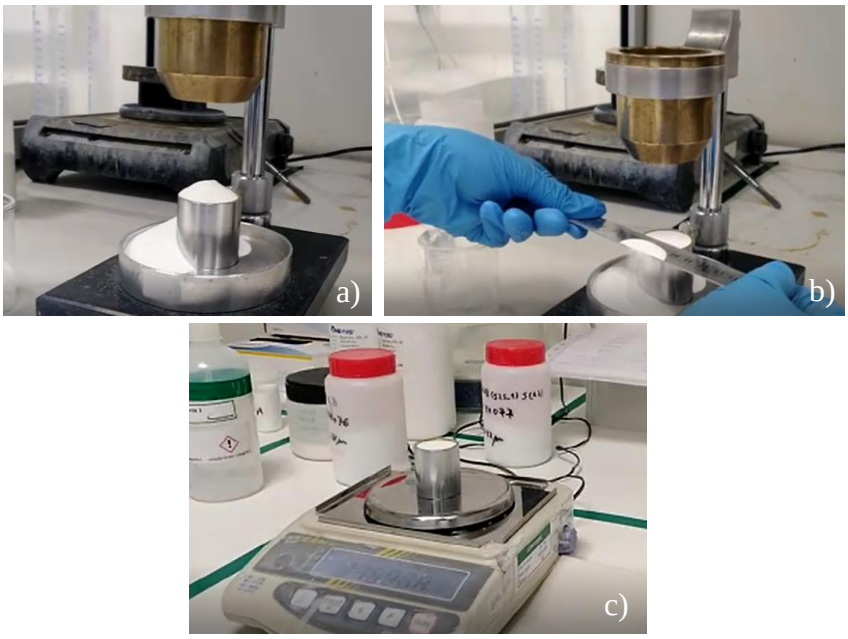


Figura 15 a), b) e c) – Remoção do excesso de pó e pesagem do mesmo

3.5.2 Características dos NM manipulados

Na análise de risco efetuada para validação do método são considerados 2 nanomateriais distintos: um nanomaterial potencialmente não perigoso (Zircónia estabilizada com Ítria granulada – YSZ) e

um nanomaterial potencialmente perigoso (Liga metálica granulada de níquel com uma Zircónia estabilizada com Ítria – YSZ-MM).

Tendo como finalidade a análise da reprodutibilidade e da fiabilidade, a caracterização inclui os seguintes parâmetros: toxicidade, solubilidade, tamanho, forma, estado físico, quantidade e densidade.

3.5.2.1 Nanomaterial (NM) potencialmente não perigoso (YSZ)

Toxicidade / Solubilidade do NM

Os dados referentes à toxicidade e à solubilidade do NM YSZ (Zircónia estabilizada com Ítria) tiveram como fonte a ficha de dados de segurança referente à YSZ granulada, que se encontra apresentada no anexo A (fichas de dados de segurança). De acordo com as informações fornecidas pela empresa, este NM não possui ainda classificação pelo CLP/GHS, sendo que na ficha de dados de segurança a classificação de perigo refere-se à sua substância análoga (com tamanho superior), que é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa. Quanto à solubilidade, de acordo com a ficha de dados de segurança, a substância é insolúvel em água.

Forma do NM/ Estado físico

O nanomaterial em questão encontra-se no estado físico de pó granulado, tendo uma forma tendencialmente esférica, tal como apresentado nas figuras 16a e 16b, cedidas pela empresa, obtidas por SEM (Scanning Electron Microscope). As figuras 16a e 16b apresentam imagens obtidas por SEM de um agregado de NM de Zircónia dopada com Ítria (YSZ), sob a forma de grânulos, com resolução de 100µm e de 10µm respetivamente.

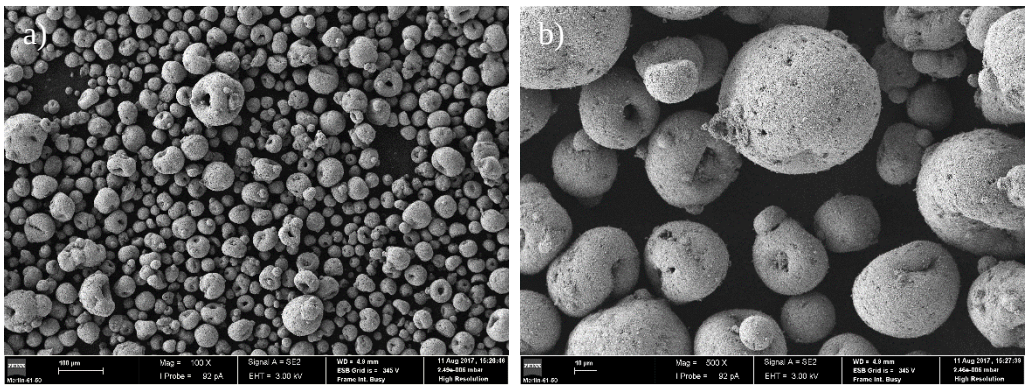


Figura 16 a) e b) – Imagens de YSZ granulado obtidas por SEM

Tamanho do NM

O tamanho dos NM considerado em cada um dos cenários de exposição à YSZ, tiveram por base medições em tempo real, obtidas com um equipamento portátil de medição, *DiscMini*. Os dados relativos ao tamanho médio dos NM em cada uma das atividades contempladas neste estudo encontram-se sumarizadas na tabela 17.

Tabela 17 – Tamanho médio do NM (YSZ) por atividade

Atividade	Tamanho médio (nm)
Preparação de suspensão para moagem (Industrial)	87
Remoção de NM após tratamento térmico (Industrial)	88
Recolha de nanomateriais após atomização (Industrial)	104
Crivagem a seco (Industrial)	55
Preparação de amostras para DRX (Difração de raios-X) (Laboratório)	48
Medição da densidade aparente (Laboratório)	113

Na tabela 16, é possível verificar que o tamanho de partícula difere consoante a atividade industrial em questão, sendo que os tamanhos mais baixos de NP se concentram nas etapas de remoção de NM após tratamento térmico, de crivagem e de preparação de suspensão para moagem e, de tamanho mais elevado na etapa de atomização. Este facto está relacionado com a etapa do processo de tratamento a que o NM é submetido: na etapa de tratamento térmico, são removidas as impurezas orgânicas dos NM através do calor, as etapas de crivagem e de moagem promovem a desaglomeração dos NM, que são posteriormente atomizados para formar os NM granulados, de acordo com as especificações do Cliente (produto final). Nas atividades de laboratório, o tamanho de NP prende-se com a amostra em questão, que pode ser proveniente de qualquer etapa do processo.

Estado físico/ Quantidade

As informações sobre a quantidade foram obtidas através de levantamento de dados nos locais de trabalho e por observação das atividades, sendo apresentados na tabela 18.

Tabela 18 – Quantidade de NM por atividade

Atividade	Estado físico	Quantidade
Remoção de pós após tratamento térmico	Pó granulado	75kg
Preparação de suspensão para moagem (dispersão)	Pó granulado	10kg
Recolha no atomizador	Pó granulado	20kg
Crivagem a seco	Pó granulado	75kg
Preparação de amostras para DRX (Difração de raios-X)	Pó granulado	2g
Medição da densidade aparente	Pó granulado	50g

Densidade real

Os valores da densidade real da YSZ, cedidos pela empresa, foram obtidos por picnometria de Hélio, tendo-se considerado uma densidade média de 5.6 g/cm³. Os resultados das medições de picnometria são apresentados no anexo B (Medições da densidade (picnometria)).

3.5.2.2 Nanomaterial (NM) potencialmente perigoso (YSZ-MM)

Toxicidade / Solubilidade

Os dados referentes à toxicidade e à solubilidade do NM YSZ-MM (Liga metálica de níquel com uma zircónia estabilizada com Ítria, granulada) tiveram como fonte a ficha de dados de segurança do mesmo, que se apresenta no anexo A (fichas de dados de segurança) e em informações

disponibilizadas pela empresa. De acordo com as informações obtidas, esta substância não possui classificação pelo CLP/GHS na sua nanoforma, sendo que os dados relativos à toxicidade se referem à sua substância análoga (com tamanho superior), sendo esta classificada pelo CLP/GHS da seguinte forma: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea. De acordo com os dados recolhidos na ficha de dados de segurança, desconhece-se a solubilidade da substância.

Forma do NM/ Estado físico

O nanomaterial em questão encontra-se no estado físico de pó granulado, tendo uma forma tendencialmente esférica, tal como apresentado nas imagens cedidas pela empresa, obtidas por SEM (*Scanning Electron Microscopy*) e por TEM (*Transmission Electron Microscopy*). A figura 17a apresenta uma imagem de um aglomerado de NM de liga metálica de níquel com uma zircónia estabilizada com Ítria (YSZ-MM), sob a forma de grânulos, obtidas por SEM (resolução de 250 µm) e a figura 17b apresenta uma imagem de NM de liga metálica de níquel com uma zircónia estabilizada com Ítria (YSZ-MM), sob a forma de grânulos, obtida por TEM (resolução de 10 nm).

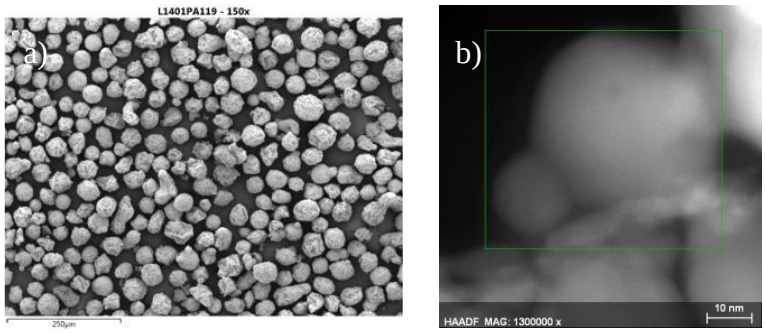


Figura 17 a) e b) – Imagens de YSZ-MM obtida por SEM e por TEM respetivamente

Tamanho do NM

Não foram obtidos dados concretos quanto ao tamanho destes NM (YSZ-MM), tendo-se considerado como sendo igual ou inferior a 100 nm, com base nas informações fornecidas pela empresa e por observação da imagem obtida por TEM apresentada na figura 18b.

Estado físico/ Quantidade

Relativamente ao estado físico e à quantidade consideraram-se as mesmas características da substância YSZ, apresentadas na tabela 18.

Densidade real

Os valores da densidade real da YSZ-MM, cedidos pela empresa, foram obtidos por picnometria de Hélio, tendo-se considerado uma densidade média de 5.8 g/cm³. Os resultados das medições de picnometria são apresentados no anexo B (Medições da densidade (picnometria)).

3.5.3 Cenários de exposição a nanomateriais

3.5.3.1 Cenários de exposição considerados na análise da reprodutibilidade e da fiabilidade pelo método Delphi

Os cenários industriais e laboratoriais, considerados na análise da reprodutibilidade e da fiabilidade pelo método Delphi, basearam-se em situações reais em contexto de trabalho. As características dos cenários apresentadas nas tabelas (da tabela 19 à tabela 28) resultam do levantamento de informações nos locais de trabalho e de dados disponibilizados pela empresa, sendo que algumas dessas características foram ficcionadas, visando testar diferentes cenários.

As tabelas apresentadas (da tabela 19 à tabela 28) contém as informações fornecidas aos especialistas de forma a permitir a aplicação do método em cada um dos cenários.

- Cenário 1 (Industrial): Preparação de suspensão para moagem, com introdução de um nanomaterial potencialmente não perigoso, em condições favoráveis de segurança e saúde ocupacionais.

Tabela 19 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 1

Toxicidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.
Solubilidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM é insolúvel.
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	De acordo com medições de NM no ambiente de trabalho, durante a atividade, o NM tem tamanho médio de 87 nm.
Estado físico	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, o NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, são manipulados cerca de 10 kg de NM na tarefa em questão.
Extensão do impacto	A tarefa é executada por 1 trabalhador (não havendo presença de outros colaboradores na envolvente).
Frequência da exposição	A tarefa é executada duas vezes por semana, durante alguns minutos.
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua. A empresa cumpre com todos os requisitos legais e normativos no âmbito da SSO e em particular no que respeita às boas práticas na manipulação de NM. A empresa procura identificar e implementar com regularidade oportunidades de melhoria da SSO, contando com o envolvimento de todos os colaboradores.

- Cenário 2 (Industrial): Tratamento de pós – Remoção de um nanomaterial (NM) potencialmente perigoso de um forno após tratamento térmico, em condições desfavoráveis de segurança e saúde ocupacionais.

Tabela 20 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 2

Toxicidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.
Solubilidade do NM	Desconhece-se a solubilidade do NM.
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem tamanho inferior a 100 nm.
Estado físico	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, o NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, são manipulados cerca de 75 kg de NM na tarefa em questão.
Extensão do impacto	Estão potencialmente expostos 4 trabalhadores.
Frequência da exposição	A tarefa é executada diariamente, de forma contínua.
Desempenho dos sistemas de prevenção	Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais instituído ou qualquer controlo da segurança e saúde ocupacionais. Existe apenas um uso pontual de equipamentos de proteção individual.

- Cenário 3 (Industrial): Recolha de um nanomaterial (NM) potencialmente não perigoso após atomização, em condições desfavoráveis de segurança e saúde ocupacionais.

Tabela 21 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 3

Toxicidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.
Solubilidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM é insolúvel.
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	De acordo com medições de NM no ambiente de trabalho, durante a atividade, o NM tem tamanho médio de 103 nm.
Estado físico	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, o NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, são manipulados cerca de 20kg de NM na tarefa em questão.
Extensão do impacto	A tarefa é executada por 1 trabalhador (não havendo presença de outros colaboradores na envolvente).
Frequência da exposição	A tarefa é executada 2 vezes por semana, durante alguns minutos.
Desempenho dos sistemas de prevenção	Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais instituído ou qualquer controlo da segurança e saúde ocupacionais. Existe apenas um uso pontual de equipamentos de proteção individual.

- Cenário 4 (Industrial): Crivagem a seco, de um nanomaterial (NM) potencialmente perigoso, em condições desfavoráveis de segurança para os trabalhadores.

Tabela 22 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 4

Toxicidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.
Solubilidade do NM	Desconhece-se a solubilidade do NM.
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem tamanho inferior a 100 nm.
Estado físico	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, o NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, são manipulados cerca de 75 kg de NM na tarefa em questão.
Extensão do impacto	A tarefa é executada por 2 trabalhadores (não havendo presença de outros colaboradores na envolvente).
Frequência da exposição	A tarefa é executada cerca de 3 vezes por semana, durante alguns minutos.
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua. A empresa cumpre com todos os requisitos legais e normativos no âmbito da SSO e em particular no que respeita às boas práticas na manipulação de NM. A empresa procura identificar e implementar com regularidade oportunidades de melhoria da SSO, contando com o envolvimento de todos os colaboradores.

- Cenário 5 (Industrial): Crivagem a seco, de um nanomaterial (NM) potencialmente perigoso, em condições desfavoráveis de segurança para os trabalhadores.

Tabela 23 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 5

Toxicidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.
Solubilidade do NM	Desconhece-se a solubilidade do NM.
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem tamanho inferior a 100 nm.
Estado físico	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, o NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, são manipulados cerca de 75 kg de NM na tarefa em questão.
Extensão do impacto	A tarefa é executada por 2 trabalhadores (não havendo presença de outros colaboradores na envolvente).
Frequência da exposição	A tarefa é executada cerca de 3 vezes por semana, durante alguns minutos.
Desempenho dos sistemas de prevenção	Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais instituído ou qualquer controlo da segurança e saúde ocupacionais. Existe apenas um uso pontual de equipamentos de proteção individual.

- Cenário 6 (Laboratorial): Preparação de amostras para análise DRX, de um nanomaterial (NM) potencialmente não perigoso, em condições favoráveis de segurança e saúde ocupacionais.

Tabela 24 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 6

Toxicidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.
Solubilidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM é insolúvel.
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	De acordo com medições de NM no ambiente de trabalho, durante a atividade, o NM tem tamanho médio de 49 nm.
Estado físico	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, o NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, são manipulados cerca de 2g de NM na tarefa em questão.
Extensão do impacto	A tarefa é executada por 1 trabalhador (não havendo presença de outros colaboradores na envolvente).
Frequência da exposição	A tarefa é executada várias vezes ao dia, durante cerca de 1 minuto.
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua. A empresa cumpre com todos os requisitos legais e normativos no âmbito da SSO e em particular no que respeita às boas práticas na manipulação de NM. A empresa procura identificar e implementar com regularidade oportunidades de melhoria da SSO, contando com o envolvimento de todos os colaboradores.

- Cenário 7 (Laboratorial): Preparação de amostras para análise DRX, de um nanomaterial (NM) potencialmente não perigoso, em condições desfavoráveis de segurança e saúde ocupacionais.

Tabela 25 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 7

Toxicidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.
Solubilidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM é insolúvel.
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	De acordo com medições de NM no ambiente de trabalho, durante a atividade, o NM tem tamanho médio de 49 nm.
Estado físico	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, o NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, são manipulados cerca de 2g de NM na tarefa em questão.
Extensão do impacto	A tarefa é executada por 1 trabalhador (não havendo presença de outros colaboradores na envolvente).
Frequência da exposição	A tarefa é executada várias vezes ao dia, durante cerca de 1 minuto.
Desempenho dos sistemas de prevenção	Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais instituído ou qualquer controlo da segurança e saúde ocupacionais. Existe apenas um uso pontual de equipamentos de proteção individual.

- Cenário 8 (Laboratorial): Preparação de amostras para análise DRX, de um nanomaterial (NM) potencialmente perigoso, em condições desfavoráveis de segurança e saúde ocupacionais.

Tabela 26 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 8

Toxicidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.
Solubilidade do NM	Desconhece-se a solubilidade do NM.
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem tamanho inferior a 100 nm.
Estado físico	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, o NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, são manipulados cerca de 2g de NM na tarefa em questão.
Extensão do impacto	A tarefa é executada por 1 trabalhador (não havendo presença de outros colaboradores na envolvente).
Frequência da exposição	A tarefa é executada várias vezes ao dia, durante cerca de 1 minuto.
Desempenho dos sistemas de prevenção	Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais instituído ou qualquer controlo da segurança e saúde ocupacionais. Existe apenas um uso pontual de equipamentos de proteção individual.

- Cenário 9 (Laboratorial): Medição da densidade aparente, de um nanomaterial (NM) potencialmente não perigoso, em condições favoráveis de segurança e saúde ocupacionais.

Tabela 27 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 9

Toxicidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.
Solubilidade do NM	Desconhece-se a solubilidade do NM.
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem tamanho inferior a 100 nm.
Estado físico	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, o NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, são manipulados cerca de 50 g de NM na tarefa em questão.
Extensão do impacto	Estão potencialmente expostos 2 trabalhadores.
Frequência da exposição	A tarefa é executada várias vezes ao dia, durante alguns minutos.
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua. A empresa cumpre com todos os requisitos legais e normativos no âmbito da SSO e em particular no que respeita às boas práticas na manipulação de NM. A empresa procura identificar e implementar com regularidade oportunidades de melhoria da SSO, contando com o envolvimento de todos os colaboradores.

- Cenário 10 (Laboratorial): Medição da densidade aparente, de um nanomaterial (NM) potencialmente perigoso, em condições desfavoráveis de segurança e saúde ocupacionais.

Tabela 28 – Características dos nanomateriais e das atividades referentes ao cenário 10

Toxicidade do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.
Solubilidade do NM	Desconhece-se a solubilidade do NM.
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem tamanho inferior a 100 nm.
Estado físico	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, o NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	De acordo com as informações fornecidas pela empresa e recolhidas no posto de trabalho, são manipulados cerca de 50 g de NM na tarefa em questão.
Extensão do impacto	Estão potencialmente expostos 2 trabalhadores.
Frequência da exposição	A tarefa é executada várias vezes ao dia, durante alguns minutos.
Desempenho dos sistemas de prevenção	Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais instituído ou qualquer controlo da segurança e saúde ocupacionais. Existe apenas um uso pontual de equipamentos de proteção individual.

3.5.3.2 Cenários de exposição considerados na análise da fiabilidade por comparação das medições quantitativas e da aplicação do método MIAR^{nano}

Os cenários considerados na análise da fiabilidade por comparação das medições quantitativas e da aplicação do método correspondem a situações em contexto real de trabalho. Ao contrário dos cenários considerados na análise Delphi, as características são fiéis à realidade das condições dos locais de trabalho, de modo a possibilitar a comparação entre as medições quantitativas efetuadas em contexto real de trabalho e a aplicação do método MIAR^{nano} nas mesmas condições de trabalho.

As características dos cenários apresentadas nas tabelas (da tabela 29 à tabela 34) resultam do levantamento de informações sobre as atividades e sobre os nanomateriais manipulados e também na recolha de evidências nos locais de trabalho.

Para este fim foram considerados 6 cenários de exposição com base nas mesmas atividades consideradas em 3.5.1: Preparação de suspensão para a moagem, recolha de NM após tratamento térmico, recolha de NM após atomização, crivagem a seco, preparação de amostras para análise DRX e medição da densidade aparente.

Os resultados da análise quantitativa das medições são comparados com a aplicação do método considerando duas situações distintas: A manipulação de um material potencialmente não perigoso (YSZ), que corresponde à situação real de trabalho e uma situação simulada, com manipulação de um material potencialmente perigoso (YSZ-MM).

Os cenários simulados para cada uma das atividades, consideram as mesmas condições no que respeita à forma do NM (que é igualmente esférica no caso da YSZ-MM), ao tamanho do NM (que

coincide com o tamanho obtido nas medições quantitativas), ao estado físico do NM (que é igualmente granulado no caso da YSZ-MM), à quantidade de NM, à extensão do impacto, à frequência da exposição e ao desempenho dos sistemas de prevenção. Nos cenários apresentados, uma vez que se desconhece a solubilidade do YSZ-MM, considera-se que o NM é insolúvel. Os cenários diferem do cenário real apenas no parâmetro 'toxicidade', uma vez que este material é potencialmente perigoso. Os cenários considerados encontram-se descritos nas tabelas de 29 a 34.

1) Preparação de suspensão para moagem

Tabela 29 – Características da atividade e dos materiais manipulados

Parâmetro	Características
Toxicidade dos NM (YSZ e YSZ-MM)	O NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga do NM YSZ	A substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.
Toxicidade da substância análoga do NM YSZ-MM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.
Solubilidade do NM	O NM é insolúvel.
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio inferior a 100nm.
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	A quantidade de NM manipulado é superior a 1000 gramas.
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 1 hora por dia.
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.

2) Recolha de nanomateriais após tratamento térmico

Tabela 30 – Características da atividade e dos materiais manipulados

Parâmetro	Características
Toxicidade dos NM (YSZ e YSZ-MM)	O NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga do NM YSZ	A substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.
Toxicidade da substância análoga do NM YSZ-MM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.
Solubilidade do NM	O NM é insolúvel.
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio inferior a 100nm.
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	A quantidade de NM manipulado é superior a 1000 gramas.
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 3 hora por dia.
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.

3) Recolha de nanomateriais após atomização

Tabela 31 – Características da atividade e dos materiais manipulados

Parâmetro	Características
Toxicidade dos NM (YSZ e YSZ-MM)	O NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga do NM YSZ	A substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.
Toxicidade da substância análoga do NM YSZ-MM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.
Solubilidade do NM	O NM é insolúvel.
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio superior a 100nm.
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	A quantidade de NM manipulado é superior a 1000 gramas.
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 1 hora por dia.
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.

4) Crivagem a seco

Tabela 32 – Características da atividade e dos materiais manipulados

Parâmetro	Características
Toxicidade dos NM (YSZ e YSZ-MM)	O NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga do NM YSZ	A substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.
Toxicidade da substância análoga do NM YSZ-MM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.
Solubilidade do NM	O NM é insolúvel.
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio inferior a 100nm.
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	A quantidade de NM manipulado é superior a 1000 gramas.
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 1 hora por dia.
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.

5) Preparação de amostras para análise DRX

Tabela 33 – Características da atividade e dos materiais manipulados

Parâmetro	Características
Toxicidade dos NM (YSZ e YSZ-MM)	O NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga do NM YSZ	A substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.
Toxicidade da substância análoga do NM YSZ-MM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.
Solubilidade do NM	O NM é insolúvel.
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio inferior a 100nm.
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	É manipulada uma quantidade de NM entre 1 e 10 gramas.
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 30 minutos por dia.
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.

6) Medição da densidade aparente

Tabela 34 – Características da atividade e dos materiais manipulados

Parâmetro	Características
Toxicidade dos NM (YSZ e YSZ-MM)	O NM manipulado não possui classificação de perigo pelo CLP/GHS.
Toxicidade da substância análoga do NM YSZ	A substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.
Toxicidade da substância análoga do NM YSZ-MM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.
Solubilidade do NM	O NM é insolúvel.
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio superior a 100nm.
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.
Quantidade	É manipulada uma quantidade de NM entre 10 e 100 gramas.
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 1 hora por dia.
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO)com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.

3.6 Análise da reprodutibilidade

3.6.1 Aplicação da metodologia Delphi para análise da reprodutibilidade

A análise da reprodutibilidade do método proposto foi efetuada utilizando os princípios da metodologia Delphi. Com a aplicação desta metodologia nesta etapa pretende-se mostrar, com o apoio de um painel de especialistas, a convergência de resultados durante a aplicação do método desenvolvido para avaliação do risco de exposição a nanomateriais.

Para a aplicação do método proposto foram apresentados os 10 cenários de exposição a nanomateriais (apresentados em 3.5.3.1) e colocadas questões relativamente a cada um dos parâmetros do método. Para cada cenário foram apresentadas imagens ilustrativas da atividade para permitir uma visão global da tarefa e um quadro com as informações necessárias para a aplicação do método.

Nos questionários das 3 rondas foram apresentados aos especialistas 10 cenários que pretendem ilustrar a atividade industrial e de laboratórios do setor da nanotecnologia, que tiveram por base as 6 atividades (apresentadas em 3.5.1) e as características dos nanomateriais manipulados (apresentadas em 3.5.2).

3.6.2 Critérios de inclusão dos especialistas

A aplicação do método de avaliação do risco de exposição a nanomateriais, para aferir a convergência de resultados, foi efetuada através da consulta de especialistas das áreas de Segurança, Higiene e Saúde Ocupacionais, considerando os seguintes critérios de inclusão:

- A formação académica superior (no mínimo ao nível da licenciatura);
- A formação complementar em Segurança, Higiene e/ou Saúde Ocupacionais e/ou experiência profissional nesta(s) área(s).

O painel de especialistas, contou com a participação de:

- 46 especialistas na ronda 1.
- 43 especialistas na ronda 2.
- 41 especialistas na ronda 3.

Os questionários foram enviados por correio eletrónico a cada um dos especialistas, a partir do qual lhes foi dado acesso a um questionário, elaborado com utilização da ferramenta 'Formulários Google', na qual foram submetidas as respetivas respostas, tendo sido garantido o anonimato dos elementos do grupo de especialistas.

3.7 Análise da fiabilidade

A análise da fiabilidade do método proposto foi efetuada de duas formas distintas:

- Através da perceção dos especialistas acerca dos níveis de risco, após aplicação do método proposto, com a aplicação dos princípios da metodologia Delphi.

- Por comparação dos resultados da análise quantitativa de NP no ar (medições de NP) realizadas em ambiente real de trabalho em 6 atividades (4 industriais e 2 laboratoriais) com os resultados da aplicação do método com nessas mesmas atividades.

3.7.1 Aplicação da metodologia Delphi

A análise da fiabilidade com a aplicação dos princípios da metodologia Delphi foi realizada em paralelo com a ronda 3 da análise da reprodutibilidade, para facilitar a análise dos especialistas, uma vez que já se encontravam familiarizados com cada um dos cenários.

Para cada um dos cenários apresentados (ver 3.5.3.1), foi indicado o nível de risco obtido após a aplicação do método proposto, sendo questionado a cada especialista se concordava ou não com o mesmo. Solicitou-se igualmente que, caso não concordasse, indicasse qual o nível de risco que percecionava como sendo o mais adequado.

3.7.2 Análise quantitativa de NP em ambiente real de trabalho

A análise quantitativa de nanopartículas no ar em ambiente real de trabalho foi realizada com a colaboração com a unidade industrial da Innovnano, SA.

Um dos objetivos do presente trabalho incide na verificação da fiabilidade de um método de avaliação de risco de exposição a nanomateriais. Pretende-se uma ferramenta de fácil aplicação e baixo custo para as empresas, utilizando informação acessível e comum em atividades com utilização de ENM na indústria e em laboratórios. Nesta fase do estudo, foi mantido o mesmo principio, tendo sido utilizado um equipamento para monitorização em tempo real da concentração de nanomateriais em locais de trabalho. Assim sendo, foram realizadas medições em condições reais de trabalho em atividades com manipulação de ENM, com utilização de um equipamento portátil (*DISCmini*), de fácil utilização, para se obter a concentração em número de partículas e o tamanho médio de partícula. As medições foram realizadas no decorrer de atividades de produção (em ambiente industrial) e de laboratório, seguindo o protocolo apresentado no Apêndice A (Protocolo de medição de nanopartículas no ar). A descriminação das concentrações das partículas de fundo (*background concentrations*) foi efetuada com utilização deste equipamento portátil para a medição da concentração do número de partículas, seguindo os princípios da primeira abordagem (ISO/TS 12901-1:2012, 2012), (Asbach et al., 2014), (ECHA, 2012), (ISO/TR 27682:2007, 2007), apresentada na norma ISO/TS 12901-1 (ISO/TS 12901-1:2012, 2012).

O princípio de operação do equipamento portátil (*DiSCmini*) baseia-se no carregamento por difusão unipolar dos aerossóis, seguido de uma deteção eletrométrica em duas fases (Fierz, Burtscher,

Steigmeier, & Kasper, 2008), (Fierz, Houle, Steigmeier, & Burtscher, 2011). As partículas do aerossol são carregadas eletricamente num carregador de difusão unipolar, sendo depositadas em dois andares consecutivos com eficiências de deposição que dependem do tamanho de partícula. São medidas as correntes de cada andar, sendo através delas, obtidas a concentração total do número de partículas, a concentração da área superficial depositada nos alvéolos pulmonares (LDSA) e os diâmetros médios das partículas, assumindo uma distribuição normal de tamanho de partícula (Asbach et al., 2012). A precisão do *DiSCmini* diminui em medições com concentrações de partícula mais baixos e tende a ser mais dependente do tamanho de partícula do que da morfologia das mesmas (Asbach et al., 2012) (Fierz et al., 2011).

O protocolo de medição da concentração e de tamanho de partículas, em ambiente real de trabalho, foi definido com base nas recomendações publicadas em normas ISO (ISO/TS 12901-1:2012, 2012), (Technical Committee ISO/TC 146, Air Quality, Subcomittee SC2, 2010), (ISO 28439:2011, 2011), em recomendações da ECHA (Agência Europeia das Substâncias Químicas) (ECHA, 2012), em guias da Comissão Europeia, em relatórios da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico) (OECD, 2015c), (OECD, 2009), (OECD, 2015a) e em técnicas e/ou estratégias apresentadas em artigos científicos (Van Broekhuizen, Van Veelen, et al., 2012), (Van Broekhuizen & Dorbeck-Jung, 2013), (Van Broekhuizen, Van Broekhuizen, et al., 2012) e no manual do equipamento usado para realizar nas medições (Matter Aerosol AG, 2011).

3.7.3 Aplicação do método MIAR^{nano} em condições reais de trabalho

A aplicação do método de avaliação de riscos em ambiente real de trabalho foi realizada com base nos cenários de exposição apresentados em 3.5.3.2. Os cenários de exposição consideram condições reais em contexto de trabalho e diferem dos apresentados aos especialistas na análise Delphi. Ao contrário dos cenários considerados na análise Delphi, as características dos cenários de exposição coincidem com as condições dos locais de trabalho, de modo a possibilitar a comparação entre as medições quantitativas efetuadas em contexto real de trabalho e a aplicação do método MIAR^{nano} nas mesmas condições de trabalho.

4 APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

4.1 Resultados da aplicação da metodologia Delphi para validação dos parâmetros

4.1.1 Ronda 1

4.1.1.1 Questionário

No questionário da ronda 1 foram colocados à consideração dos especialistas, as tabelas de 34 a 39, referentes aos intervalos de valor dos seguintes parâmetros respetivamente: Forma dos nanomateriais (NM), Estado Físico dos NM, Quantidade de NM, Extensão do Impacto, Frequência da Exposição e Desempenho dos Sistemas de Prevenção.

A apresentação das diversas tabelas foi complementada com informação relativa ao parâmetro em questão, através de nomenclatura, definições e/ou outras indicações relativas ao potencial de dano associado ao mesmo. Abaixo segue a apresentação dos quadros referentes a cada um dos parâmetros, tal como os textos explicativos.

O conjunto de questões colocadas para cada um dos parâmetros a avaliar foi o mesmo:

- Identifica alguma situação intermédia, acima ou abaixo de qualquer uma das indicadas na tabela? Alteraria os intervalos ou os itens da escala?
- Se respondeu sim a, pelo menos, uma das questões do ponto anterior, o que acrescentaria e em que posição? Se respondeu não na questão anterior, escreva por favor 'n/a'.

Forma dos nanomateriais (NM)

As diversas formas dos NM foram definidas de acordo com os pressupostos da norma ISO/TS 80004-1:2015, distinguindo-se com base no número de dimensões à escala nanométrica (ISO/TS 80004-2, 2005).

Considera-se que a forma do NM é uma característica que afeta o seu potencial de dano na saúde humana, por inalação, por ingestão e/ou por absorção pelo organismo humano em caso de contacto, sendo esse potencial agravado para NM fibrosos ou tubulares (nível C) e menos agravado no caso de nanopartículas tendencialmente esféricas (nível A), tal como apresentado na tabela 35.

Tabela 35 – Forma dos nanomateriais

	Forma dos nanomateriais	
A	Forma tendencialmente esférica (nanopartículas tendencialmente esféricas e/ou outras nanopartículas isotrópicas, isto é, de igual tamanho em todas as direções)	Menos grave ↕ Mais grave
B	Forma irregular (nanoplacas, com apenas uma dimensão à nanoescala e/ou nanomateriais anisotrópicos, isto é, de tamanho diferente consoante a direção)	
C	Formas tendencialmente fibrosas ou tubulares (nanotubos, nanofibras, nanobastonetes)	

Estado físico dos nanomateriais

Os diferentes estados físicos dos nanomateriais (NM) podem influenciar a sua propensão para serem inalados e/ou para serem absorvidos pelo organismo humano em caso de contacto.

Considera-se que o estado físico do NM é uma característica que afeta o seu potencial de dano da saúde humana, por inalação, por ingestão e/ou por absorção pelo organismo humano em caso de contacto, sendo esse potencial agravado para NM integrados num aerossol e menos agravado no caso da exposição a sólidos que contenham NM incorporados.

Considera-se, então, o estado físico dividido em 5 níveis, sendo que, no caso do estado sólido, o potencial de libertação de NM para a atmosfera de trabalho é reduzido (nível A) e no caso do aerossol o potencial de libertação é elevado (nível E); estes níveis são apresentados na tabela 36.

Tabela 36 – Estado físico dos nanomateriais

	Estado físico	Descrição	
A	NM sólido	Materiais sólidos (estrutura ou matriz sólida) contendo NM incorporados.	Menos grave
B	NM líquido	NM integrados numa suspensão líquida.	
C	NM em pó granulado	NM (aglomerado e/ou agregado) sob a forma de pó granulado (com ou sem revestimento). Aspeto de sólido granular, cristalino. Quando manipulado ou quando libertado durante a sua produção é possível visualizar-se poeira no ar, no entanto esta não permanece em suspensão, depositando-se rapidamente nas superfícies dos locais de trabalho.	
D	NM em pó não granulado	NM (primário, aglomerado e/ou agregado) sob a forma de pó não refinado, não granulado. Quando manipulado ou quando libertado durante a sua produção, podem formar-se nuvens de poeira visíveis que permanecem no ar por vários minutos.	
E	NM em aerossol	NM em suspensão num gás.	Mais grave

Quantidade de nanomaterial

Dependendo do tipo de atividade industrial ou de laboratório, a quantidade de nanomateriais (NM) presente nos locais de trabalho (quantidade manipulada, produzida e/ou libertada durante a atividade) poderá ser distinta, sendo que, quanto maior a quantidade de NM, maior o seu potencial de dano para a saúde humana.

Uma vez que se pretende a aplicação do método tanto à escala industrial como laboratorial, é importante que o intervalo de valores permita diferenciar as quantidades utilizadas nas atividades industriais das usadas em atividades de laboratório.

Assumindo este pressuposto, considera-se um intervalo de valores (apresentado na tabela 37) que pretende englobar as atividades dos laboratórios, com menores quantidades de NM nos locais de trabalho e, as atividades industriais, com intervalos de quantidade superiores.

Tabela 37 – Quantidade de nanomaterial (NM)

	Quantidade de NM	
A	NM < 1 g	Menos grave
B	1 g ≤ NM < 10 g	
C	10 g ≤ NM < 100 g	
D	100 g ≤ NM < 1000 g	
E	≥ 1000 g	Mais grave

Extensão do impacto

O método proposto assume que a extensão do impacto é agravada pelo número de trabalhadores, tal como apresentado na tabela 38.

Tabela 38 – Extensão do impacto

	Extensão do impacto (n.º trabalhadores)	
A	Exposição potencial de 1 trabalhador	Menos grave
B	Exposição potencial de 2 trabalhadores	
C	Exposição potencial de 3 trabalhadores	
D	Exposição potencial de 4 trabalhadores	
E	Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	Mais grave

Frequência da exposição

O método proposto assume que a frequência das atividades e/ou do contacto com nanomateriais (NM) é um fator importante para determinar a frequência de exposição a NM, tendo sido definidos 5 níveis de frequência da exposição, tal como apresentado na tabela 39.

Tabela 39 – Frequência da exposição

	Frequência da exposição	
A	Atividades com exposição a NM que correspondem a trabalhos de manutenção, a situações de emergência, acidentais ou pontuais	Menos grave
B	Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual até 3 vezes por mês	
C	Atividades com exposição a NM ocorrem uma a duas vezes por semana	
D	Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	
E	Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente	Mais grave

Desempenho dos sistemas de prevenção

O método proposto considera que o desempenho dos sistemas de prevenção da Organização contribui para o agravamento ou atenuação do risco de exposição a nanomateriais (NM), tendo sido definidos 5 níveis de desempenho, tal como apresentado na tabela 40.

Tabela 40 – Desempenho dos sistemas de prevenção

	Desempenho dos sistemas de prevenção	
A	Existe um sistema implementado de melhoria continua interligado ao sistema de gestão de segurança	Menos grave
B	Existe um sistema de gestão da prevenção implementado, mas sem evidências da sua adequada funcionalidade	
C	Não existe sistema de gestão da prevenção implementado, mas existem práticas de segurança funcionais	
D	Não existe sistema de gestão da prevenção implementado e as práticas de segurança resumem-se à utilização pontual de EPI	
E	Não existe sistema de prevenção nem de controlo implementado	Mais grave

4.1.1.2 Resultados

Na Ronda 1, foram convidados a participar 80 especialistas, sendo que 44 aceitaram o convite e procederam ao preenchimento do inquérito. Os resultados dos inquéritos da ronda 1 são apresentados na tabela 41.

Tabela 41 – Resultados do inquérito da ronda 1

	Concordo	Discordo
Forma dos NM	95,5%	4,5%
Estado físico dos NM	95,5%	4,5%
Quantidade de NM	86,4%	13,6%
Extensão do impacto	79,5%	20,5%
Frequência da exposição	77,3%	22,7%
Desempenho dos sistemas de prevenção	77,3%	22,7%

Os resultados foram analisados de forma quantitativa e qualitativa, tendo em consideração não só a concordância dos especialistas com os quadros propostos, mas também os seus comentários.

Na ronda 1, obteve-se consenso nas respostas dos especialistas para a totalidade dos parâmetros, tendo em consideração que, na generalidade, os trabalhos que aplicaram o método Delphi consideram que existe consenso quando são obtidas respostas concordantes em percentagens acima dos 70% (Gracht, 2012) (Pasukeviciute & Roe, 2001) (Andrei V. Alexandrov, Patrick M. Pullicino, Eric M. Meslin & Consortiums, 1996) .

Os parâmetros ‘forma dos NM’, ‘estado físico dos NM’ e ‘quantidade de NM’ apresentam percentagens de concordância entre 86% e 96% e os parâmetros ‘extensão do impacto’, ‘frequência da exposição’ e ‘desempenho dos sistemas de prevenção’ apresentam percentagens de concordância entre 77% e 80%.

Na ronda 2, apenas se levou a discussão os parâmetros ‘frequência da exposição’ e ‘desempenho dos sistemas de prevenção’, uma vez que, para além das percentagens de concordância estarem abaixo dos 80%, os comentários dos especialistas foram pertinentes, levando à criação de quadros alternativos para cada um destes parâmetros.

4.1.2 Ronda 2

4.1.2.1 Questionário

No questionário da ronda 2 foram colocados à consideração dos especialistas, as tabelas iniciais e alternativas, referentes aos intervalos de valor dos parâmetros: Frequência da Exposição (Tabelas 42 e 43) e Desempenho dos Sistemas de Prevenção (Tabelas 44 e 45).

Nesta ronda, apenas se levou a discussão os parâmetros 'frequência da exposição' e 'desempenho dos sistemas de prevenção', uma vez que os comentários dos especialistas foram pertinentes e levaram à criação de quadros alternativos para cada um destes parâmetros, o que não aconteceu com o parametro 'extensão do impacto'.

As alterações propostas nas tabelas alternativas encontram-se assinaladas a azul. Foi colocada a mesma questão para cada uma das variáveis a avaliar 'Das duas tabelas propostas qual considera a mais adequada para o parâmetro em questão?', tendo-se acrescentado um campo para observações.

Frequência da Exposição

Tabela 42 – Tabela inicial relativa à frequência da exposição

Frequência da exposição	
Atividades com exposição a NM que correspondem a trabalhos de manutenção, a situações de emergência, acidentais ou pontuais	Menos grave ↕ Mais grave
Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual até 3 vezes por mês	
Atividades com exposição a NM ocorrem uma a duas vezes por semana	
Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	
Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente	

Tabela 43 – Tabela alternativa relativa à frequência da exposição

Frequência da exposição	
Atividades com exposição a NM que correspondam **a situações pontuais do processo produtivo. Atividades com exposição a NM que ocorrem de forma pontual no máximo até 1 vez por mês (ex. trabalhos de manutenção, situações acidentais ou pontuais).**	Menos grave ↕ Mais grave
Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual **no máximo** até 3 vezes por mês.	
Atividades com exposição a NM ocorrem **de forma pontual, no máximo** uma a duas vezes por semana.	
Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana.	
Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente.	

Desempenho dos Sistemas de Prevenção

Tabela 44 – Tabela inicial relativa ao desempenho dos sistemas de prevenção

Desempenho dos sistemas de prevenção	
Existe um sistema implementado de melhoria continua interligado com o sistema de gestão de segurança.	Menos grave
Existe um sistema de gestão da prevenção implementado, mas sem evidências da sua adequada funcionalidade.	
Não existe sistema de gestão da prevenção implementado, mas existem práticas de segurança funcionais.	
Não existe sistema de gestão da prevenção implementado e as práticas de segurança resumem-se à utilização pontual de EPI.	
Não existe sistema de prevenção nem de controlo implementado.	Mais grave

Tabela 45 – Tabela alternativa relativa ao desempenho dos sistemas de prevenção

Desempenho dos sistemas de prevenção	
Existe um sistema implementado de melhoria continua interligado com o sistema de gestão de segurança, **com evidências da sua adequada funcionalidade (A Organização possui certificação por referencial normativo na área da SSO).**	Menos grave
Existe um sistema de gestão de prevenção implementado**, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua (Considera-se quando a Organização tem implementado sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais mais não possui certificação formal por referencial normativo na área da SSO).**	
Não existe sistema de gestão da prevenção implementado, **mas está implementado um sistema de controlo da SSO,** com práticas de segurança funcionais.	
Não existe sistema de gestão da prevenção implementado**, existindo um sistema de controlo da SSO com falhas visíveis no seu funcionamento.**	
Não existe sistema de gestão da prevenção **ou qualquer controlo da SSO.**	Mais grave

4.1.2.2 Resultados

Responderam ao inquérito da ronda 2, 43 especialistas. Os resultados dos inquéritos da ronda 2 são apresentados na tabela 46.

Tabela 46 – Resultados do inquérito da ronda 2

	Quadro alternativo	Quadro inicial
Frequência da exposição	93,0%	7,0%
Desempenho dos sistemas de prevenção	86,0%	14,0%

Os resultados desta ronda foram igualmente analisados tendo em conta não só a concordância dos especialistas com as tabelas propostas, mas também os seus comentários. Nesta ronda, o parâmetro 'frequência da exposição' obteve um consenso de 93% e o parâmetro 'desempenho dos sistemas de prevenção' obteve um consenso de 86%.

4.1.3 Ronda 3

4.1.3.1 Questionário

A ronda 2 permitiu obter aumentar a % de concordância relativamente aos parâmetros 'frequência da exposição' e 'desempenho dos sistemas de prevenção'. Apesar de já se ter obtido o consenso na totalidade dos parâmetros, considerou-se que seria relevante lançar uma ronda 3, com o intuito de confirmar a concordância dos especialistas relativamente à totalidade dos parâmetros. Assim sendo, levou-se novamente a discussão as variáveis 'forma dos NM', 'estado físico dos NM', 'quantidade de NM', 'extensão do impacto', 'frequência da exposição' e 'desempenho dos sistemas de prevenção'. Foram, então, colocados novamente à consideração dos especialistas as tabelas referentes a cada um dos parâmetros que obtiveram a maior percentagem de concordância, apresentadas nas tabelas de 47 a 51. Foram apresentados os resultados das respostas da ronda anterior para cada um dos parâmetros, tendo sido questionado se confirmavam a sua concordância com a tabela proposta para o parâmetro em questão.

No parâmetro 'desempenho dos sistemas de prevenção', o conteúdo dos comentários dos especialistas levou à proposta de uma tabela alternativa, colocado para a análise dos especialistas na ronda 3; as alterações propostas na nova tabela alternativa encontram-se assinaladas a azul. As tabelas 52 e 53 correspondem à tabela inicial e alternativa respetivamente.

Foram apresentados os resultados da ronda anterior quanto a este parâmetro, tendo sido colocada a seguinte questão aos especialistas: Das duas tabelas propostas, qual considera a mais adequada para o parâmetro 'Desempenho dos sistemas de prevenção'?

Forma dos NM

Tabela 47 – Classificação dos nanomateriais (NM) relativamente à sua forma

Forma dos nanomateriais	
NM tendencialmente esféricos (nanopartículas tendencialmente esféricas e/ou outras nanopartículas isotrópicas)	Menos grave ↕
NM irregulares (nanoplacas, com apenas uma dimensão à nanoescala e/ou nanomateriais anisotrópicos)	
NM tendencialmente fibrosos (nanotubos, nanofibras, nanobastonetes)	Mais grave

Estado físico dos NM

Tabela 48 – Classificação dos nanomateriais (NM) relativamente ao seu estado físico

Estado físico	Descrição	
NM sólidos	Materiais sólidos (estrutura ou matriz sólida) contendo NM (partículas primárias, aglomerados e/ou agregados) incorporados	Menos grave
NM líquidos	NM (partículas primárias, aglomerados e/ou agregados) integrados numa suspensão líquida	
NM em pós granulados	NM (aglomerados e/ou agregados) sob a forma de pó granulado (com ou sem revestimento). Aspeto de sólido granular. Quando manipulados ou quando libertados durante a sua produção é possível visualizar-se poeira no ar, no entanto esta não permanece em suspensão, depositando-se rapidamente nas superfícies do local de trabalho	
NM em pós não granulado	NM (partículas primárias, aglomerados e/ou agregados) sob a forma de pó não refinado, não granulado. Quando manipulados ou quando libertados durante a sua produção, podem formar-se nuvens de poeira visíveis que permanecem no ar por vários minutos	
NM em aerossol	NM (partículas primárias, aglomerados e/ou agregados) em suspensão num gás	Mais grave

Quantidade de NM

Tabela 49 – Classificação dos nanomateriais (NM) relativamente à sua quantidade

Quantidade de NM	
NM < 1 g	Menos grave
1 g ≤ NM < 10 g	
10 g ≤ NM < 100 g	
100 g ≤ NM < 1000 g	
NM ≥ 1000 g	Mais grave

Extensão do impacto

Tabela 50 – Classificação da extensão do impacto

Extensão do impacto (n.º trabalhadores)	
Exposição potencial de 1 trabalhador	Menos grave
Exposição potencial de 2 trabalhadores	
Exposição potencial de 3 trabalhadores	
Exposição potencial de 4 trabalhadores	
Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	Mais grave

Frequência da exposição

Tabela 51 – Classificação relativa à frequência da exposição

Frequência da exposição	
Atividades com exposição a NM que correspondam a situações pontuais do processo produtivo. Atividades com exposição a NM que ocorrem de forma pontual no máximo até 1 vez por mês (ex. situações acidentais ou pontuais).	Menos grave
Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo, até 3 vezes por mês.	
Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo, duas vezes por semana.	
Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana.	
Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente.	Mais grave

Desempenho dos sistemas de prevenção

Tabela 52 – Proposta de alteração I, referente ao parâmetro 'desempenho dos sistemas de prevenção'

Desempenho dos sistemas de prevenção	
Existe um sistema implementado de melhoria continua interligado com o sistema de gestão de segurança, com evidências da sua adequada funcionalidade (A Organização possui certificação por referencial normativo na área da SSO).	Menos grave
Existe um sistema de gestão de prevenção implementado, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua (Considera-se quando a Organização tem implementado sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais mais não possui certificação formal por referencial normativo na área da SSO).	
Não existe sistema de gestão da prevenção implementado, mas está implementado um sistema de controlo da SSO, com práticas de segurança funcionais.	
Não existe sistema de gestão da prevenção implementado, existindo um sistema de controlo da SSO com falhas visíveis no seu funcionamento.	
Não existe sistema de gestão da prevenção ou qualquer controlo da SSO.	Mais grave

Tabela 53 – Proposta de alteração II, referente ao parâmetro 'desempenho dos sistemas de prevenção'

Desempenho dos sistemas de prevenção	
Existe **uma cultura** de melhoria contínua associada ao sistema de gestão de segurança **e saúde ocupacionais**, com evidências da sua adequada funcionalidade.	Menos grave
Existe um sistema de gestão **de segurança e saúde ocupacionais**, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua.	
Não existe um sistema de gestão **de segurança e saúde ocupacionais** implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com **evidências de** práticas funcionais.	
Não existe um sistema de gestão **de segurança e saúde ocupacionais** implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com falhas visíveis no seu funcionamento.	
Não existe sistema de gestão **de segurança e saúde ocupacionais** ou qualquer controlo da segurança e saúde ocupacionais.	Mais grave

4.1.3.2 Resultados

Na Ronda 3, procederam ao preenchimento do novo inquérito 40 especialistas. Os resultados dos questionários da ronda 3 são apresentados na tabela 54:

Tabela 54 – Resultados do inquérito da ronda 3

	Concordo	Discordo
Forma dos NM	100,0%	0,0%
Estado físico dos NM	100,0%	0,0%
Quantidade de NM	92,5%	7,5%
Extensão do impacto	92,5%	7,5%
Frequência da exposição	93,0%	7,0%
	Proposta I	**Proposta II**
Desempenho dos sistemas de prevenção	30%	70%

Os resultados da ronda 3 indicam uma concordância acima dos 90% para a maioria dos parâmetros, com exceção do parâmetro 'desempenho dos sistemas de prevenção' que reuniu um consenso de 70%.

Os parâmetros após a aplicação do método Delphi são apresentados nas tabelas de 55 a 60:

Tabela 55 – Parâmetro 'Forma dos NM' após Delphi

Parâmetro	Descrição
Forma dos NM	NM tendencialmente esféricos (nanopartículas tendencialmente esféricas e/ou outras nanopartículas isotrópicas)
	NM irregulares (nanoplacas, com apenas uma dimensão à nanoescala e/ou nanomateriais anisotrópicos)
	NM tendencialmente fibrosos (nanotubos, nanofibras, nanobastonetes)

Tabela 56 – Parâmetro 'Estado físico dos NM' após Delphi

Parâmetro		Descrição
Estado físico dos NM	NM sólidos	Materiais sólidos (estrutura ou matriz sólida) contendo NM (partículas primárias, aglomerados e/ou agregados) incorporados
	NM líquidos	NM (partículas primárias, aglomerados e/ou agregados) integrados numa suspensão líquida
	NM em pós granulados	NM (aglomerados e/ou agregados) sob a forma de pó granulado (com ou sem revestimento). Aspeto de sólido granular. Quando manipulados ou quando libertados durante a sua produção é possível ver-se poeira no ar, no entanto esta não permanece em suspensão, depositando-se rapidamente nas superfícies do local de trabalho
	NM em pós não granulado	NM (partículas primárias, aglomerados e/ou agregados) sob a forma de pó não refinado, não granulado. Quando manipulados ou quando libertados durante a sua produção, podem formar-se nuvens de poeira visíveis que permanecem no ar por vários minutos
	NM em aerossol	NM (partículas primárias, aglomerados e/ou agregados) em suspensão num gás

Tabela 57 – Parâmetro 'Quantidade de NM' após Delphi

	Descrição
Quantidade de NM	NM < 1 g
	1 g ≤ NM < 10 g
	10 g ≤ NM < 100 g
	100 g ≤ NM < 1000 g
	NM ≥ 1000 g

Tabela 58 – Parâmetro 'Extensão do impacto' após Delphi

Parâmetro	Descrição
Extensão do impacto	Exposição potencial de 1 trabalhador
	Exposição potencial de 2 trabalhadores
	Exposição potencial de 3 trabalhadores
	Exposição potencial de 4 trabalhadores
	Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores

Tabela 59 – Parâmetro 'Frequência da exposição' após Delphi

Parâmetro	Descrição
Frequência da exposição	Atividades com exposição a NM que correspondam a situações pontuais do processo produtivo. Atividades com exposição a NM que ocorrem de forma pontual no máximo até 1 vez por mês (ex. situações acidentais ou pontuais).
	Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo, até 3 vezes por mês.
	Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo, duas vezes por semana.
	Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana.
	Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente.

Tabela 60 – Parâmetro 'Desempenho dos sistemas de prevenção' após Delphi

Parâmetro	Descrição
Desempenho dos sistemas de prevenção	Existe uma cultura de melhoria contínua associada ao sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais, com evidências da sua adequada funcionalidade.
	Existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua.
	Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com evidências de práticas funcionais.
	Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com falhas visíveis no seu funcionamento.
	Não existe sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais ou qualquer controlo da segurança e saúde ocupacionais.

4.2 Resultados da aplicação da metodologia Delphi para a análise da reprodutibilidade

4.2.1 Questionários

Ronda 1

No questionário da ronda 1 foi solicitado aos especialistas que se pronunciassem acerca da aplicação do método em cada um dos 10 cenários, descritos no ponto 3.5.3.1. Para isso, foram apresentadas 10 questões aos especialistas para cada um dos cenários, solicitando-se a seleção da opção de resposta mais adequada para o cenário em questão:

1) A substância possui classificação de perigo no CLP/GHS* na sua nanoforma?
   a. Sim.
   b. Não.
2) Tendo em consideração o cenário descrito, selecione nas opções abaixo a classificação que melhor caracteriza o nanomaterial manipulado relativamente à sua toxicidade.
   a. Sem potencial de dano significativo para a saúde: Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 5 / Irritação cutânea, categoria 2 ou 3 / Irritação ocular, categoria 2 / Substâncias não classificadas como perigosas pelo GHS.
   b. Potencial de dano leve – Ligeiramente tóxico: Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 4 / STOT SE, qualquer via, categoria 2.
   c. Potencial de dano moderado: Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 3 / STOT SE, qualquer via, categoria 1 / Corrosão cutânea, subcategoria 1A, 1B or 1C / Irritação ocular, categoria 1 / Irritação respiratória / Sensibilização cutânea / STOT RE, qualquer via, categoria 2.
   d. Potencial de dano grave: Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 1 ou 2 / Carcinogenicidade, categoria 2 / STOT RE, qualquer via, categoria 1 / Toxicidade reprodutiva.
   e. Potencial de dano muito grave: Mutagenicidade / Carcinogenicidade, categoria 1 / Sensibilização respiratória.
3) Tendo em consideração o cenário descrito, selecione nas opções abaixo a característica de solubilidade do nanomaterial manipulado.
   Nota: No caso de a solubilidade ser desconhecida para o material em questão, deve-se escolher a opção mais agravada (Materiais insolúveis/ pouco solúveis).
   a. Menos grave: Materiais solúveis (solubilidade em água > 100mg.l-1)
   b. Mais grave: Materiais insolúveis/ pouco solúveis
4) Tendo em consideração o cenário descrito, selecione nas opções abaixo o tamanho do nanomaterial manipulado.
   Nota: No caso do tamanho do NM ser desconhecido, deverá selecionar a opção mais agravada (tamanho inferior a 100nm).
   a. Menos grave: Nanomaterial com tamanho médio superior a 100nm.
   b. Mais grave: Nanomaterial com tamanho médio igual ou inferior a 100nm.

5) Tendo em consideração o cenário descrito, selecione nas opções abaixo a forma do nanomaterial manipulado.
   a. Menos grave: Forma tendencialmente esférica (nanopartículas tendencialmente esféricas e/ou outras nanopartículas isotrópicas, isto é, de igual tamanho em todas as direções).
   b. Forma irregular (nanoplacas, com apenas uma dimensão à nanoescala e/ou nanomateriais anisotrópicos, isto é, de tamanho diferente consoante a direção).
   c. Mais grave: Formas tendencialmente fibrosas ou tubulares (nanotubos, nanofibras, nanobastonetes).
6) Tendo em consideração o cenário descrito, selecione nas opções abaixo o estado físico do nanomaterial manipulado.
   a. Nanomaterial sólido: Materiais sólidos (estrutura ou matriz sólida) contendo NM incorporados.
   b. Nanomaterial líquido: NM integrados numa suspensão líquida.
   c. Nanomaterial em pó granulado: NM (aglomerado e/ou agregado) sob a forma de pó granulado (com ou sem revestimento). Aspeto de sólido granular, cristalino. Quando manipulado ou quando libertado durante a sua produção é possível visualizar-se poeira no ar, no entanto esta não permanece em suspensão, depositando-se rapidamente nas superfícies dos locais de trabalho.
   d. Nanomaterial em pó não granulado: NM (primário, aglomerado e/ou agregado) sob a forma de pó não refinado, não granulado. Quando manipulado ou quando libertado durante a sua produção, podem formar-se nuvens de poeira visíveis que permanecem no ar por vários minutos.
   e. Nanomaterial em aerossol: NM em suspensão num gás.
7) Tendo em consideração o cenário descrito, selecione nas opções abaixo a quantidade de nanomaterial manipulado.
   a. Quantidade de NM inferior a 1 grama (NM < 1 g)
   b. Quantidade de NM igual ou superior a 1 e inferior a 10 gramas (1 g ≤ NM < 10 g)
   c. Quantidade de NM igual ou superior a 10 e inferior a 100 gramas (10 g ≤ NM < 100 g)
   d. Quantidade de NM igual ou superior a 100 e inferior a 1000 gramas (100 g ≤ NM < 1kg)
   e. Quantidade de NM igual ou superior a 1000 gramas (NM ≥ 1kg)
8) Tendo em consideração o cenário descrito, selecione nas opções abaixo o número de trabalhadores expostos.
   a. Exposição potencial de 1 trabalhador.
   b. Exposição potencial de 2 trabalhadores.
   c. Exposição potencial de 3 trabalhadores.
   d. Exposição potencial de 4 trabalhadores.
   e. Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores.
9) Tendo em consideração o cenário descrito, selecione nas opções abaixo o ponto que melhor ilustra a frequência de exposição do trabalhador.

a. Atividades com exposição a NM que correspondam a situações pontuais do processo produtivo. Atividades com exposição a NM que ocorrem de forma pontual no máximo até 1 vez por mês (ex. trabalhos de manutenção, situações acidentais ou pontuais).
b. Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual no máximo até 3 vezes por mês.
c. Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo uma a duas vezes por semana.
d. Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana.
e. Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente.

10) Tendo em consideração o cenário descrito, selecione nas opções abaixo o ponto que melhor ilustra o desempenho dos sistemas de prevenção da Organização.
a. Existe uma cultura de melhoria contínua associada ao sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais, com evidências da sua adequada funcionalidade.
b. Existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua.
c. Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com evidências de práticas funcionais.
d. Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com falhas visíveis no seu funcionamento.
e. Não existe sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais ou qualquer controlo da segurança e saúde ocupacionais.

Ronda 2

No questionário da ronda 2 foram apresentados aos especialistas os mesmos cenários e colocadas as mesmas questões da ronda anterior, solicitando-se uma nova análise e a confirmação ou alteração da resposta anterior. Nesta ronda foram divulgados aos especialistas os resultados globais relativamente às respostas da ronda anterior.

Ronda 3

Na ronda 3, foram apresentadas aos especialistas apenas as questões de cada cenário cujas respostas não reuniram uma concordância mínima de 90%.

4.2.2 Resultados

Os resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas em cada um dos cenários em cada ronda são apresentados nas tabelas de 61 a 70, apresentadas nas páginas seguintes.

Tabela 61 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 1 e respetivas percentagens de consenso

Questão / Parâmetro		Respostas globais	Ronda 1	Ronda 2	Ronda 3
1	Classificação do NM pelo CLP/GHS	Não	87% (40)	90,7% (39)	--
		Sim	13% (6)	9,3% (4)	--
2	Toxicidade	Sem potencial de dano significativo	65,2% (30)	79,1% (34)	80,5% (33)
		Potencial de dano leve	10,9% (5)	7,0% (3)	2,4% (1)
		Potencial de dano moderado	10,9% (5)	4,6% (2)	9,8% (4)
		Potencial de dano grave	2,2% (1)	--	--
		Potencial de dano muito grave	10,9% (5)	9,3% (4)	7,3% (3)
3	Solubilidade	NM insolúveis/ pouco solúveis	97,8% (45)	100% (43)	--
		NM solúveis	2,2% (1)	--	--
4	Tamanho	NM de tamanho ≤ 100nm	93,5% (43)	100% (43)	--
		NM de tamanho > 100nm	6,5% (3)	--	--
5	Forma	Forma tendencialmente esférica	91,30% (42)	97,7% (42)	--
		Forma irregular	4,35% (2)	2,3% (1)	--
		Formas tendencialmente fibrosas ou tubulares	4,35% (2)	--	--
6	Estado físico	NM em pó granulado	92,5% (43)	97,7% (42)	--
		NM sólido	4,3% (2)	2,3% (1)	--
		NM em pó não granulado	2,2% (1)	--	--
7	Quantidade	Quantidade de NM ≥ 1000g	86,9% (40)	97,7% (42)	--
		Quantidade de NM ≥ 100g e < 1000g	6,5% (3)	--	--
		Quantidade de NM ≥ 10g e < 100g	2,2% (1)	--	--
		Quantidade de NM ≥ 1g e < 10g	2,2% (1)	2,3% (1)	--
		Quantidade de NM < 1g	2,2% (1)	--	--
8	Extensão do impacto	Exposição potencial de 1 trabalhador	93,5% (43)	95,3% (41)	--
		Exposição potencial de 2 trabalhadores	2,2% (1)	--	--
		Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	4,3% (2)	4,7% (2)	--
9	Frequência da exposição	Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo 1 a 2 vezes por semana	93,5% (43)	97,7% (42)	--
		Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	4,3% (2)	2,3% (1)	--
		Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual no máximo até 3 vezes por mês	2,2% (1)	--	--
10	Desempenho dos sistemas de prevenção	Existe uma cultura de melhoria contínua associada ao sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais (SSO), com evidências da sua adequada funcionalidade	89,1% (41)	93,0% (40)	--
		Existe um sistema de gestão de SSO, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua	8,7% (4)	4,7% (2)	--
		Não existe um sistema de gestão de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da SSO, com evidências de práticas funcionais	2,2% (1)	2,3% (1)	--

Tabela 62 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 2 e respetivas percentagens de consenso

Questão / Parâmetro		Respostas globais	Ronda 1	Ronda 2	Ronda 3
1	Classificação do NM pelo CLP/GHS	Não	82,6% (38)	88,4% (38)	85,4% (35)
		Sim	17,4% (8)	11,6% (5)	14,6% (6)
2	Toxicidade	Sem potencial de dano significativo	4,3% (2)	2,3% (1)	--
		Potencial de dano leve	6,5% (3)	--	--
		Potencial de dano moderado	4,3% (2)	--	--
		Potencial de dano grave	63,2% (29)	83,7% (36)	90,2% (37)
		Potencial de dano muito grave	21,7% (10)	14,0% (6)	9,8% (4)
3	Solubilidade	NM insolúveis/ pouco solúveis	95,7% (44)	100% (43)	--
		NM solúveis	4,3% (2)	--	--
4	Tamanho	NM de tamanho ≤ 100nm	97,8% (45)	100% (43)	--
		NM de tamanho > 100nm	2,2% (1)	--	--
5	Forma	Forma tendencialmente esférica	97,8% (45)	100% (43)	--
		Forma irregular	--	--	--
		Formas tendencialmente fibrosas ou tubulares	2,2% (1)	--	--
6	Estado físico	NM em pó granulado	95,7% (44)	97,7% (42)	--
		NM sólido	2,2% (1)	2,3% (1)	--
		NM em pó não granulado	2,2% (1)	--	--
7	Quantidade	Quantidade de NM ≥ 1000g	93,5% (43)	95,3% (41)	--
		Quantidade de NM ≥ 10g e < 100g	4,3% (2)	4,7% (2)	--
		Quantidade de NM < 1g	2,2% (1)	--	--
8	Extensão do impacto	Exposição potencial de 1 trabalhador	2,2% (1)	--	--
		Exposição potencial de 4 trabalhadores	97,8% (45)	95,3% (41)	--
		Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	--	4,7% (2)	--
9	Frequência da exposição	Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente	97,8% (45)	100% (43)	--
		Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	2,2% (1)	--	--
10	Desempenho dos sistemas de prevenção	Não existe sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais (SSO) ou qualquer controlo da SSO	95,7% (44)	90,7% (39)	--
		Não existe um sistema de gestão de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da SSO, com falhas visíveis no seu funcionamento	2,2% (1)	4,65% (2)	--
		Não existe um sistema de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com evidências de práticas funcionais	--	4,65% (2)	--
		Existe um sistema de gestão de SSO, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua	2,2% (1)	--	--

Tabela 63 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 3 e respetivas percentagens de consenso

Questão / Parâmetro		Respostas globais	Ronda 1	Ronda 2	Ronda 3
1	Classificação do NM pelo CLP/GHS	Não	91,3% (42)	97,7% (42)	--
		Sim	8,7% (4)	2,3% (1)	--
2	Toxicidade	Sem potencial de dano significativo	76,1% (35)	81,4% (35)	82,93% (34)
		Potencial de dano leve	8,7% (4)	9,3% (4)	2,44% (1)
		Potencial de dano moderado	4,3% (2)	2,3% (1)	4,88% (2)
		Potencial de dano grave	2,2% (1)	2,3% (1)	2,44% (1)
		Potencial de dano muito grave	8,7% (4)	4,7% (2)	7,32% (3)
3	Solubilidade	NM insolúveis/ pouco solúveis	97,8% (45)	100% (43)	--
		NM solúveis	2,2% (1)	--	--
4	Tamanho	NM de tamanho ≤ 100nm	13% (6)	4,7% (2)	--
		NM de tamanho > 100nm	87% (40)	95,3% (41)	--
5	Forma	Forma tendencialmente esférica	97,8% (45)	100% (43)	--
		Formas tendencialmente fibrosas ou tubulares	2,2% (1)	--	--
6	Estado físico	NM em pó granulado	95,7% (44)	97,7% (42)	--
		NM sólido	2,2% (1)	2,3% (1)	--
		NM em pó não granulado	2,2% (1)	--	--
7	Quantidade	Quantidade de NM ≥ 1000g	97,8% (45)	97,7% (42)	--
		Quantidade de NM ≥ 10g e < 100g	2,2% (1)	2,3% (1)	--
8	Extensão do impacto	Exposição potencial de 1 trabalhador	95,7% (44)	95,3% (41)	--
		Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	4,3% (2)	4,7% (2)	--
9	Frequência da exposição	Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo uma a duas vezes por semana	95,7% (44)	97,7% (42)	--
		Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	2,2% (1)	2,3% (1)	--
		Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual no máximo até 3 vezes por mês	2,2% (1)	--	--
10	Desempenho dos sistemas de prevenção	Não existe sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais (SSO) ou qualquer controlo da SSO	95,7% (44)	90,7% (39)	--
		Não existe um sistema de gestão de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da SSO, com falhas visíveis no seu funcionamento	2,2% (1)	7,0% (3)	--
		Não existe um sistema de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com evidências de práticas funcionais	--	2,3% (1)	--
		Existe um sistema de gestão de SSO, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua	2,2% (1)	--	--

Tabela 64 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 4 e respetivas percentagens de consenso

Questão / Parâmetro		Respostas globais	Ronda 1	Ronda 2	Ronda 3
1	Classificação do NM pelo CLP/GHS	Não	80,4% (37)	90,7% (39)	--
		Sim	19,6% (9)	9,3% (4)	--
2	Toxicidade	Sem potencial de dano significativo	4,3% (2)	--	--
		Potencial de dano moderado	2,2% (1)	--	4,9% (2)
		Potencial de dano grave	69,6% (32)	83,7% (36)	80,5% (33)
		Potencial de dano muito grave	23,9% (11)	16,3% (7)	14,6% (6)
3	Solubilidade	NM insolúveis/ pouco solúveis	97,8% (45)	100% (43)	--
		NM solúveis	2,2% (1)	--	--
4	Tamanho	NM de tamanho ≤ 100nm	93,5% (43)	97,7% (42)	--
		NM de tamanho > 100nm	6,5% (3)	2,3% (1)	--
5	Forma	Forma tendencialmente esférica	97,8% (45)	100% (43)	--
		Formas tendencialmente fibrosas ou tubulares	2,2% (1)	--	--
6	Estado físico	NM em pó granulado	97,8% (45)	97,7% (42)	--
		NM sólido	2,2% (1)	--	--
		NM em pó não granulado	--	2,3% (1)	--
7	Quantidade	Quantidade de NM ≥ 1000g	95,7% (44)	97,7% (42)	--
		Quantidade de NM ≥ 100g e < 1000g	2,2% (1)	--	--
		Quantidade de NM ≥ 10g e < 100g	2,2% (1)	2,3% (1)	--
8	Extensão do impacto	Exposição potencial de 1 trabalhador	2,2% (1)	--	--
		Exposição potencial de 2 trabalhadores	91,3% (42)	95,3% (41)	--
		Exposição potencial de 3 trabalhadores	2,2% (1)	--	--
		Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	4,3% (2)	4,7% (2)	--
9	Frequência da exposição	Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo uma a duas vezes por semana	4,3% (2)	2,3% (1)	--
		Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	95,7% (44)	97,7% (42)	--
10	Desempenho dos sistemas de prevenção	Existe uma cultura de melhoria contínua associada ao sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais (SSO), com evidências da sua adequada funcionalidade	82,6% (38)	93,0% (40)	--
		Existe um sistema de gestão de SSO, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua	15,2% (7)	7,0% (3)	--
		Não existe um sistema de gestão de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da SSO, com evidências de práticas funcionais	2,2% (1)	--	--

Tabela 65 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 5 e respetivas percentagens de consenso

Questão / Parâmetro		Respostas globais	Ronda 1	Ronda 2	Ronda 3
1	Classificação do NM pelo CLP/GHS	Não	84,8% (39)	90,7 (39)	--
		Sim	15,2% (7)	9,3% (4)	--
2	Toxicidade	Sem potencial de dano significativo	2,2% (1)	--	--
		Potencial de dano moderado	6,5% (3)	--	2,44% (1)
		Potencial de dano grave	69,6% (32)	83,7% (36)	82,93% (34)
		Potencial de dano muito grave	21,7% (10)	16,3% (7)	14,63% (6)
3	Solubilidade	NM insolúveis/ pouco solúveis	97,8% (45)	97,7% (42)	--
		NM solúveis	2,2% (1)	2,3% (1)	--
4	Tamanho	NM de tamanho ≤ 100nm	97,8% (45)	97,7% (42)	--
		NM de tamanho > 100nm	2,2% (1)	2,3% (1)	--
5	Forma	Forma tendencialmente esférica	97,8% (45)	100% (43)	--
		Formas tendencialmente fibrosas ou tubulares	2,2% (1)	--	--
6	Estado físico	NM em pó granulado	97,8% (45)	97,7% (42)	--
		NM sólido	2,2% (1)	2,3% (1)	--
7	Quantidade	Quantidade de NM ≥ 1000g	95,7% (44)	97,7% (42)	--
		Quantidade de NM ≥ 100g e < 1000g	2,2% (1)	--	--
		Quantidade de NM ≥ 10g e < 100g	2,2% (1)	2,3% (1)	--
8	Extensão do impacto	Exposição potencial de 1 trabalhador	2,2% (1)	--	--
		Exposição potencial de 2 trabalhadores	93,5% (43)	95,3% (41)	--
		Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	4,3% (2)	4,7% (2)	--
9	Frequência da exposição	Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo uma a duas vezes por semana	2,2% (1)	--	--
		Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	97,8% (45)	100% (43)	--
10	Desempenho dos sistemas de prevenção	Não existe sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais (SSO) ou qualquer controlo da SSO	93,5% (43)	88,3% (38)	87,80% (36)
		Não existe um sistema de gestão de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da SSO, com falhas visíveis no seu funcionamento	2,2% (1)	4,7% (2)	7,32% (3)
		Não existe um sistema de gestão de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da SSO, com evidências de práticas funcionais	2,2% (1)	7,0% (3)	2,44% (1)
		Existe um sistema de gestão de SSO, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua	2,2% (1)	--	2,44% (1)

Tabela 66 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 6 e respetivas percentagens de consenso

Questão / Parâmetro		Respostas globais	Ronda 1	Ronda 2	Ronda 3
1	Classificação do NM pelo CLP/GHS	Não	91,3% (42)	97,7% (42)	--
		Sim	8,7% (4)	2,3% (1)	--
2	Toxicidade	Sem potencial de dano significativo	71,7% (33)	79,1% (34)	80,5% (33)
		Potencial de dano leve	10,9% (5)	9,3% (4)	9,8% (4)
		Potencial de dano moderado	4,3% (2)	4,6% (2)	2,4% (1)
		Potencial de dano muito grave	13,0% (6)	7,0% (3)	7,3% (3)
3	Solubilidade	NM insolúveis/ pouco solúveis	97,8% (45)	100% (43)	--
		NM solúveis	2,2% (1)	--	--
4	Tamanho	NM de tamanho ≤ 100nm	91,3% (42)	97,7% (42)	--
		NM de tamanho > 100nm	8,7% (4)	2,3% (1)	--
5	Forma	Forma tendencialmente esférica	97,8% (45)	97,7% (42)	--
		Formas tendencialmente fibrosas ou tubulares	2,2% (1)	2,3% (1)	--
6	Estado físico	NM em pó granulado	97,8% (45)	97,7% (42)	--
		NM sólido	2,2% (1)	2,3% (1)	--
7	Quantidade	Quantidade de NM ≥ 1000g	21,7% (10)	11,6% (5)	7,3% (3)
		Quantidade de NM ≥ 10g e < 100g	4,3% (2)	--	--
		Quantidade de NM ≥ 1g e < 10g	73,9% (34)	88,4% (38)	92,7% (38)
8	Extensão do impacto	Exposição potencial de 1 trabalhador	97,8% (45)	95,3% (41)	--
		Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	2,2% (1)	4,7% (2)	--
9	Frequência da exposição	Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente	65,2% (30)	62,8% (27)	61,0% (25)
		Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	32,6% (15)	34,9% (15)	39,0% (16)
		Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo uma a duas vezes por semana	--	2,3% (1)	--
		Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual no máximo até 3 vezes por mês	2,2% (1)	--	--
10	Desempenho dos sistemas de prevenção	Existe uma cultura de melhoria contínua associada ao sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais (SSO), com evidências da sua adequada funcionalidade	87,0% (40)	95,3% (41)	--
		Existe um sistema de gestão de SSO, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua	10,9% (5)	4,7% (2)	--
		Não existe um sistema de gestão de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da SSO, com evidências de práticas funcionais	2,2% (1)	--	--

Tabela 67 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 7 e respetivas percentagens de consenso

Questão / Parâmetro		Respostas globais	Ronda 1	Ronda 2	Ronda 3
1	Classificação do NM pelo CLP/GHS	Não	91,3% (42)	97,7% (42)	--
		Sim	8,7% (4)	2,3% (1)	--
2	Toxicidade	Sem potencial de dano significativo	73,9% (34)	79,1% (34)	80,5% (33)
		Potencial de dano leve	10,9% (5)	9,3% (4)	9,8% (4)
		Potencial de dano moderado	4,3% (2)	4,6% (2)	2,4% (1)
		Potencial de dano muito grave	10,9% (5)	7,0% (3)	7,3% (3)
3	Solubilidade	NM insolúveis/ pouco solúveis	95,7% (44)	97,7% (42)	--
		NM solúveis	4,3% (2)	2,3% (1)	--
4	Tamanho	NM de tamanho ≤ 100nm	93,5% (43)	97,7% (42)	--
		NM de tamanho > 100nm	6,5% (3)	2,3% (1)	--
5	Forma	Forma tendencialmente esférica	97,8% (45)	97,7% (42)	--
		Forma irregular	--	2,3% (1)	--
		Formas tendencialmente fibrosas ou tubulares	2,2% (1)	--	--
6	Estado físico	NM em pó granulado	97,8% (45)	97,7% (42)	--
		NM sólido	2,2% (1)	2,3% (1)	--
7	Quantidade	Quantidade de NM ≥ 1000g	13,0% (6)	11,6% (5)	12,20% (5)
		Quantidade de NM ≥ 100g e < 1000g	--	--	2,44% (1)
		Quantidade de NM ≥ 10g e < 100g	--	--	2,44% (1)
		Quantidade de NM ≥ 1g e < 10g	2,2% (1)	86,1% (37)	82,93% (34)
		Quantidade de NM < 1g	84,8% (39)	2,3% (1)	--
8	Extensão do impacto	Exposição potencial de 1 trabalhador	95,7% (44)	93,0% (40)	--
		Exposição potencial de 4 trabalhadores	2,2% (1)	2,3% (1)	--
		Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	2,2% (1)	4,7% (2)	--
9	Frequência da exposição	Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente	65,2% (30)	62,8% (27)	58,54% (24)
		Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	34,8% (16)	37,2% (16)	39,02% (16)
		Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo uma a duas vezes por semana	--	--	2,44% (1)
10	Desempenho dos sistemas de prevenção	Não existe sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais (SSO) ou qualquer controlo da SSO	91,3% (42)	90,7% (39)	--
		Não existe um sistema de gestão de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da SSO, com falhas visíveis no seu funcionamento	2,2% (1)	2,3% (1)	--
		Não existe um sistema de gestão de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da SSO, com evidências de práticas funcionais	--	7,0% (3)	--
		Existe um sistema de gestão de SSO, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua	2,2% (1)	--	--
		Existe uma cultura de melhoria contínua associada ao sistema de gestão de SSO, com evidências da sua adequada funcionalidade	4,3% (2)	--	--

Tabela 68 –Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 8 e respetivas percentagens de consenso

Questão / Parâmetro		Respostas globais	Ronda 1	Ronda 2	Ronda 3
1	Classificação do NM pelo CLP/GHS	Não	84,8% (39)	90,7% (39)	--
		Sim	15,2% (7)	9,3% (4)	--
2	Toxicidade	Sem potencial de dano significativo	2,2% (1)	--	2,44% (1)
		Potencial de dano leve	2,2% (1)	--	2,44% (1)
		Potencial de dano grave	73,9% (34)	83,7% (36)	82,93% (34)
		Potencial de dano muito grave	21,7% (10)	16,3% (7)	12,20% (5)
3	Solubilidade	NM insolúveis/ pouco solúveis	95,7% (44)	100% (43)	--
		NM solúveis	4,3% (2)	--	--
4	Tamanho	NM de tamanho ≤ 100nm	95,7% (44)	97,7% (42)	--
		NM de tamanho > 100nm	4,3% (2)	2,3% (1)	--
5	Forma	Forma tendencialmente esférica	97,8% (45)	100% (43)	--
		Formas tendencialmente fibrosas ou tubulares	2,2% (1)		--
6	Estado físico	NM em pó granulado	97,8% (45)	97,7% (42)	--
		NM sólido	2,2% (1)	2,3% (1)	--
7	Quantidade	Quantidade de NM ≥ 1000g	8,7% (4)	9,3% (4)	--
		Quantidade de NM ≥ 10g e < 100g	2,2% (1)	--	--
		Quantidade de NM ≥ 1g e < 10g	89,1% (41)	90,7% (39)	--
8	Extensão do impacto	Exposição potencial de 1 trabalhador	97,8% (45)	95,3% (41)	--
		Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	2,2% (1)	4,7% (2)	--
9	Frequência da exposição	Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente	63,0% (29)	60,5% (26)	58,1% (25)
		Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	34,8% (16)	39,5% (17)	41,5% (17)
		Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo uma a duas vezes por semana	2,2% (1)	--	2,4% (1)
10	Desempenho dos sistemas de prevenção	Não existe sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais (SSO) ou qualquer controlo da SSO	95,7% (44)	88,4% (38)	87,8% (36)
		Não existe um sistema de gestão de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da SSO, com falhas visíveis no seu funcionamento	2,2% (1)	7,0% (3)	7,3% (3)
		Não existe um sistema de gestão de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da SSO, com evidências de práticas funcionais	--	2,3% (1)	4,9% (2)
		Existe um sistema de gestão de SSO, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua	2,2% (1)	2,3% (1)	--

Tabela 69 – Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 9 e respetivas percentagens de consenso

Questão / Parâmetro		Respostas globais	Ronda 1	Ronda 2	Ronda 3
1	Classificação do NM pelo CLP/GHS	Não	84,8% (39)	90,7% (39)	--
		Sim	15,2% (7)	9,3% (4)	--
2	Toxicidade	Sem potencial de dano significativo	4,3% (2)	--	2,44% (1)
		Potencial de dano leve	2,2% (1)	--	--
		Potencial de dano moderado	2,2% (1)	--	4,88% (2)
		Potencial de dano grave	69,6% (32)	83,7% (36)	80,49% (33)
		Potencial de dano muito grave	21,7% (10)	16,3% (7)	12,20% (5)
3	Solubilidade	NM insolúveis/ pouco solúveis	95,7% (44)	100% (43)	--
		NM solúveis	4,3% (2)	--	--
4	Tamanho	NM de tamanho ≤ 100nm	95,7% (44)	100% (43)	--
		NM de tamanho > 100nm	4,3% (2)	--	--
5	Forma	Forma tendencialmente esférica	97,8% (45)	100% (43)	--
		Formas tendencialmente fibrosas ou tubulares	2,2% (1)	--	--
6	Estado físico	NM em pó granulado	97,8% (45)	97,7% (42)	--
		NM sólido	2,2% (1)	2,3% (1)	--
7	Quantidade	Quantidade de NM ≥ 10g e < 100g	100% (46)	100% (43)	--
8	Extensão do impacto	Exposição potencial de 1 trabalhador	2,2% (1)	--	--
		Exposição potencial de 2 trabalhadores	93,5% (43)	97,7% (42)	--
		Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	4,3% (2)	2,3% (1)	--
9	Frequência da exposição	Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente	65,2% (30)	65,1% (28)	61,0% (25)
		Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	32,6% (15)	34,9% (15)	36,6% (15)
		Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual no máximo até 3 vezes por mês	2,2% (1)	--	2,4% (1)
10	Desempenho dos sistemas de prevenção	Existe uma cultura de melhoria contínua associada ao sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais (SSO), com evidências da sua adequada funcionalidade	84,8% (39)	93,0% (40)	--
		Existe um sistema de gestão de SSO, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua	10,9% (5)	4,7% (2)	--
		Não existe um sistema de gestão de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da SSO, com evidências de práticas funcionais	2,2% (1)	--	--
		Não existe sistema de gestão de SSO ou qualquer controlo da SSO	2,2% (1)	2,3% (1)	--

Tabela 70– Resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente ao Cenário 10 e respetivas percentagens de consenso

Questão / Parâmetro		Respostas globais	Ronda 1	Ronda 2	Ronda 3
1	Classificação do NM pelo CLP/GHS	Não	84,8% (39)	88,4% (38)	92,7% (38)
		Sim	15,2% (7)	11,6% (5)	7,3% (3)
2	Toxicidade	Sem potencial de dano significativo	4,3% (2)	--	2,4% (1)
		Potencial de dano leve	2,2% (1)	--	--
		Potencial de dano moderado	2,2% (1)	--	--
		Potencial de dano grave	69,6% (32)	83,7% (36)	82,9% (34)
		Potencial de dano muito grave	21,7% (10)	16,3% (7)	14,6% (6)
3	Solubilidade	NM insolúveis/ pouco solúveis	97,8% (45)	100% (43)	--
		NM solúveis	2,2% (1)	--	--
4	Tamanho	NM de tamanho ≤ 100nm	95,7% (44)	100% (43)	--
		NM de tamanho > 100nm	4,3% (2)	--	--
5	Forma	Forma tendencialmente esférica	97,8% (45)	100% (43)	--
		Formas tendencialmente fibrosas ou tubulares	2,2% (1)	--	--
6	Estado físico	NM em pó granulado	97,8% (45)	97,7% (42)	--
		NM sólido	2,2% (1)	2,3% (1)	--
7	Quantidade	Quantidade de NM ≥ 10g e < 100g	97,8% (45)	97,7% (42)	--
		Quantidade de NM ≥ 1g e < 10g	2,2% (1)	2,3% (1)	--
8	Extensão do impacto	Exposição potencial de 1 trabalhador	2,2% (1)	--	--
		Exposição potencial de 2 trabalhadores	95,7% (44)	97,7% (42)	--
		Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	2,2% (1)	2,3% (1)	--
9	Frequência da exposição	Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente	63,0% (29)	65,1% (28)	61,0% (25)
		Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	34,8% (16)	34,9% (15)	36,6% (15)
		Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual no máximo até 3 vezes por mês	2,2% (1)	--	2,4% (1)
10	Desempenho dos sistemas de prevenção	Não existe sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais (SSO) ou qualquer controlo da SSO	95,7% (44)	93,0% (40)	--
		Não existe um sistema de gestão de SSO implementado, existindo um sistema de controlo da SSO, com falhas visíveis no seu funcionamento	2,2% (1)	7,0% (3)	--
		Existe um sistema de gestão de SSO, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua	2,2% (1)	--	--

4.3 Resultados da aplicação da metodologia Delphi para a análise da fiabilidade

A análise da fiabilidade com a aplicação dos princípios da metodologia Delphi foi realizada em paralelo com a ronda 3 da análise da reprodutibilidade, para facilitar a análise dos especialistas, uma vez que já se encontravam familiarizados com cada um dos cenários.

Para cada um dos cenários apresentados (ver 3.5.3.1), foi indicado o nível de risco obtido após a aplicação do método proposto, sendo questionado a cada especialista se concordava ou não com o mesmo. Solicitou-se igualmente que, caso não concordasse, indicasse qual o nível de risco que percecionava como sendo o mais adequado.

A definição dos níveis de risco foi apresentada aos especialistas pela matriz constante na figura 18, tendo-se fornecido a indicação que a gravidade teria sido calculada com base na toxicidade (toxicidade do NM ou toxicidade da substância análoga, corrigida de acordo com as características do NM) e na quantidade e a exposição calculada com base na frequência da exposição e na extensão do impacto.

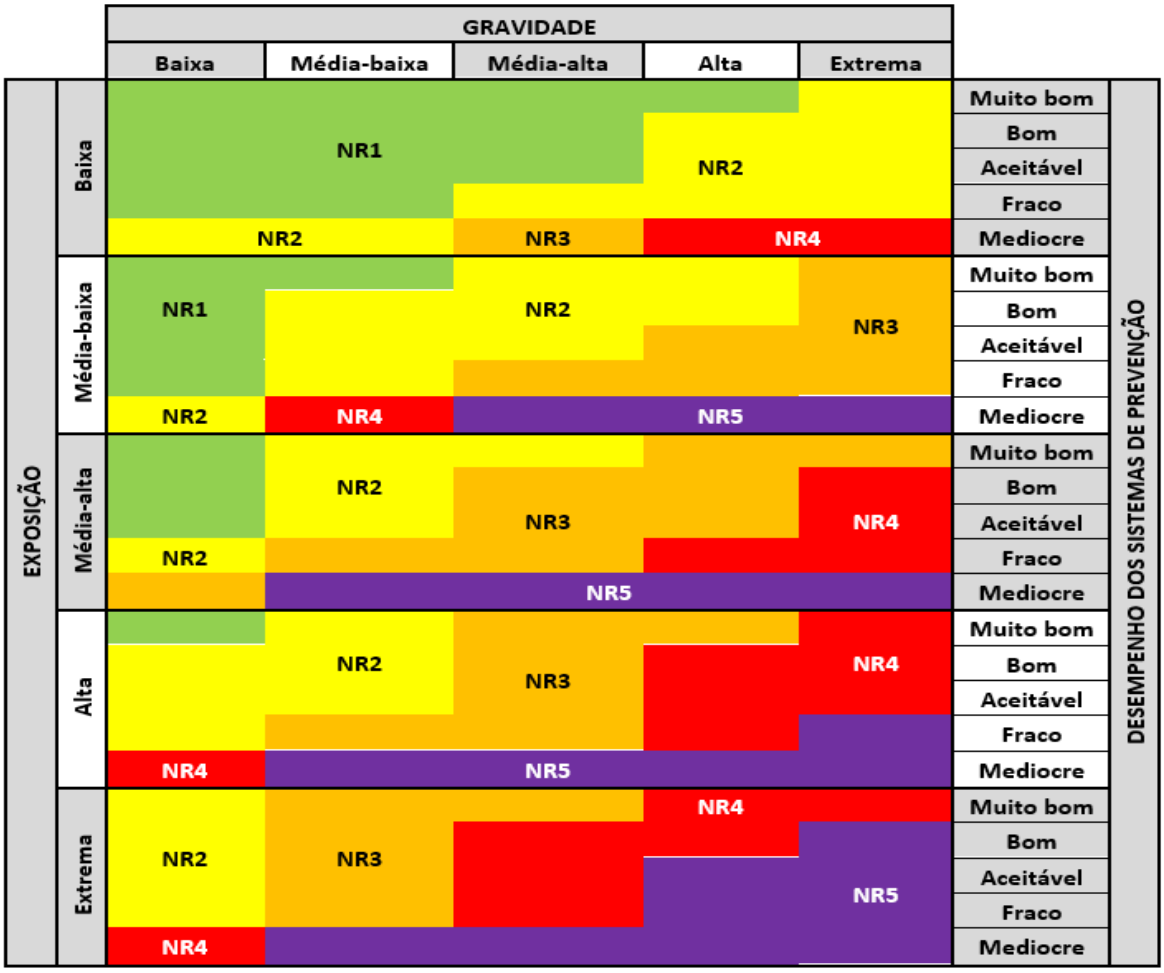


Figura 18– Matriz de risco apresentada aos especialistas na análise da fiabilidade pelo método Delphi

Para a análise da fiabilidade, obtiveram-se 38 respostas válidas relativas ao nível de risco percecionado para cada cenário, tendo sido excluídos 3 resultados por não estarem preenchidos na totalidade. Uma vez que se obteve consenso para a totalidade dos níveis de risco, esta análise foi efetuada em apenas uma ronda.

Os resultados das respostas às questões colocadas aos especialistas quanto ao nível de risco percecionado encontram-se apresentados na figura 19 e na tabela 71.

Pela análise da figura 19 e da tabela 71, é possível verificar que foi obtido um consenso (respostas concordantes numa percentagem superior a 70%) para a totalidade dos níveis de risco percecionados pelos especialistas, sendo o nível de risco mais agravado (NR5) o que reuniu percentagens de consenso mais elevadas (acima de 90%). Os níveis de risco NR1, NR3 e NR4 obtiveram níveis de consenso entre 81% e 90% e o nível de risco 2 obteve a percentagem mais baixa de concordância (próxima dos 79%).

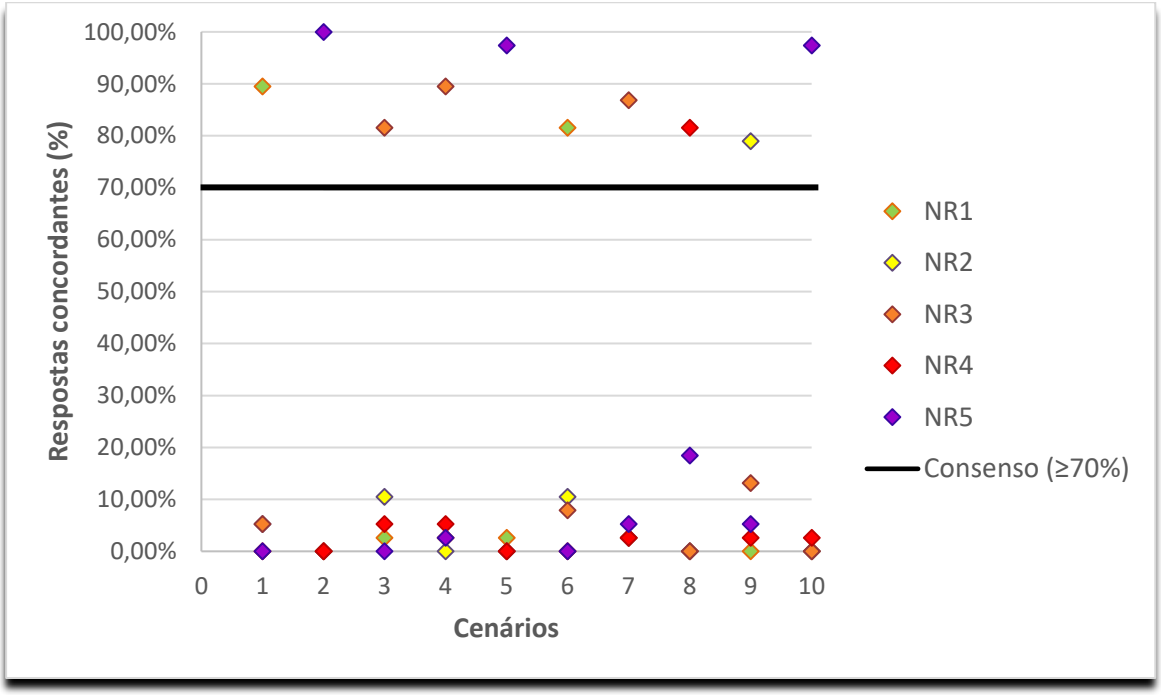


Figura 19 – Resultados das percentagens de consenso das respostas às questões colocadas aos especialistas quanto ao nível de risco percecionado

Tabela 71 – Resultados das percentagens de consenso das respostas às questões colocadas aos especialistas relativamente aos níveis de risco

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5
CENÁRIO 1	**89,47%**	5,26%	5,26%	0,00%	0,00%
CENÁRIO 2	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	**100,00%**
CENÁRIO 3	2,63%	10,53%	**81,58%**	5,26%	0,00%
CENÁRIO 4	2,63%	0,00%	**89,47%**	5,26%	2,63%
CENÁRIO 5	2,63%	0,00%	0,00%	0,00%	**97,37%**
CENÁRIO 6	**81,58%**	10,53%	7,89%	0,00%	0,00%
CENÁRIO 7	2,63%	2,63%	**86,84%**	2,63%	5,26%
CENÁRIO 8	0,00%	0,00%	0,00%	**81,58%**	18,42%
CENÁRIO 9	0,00%	**78,95%**	13,16%	2,63%	5,26%
CENÁRIO 10	0,00%	0,00%	0,00%	2,63%	**97,37%**

4.4 Resultados das medições da concentração e de tamanho dos NM em contexto de trabalho

As medições da concentração (pt/ccm (número de partículas/cm^3)) e do tamanho dos NM (nm) foram realizadas no decorrer das atividades industriais e de laboratório (apresentadas em 3.5.3.2): 'Recolha de NM após tratamento térmico', 'Preparação de suspensão para moagem', 'Recolha de NM após atomização', 'Crivagem a seco', 'Preparação de amostras para análise DRX' e 'Medição da densidade aparente'.

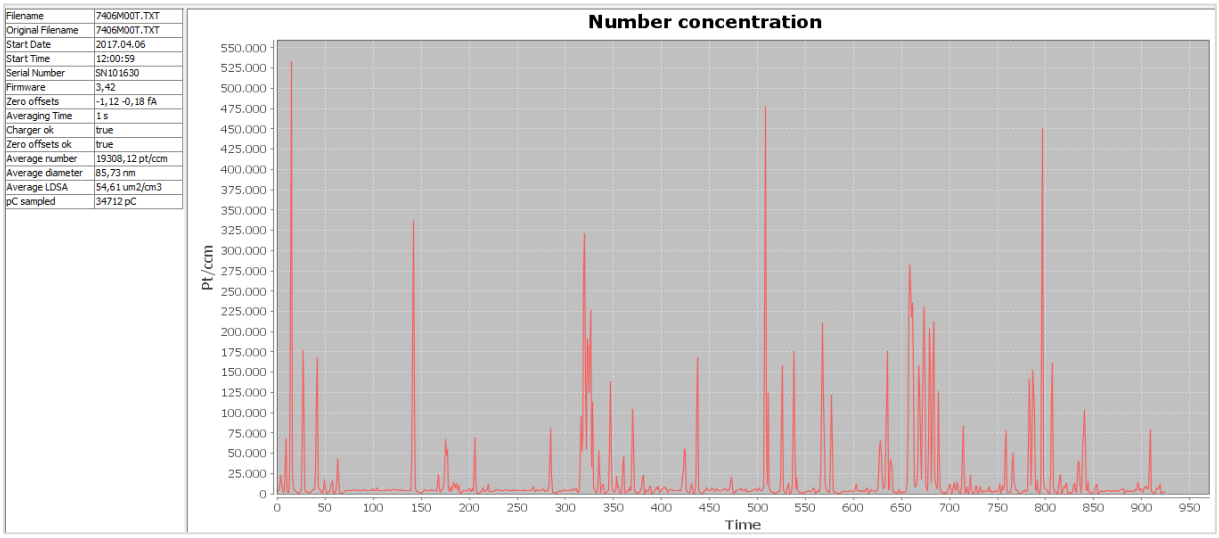
No caso das atividades industriais foram também efetuadas medições no recinto industrial sem atividades com manipulação de NM, de modo permitir a correção das concentrações tendo em consideração as partículas de fundo (*background particles*). Estas medições de partículas de fundo foram realizadas em pontos distintos do recinto industrial (3 medições de cerca de 10 minutos cada).

No caso das atividades de laboratório, não foram realizadas medições de partículas de fundo dado ter-se considerado que as atividades de 'Preparação de amostras para análise DRX' e 'Medição da densidade aparente' decorrem em ambiente similar ao de 'salas limpas'. Pressupõe-se que, neste tipo de ambiente, as partículas de fontes externas são mínimas ou mesmo inexistentes, não ocorrerendo níveis sobrestimados de libertação de NM para as tarefas realizadas, provocados pelas partículas de fundo.

Os resultados das medições realizadas são apresentadas nas figuras de 20 a 53[5].

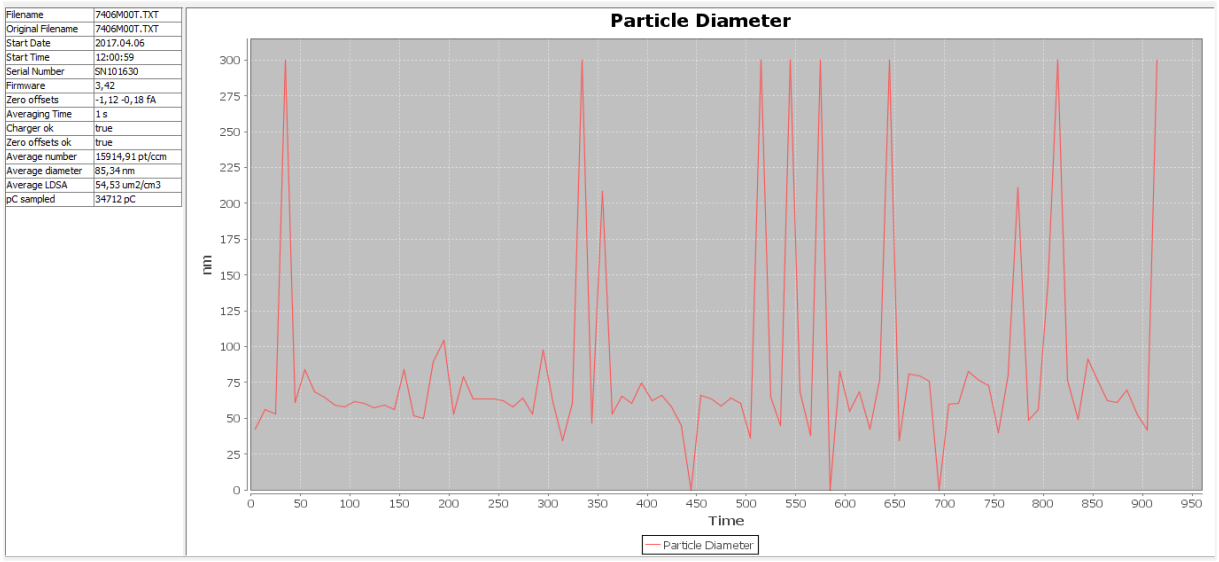
[5] As informações relativas à precisão do equipamento encontram-se apresentadas no apêndice A.

a) Medições durante a recolha de NM após tratamento térmico e medições na instalação sem atividades com manipulação de NM



Filename	7406M00T.TXT
Original Filename	7406M00T.TXT
Start Date	2017.04.06
Start Time	12:00:59
Serial Number	SN101630
Firmware	3,42
Zero offsets	-1,12 -0,18 fA
Averaging Time	1 s
Charger ok	true
Zero offsets ok	true
Average number	19308,12 pt/ccm
Average diameter	85,73 nm
Average LDSA	54,61 um2/cm3
pC sampled	34712 pC

Figura 20 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) durante a tarefa de recolha de NM após tratamento térmico



Filename	7406M00T.TXT
Original Filename	7406M00T.TXT
Start Date	2017.04.06
Start Time	12:00:59
Serial Number	SN101630
Firmware	3,42
Zero offsets	-1,12 -0,18 fA
Averaging Time	1 s
Charger ok	true
Zero offsets ok	true
Average number	15914,91 pt/ccm
Average diameter	85,34 nm
Average LDSA	54,53 um2/cm3
pC sampled	34712 pC

Figura 21 – Tamanho de nanopartículas (nm) durante a tarefa de recolha de NM após tratamento térmico

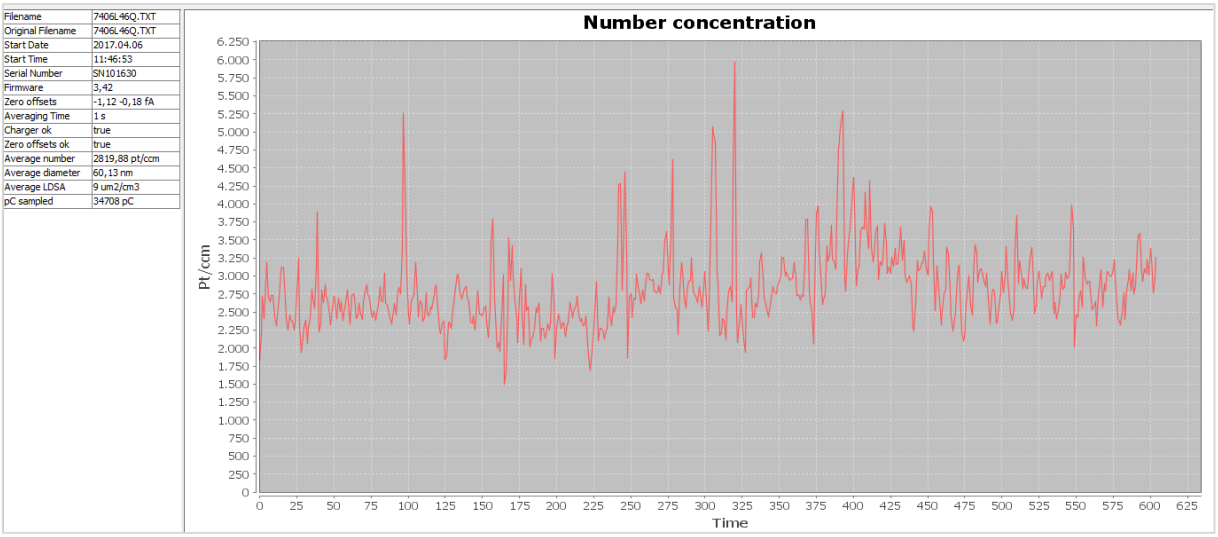


Figura 22 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade

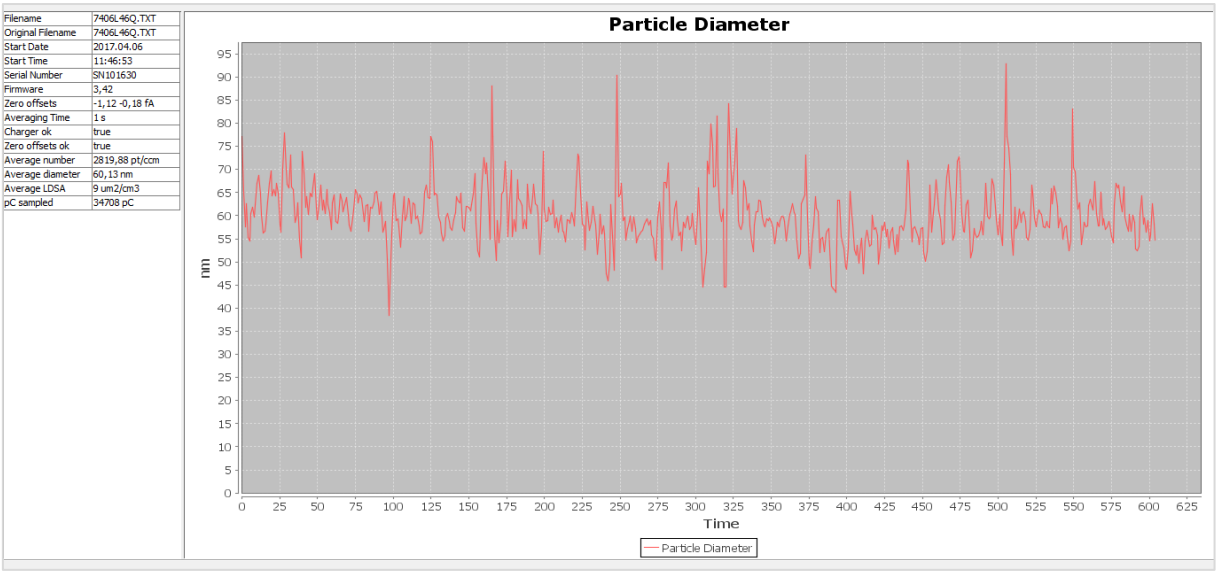


Figura 23 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade

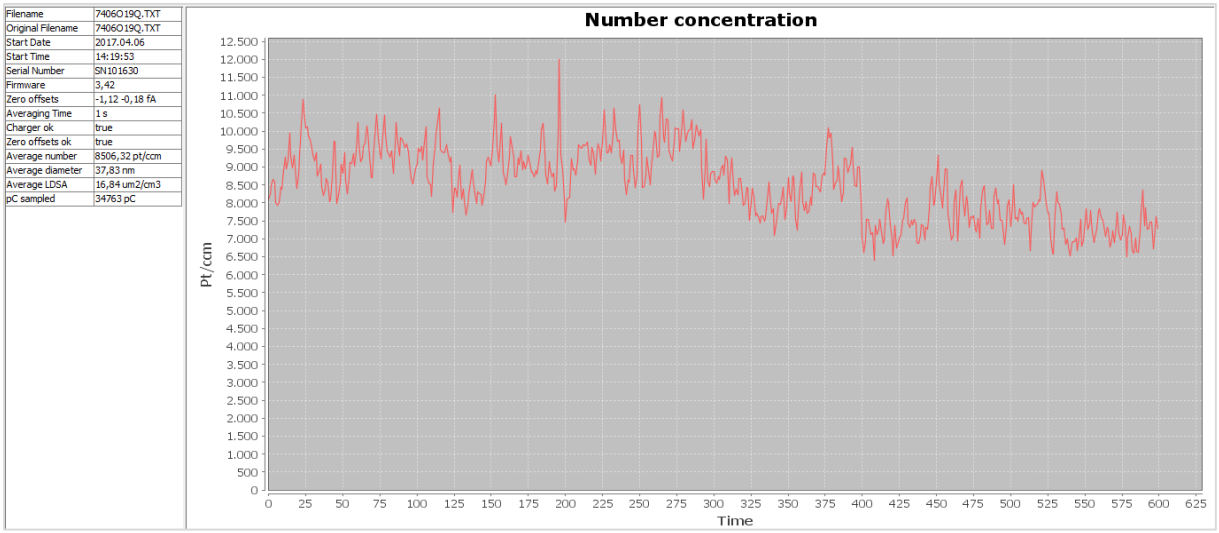


Figura 24 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade

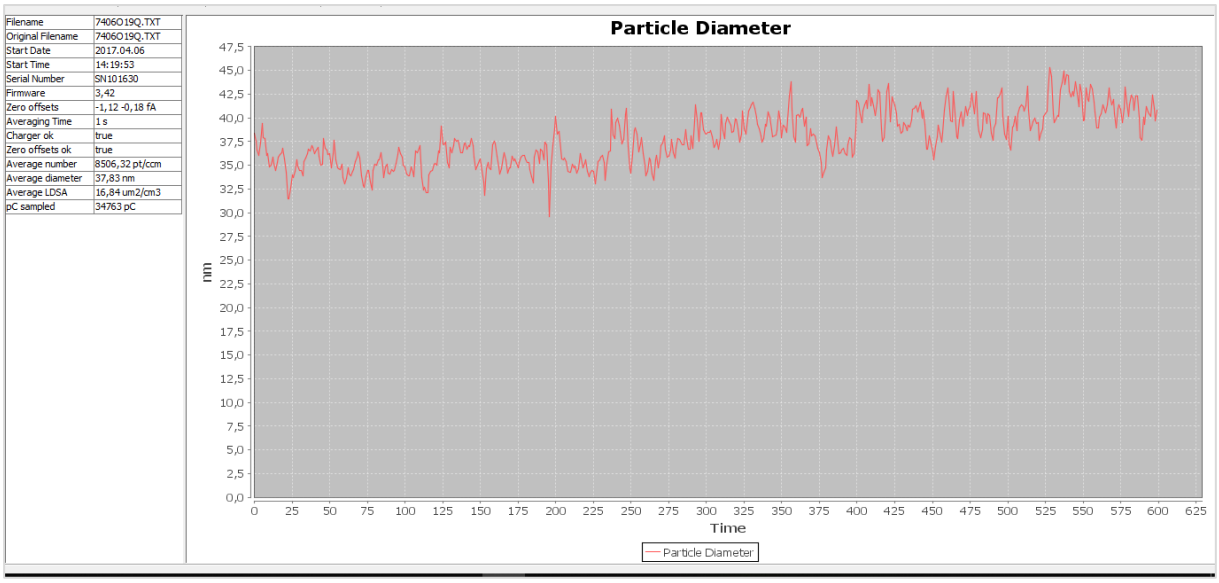


Figura 25 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade

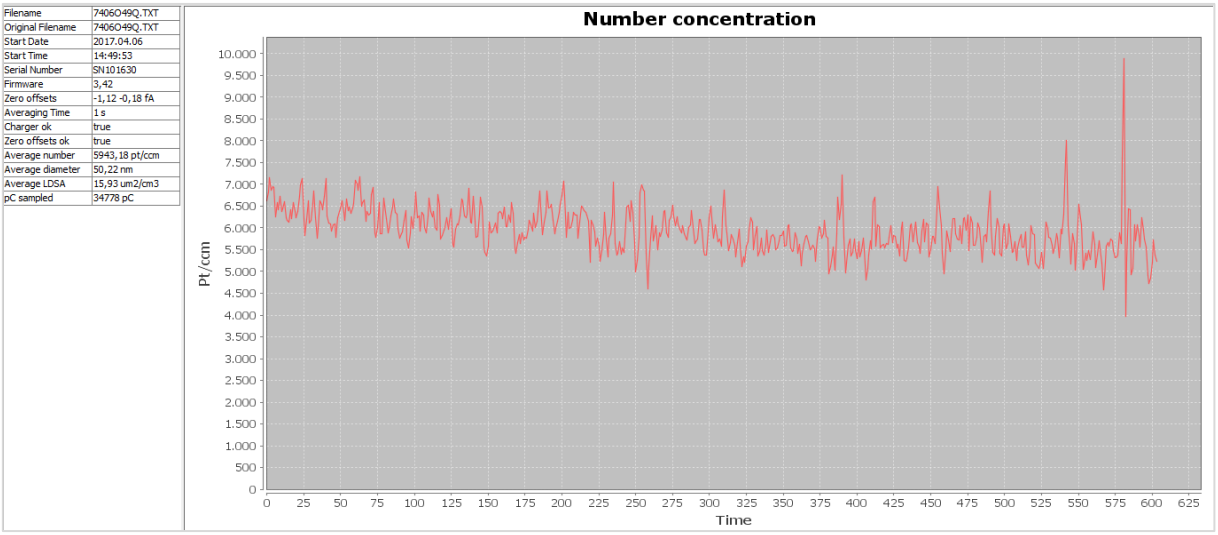


Figura 26 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade

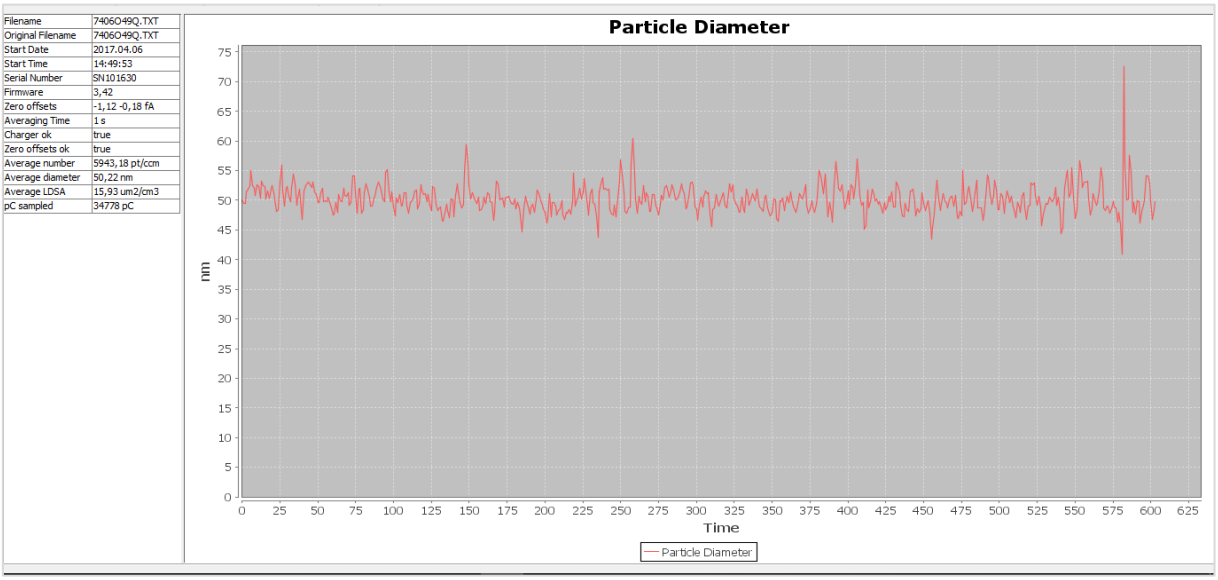


Figura 27 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade

b) Medições durante a preparação de suspensão para moagem e medições na instalação sem atividades com manipulação de NM

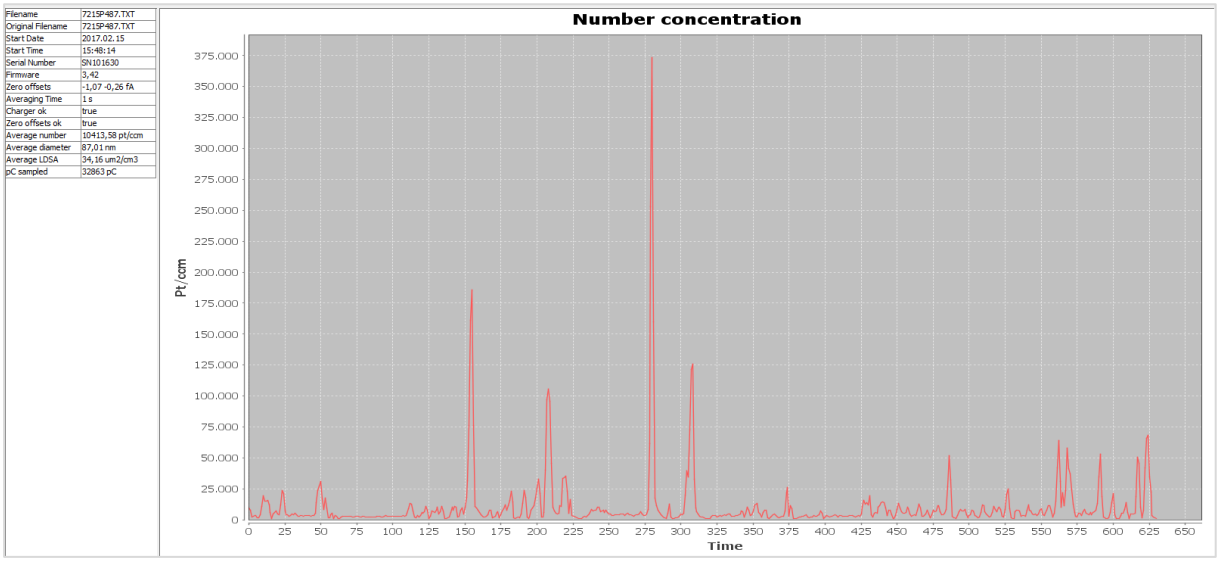


Figura 28 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) durante a tarefa de preparação de suspensão para moagem

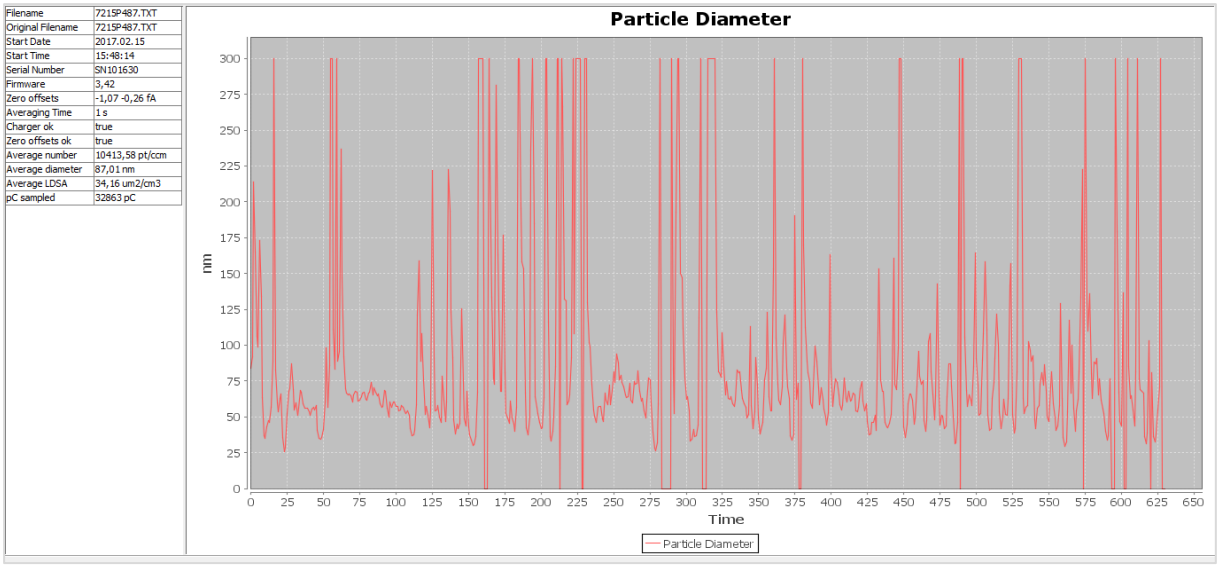


Figura 29 – Tamanho de nanopartículas (nm) durante a tarefa de preparação de suspensão para moagem

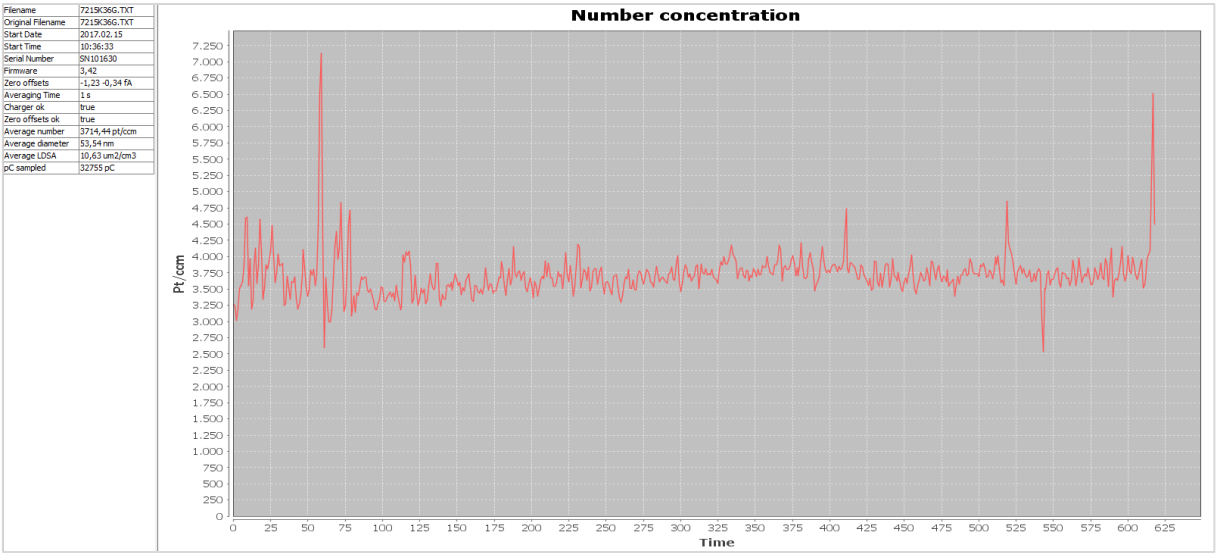


Figura 30– Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade

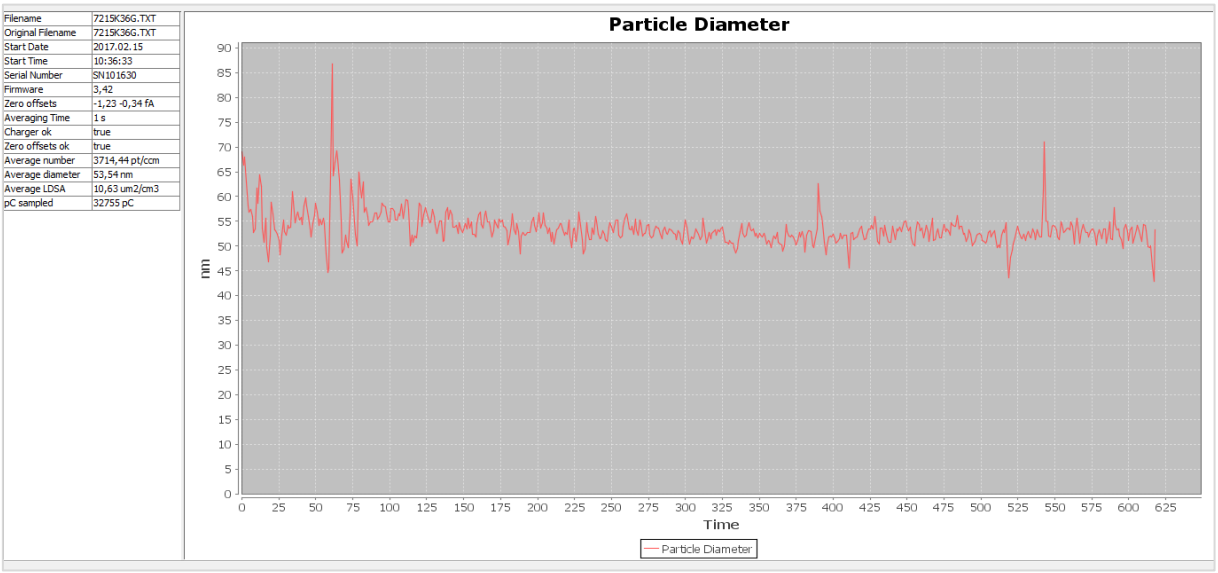


Figura 31 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade

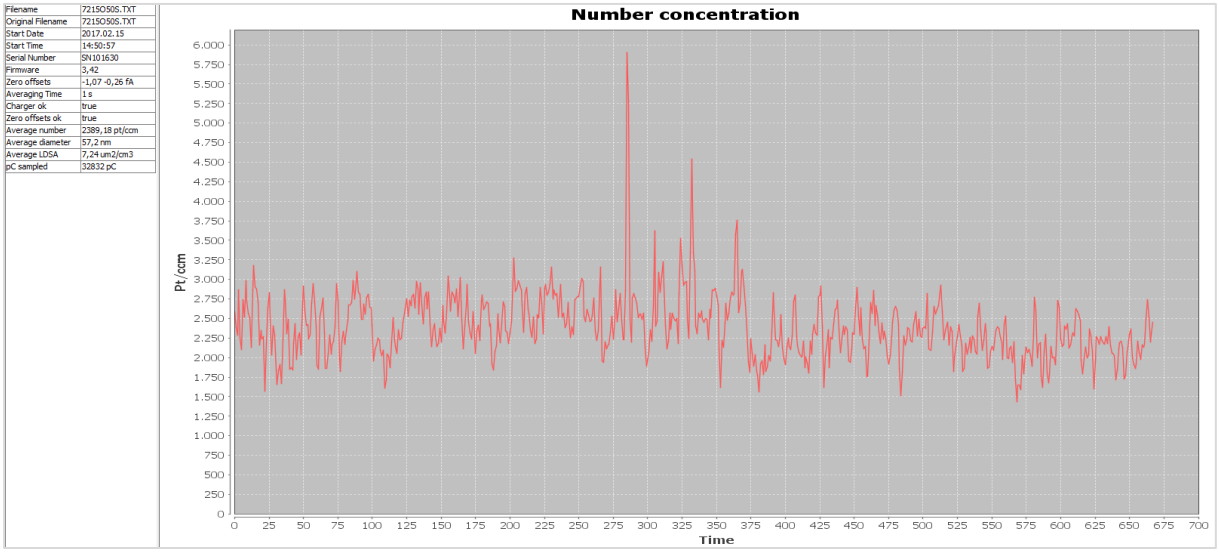


Figura 32 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade

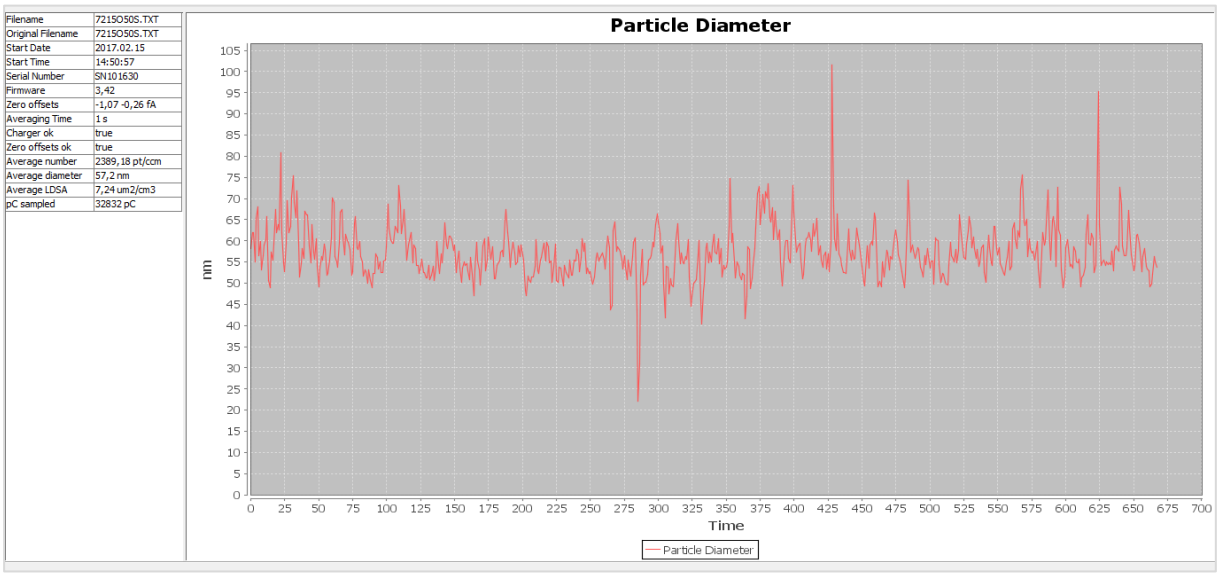


Figura 33– Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade

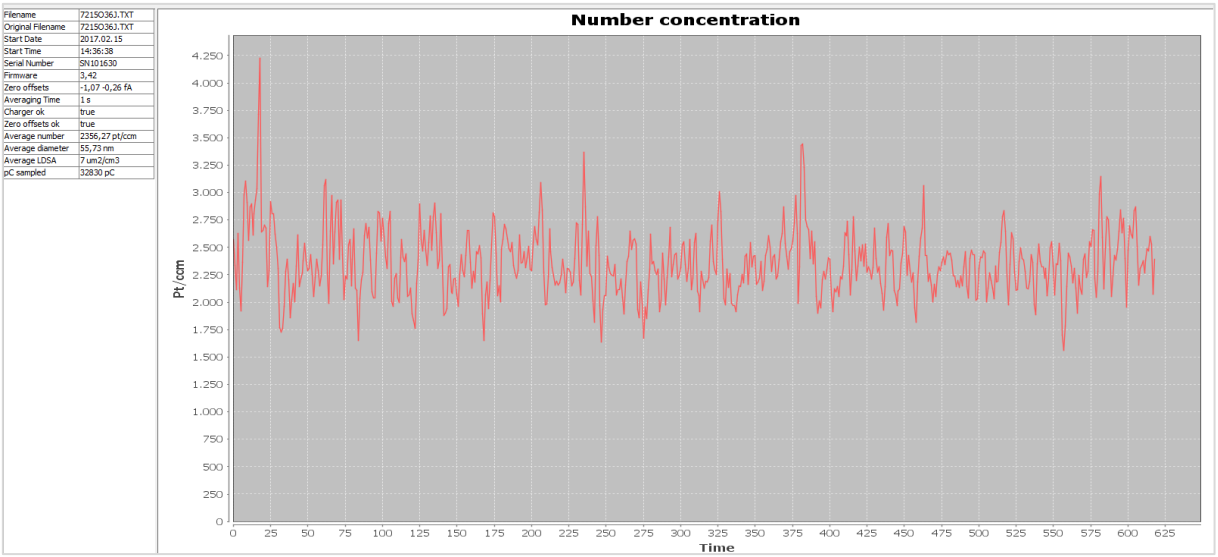


Figura 34 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade

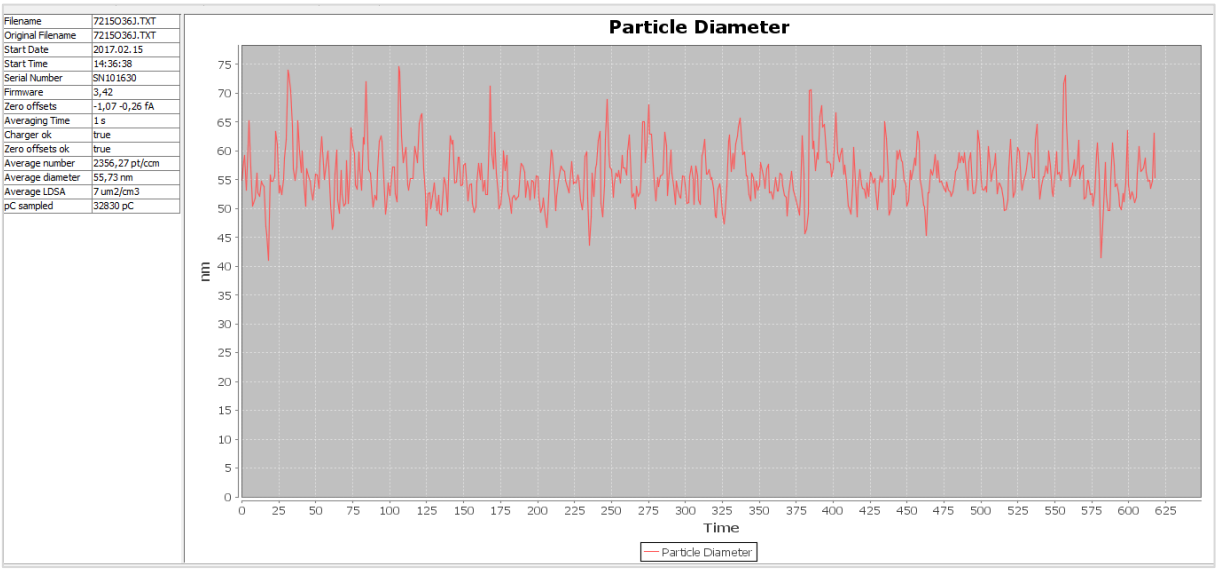


Figura 35 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade

c) Medições durante a recolha de NM após atomização e medições na instalação sem atividades com manipulação de NM

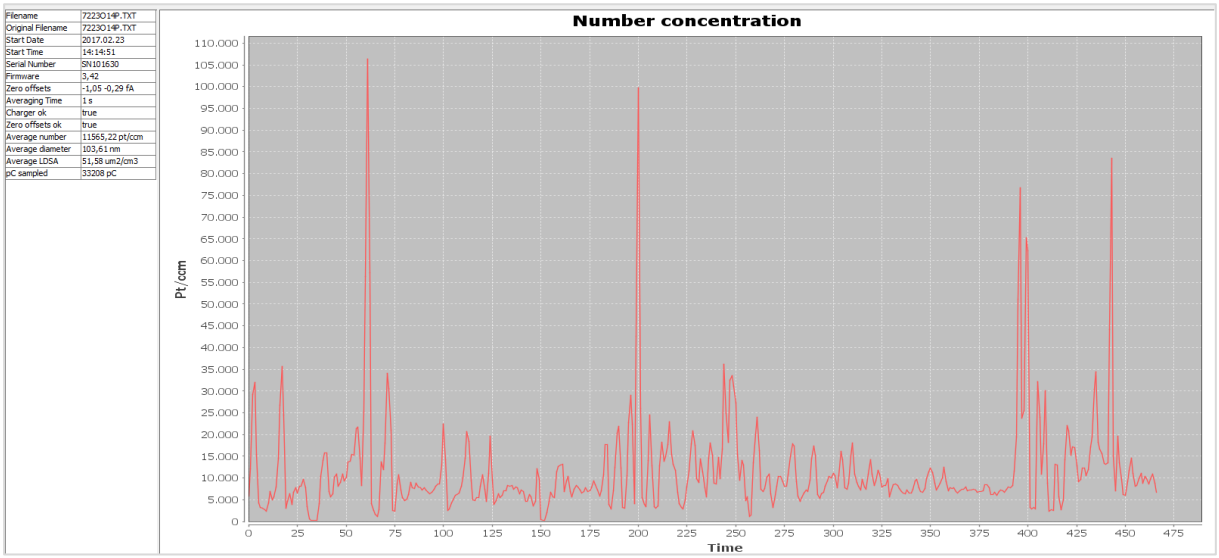


Figura 36– Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) durante a tarefa de recolha de NM após atomização

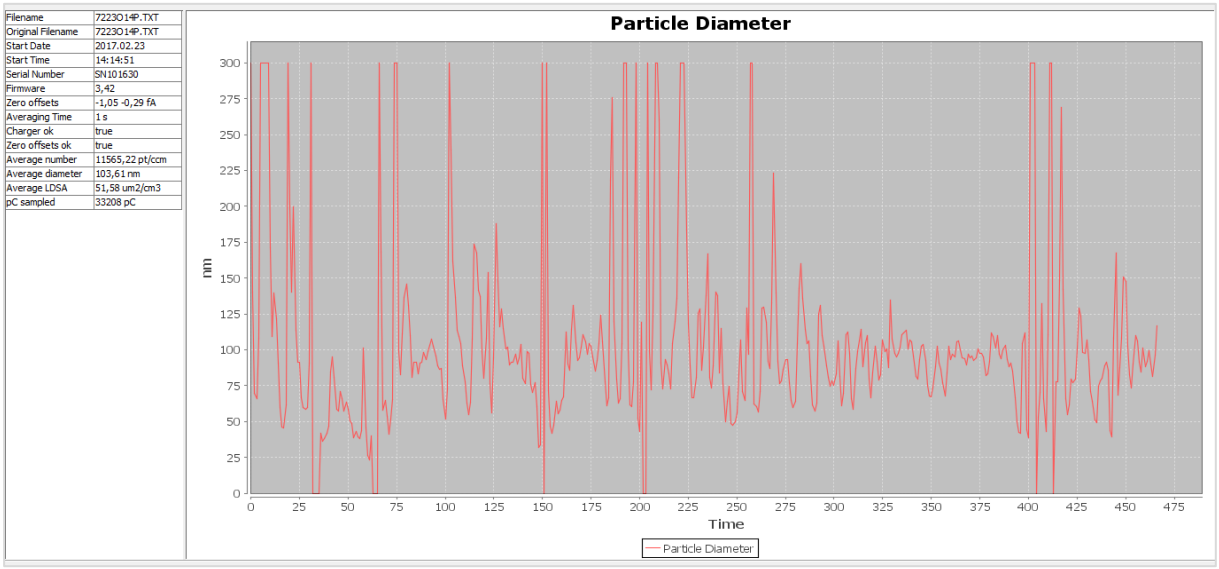


Figura 37 – Tamanho de nanopartículas (nm) durante a tarefa de recolha de NM após atomização

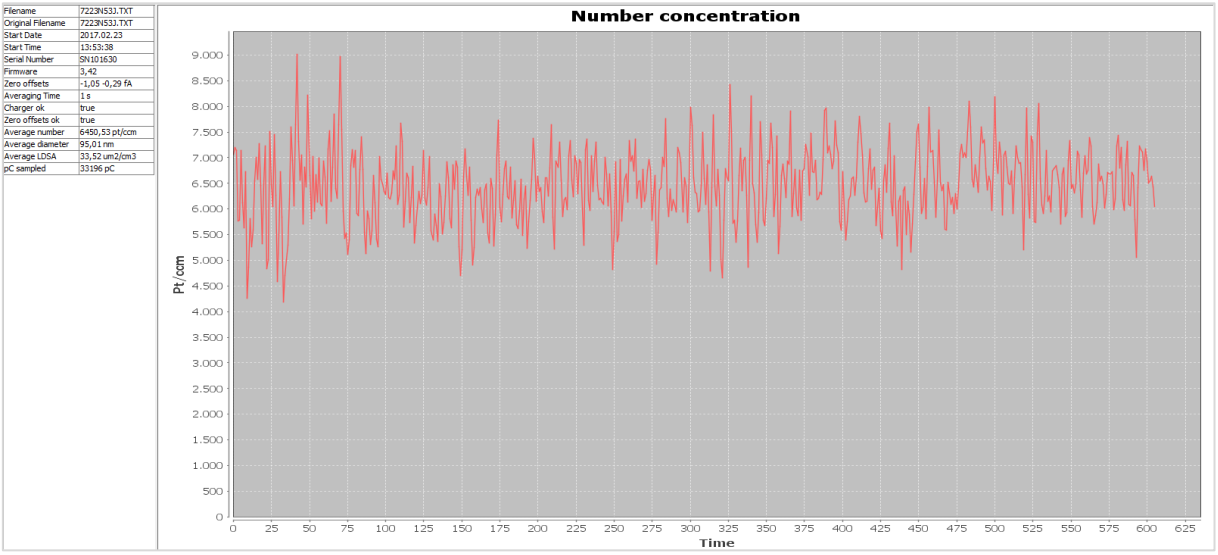


Figura 38 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade

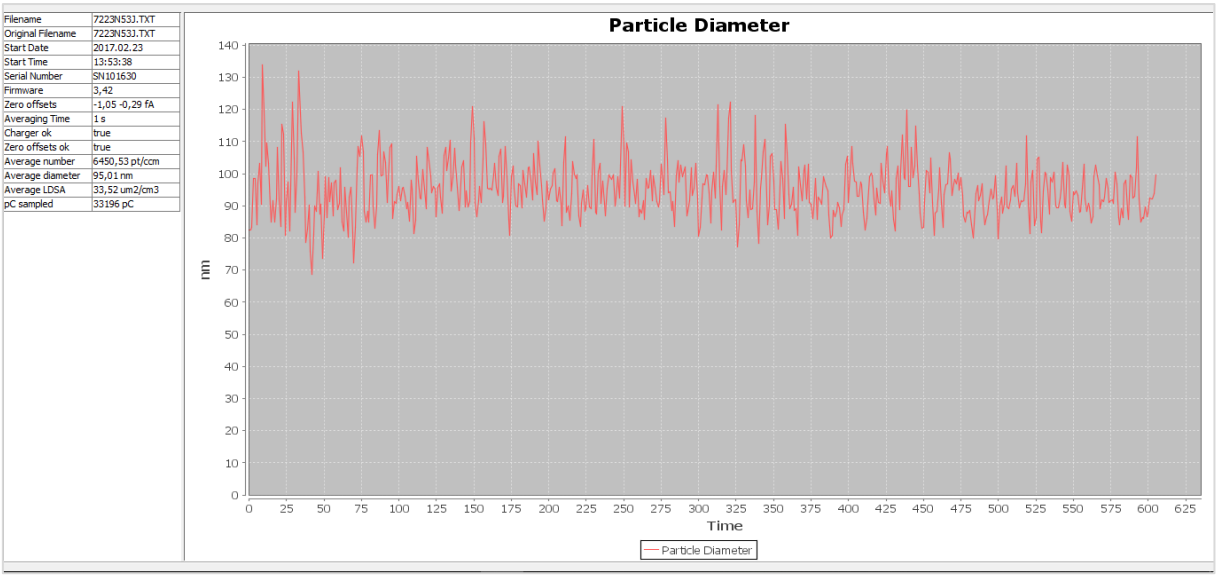


Figura 39– Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade

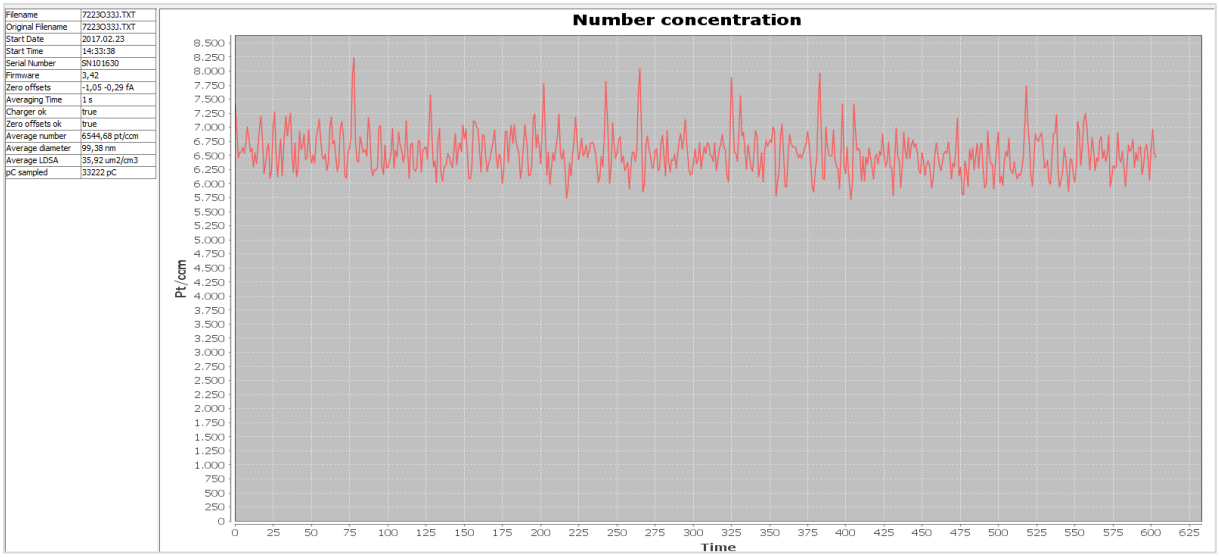


Figura 40 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade

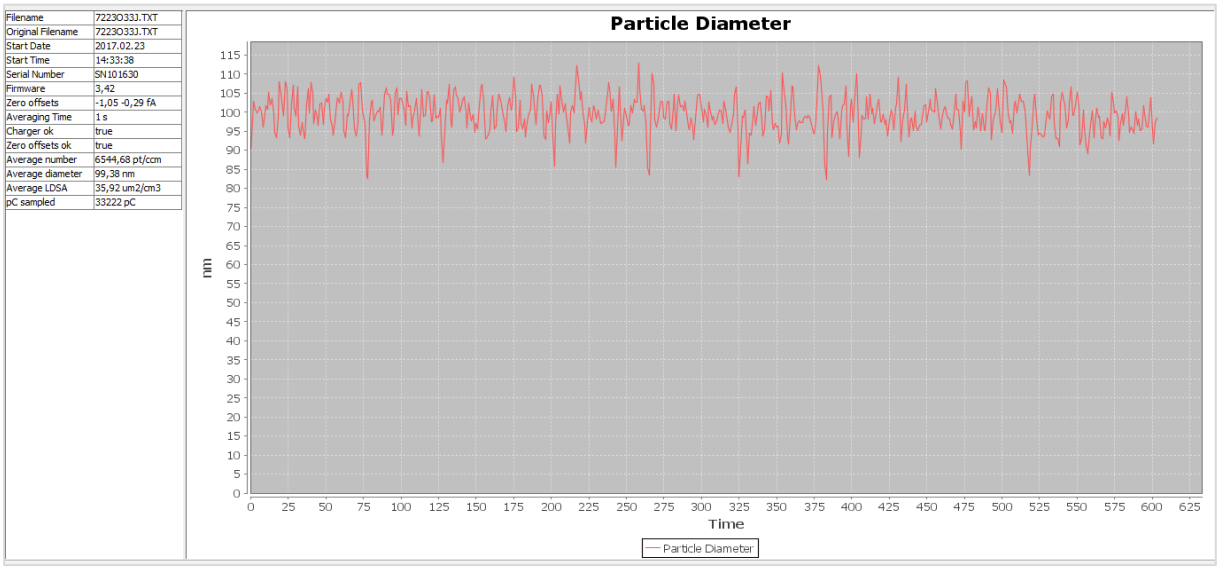


Figura 41 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade

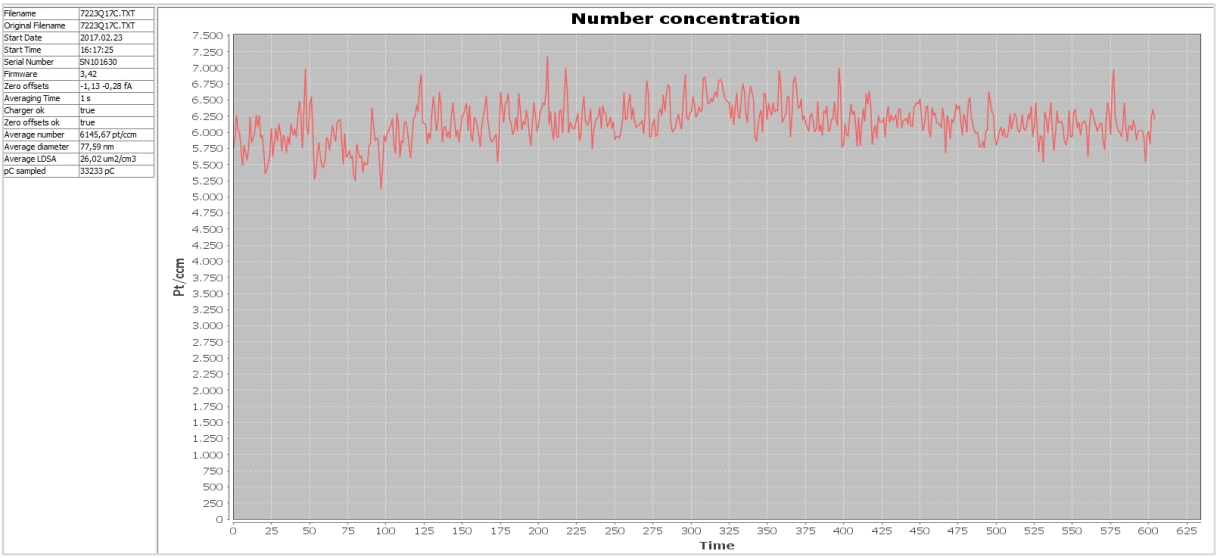


Figura 42 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade

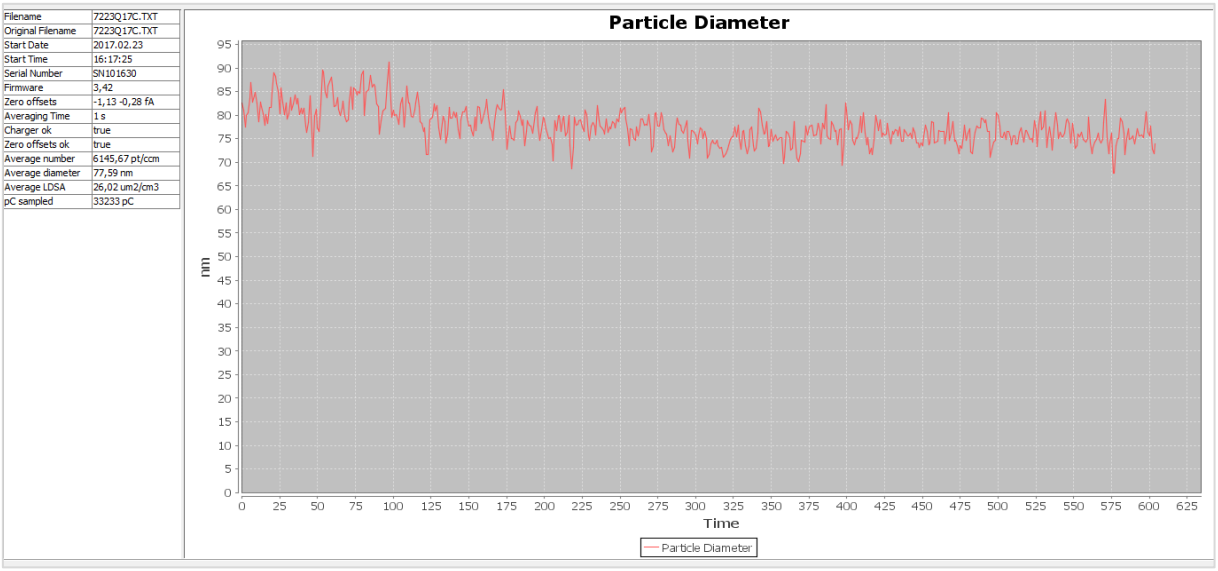


Figura 43 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade

d) Medições durante a crivagem a seco e medições na instalação sem atividades com manipulação de NM

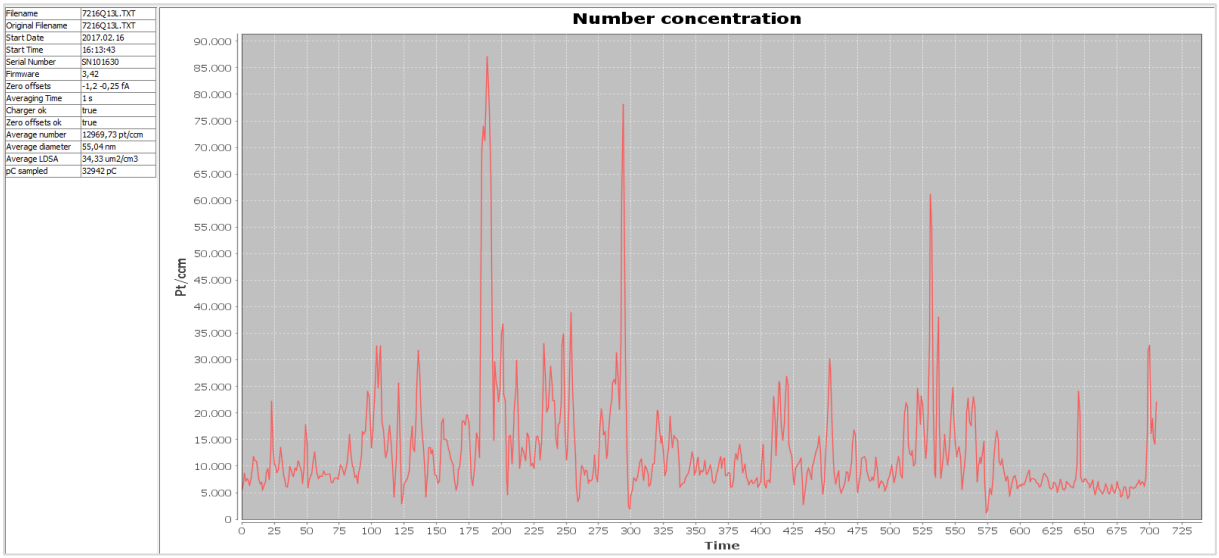


Figura 44– Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) durante a tarefa de crivagem a seco

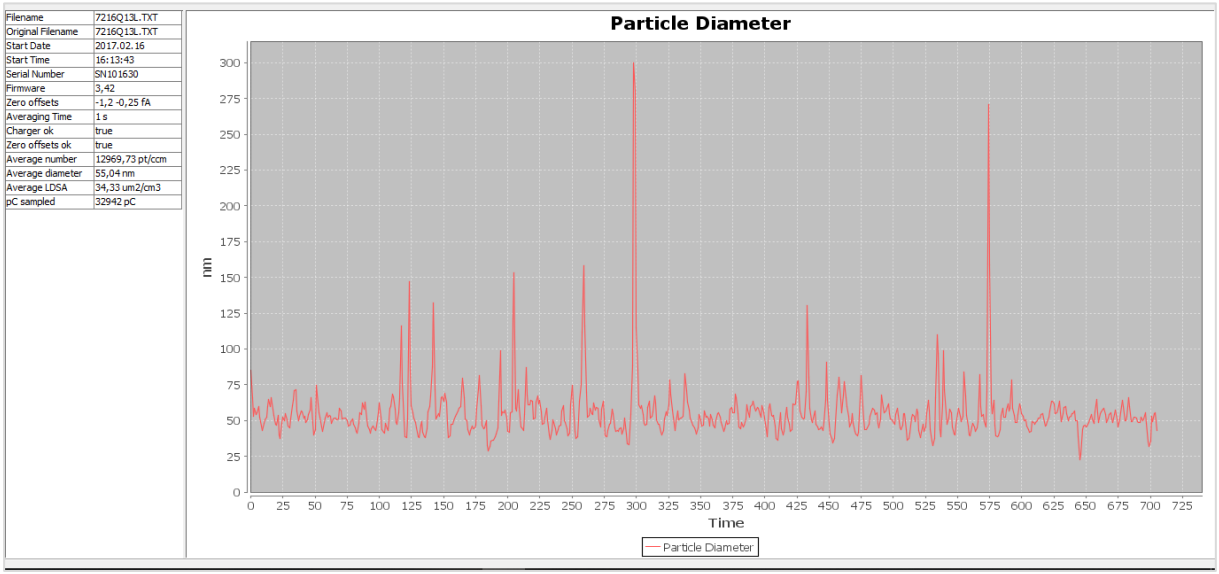


Figura 45 – Tamanho de nanopartículas (nm) durante a tarefa de crivagem a seco

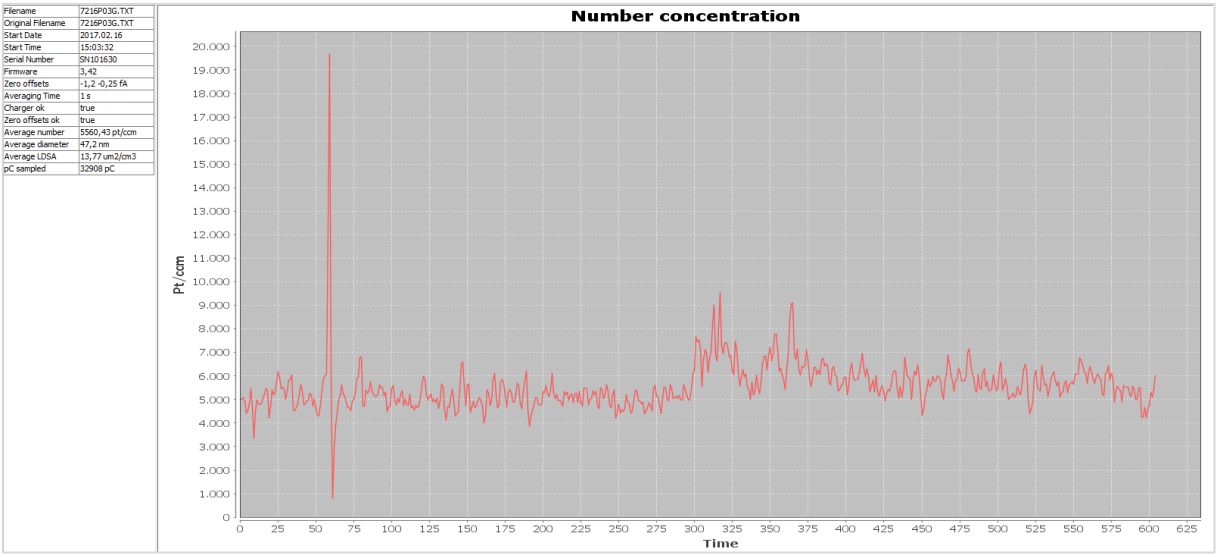


Figura 46 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade

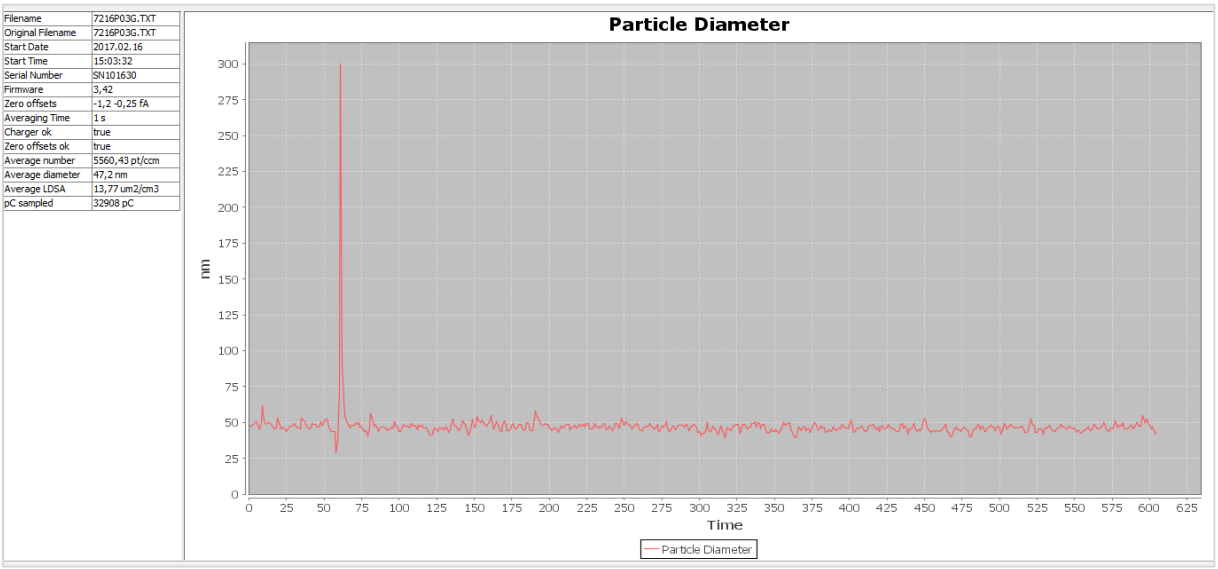


Figura 47– Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade

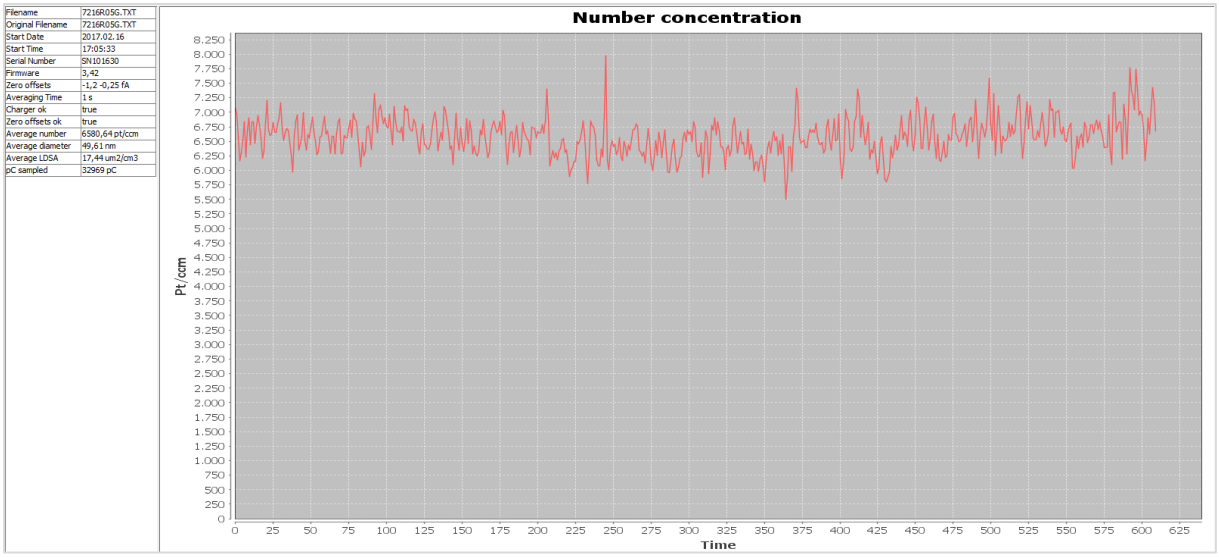


Figura 48 – Concentração das nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade

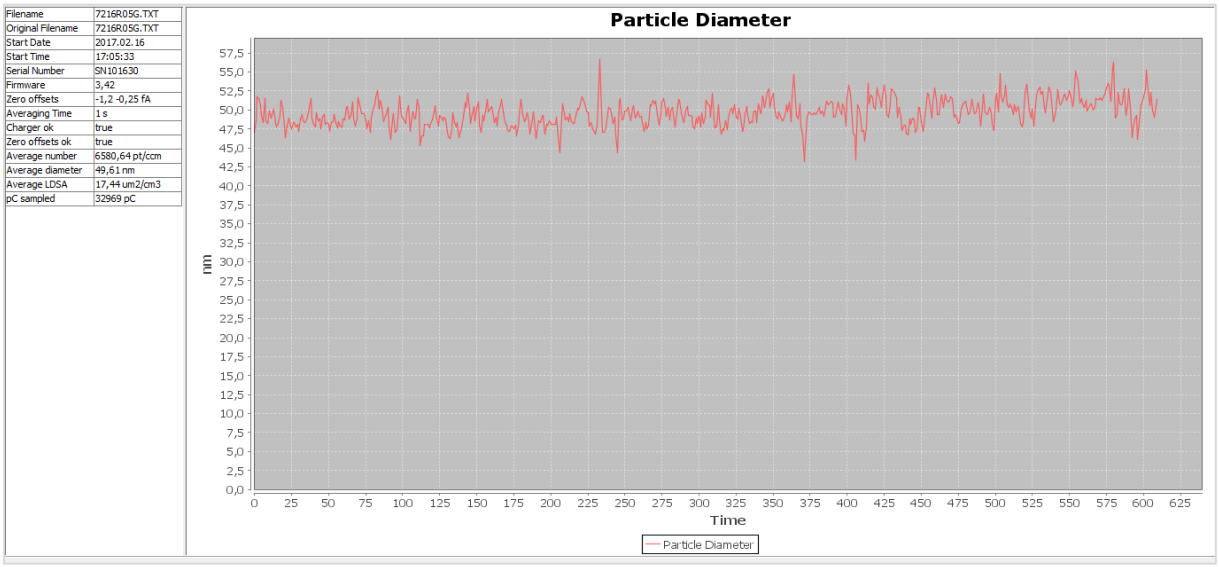


Figura 49 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade

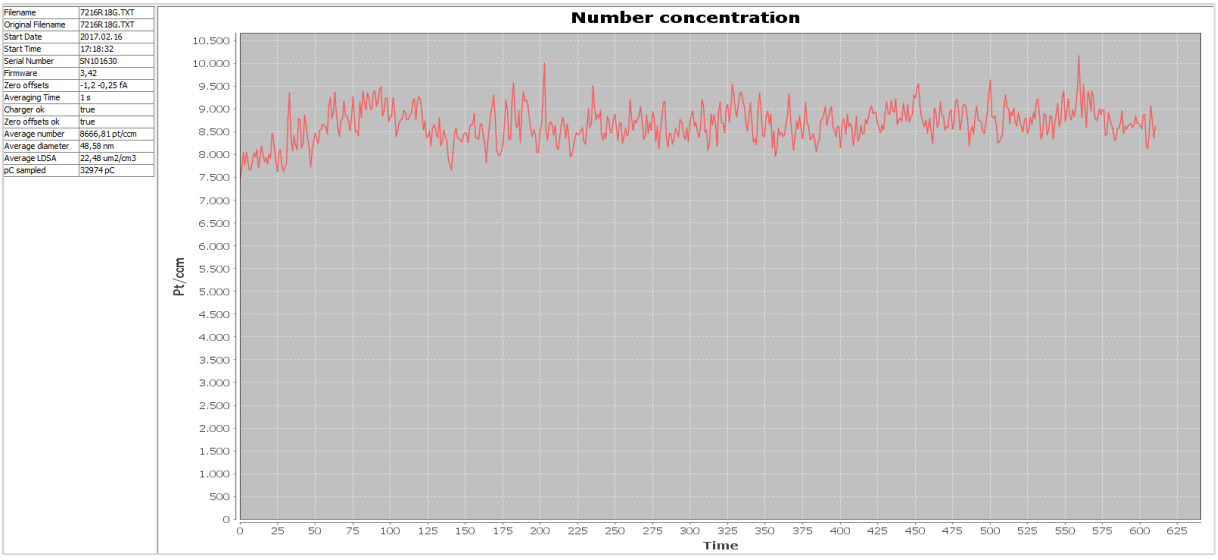


Figura 50 – Concentração das nanopartículas (Pt/ccm) no recinto sem atividade

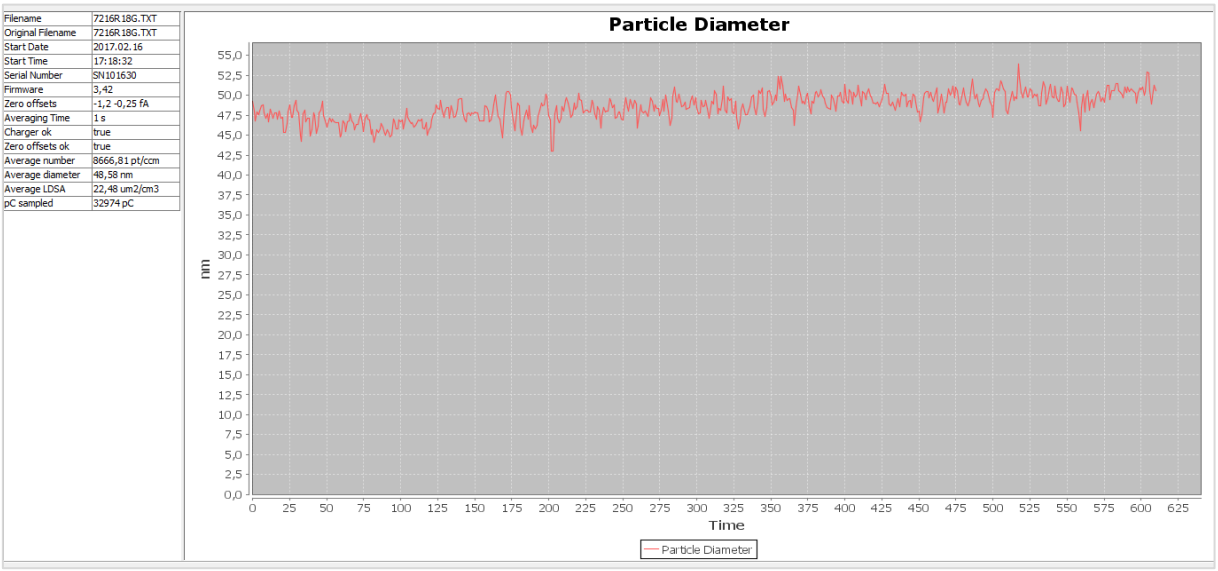


Figura 51 – Tamanho de nanopartículas (nm) no recinto sem atividade

e) Medições durante a preparação de amostras para análise de DRX

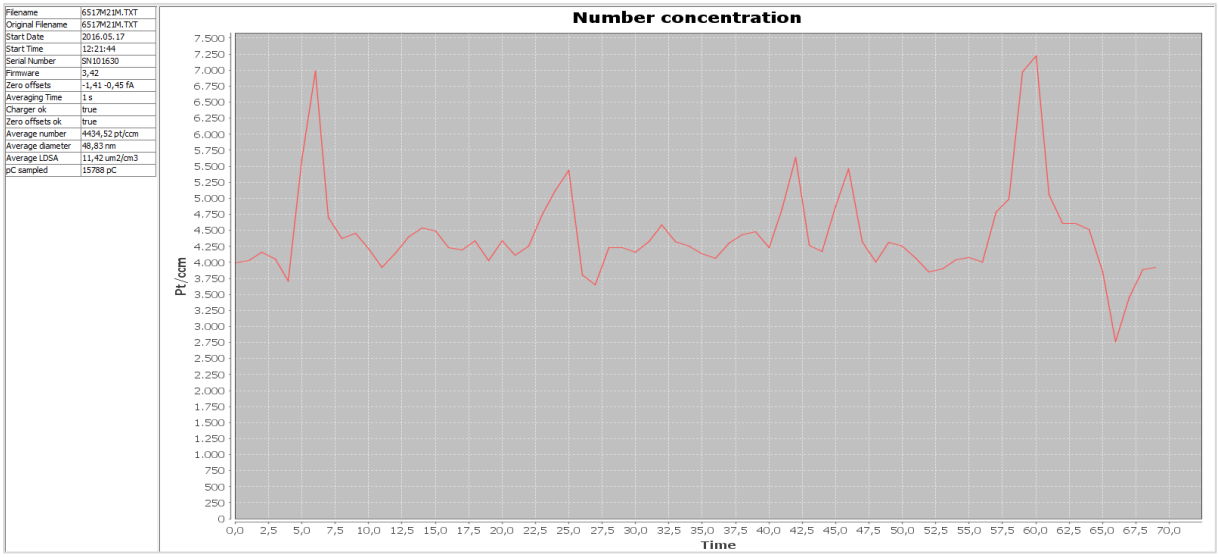


Figura 52 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) durante a tarefa de preparação de amostras para análise de DRX

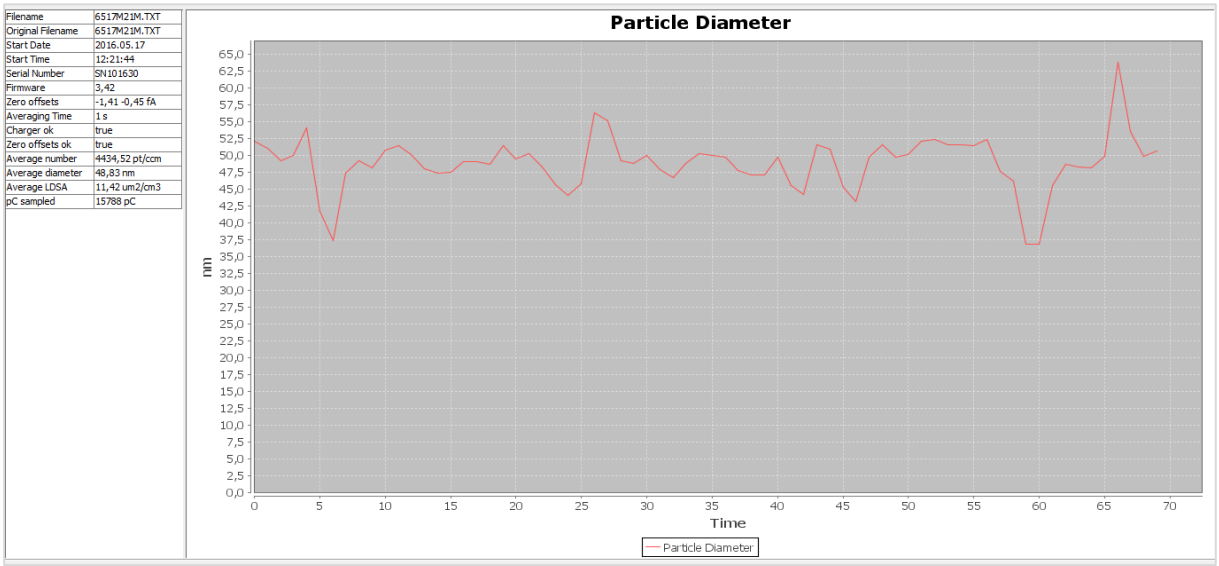


Figura 53- Tamanho de nanopartículas (nm) durante a tarefa de preparação de amostras para análise de DRX

f) Medições durante a medição da densidade aparente

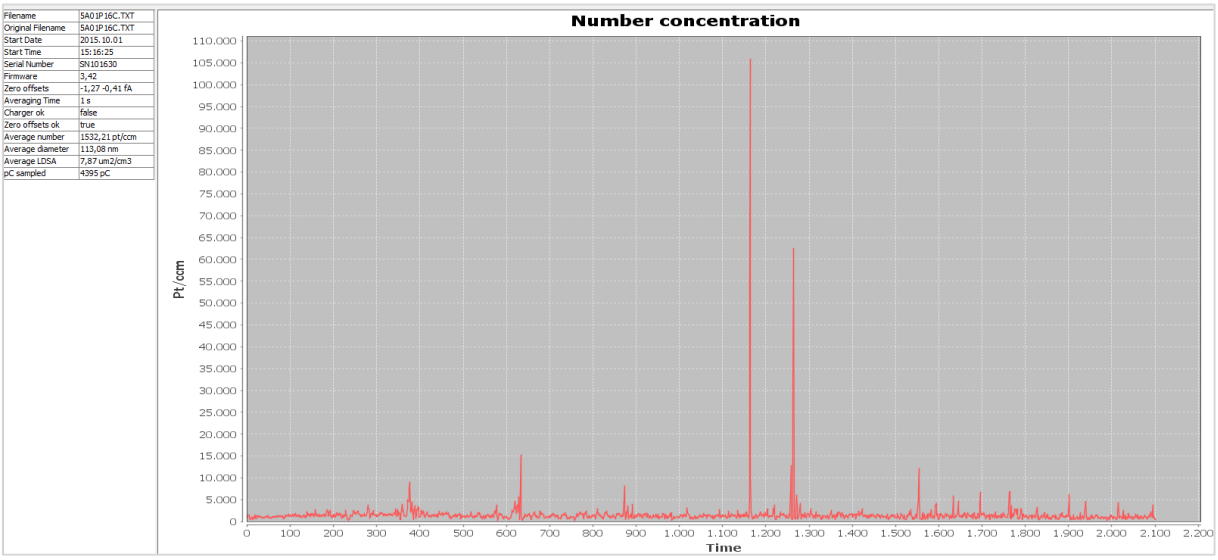


Figura 54 – Concentração de nanopartículas (Pt/ccm) durante a tarefa de medição da densidade aparente

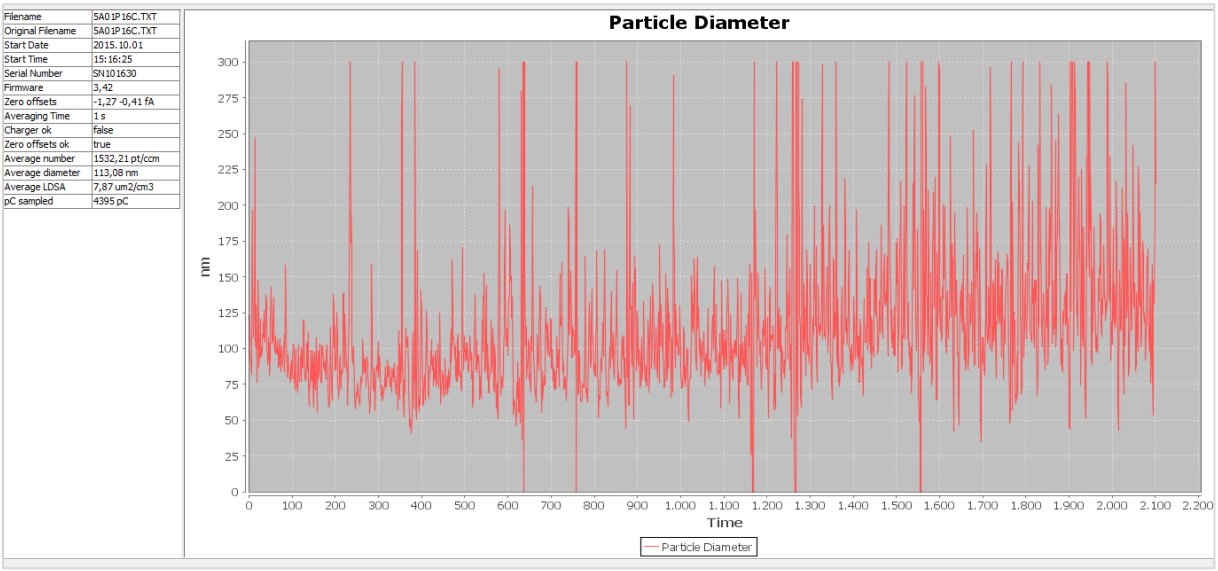


Figura 55 – Tamanho de nanopartículas (nm) durante a tarefa de medição da densidade aparente

Os principais descritores estatísticos das medições da exposição dos trabalhadores a NP encontram-se nas tabelas 72 e 73.

Na tabela 72, é possível verificar que as medições de tamanho de partícula nas atividades de preparação de suspensão para moagem, recolha de NM após tratamento térmico, recolha de NM após atomização e medição da densidade aparente revelam valores entre 0 e 300 nm, o que sugere a presença de aglomerados com tamanhos acima de 300nm e de NP com tamanho inferior a 10nm,

uma vez que os limites de deteção do equipamento na leitura do tamanho de partícula se situam entre os 10nm e os 300nm. Na atividade de crivagem a seco, os tamanhos de partícula situam-se entre os 23 e os 300 nm, sugerindo a presença de aglomerados com tamanho superior a 300nm. A média dos tamanhos de partícula nas diversas atividades varia entre 49nm e 113nm e a mediana varia entre 49nm e 103nm.

Pela análise da tabela 72, é possível, ainda, verificar que, em cada uma das atividades industriais com manipulação de NM, as médias e as medianas, calculadas com base nas medições das concentrações em número de partícula ($NP.cm^{-3}$), são divergentes, possuindo diferentes ordens de grandeza. Estes resultados sugerem uma libertação de NP pouco uniforme ao longo do tempo na execução de cada tarefa, o que de facto acontece, dada as quantidades de NM manipulados (superior a 1000g), o seu manuseamento (manual) e a duração da tarefa. No caso das medições das partículas de fundo, os valores de média e de mediana (calculados com base nas concentrações em número de partícula) são próximos, indicando uma presença uniforme de NP no ar.

Na atividade de preparação de amostras para análise DRX (atividade laboratorial), os valores de média e de mediana obtidos com base na concentração de NP são próximos (4434 $NP.cm^{-3}$ e 4249 $NP.cm^{-3}$, respectivamente), sendo concordantes com a manipulação de uma pequena quantidade de NM (entre 1 e 10g) num curto espaço de tempo (de cerca de 1 minuto).

Na atividade de medição da densidade aparente (atividade laboratorial), os valores de média e de mediana obtidos com base na concentração de NP também são próximos (1270,0 $NP.cm^{-3}$e 1531,7 $NP.cm^{-3}$, respetivamente). Estes resultados são concordantes com a manipulação de pequenas quantidades de NM (entre 10 e 100g) e com o modo de manipulação dos mesmos: apesar da duração total da atividade ser de cerca de 35 minutos, esta tarefa apenas requer uma manipulação direta (manual) do colaborador em parte da execução, o restante é efetuado no equipamento sem intervenção direta do colaborador, o que confere uma maior uniformidade na libertação das NP na atmosfera de trabalho.

A tabela 73 apresenta médias das concentrações em número de partícula ($NP.cm^{-3}$) das atividades e das partículas de fundo obtidas pelas medições em contexto real de trabalho, os tempos de exposição de cada atividade e os valores calculados de TWA de 8h (corrigido nos casos das atividades industriais). O cálculo do TWA de 8 horas foi efetuado pela média ponderada da concentração em número de partícula, considerando o tempo da tarefa e as 8 horas de atividade. No caso das atividades industriais, a correção do TWA de 8 horas é efetuada subtraindo a concentração média das partículas de fundo à concentração média das partículas durante a atividade em questão.

Tabela 72 – Medições da exposição a NP

	Atividade/ local de medição	NM	Exposição dos trabalhadores a NP							
			N[6]	Concentração em número de partícula (NP.cm^{-3})				Diâmetro das NP (nm)			
				Mínimo	Máximo	Mediana	Média	Mínimo	Máximo	Mediana	Média
1	Preparação de suspensão para moagem	YSZ	630	707,0	373245,0	4428,0	10413,1	0	300	63	87
	Partículas de fundo		1903	1432,0	7123,0	2560,0	2808,4	22	102	55	56
2	Recolha de NM após tratamento térmico	YSZ	924	705,0	533048,0	4237,0	19307,6	0	300	63	87
	Partículas de fundo		1806	1497,0	12000,0	5896,0	5748,3	30	93	50	49
3	Recolha de NM após atomização	YSZ	466	207,0	106277,0	8308,0	11564,7	0	300	92	104
	Partículas de fundo		1812	4190,0	9010,0	6335,0	6379,7	68	134	93	91
4	Crivagem a seco	YSZ	705	1163,0	87032,0	9925,5	12969,2	23	300	52	55
	Partículas de fundo		1823	825,0	19654,0	6650,0	6940,2	29	300	49	48
5	Preparação de amostras para análise DRX[7]	YSZ	69	2768,0	7219,0	4249,0	4434,0	37	64	49	49
6	Medição da densidade aparente[5]	YSZ	2101	276	105812	1270,0	1531,7	0	300	103	113

Tabela 73 – TWA 8h (TWA – Time weighted average) corrigido da exposição a NP

	Atividade/ local de medição	Tempo de exposição (h)	Concentração média (NP.cm^{-3})	TWA 8h médio corrigido (NP.cm^{-3})
1	Preparação de suspensão para moagem	1,0	10413,1	951
	Partículas de fundo		2808,4	
2	Tratamento térmico	3,0	19307,6	5085
	Partículas de fundo		5748,3	
3	Recolha num atomizador	1,0	11564,7	648
	Partículas de fundo		6379,7	
4	Crivagem a seco	1,0	12969,2	754
	Partículas de fundo		6940,2	
5	Preparação de amostras para análise DRX	0,5	4434,0	277
6	Medição da densidade aparente	1,0	1531,7	191

4.4.1 Análise da exposição dos trabalhadores, considerando as condições reais de trabalho, com manipulação de YSZ

A seleção do NRV a ser considerado na análise da exposição dos trabalhadores a YSZ durante as atividades foi realizado com base nas informações constantes na tabela 3, apresentada em 2.5.1 (relativa a valores de referência para nanomateriais – NRV). Considerando que o nanomaterial em questão possui uma densidade de 5578kg.m^{-3} (abaixo dos 6000kg.m^{-3}) e que se trata de um material granular, considerou-se como referência o NRV de 40000 partículas.cm^{-3} (Valor de referência para nanomateriais granulares, com densidade inferior a 6000 kg.m^{-3}, para uma exposição média ponderada para 8h (8-h TWA)). Apesar de alguns dos resultados relativos ao diâmetro das partículas

[6] Número de medições (o equipamento efetua as medições com um tempo de resolução de 1s).

[7] Não foram realizadas medições de partículas de fundo, considerando-se que as atividades de 'Preparação de amostras para análise DRX' e 'Medição da densidade aparente' decorrem em ambiente similar ao de 'salas limpas'. Pressupõe-se que neste tipo de ambiente, as partículas de fontes externas são mínimas ou mesmo inexistentes, não ocorrendo níveis sobrestimados de libertação de NM para as tarefas realizadas, provocados pelas partículas de fundo.

serem ligeiramente superiores a 100 nm, para fins da seleção do NRV, considerou-se o mesmo valor de referência das restantes que possuem valor médio entre 1 e 100 nm (como é o caso do diâmetro médio de 104nm, decorrente da medição efetuada durante a atividade de recolha de NM após atomização e do diâmetro médio de 113nm, decorrente da medição efetuada durante a atividade de medição de densidade).

As medições na atmosfera de trabalho, efetuadas no decorrer da totalidade das atividades e sumarizadas na tabela 73, apresentam concentrações médias ponderada no tempo (TWA) de 8 horas (corrigidas com a concentração de fundo, no caso das atividades industriais), menores que o NRV do nanomaterial.

4.4.2 Análise da exposição dos trabalhadores, considerando um cenário simulado, com manipulação de YSZ-MM

A seleção do NRV a ser considerado na análise no caso da exposição dos trabalhadores a YSZ-MM durante as atividades, considerando que o nanomaterial em questão possui uma densidade de 5800kg.m^{-3} (abaixo dos 6000kg.m^{-3}) e que se trata de um material granular, considera-se igualmente como referência o NRV de 40000 partículas.cm^{-3}.

Assim sendo, as conclusões relativas concentrações médias ponderada no tempo (TWA) de 8 horas (corrigidas com a concentração de fundo, no caso das atividades industriais), seriam as mesmas que no caso da manipulação da YSZ, ou seja, menores que o NRV do nanomaterial.

4.5 Resultados da aplicação do método MIAR^{nano} em contexto real de trabalho

A aplicação do método MIAR^{nano} foi realizada com base nos cenários de exposição apresentados em 3.5.3.2, de modo a possibilitar a comparação entre as medições quantitativas efetuadas em contexto real de trabalho e a aplicação do método, para as mesmas condições de trabalho (apresentadas em 3.7.2 e 3.7.3).

A aplicação do método MIAR^{nano} foi também aplicado em cenários simulados, com manipulação do NM YSZ-MM (apresentado em 3.5.2). Os cenários simulados para cada uma das atividades, consideram as mesmas condições no que respeita à forma do NM (que é igualmente esférica no caso da YSZ-MM), ao tamanho do NM (que coincide com o tamanho obtido nas medições quantitativas), ao estado físico do NM (que é igualmente granulado no caso da YSZ-MM), à quantidade de NM, à extensão do impacto, à frequência da exposição e ao desempenho dos sistemas de prevenção. Nos cenários apresentados, uma vez que se desconhece a solubilidade do YSZ-MM, considera-se que o NM é insolúvel. Os cenários diferem do cenário real no parâmetro 'toxicidade', uma vez que este material é potencialmente perigoso.

4.5.1 Aplicação do método MIAR^{nano}, em contexto real de trabalho, com manipulação de Zircónia dopada com Ítria (YSZ)

A pontuação obtida com a aplicação do método MIAR^{nano}, com manipulação da YSZ, nas atividades industriais de preparação de suspensão para moagem, recolha de nanomateriais após tratamento térmico, recolha de materiais após atomização e crivagem a seco são apresentadas nas tabelas de 74 a 77. A aplicação do método nas atividades de laboratório de preparação de amostras para análise DRX e medição da densidade aparente são apresentadas nas tabelas 78 e 79.

Tabela 74 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de preparação de suspensão para moagem

Parâmetro	Características	Pontuação obtida
Toxicidade da substância análoga	A substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.	1
Solubilidade do NM	O NM é insolúvel.	1
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.	0,25
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio inferior a 100nm.	1
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.	0,5
Quantidade	A quantidade de NM manipulado é superior a 1kg.	20
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.	4
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 1 hora por dia.	16
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.	10
Total		352

Tabela 75 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de recolha de nanomateriais após tratamento térmico

Parâmetro	Características	Pontuação obtida
Toxicidade da substância análoga	A substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.	1
Solubilidade do NM	O NM é insolúvel.	1
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.	0,25
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio inferior a 100nm.	1
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.	0,5
Quantidade	A quantidade de NM manipulado é superior a 1000 gramas.	20
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.	4
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 3 hora por dia.	16
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.	10
Total		352

Tabela 76 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de recolha de nanomateriais após atomização

Parâmetro	Características	Pontuação obtida
Toxicidade da substância análoga	A substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.	1
Solubilidade do NM	O NM é insolúvel.	1
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.	0,25
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio superior a 100nm.	0,25
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.	0,5
Quantidade	A quantidade de NM manipulado é superior a 1000 gramas.	20
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.	4
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 1 hora por dia.	16
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.	10
Total		256

Tabela 77 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de crivagem a seco

Parâmetro	Características	Pontuação obtida
Toxicidade da substância análoga	A substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.	1
Solubilidade do NM	O NM é insolúvel.	1
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.	0,25
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio inferior a 100nm.	1
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.	0,5
Quantidade	A quantidade de NM manipulado é superior a 1000 gramas.	20
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.	4
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 1 hora por dia.	16
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.	10
Total		352

Tabela 78 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de preparação de amostras para análise de DRX

Parâmetro	Características	Pontuação obtida
Toxicidade da substância análoga	A substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.	1
Solubilidade do NM	O NM é insolúvel.	1
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.	0,25
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio inferior a 100nm.	1
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.	0,5
Quantidade	É manipulada uma quantidade de NM entre 1 e 10 gramas.	8
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.	4
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 30 minutos por dia.	16
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.	10
Total		140,8

Tabela 79 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de medição da densidade aparente

Parâmetro	Características	Pontuação obtida
Toxicidade da substância análoga	A substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS como não perigosa.	1
Solubilidade do NM	O NM é insolúvel.	1
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.	0,25
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio superior a 100nm.	0,25
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.	0,5
Quantidade	É manipulada uma quantidade de NM entre 10 e 100 gramas.	12
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.	4
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 1 hora por dia.	16
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.	10
Total		153,6

Os resultados da aplicação do método proposto às atividades industriais e laboratoriais, em contexto real de trabalho, revelam, na sua totalidade, resultados que se situam no nível de risco mais baixo (NR1). Os resultados relativos aos níveis de risco obtidos para cada uma das atividades são apresentados na tabela 80.

Tabela 80 – Níveis de risco obtidos com a aplicação do método MIAR^{nano}

Atividade	Nível de Risco
Preparação de suspensão para moagem (Industrial)	**NR1**
Recolha de NM após tratamento térmico (Industrial)	**NR1**
Recolha de NM após atomização (Industrial)	**NR1**
Crivagem a seco (Industrial)	**NR1**
Preparação de amostras para DRX (Laboratorial)	**NR1**
Medição da densidade aparente (Laboratorial)	**NR1**

4.5.2 Aplicação do método MIAR^{nano}, em contexto real de trabalho, com manipulação de liga metálica de Níquel com uma Zircónia estabilizada com Ítria (YSZ-MM)

A pontuação obtida com a aplicação do método MIAR^{nano}, no cenário simulado com manipulação da liga YSZ-MM, nas atividades industriais de preparação de suspensão para moagem, recolha de nanomateriais após tratamento térmico, recolha de materiais após atomização e crivagem a seco são apresentadas nas tabelas de 81 a 84. A aplicação do método nas atividades de laboratório de preparação de amostras para análise DRX e medição da densidade aparente são apresentadas nas tabelas 85 e 86.

Tabela 81 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de preparação de suspensão para moagem

Parâmetro	Características	Pontuação obtida
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.	4
Solubilidade do NM	Desconhece-se a solubilidade do NM.	1
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.	0,25
Tamanho do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem tamanho inferior a 100 nm.	1
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.	0,5
Quantidade	A quantidade de NM manipulado é superior a 1kg.	20
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.	4
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 1 hora por dia.	16
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.	10
Total		1408

Tabela 82 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de recolha de nanomateriais após tratamento térmico

Parâmetro	Características	Pontuação obtida
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.	4
Solubilidade do NM	Desconhece-se a solubilidade do NM.	1
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.	0,25
Tamanho do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem tamanho inferior a 100 nm.	1
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.	0,5
Quantidade	A quantidade de NM manipulado é superior a 1000 gramas.	20
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.	4
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 3 hora por dia.	16
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.	10
Total		1408

Tabela 83 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de recolha de nanomateriais após atomização

Parâmetro	Características	Pontuação obtida
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.	4
Solubilidade do NM	Desconhece-se a solubilidade do NM.	1
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.	0,25
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio superior a 100nm.	0,25
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.	0,5
Quantidade	A quantidade de NM manipulado é superior a 1000 gramas.	20
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.	4
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 1 hora por dia.	16
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.	10
Total		1024

Tabela 84 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de crivagem a seco

Parâmetro	Características	Pontuação obtida
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.	4
Solubilidade do NM	Desconhece-se a solubilidade do NM.	1
Forma do NM	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, o NM tem forma tendencialmente esférica.	0,25
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio inferior a 100nm.	1
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.	0,5
Quantidade	A quantidade de NM manipulado é superior a 1000 gramas.	20
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.	4
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 1 hora por dia.	16
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.	10
Total		1408

Tabela 85 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de preparação de amostras para análise de DRX

Parâmetro	Características	Pontuação obtida
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.	4
Solubilidade do NM	Desconhece-se a solubilidade do NM.	1
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.	0,25
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio inferior a 100nm.	1
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.	0,5
Quantidade	É manipulada uma quantidade de NM entre 1 e 10 gramas.	8
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.	4
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 30 minutos por dia.	16
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.	10
Total		563,2

Tabela 86 – Pontuação obtida pela aplicação do método MIAR^{nano} para a atividade de medição da densidade aparente

Parâmetro	Características	Pontuação obtida
Toxicidade da substância análoga	De acordo com as informações fornecidas pela empresa, a substância análoga (com tamanho superior) do NM é classificada pelo CLP/GHS: Carcinogenicidade, categoria 2, STOT RE, categoria 2 e Sensibilização cutânea.	4
Solubilidade do NM	Desconhece-se a solubilidade do NM.	1
Forma do NM	O NM tem forma tendencialmente esférica.	0,25
Tamanho do NM	O NM tem tamanho médio superior a 100nm.	0,25
Estado físico	O NM encontra-se no estado físico de um pó granulado.	0,5
Quantidade	É manipulada uma quantidade de NM entre 10 e 100 gramas.	12
Extensão do impacto	No local há uma exposição potencial de 1 trabalhador.	4
Frequência da exposição	A tarefa é executada em média 1 hora por dia.	16
Desempenho dos sistemas de prevenção	A empresa possui sistema de gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO), com evidências da sua funcionalidade, estando implementada uma cultura de melhoria contínua.	10
Total		614,4

Os resultados da aplicação do método MIAR^{nano} às atividades industriais e laboratoriais, no cenário simulado, com manipulação da liga metálica YSZ-MM, revelam, na sua totalidade, resultados que se situam no nível de risco 2 (NR2). Os resultados relativos aos níveis de risco obtidos para cada uma das atividades são apresentados na tabela 87.

Tabela 87 – Níveis de risco obtidos com a aplicação do método MIARnano no cenário simulado, com manipulação da liga metálica YSZ-MM

Atividade	Nível de Risco
Preparação de suspensão para moagem (Industrial)	**NR2**
Recolha de NM após tratamento térmico (Industrial)	**NR2**
Recolha de NM após atomização (Industrial)	**NR2**
Crivagem a seco (Industrial)	**NR2**
Preparação de amostras para DRX (Laboratorial)	**NR2**
Medição da densidade aparente (Laboratorial)	**NR2**

5 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1 Adaptação do método MIAR para avaliação dos riscos de exposição a NM

A aplicação da metodologia Delphi na validação dos parâmetros do novo método apresenta resultados convergentes para a totalidade dos parâmetros analisados pelos especialistas. As percentagens de consenso, relativamente ao conteúdo dos parâmetros do novo método, variam entre 92% e os 100%, com exceção do parâmetro 'Desempenho dos sistemas de prevenção', que apresenta um consenso de 70%.

A percentagem mínima definida para se considerar o consenso em estudos Delphi situa-se nos 70%, pelo que o resultado relativo ao parâmetro 'desempenho dos sistemas de prevenção' foi considerado consensual.

Durante a aplicação do método MIAR^{nano} (análise da reprodutibilidade), as respostas às questões relativas a este parâmetro ('desempenho dos sistemas de prevenção') obtiveram um consenso médio de cerca de 92%, com um coeficiente de variação (CV) de cerca de 3%, indicando uma baixa dispersão dos dados e a sua homogeneidade. Assim sendo, apesar do resultado da análise de validação do parâmetro 'Desempenho dos sistemas de prevenção' ser próximo do limite inferior (70%), o resultado da aplicação do método MIAR^{nano} nos 10 cenários apresentados aos especialistas, confere uma maior solidez à validação deste parâmetro.

Na análise de validação, os parâmetros 'forma dos NM' e 'estado físico dos NM', obtiveram um consenso de 100% e os parâmetros 'quantidade de NM' e 'extensão do impacto' obtiveram um consenso de 92,5%, sendo esta validação reforçada com os resultados da aplicação do método MIAR^{nano}, na qual estes parâmetros obtiveram níveis de consenso médios entre 95% e 99%, com CV entre 1% e 5%.

O parâmetro 'frequência da exposição', na análise de validação, obteve um consenso de 93%. Na análise da reprodutibilidade, este parâmetro apresenta uma percentagem de consenso próxima de 80%, com CV próximo de 26%. Apesar do CV ser superior aos dos restantes parâmetros, foi considerado igualmente como indicativo de consenso, dado situar-se abaixo dos 50% (Gracht, 2012)(Sharma, Nair, & Balasubramanian, 2003)(English & Kernan, 1976).

5.2 Análise da reprodutibilidade do método

A aplicação da metodologia Delphi para aferir a reprodutibilidade do método, apresenta valores de concordância médios acima de 90% para todos os parâmetros, com exceção do parâmetro 'frequência da exposição' e do parâmetro 'toxicidade'.

O parâmetro 'toxicidade' apresenta uma percentagem média de respostas concordantes acima dos 80% e o parâmetro 'frequência da exposição' apresenta uma percentagem média de respostas

concordantes próxima dos 80%. No entanto, é de referir que apesar das respostas referentes ao parâmetro 'frequência da exposição' apresentarem uma percentagem de concordância elevada (acima dos 90%) nos primeiros 5 cenários, apresenta resultados não concordantes nos restantes 5 cenários (do cenário 6 ao cenário 10).

Na tabela 88 são apresentados os resultados relativos à percentagem de respostas convergentes para cada parâmetro em cada um dos cenários, sendo apresentada a média dos resultados de cada parâmetro e os respetivos desvio padrão, variância e coeficiente de variação.

Os resultados da variância e do desvio padrão revelam resultados consistentes com a homogeneidade dos dados, sendo próximos de zero. Os valores de variância e de desvio padrão mais elevados correspondem aos resultados do parâmetro 'frequência da exposição', com 0,0417 e 0,2043, respetivamente.

Os resultados relativos aos coeficientes de variação (CV) são igualmente baixos, sustentando os resultados de reprodutibilidade do método. Com exceção dos resultados relativos ao parâmetro 'frequência da exposição', a totalidade dos resultados referentes aos restantes parâmetros do método revelam valores de CV entre 1% e 5%, indicando uma baixa dispersão dos dados e a sua homogeneidade. O CV referente ao parâmetro 'frequência da exposição' revela um valor próximo de 26%; no entanto, apesar do CV ser superior aos dos restantes parâmetros, situa-se abaixo dos 50%, pelo que se considerou igualmente como indicativo de consenso, não sendo necessárias rondas adicionais (Gracht, 2012)(Sharma et al., 2003)(English & Kernan, 1976).

Tabela 88 – Resumo dos resultados da convergência da aplicação do método Delphi para a análise da reprodutibilidade do método proposto

	Classificação do NM	Toxicidade	Solubilidade	Tamanho	Forma	Estado físico	Quantidade	Extensão do impacto	Frequência da exposição	Desempenho dos sistemas de prevenção
Cenário 1	90,70%	80,49%	100,00%	100,00%	97,67%	97,67%	97,67%	95,35%	97,67%	93,02%
Cenário 2	85,37%	90,24%	100,00%	100,00%	100,00%	97,67%	95,35%	95,35%	100,00%	90,70%
Cenário 3	97,67%	82,93%	100,00%	95,35%	100,00%	97,67%	97,67%	95,35%	97,67%	90,70%
Cenário 4	90,70%	80,49%	100,00%	97,67%	100,00%	97,67%	97,67%	95,35%	97,67%	93,02%
Cenário 5	90,70%	82,93%	97,67%	97,67%	100,00%	97,67%	97,67%	95,35%	100,00%	87,80%
Cenário 6	97,67%	80,49%	100,00%	97,67%	97,67%	95,45%	92,68%	95,35%	60,98%	95,35%
Cenário 7	97,67%	80,49%	97,67%	97,67%	97,67%	97,67%	82,93%	93,02%	58,54%	90,70%
Cenário 8	90,70%	82,93%	100,00%	97,67%	100,00%	97,67%	90,70%	95,35%	58,14%	87,80%
Cenário 9	90,70%	80,49%	100,00%	100,00%	100,00%	97,67%	100,00%	97,67%	60,98%	93,02%
Cenário 10	92,68%	82,93%	100,00%	100,00%	100,00%	97,67%	97,67%	97,67%	60,98%	93,02%
Média	92,46%	82,44%	99,53%	98,37%	99,30%	97,45%	95,00%	95,58%	79,26%	91,51%
Desvio padrão	0,0405	0,0300	0,0098	0,0157	0,0112	0,0070	0,0506	0,0132	0,2043	0,0243
Variância	0,0016	0,0009	0,0001	0,0002	0,0001	0,0000	0,0026	0,0002	0,0417	0,0006
Coeficiente de variação	4,38%	3,64%	0,99%	1,60%	1,13%	0,72%	5,33%	1,38%	25,77%	2,66%

5.3 Análise da fiabilidade do método

A análise da fiabilidade do método proposto foi efetuada de duas formas distintas: pela aplicação dos princípios da metodologia Delphi, para permitir obter a perceção dos especialistas acerca dos níveis de risco, após aplicação do método proposto, e por comparação das medições quantitativas com os resultados da aplicação do método proposto, nas mesmas condições de trabalho (considerando os cenários apresentados em 3.5.3.1).

A aplicação da metodologia Delphi permitiu obter a perceção dos especialistas relativamente a todos os níveis de risco do método proposto, após aplicação do mesmo em cenários diversos de exposição a NM. Os resultados obtidos indicam que a perceção dos especialistas reuniu consenso relativamente a todos os níveis de risco obtidos pelo método proposto.

O nível de risco mais agravado (NR5), obtido pela aplicação do método em 3 dos cenários, foi o que reuniu as percentagens de consenso mais elevadas, situando-se entre 97% e 100%. As respostas relativas ao nível de risco mais baixo (NR1), obtido pela aplicação do método em 2 dos cenários, resultaram em percentagens de consenso entre 81% e 89%, tal como as respostas referentes ao nível de risco 3 (NR3), obtido pela aplicação do método em 3 dos cenários.

O NR4 foi obtido pela aplicação do método proposto em um dos cenários propostos, tendo reunido um consenso de cerca de 82% e o NR2, também obtido pela aplicação do método em um cenário reuniu um consenso de cerca de 79%.

A comparação entre as medições quantitativas efetuadas em contexto real de trabalho e a aplicação do método proposto foi realizada considerando as mesmas atividades da análise Delphi para a fiabilidade, mas com cenários diferentes (apresentados em 3.5.3.2).

Os cenários apresentados na análise Delphi visam testar diferentes cenários, pelo que possuem algumas características ficcionadas. No caso da análise comparativa entre as medições quantitativas efetuadas em contexto real de trabalho e a aplicação do método MIAR^{nano}, os cenários são fiéis às condições reais de trabalho, de modo a permitir essa comparação.

A comparação entre as medições quantitativas efetuadas em contexto real de trabalho e a aplicação do método MIAR^{nano}, considerando as mesmas condições de trabalho, revelou igualmente resultados convergentes.

Na totalidade das atividades contempladas, a aplicação do método MIAR^{nano} com manipulação de YSZ (potencialmente não perigoso) resultou no nível de risco NR1 (o mais baixo), tal como a totalidade das medições na atmosfera de trabalho, efetuadas no decorrer da totalidade das atividades, apresentam concentrações médias ponderada no tempo (TWA) de 8 horas (corrigidas com a concentração de fundo, no caso das atividades industriais) menores que o NRV do nanomaterial (YSZ).

No caso da aplicação do método MIAR^{nano} com manipulação de YSZ-MM (potencialmente perigoso), os resultados na totalidade dos cenários apresentam um nível de risco NR2. A análise dos resultados das medições, considerando as características do NM YSZ-MM, revela concentrações médias

ponderada no tempo (TWA) de 8 horas (corrigidas com a concentração de fundo, no caso das atividades industriais) menores que o NRV do nanomaterial (YSZ-MM).

Seguindo os princípios da estratégia de gestão de riscos aplicada a MNM, proposta pela Comissão Europeia (European Commission, 2013), nos casos em que se obtenham níveis de risco baixos (NR1 ou NR2), considera-se adequada a implementação de medidas de gestão, sem a necessidade de medições adicionais da exposição. De acordo com a estratégia apresentada em 2.5.1. para o uso de NRV, quando as concentrações médias ponderada no tempo (TWA) de 8 horas são menores que o NRV do nanomaterial, não há necessidade de uma caracterização adicional (análise química / física) das nanopartículas, sendo, no entanto, recomendável a adoção de medidas de redução da duração e da intensidade da exposição a NP. É também recomendável que sejam realizadas novas medições da exposição sempre que ocorram alterações no processo.

A comparação das medições quantitativas (apresentadas em 4.4) com a aplicação do método qualitativo (apresentado em 4.5) implicou ter como base cenários reais, o que levou a resultados de níveis de risco iguais na totalidade dos cenários, NR1 no caso do NM potencialmente não perigoso (YSZ) e NR2 no caso do NM potencialmente perigoso (YSZ-MM).

No caso da análise da fiabilidade com aplicação dos princípios do Delphi, foi possível testar diferentes cenários, considerando algumas características ficcionadas nos cenários apresentados aos especialistas, o que resultou em diferentes níveis de riscos.

Uma análise mais profunda da fiabilidade por comparação de medições quantitativas com a aplicação do método MIAR^{nano} implicaria efetuar medições em diferentes condições de trabalho, com variação da frequência de exposição e das condições de segurança e saúde ocupacionais (favoráveis e desfavoráveis), tal como o manuseamento de diversos NM, com diferentes características toxicológicas e morfológicas.

É também de notar que as medições realizadas em campo foram realizadas apenas com manipulação de YSZ, pelo que, para se confirmar o cenário simulado em contexto real de trabalho com manipulação de YSZ-MM, seria necessário realizarem-se novas medições com o manuseamento desta liga metálica, nas mesmas condições de trabalho.

Quanto à análise dos resultados das medições quantitativas, é de referir que estas se baseiam em NRV que, apesar de poderem ser aplicados para contextualizar resultados, não são VLE (Valores Limite de Exposição) baseados na saúde.

5.4 Similaridades e diferenças do método MIAR^{nano} face aos métodos de CB existentes

A aplicação dos métodos de CB implicam a recolha de informações que, dependendo do método em questão, podem englobar dados relativos a características fisico-quimicas e toxicidade dos NM, características dos locais de trabalho e fatores de exposição dos trabalhadores, medidas de controlo envolvidas, entre outros.

Métodos CB

A revisão sistemática relativa a métodos de CB permitiu identificar alguns aspectos relevantes apresentados em estudos comparativos com aplicação de alguns dos métodos e pela descrição dos mesmos:

- Facilidade de aplicação dos métodos: Alguns dos estudos comparativos dão indicações quanto à facilidade da sua aplicação. Os métodos considerados pelos autores como sendo mais fáceis de usar foram: o método EPFL (Groso & Meyer, 2013), uma vez que requer pouca informação; o método ANSES (Yarahmadi et al., 2013), dado ter sido considerado como uma ferramenta simples, acessível e abrangente de avaliar o risco e o método Stoffenmanager (Fleury et al., 2013), (EU-OSHA, 2012), igualmente considerado como sendo fácil de usar, dado tratar-se de um programa informático de fácil acesso e utilização. No entanto, este método foi considerado complexo devido ao grande número de parâmetros e de algoritmos de cálculo. O CB nanotool foi considerado pelos autores como o método que requer um maior esforço pelo usuário devido à quantidade de informação solicitada. As dificuldades mais frequentes na aplicação dos métodos CB incidiram em obter informação fiável relativamente às características fisico-quimicas e à toxicidade dos ENM (Barberio et al., 2014), (Groso & Meyer, 2013), (Paik et al., 2008), (F Silva, Arezes, et al., 2015), (Sousa, Batista, et al., 2014), (Zalk et al., 2009).
- Qualificação dos utilizadores: Alguns dos métodos apresentam restrições quanto à qualificação dos utilizadores, tendo sido desenvolvidos com o intuito de serem aplicados apenas por profissionais qualificados, como técnicos especializados em prevenção de riscos químicos ou responsáveis de segurança e de ambiente das organizações, como é o caso dos métodos ANSES (L R B Andrade & Amaral, 2013), (Luís Renato Balbão Andrade et al., 2013), (D. H. Brouwer, 2012), (EU-OSHA, 2013), (Fleury et al., 2013), (Groso & Meyer, 2013), (Liguori et al., 2016), (C. Ostiguy et al., 2010), (Riediker et al., 2012), (F Silva, Sousa, et al., 2015), (Sousa, Ribeiro, et al., 2014) e Nanosafer (L R B Andrade & Amaral, 2013), (Luís Renato Balbão Andrade et al., 2013), (D. H. Brouwer, 2012), (EU-OSHA, 2013), (Groso et al., 2016), (Liguori et al., 2016), (Jensen et al., 2013). Por outro lado, existem métodos que visam ser aplicados por pessoal não especializado, como é o caso dos métodos GWSNN (L R B Andrade & Amaral, 2013), (D. H. Brouwer, 2012), (EU-OSHA, 2013), (Cornelissen et al., 2011), (Liguori et al., 2016), (F Silva, Sousa, et al., 2015), (Sousa, Ribeiro, et al., 2014) e Stoffenmanager (L R B Andrade & Amaral, 2013), (Luís Renato Balbão Andrade et al., 2013), (Barberio et al., 2014), (D. H. Brouwer, 2012), (EU-OSHA, 2013), (Duuren-Stuurman et al., 2012), (Groso & Meyer, 2013), (Liguori et al., 2016), (EU-OSHA, 2012), (F Silva, Sousa, et al., 2015), (F Silva, Arezes, et al., 2015). Alguns autores consideram o método Stoffenmanager complexo devido ao elevado número de parâmetros, indicando que essa complexidade pode comprometer a sua aplicabilidade por pessoal não especializado (Fleury et al., 2013).
- Atividade e dimensão das Organizações: Alguns dos métodos foram desenvolvidos com o intuito de serem aplicados em pequenas e médias empresas, tais como o Nanosafer (L R B Andrade & Amaral, 2013), (Luís Renato Balbão Andrade et al., 2013), (D. H. Brouwer, 2012),

(EU-OSHA, 2013), (Groso et al., 2016), (Liguori et al., 2016), (Jensen et al., 2013) e Stofenmanager (L R B Andrade & Amaral, 2013), (Luís Renato Balbão Andrade et al., 2013), (Barberio et al., 2014), (D. H. Brouwer, 2012), (EU-OSHA, 2013), (Duuren-Stuurman et al., 2012), (Groso & Meyer, 2013), (Liguori et al., 2016), (EU-OSHA, 2012), (F Silva, Sousa, et al., 2015), (F Silva, Arezes, et al., 2015). Outros, como os métodos CB Nanotool (L R B Andrade & Amaral, 2013), (Luís Renato Balbão Andrade et al., 2013), (Beaudrie & Kandlikar, 2011), (D. H. Brouwer, 2012), (EU-OSHA, 2013), (Fleury et al., 2013), (Groso & Meyer, 2013), (Huang et al., 2016), (Liao, Chung, Lai, Lin, et al., 2014), (Liguori et al., 2016), (Yarahmadi et al., 2013), (Paik et al., 2008), (F Silva, Sousa, et al., 2015), (F Silva, Arezes, et al., 2015), (Sousa, Ribeiro, et al., 2014), (Wu et al., 2014), (Zalk et al., 2009) e Queensland worksheet (EU-OSHA, 2013), (Workplace Health and Safety - Queensland Government, n.d.) foram desenvolvidos para atividades de investigação e para instalações com uso de NM, numa escala relativamente pequena. É de referir que o método CB Nanotool, apesar de ter sido desenvolvido para aplicação em atividades à escala laboratorial e para situações com envolvimento de pequenas quantidades de NM (EU-OSHA, 2013), (D. H. Brouwer, 2012), foi aplicado em alguns estudos em ambiente industrial (Huang et al., 2016), (Liao, Chung, Lai, Lin, et al., 2014), (Wu et al., 2014), (Zalk et al., 2009), (Francisco Silva et al., 2016), (Liao, Chung, Lai, Wang, et al., 2014), (Pelclova et al., 2015). Outro método, o EPFL, foi concebido tendo em vista a sua aplicação em laboratórios de investigação com produção e utilização de NM (Fleury et al., 2013), (Groso et al., 2012), (Groso & Meyer, 2013), (Groso et al., 2010), (Groso et al., 2016), (F Silva, Sousa, et al., 2015), (Sousa, Batista, et al., 2014), (Sousa, Ribeiro, et al., 2014), (Sousa et al., 2013).

- Estado físico, tamanho ou forma dos NM: A aplicabilidade de alguns dos métodos CB identificados na revisão sistemática restringe-se a NM em determiando estado físico e/ou tamanho e/ou forma. Temos os exemplos do método Nanosafer que é limitado ao uso a jusante de materiais sob a forma de pó; do método OHB (Gridelet et al., 2015), (Arvidsson et al., 2016) desenvolvido para locais de trabalho com uso de partículas esféricas, em estado físico sólido, sob a forma de pó e aerosois sólidos; do método Genaidy (Arvidsson et al., 2016), (Genaidy et al., 2009), desenvolvido para especificamente para a proteção ocupacional de trabalhadores durante a produção de nanofibras de carbono e do método NEIRA (Murphy et al., 2016), (Bouillard & Vignes, 2014), (Arvidsson et al., 2016) que considera apenas a percentagem de partículas inferiores a 100 nm.
- Medidas de controlo: Os métodos CB consideram que a cada nível de risco corresponde(m) determinada(s) medida(s) de controlo a ser(em) adotada(s) (NIOSH, 2009b), (HSE, 2008), (European Commission, 2013).

Método MIAR^{nano}

O Método MIAR^{nano}, tal como os métodos de CB, é utilizado para avaliar os riscos de forma qualitativa ou semi-quantitativa dos riscos, integrado num sistema de gestão do risco, tal como apresentado em 2.3.1.

A conceção do novo método teve em consideração os aspectos indicados como relevantes no que respeita aos métodos CB:

- Facilidade de aplicação do método: O novo método foi concebido tendo em vista a obtenção de um nível de risco que permitisse a priorização de medidas adequadas de controlo dos riscos decorrentes da exposição aos NM, apesar dos contrangimentos relativos à informação disponível. Para isso, foram definidos parâmetros que permitissem uma seleção baseada em informações disponíveis nas atividades alvo. A seleção destes parâmetros teve por base uma análise exaustiva dos parâmetros dos métodos CB já existentes e identificados na revisão sistemática, de forma a perceber quais os parâmetros mais usuais e quais os passíveis de ser redundantes ou pouco claros. Procurou-se definir parâmetros que permitissem a seleção da banda correspondente de forma clara e objetiva, para minimizar potenciais dúvidas dessa seleção, facilitando a sua aplicação. Para permitir a obtenção de informação fiável, o método considera parâmetros fisico-quimicos comuns no controlo de qualidade das empresas do setor e quanto à toxicidade, quando não existe esta informação disponível relativamente ao NM, considera a toxicidade do material análogo (de maior dimensão).
- Qualificação dos utilizadores: Quanto à qualificação dos utilizadores, considera-se que a priorização das medidas de prevenção com base no nível de risco deve ser realizada preferencialmente por profissionais especializados em Segurança Ocupacional. No entanto, é inegável que a avaliação dos riscos nas Organizações deve ter o envolvimento de toda a comunidade, incluindo tanto os empregadores como os trabalhadores.
- Atividade e dimensão das Organizações: O método pretende abranger um leque de atividades industriais e de laboratório com manipulação de NM tão alargado quanto possível. Estas atividades abragem laboratórios com exposição a NM, independentemente da sua natureza, produtores de NM e empresas com incorporação de NM nos seus materiais ou produtos, independentemente da quantidade de NM à qual os trabalhadores estão potencialmente expostos.
- Estado físico, tamanho ou forma dos NM: O método considera que a gravidade é determinada pela toxicidade do NM e pela quantidade manipulada, sendo que, na ausência de informação acerca da toxicidade do NM, é considerada a toxicidade do material análogo de dimensão superior e características fisico-quimicas dos NM passíveis de agravar essa mesma toxicidade. Assim sendo, o método não apresenta restrições ou condicionamentos dos NM relativamente a estas características, alargando o seu âmbito para os diversos ENM manipulados nas atividades alvo. Poderão, no entanto, existir ENM que não possuem um material análogo (de dimensão superior) e cuja informação acerca da sua toxicidade seja inexistente, inviabilizando a aplicação do novo método.
- Medidas de controlo: O método MIARnano difere dos métodos de CB no que respeita à afetação de medidas de controlo ao nível de risco obtido. Nos métodos CB a cada nível de risco corresponde(m) determinada(s) medida(s) de controlo a ser(em) adotada(s), enquanto no método MIAR^{nano}, a cada nível de risco corresponde um nível de priorização das ações a serem adotadas. Estas ações são sempre analisadas caso a caso, enquadradas no nível de risco correspondente e sendo selecionadas tendo em conta a hieraquia das medidas de controlo (apresentadas em 2.3.2).

6 CONCLUSÕES

Neste estudo, foi desenvolvido um novo método para a avaliação de riscos decorrentes da exposição a nanomateriais a partir de um método generalista (MIAR – Método Integrado de Avaliação de Riscos), seguindo os mesmos princípios deste. A adaptação dos parâmetros do método à exposição a NM foi realizada com base no estudo dos parâmetros de métodos de CB já existentes.

Após a seleção dos parâmetros verificou-se que parte dos mesmos ainda não reuniam consenso entre a comunidade científica, pelo que se realizou uma análise Delphi para obter a validação dos mesmos por um painel de especialistas. O estudo levou à validação destes parâmetros, revelando resultados consensuais na sua totalidade.

Com os parâmetros validados, avançou-se com a análise da reprodutibilidade e da fiabilidade do novo método proposto. Para permitir esta análise, foi efetuado um levantamento, em contexto real de trabalho, de atividades industriais de tratamento dos nanomateriais, de atividades de laboratório de controlo de qualidade dos nanomateriais e das características dos nanomateriais manipulados.

Para a análise da reprodutibilidade procedeu-se à aplicação do novo método por um painel de especialistas, tendo por base cenários de exposição a NM em ambiente industrial e de laboratório. Os cenários industriais e laboratoriais considerados basearam-se no levantamento previamente efetuado, sendo que algumas das suas características foram ficcionadas, de forma a testar cenários diversos.

A análise da reprodutibilidade revelou resultados convergentes baseados nas respostas dos especialistas quanto à aplicação do novo método, tendo sido desta forma confirmada a sua reprodutibilidade.

A análise da fiabilidade foi desenvolvida de duas formas distintas: A primeira análise foi realizada com a aplicação dos princípios da metodologia Delphi, em paralelo com a ronda 3 da análise da reprodutibilidade, para facilitar a análise dos especialistas, uma vez que já se encontravam familiarizados com cada um dos cenários; desta forma foi possível obter a perceção dos especialistas acerca dos níveis de risco, após aplicação do método proposto. Esta análise confirmou a fiabilidade do método, revelando resultados convergentes quanto à concordância dos especialistas relativamente aos níveis de risco obtidos com a aplicação do método. A segunda análise foi efetuada através da comparação dos resultados da análise quantitativa de NP no ar (medições de NP) realizadas em ambiente real de trabalho em 6 atividades (4 industriais e 2 laboratoriais) com os resultados da aplicação do método nessas mesmas atividades.

Para efetuar as medições de NP no ambiente de trabalho, realizou-se um trabalho prévio de pesquisa de valores de referência para NM, tendo sido estabelecido um protocolo de medição. Foram então realizadas medições em contexto real de trabalho nas atividades com manipulação de NM, utilizando um equipamento de medição portátil (*DISCmini*), de fácil utilização, para se obter a concentração em número de partículas e tamanho médio de partícula.

Foi igualmente aplicado o novo método nas mesmas atividades, considerando as mesmas condições em que se realizaram as medições quantitativas.

A comparação entre as medições quantitativas e a aplicação do novo método revelou resultados convergentes: Os níveis de concentração de NP obtidos pelas medições resultaram em concentrações médias ponderadas no tempo (TWA) de 8 horas menores que o NRV do nanomaterial e com a aplicação do novo método obtiveram-se níveis de risco baixos para a totalidade dos cenários, NR1 no caso do NM potencialmente não perigoso (YSZ) e NR2 no caso do NM potencialmente perigoso (YSZ-MM).

Assim sendo, pode-se concluir que os resultados da análise tanto pelo método Delphi, como por comparação dos resultados da aplicação do método proposto com as medições quantitativas, confirmam a fiabilidade do novo método.

O método MIAR^{nano}, desenvolvido para a avaliação dos riscos decorrentes da exposição ocupacional a NM, poderá ser considerado como sendo de aplicação fácil, quando comparado com alguns dos métodos CB, dado integrar parâmetros cuja informação usualmente se encontra disponível nas empresas do setor da nanotecnologia.

Esta nova ferramenta não apresenta restrições ou condicionamentos relativamente a características fisico-quimicas dos NM, como alguns métodos de CB, pelo que possui um âmbito mais alargado, considerando diversos tipos de ENM passíveis de serem manipulados nas atividades alvo. No entanto, o método poderá apresentar uma restrição quanto a ENM cuja informação acerca da sua toxicidade seja desconhecida e que não possuam um material análogo de dimensão superior, dado inviabilizar a sua aplicação.

A aplicação do método deve ser realizada preferencialmente por profissionais de Segurança Ocupacional, com o envolvimento dos empregadores e dos trabalhadores.

O novo método é direcionado para atividades industriais e laboratoriais com exposição a NM, independentemente da sua natureza, para produtores de NM e empresas com incorporação de NM nos seus materiais ou produtos, independentemente da quantidade de NM à qual os trabalhadores estão potencialmente expostos. O âmbito do novo método é portanto mais alargado quando comparado com alguns métodos CB, direcionados para utilização em pequenas e médias empresas ou específicos para laboratórios.

No método MIAR^{nano}, a cada nível de risco corresponde um nível de priorização das ações de controlo a serem adotadas, pelo que difere dos métodos CB, cujos níveis de risco estão afetos a medidas de controlo previamente definidas. As ações de controlo a implementar são analisadas caso a caso, enquadradas no nível de risco correspondente e são selecionadas tendo em consideração a hieraquia das medidas de controlo.

Trabalhos futuros

O presente estudo incidiu no desenvolvimento de um novo método de avaliação dos riscos decorrentes da exposição a nanomateriais e na análise da sua reprodutibilidade e da sua fiabilidade. Ao longo do estudo e após a sua conclusão foram identificados alguns aspetos cuja pertinência

poderia levar à continuidade deste tema, com o desenvolvimento de novos estudos, nomeadamente:

- Complementar a análise de fiabilidade com a realização de novas medições quantitativas em ambiente real de trabalho, em diversas atividades industriais e de laboratório, com manuseamento de outros nanomateriais com diferentes características toxicológicas e morfológicas, de forma a testar a fiabilidade do novo método em níveis de risco diversos.
- Aprofundar a análise da fiabilidade, com estudos comparativos dos resultados da aplicação do método utilizando a classificação do material na sua forma nanométrica e a classificação do material análogo (de tamanho superior) correspondente, conjugado com as respetivas características físico-quimicas do nanomaterial.Estudar a aplicabilidade do conceito de priorização da intervenção neste sector, baseado não só no nível de risco como na implementação temporal de ações adequadas de prevenção e de redução da exposição do trabalhador. Dado o carácter inovador deste sector, muitas vezes as medidas a implementar implicam uma complexidade técnica e um investimento elevado, surgindo muitas vezes necessidades de investigação e desenvolvimento específicos, o que acarreta tempos de implementação a longo prazo. Assim sendo, seria interessante verificar qual o impacto que o investimento e a complexidade técnica têm na priorização das ações a implementar.
- Desenvolver um método dedicado ao risco de incêndio e de explosão adaptado a nanomateriais, que tenha em consideração os princípios da segurança contra incêndios e os princípios ATEX (segurança em atmosferas explosivas).

7 BIBLIOGRAFIA

Academies, C. of C. (2008). Small Is Different: a Science Perspective on the Regulatory Challenges of the Nanoscale. In *www.scienceadvice.ca*. https://doi.org/10.1002/ccd.23219

Adams, B. S. J. (2001). Projecting the next decade in safety management: A Delphi technique study. *Professional Safety - American Society of Safety Engineers*, 26–29. Retrieved from https://www.tib.eu/en/search/id/BLSE%3ARN103604023/PROJECTING-THE-NEXT-DECADE-IN-SAFETY-MANAGEMENT/

Administration, O. S. and H. (2006). *A Guide to The Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals (GHS)*. Occupational Safety and Health Administration.

Agency, D. E. P. (2014). *Guideline for the Danish Inventory of Nanoproducts*. Retrieved from https://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2014/aug/guideline-for-the-danish-inventory-of-nanoproducts/

Aitken, R. A., Bassan, A., Friedrichs, S., Hankin, S. M., Hansen, S. F., Holmqvist, J., … Tran, C. L. (2011). Specific Advice on Exposure Assessment and Hazard/Risk Characterisation for Nanomaterials under REACH (RIP-oN 3). *Reach Nano Consultation*, (July), 1–259. Retrieved from https://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/pdf/report_ripon3.pdf

Aitken, R. J., Creely, K. S., & Tran, C. L. (2004). Nanoparticles: An Occupational Hygiene Review. *Health & Safety Executive*, 113.

Andrade, L R B, & Amaral, F. G. (2013). Proposals for risk management in nanotechnology activities. *Occupational Safety and Hygiene*, *Andrade*, *L*, 573–578. https://doi.org/10.3395/vd.v1i4.63en

Andrade, Luís Renato Balbão, Amaral, F. G., & Waissmann, W. (2013). Proposals for risk management in environments with activities involving nanomaterials. *Vigilância Sanitária Em Debate: Sociedade, Ciência & Tecnologia*, *1*(4), 25–37. https://doi.org/10.3395/vd.v1i4.63en

Andrei V. Alexandrov, Patrick M. Pullicino, Eric M. Meslin, J. W. N., & Consortiums, and for the members of the C. W. N. Y. S. (1996). Agreement on Disease-Specific Criteria for Do-Not-Resuscitate Orders in Acute Stroke. *Stroke*, *27*, *No. 2*, 27:232–237. https://doi.org/10.1161/01.STR.27.2.232

Antunes, F. A., Baptista, J. S., & Diogo, M. T. (2010). Metodologia de avaliação integrada de riscos ambientais e ocupacionais. *SHO 2010 - International Symposium on Occupational Safety and Hygiene,* 75–79. Retrieved from http://hdl.handle.net/10216/59366

Arole, V. M., & Munde, S. V. (2014). Fabrication of nanomaterials bu top-down and bottom-up approaches - An overview. *JAAST:Material Science (Special Issue*, *1*(2), 2–89. Retrieved from https://pdfs.semanticscholar.org/34f8/921434fb256c9c8cca886722b5c920a1e4d2.pdf

Arvidsson, R., Furberg, A., & Molander, S. (2016). *Review of Screening Risk Assessment Methods for Nanomaterials*. Retrieved from http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/241516/local_241516.pdf

Asbach, C., Kaminski, H., Von Barany, D., Kuhlbusch, T. A. J., Monz, C., Dziurowitz, N., … Dahmann, D. (2012). Comparability of portable nanoparticle exposure monitors. *Annals of Occupational Hygiene*, *56*(5), 606–621. https://doi.org/10.1093/anhyg/mes033

Asbach, C., Kuhlbusch, T. A. J., Stahlmecke, B., Kaminski, H., Kiesling, H. J., Voetz, M., … Plitzco, S. (2014). *Safety of Nanomaterials along Their Lifecycle - Chapter 11 Measurement and monitoring strategy for Assessing Workplace Exposure to Airborne Nanomaterials*. https://doi.org/10.1201/b17774-15

Bailey, M. R. (1994). The New ICRP Model for the Respiratory Tract. *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 53, pp. 107–114.

Bălan, G., Moraru, R. I., & Bălan, L. (2017). Occupational safety and health risk assessment in engineered nanoparticles manufacturing processes. *Materials Science Forum*, *887 MSF*, 65–73. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.887.65

Balbus, J. M., Maynard, A. D., Colvin, V. L., Castranova, V., Daston, G. P., Denison, R. A., … Wong, B. A. (2007). Meeting report: Hazard assessment for nanoparticles-report from an interdisciplinary workshop. *Environmental Health Perspectives*, *115*(11), 1654–1659. https://doi.org/10.1289/ehp.10327

Barberio, G., Scalbi, S., Buttol, P., Masoni, P., & Righi, S. (2014). Combining life cycle assessment and qualitative risk assessment: The case study of alumina nanofluid production. *Science of the Total Environment*, *496*, 122–131. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.135

Bates, M. E., Keisler, J. M., Zussblatt, N. P., Plourde, K. J., Wender, B. A., & Linkov, I. (2015). Balancing research and funding using value of information and portfolio tools for nanomaterial risk classification. *Nature Nanotechnology*, *11*(2), 198–203. https://doi.org/10.1038/nnano.2015.249

BAuA, BG RCI, IFA, IUTA, TUD, V. (2011). Tiered Approach to an Exposure Measurement and Assessment of Nanoscale Aerosols Released from Engineered Nanomaterials in Workplace Operations. In *Safety And Health*. Retrieved from https://www.vci.de/vci/downloads-vci/tiered-approach.pdf

Beaudrie, C. E. H., & Kandlikar, M. (2011). Horses for courses: Risk information and decision making in the regulation of nanomaterials. *Journal of Nanoparticle Research*, *13*(4), 1477–1488. https://doi.org/10.1007/s11051-011-0234-1

Belluci, S., Bergamaschi, E., Bertazzi, P. A., Boccuni, F., Bonifaci, G., Casciardi, S., & Castellano, P. (2011). *White book: Exposure to engineered nanomaterials and occupational health and safety effects* (2010th ed.). Retrieved from https://www.inail.it/cs/internet/docs/alg-libro_bianco-esposizione-a-nanomateriali-eng.pdf

Benke, G., Dennekamp, M., Priestly, B., Sim, M., & Morris, H. (2010). Engineered Nanomaterials : Feasibility of establishing exposure standards and using control banding in Australia. In *Safe Work Australia*. Retrieved from https://www.safeworkaustralia.gov.au/system/files/documents/1702/engineered_nanomaterials_feasibility_establishing_exposure_standards_august_2010.pdf

Bergamaschi, E., Murphy, F., Poland, C. A., Mullins, M., Costa, A. L., Mcalea, E., … Tofail, S. A. M. (2015). Impact and effectiveness of risk mitigation strategies on the insurability of nanomaterial production: Evidences from industrial case studies. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, *7*(6), 839–855. https://doi.org/10.1002/wnan.1340

Birch, M. E., Ku, B. K., Evans, D. E., & Ruda-Eberenz, T. A. (2011). Exposure and emissions monitoring during carbon nanofiber production - Part I: Elemental carbon and iron-soot aerosols. *Annals of Occupational Hygiene*, *55*(9), 1016–1036. https://doi.org/10.1093/annhyg/mer073

Boccuni, F., Ferrante, R., Tombolini, F., Lega, D., Antonini, A., Alvino, A., … Iavicoli, S. (2018). Workers' exposure to nano-objects with different dimensionalities in R&D laboratories: Measurement strategy and field studies. *International Journal of Molecular Sciences*, *19*(2). https://doi.org/10.3390/ijms19020349

Borm, P. J. A., Robbins, D., Haubold, S., Kuhlbusch, T., Fissan, H., Donaldson, K., … Oberdorster, E. (2006). The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. In *Particle and*

fibre toxicology (Vol. 3). https://doi.org/10.1186/1743-8977-3-11

Borm, P., Klaessig, F. C., Landry, T. D., Moudgil, B., Pauluhn, J., Thomas, K., … Wood, S. (2006). Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, Part V: Role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles. *Toxicological Sciences*, *90*(1), 23–32. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfj084

Bouillard, J. X., & Vignes, A. (2014). Nano-Evaluris: An inhalation and explosion risk evaluation method for nanoparticle use. Part I: Description of the methodology. *Journal of Nanoparticle Research*, *16*(2), 1–29. https://doi.org/10.1007/s11051-013-2149-5

Boverhof, D. R., Bramante, C. M., Butala, J. H., Clancy, S. F., Lafranconi, M., West, J., & Gordon, S. C. (2015). Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, *73*(1), 137–150. https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2015.06.001

Branco, J. C. (2018). *Avaliação do Risco de Acidente na Indústria Extrativa a Céu Aberto*. Porto University.

Brouwer, D. (2010). Exposure to manufactured nanoparticles in different workplaces. *Toxicology*, *269*(2–3), 120–127. https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.11.017

Brouwer, D. H. (2012). Control banding approaches for nanomaterials. *Annals of Occupational Hygiene*, *56*(5), 506–514. https://doi.org/10.1093/anhyg/mes039

Brouwer, D., Van Duuren-Stuurman, B., Berges, M., Jankowska, E., Bard, D., & Mark, D. (2009). From workplace air measurement results toward estimates of exposure? Development of a strategy to assess exposure to manufactured nano-objects. *Journal of Nanoparticle Research*, *11*(8), 1867–1881. https://doi.org/10.1007/s11051-009-9772-1

BSI PD 6699-2:2007. (2007). *BSI PD 6699-2:2007 - Nanotechnologies – Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials*. https://doi.org/ICS 13.100;71.100.99

Canada, H. (2011). Policy Statement on Health Canada's Working Definition for Nanomaterial. *Health Canada*, 1–15. Retrieved from https://www.canada.ca/en/health-canada/services/science-research/reports-publications/nanomaterial/policy-statement-health-canada-working-definition.html

Card, J. W., Zeldin, D. C., Bonner, J. C., & Nestmann, E. R. (2008). Pulmonary applications and toxicity of engineered nanoparticles. *American Journal of Physiology. Lung Cellular and Molecular Physiology*, *295*(3), L400-11. https://doi.org/10.1152/ajplung.00041.2008

Castranova, V. (1998). Particulates and the airways: basic biological mechanisms of pulmonary pathogenicity. *Appl Occup Environ Hyg*, *13*(8), 613–616. Retrieved from http://dx.doi.org/10.1080/1047322X.1998.10390122

Castranova, V. (2000). From coal mine dust to quartz: Mechanisms of Pulmonary Pathogenicity. *Inhalation Toxicology*, *12*(sup2), 7–14. https://doi.org/10.1080/08958370050164842

Castranova, V. (2011). Overview of Current Toxicological Knowledge of Engineered Nanoparticles. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, *53*(6), S14–S17. https://doi.org/10.1097/JOM.0b013e31821b1e5a

CDC-NIOSH, U. (2009). *Interim Guidance for Medical Screening and Hazard Surveillance for Workers Potentially Exposed to Engineered Nanoparticles*. Retrieved from http://www.cdc.gov/niosh/docs/2009-116/pdfs/2009-116.pdf

CDC-NIOSH, U. (2011). Occupational exposure to titanium dioxide. In *Current Intelligence Bulletin 63*. Retrieved from http://www.cdc.gov/niosh/docs/2011-160/

CDC-NIOSH, U. (2018). *Workplace design solutions: Protecting Workers during the Handling of Nanomaterials*. 1–8. Retrieved from https://www.cdc.gov/niosh/docs/2018-121/default.html

Comissão Europeia. Regulamento (UE) 2018/1881 da Comissão de 3 de dezembro de 2018 que altera o Regulamento (CE) n.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho, relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição dos produtos químicos (REACH), no que respeita aos ane. , Journal Oficial da União Europeia § (2018).

Commission, E. (2012). Commission Staff Working Paper: Types and uses of nanomaterials, indcluding safety aspects. In *European Commission*. Retrieved from https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/be32dfc7-1499-4328-b54f-a9f024805f59/language-en

Conselho, P. E. e do. Directiva 1999/92/CE, de 16 de Dezembro. , Jornal Oficial das Comunidades Europeias § (1999).

Conselho, P. E. e do. *Regulamento (CE) N.º 1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro de 2008*. , 50 § (2008).

Cornelissen, I. R., Jongeneelen, F., Broekhuizen, P. Van, & Broekhuizen, F. Van. (2011). *Guidance working safely with nanomaterials and nanoproducts, the guide for employers and employees*. Retrieved from http://www.etui.org/content/download/3553/39999/file/Guidance+on+safe+handling+nanomats&products.pdf

Curwin, B., & Bertke, S. (2011). Exposure characterization of metal oxide nanoparticles in the workplace. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, *8*(10), 580–587. https://doi.org/10.1080/15459624.2011.613348

Dalkey, N., & Helmer, O. (1962). *An experimental application of the Delphi method to the use of experts*. Retrieved from The RAND Corporation website: https://www.rand.org/pubs/research_memoranda/RM727z1.html

Dekati. (2018). Dekati ® ELPI+ ™ Brochure. Retrieved October 24, 2019, from https://www.dekati.com/wp-content/uploads/elpiplus-brochure-062018.pdf

Delbecq, A. L., Van de Ven, A. H., Gustafson, D. H. (1975). Group techniques for program planning. Chapter 4 - The Delphi Technique. In *Group techniques for program planning*. Glenview, IL: Scott, Foresman, and Co.

Demou, E., Peter, P., & Hellweg, S. (2008). Exposure to manufactured nanostructured particles in an industrial pilot plant. *Annals of Occupational Hygiene*, *52*(8), 695–706. https://doi.org/10.1093/annhyg/men058

Diamond, I. R., Grant, R. C., Feldman, B. M., Pencharz, P. B., Ling, S. C., Moore, A. M., & Wales, P. W. (2014). Defining consensus: A systematic review recommends methodologic criteria for reporting of Delphi studies. *Journal of Clinical Epidemiology*, *67*(4), 401–409. https://doi.org/10.1016/j.jclinepi.2013.12.002

Dimou, K., & Emond, C. (2017). Nanomaterials, and Occupational Health and Safety - A Literature Review about Control Banding and a Semi-Quantitative Method Proposed for Hazard Assessment. *Journal of Physics: Conference Series*, *838*(1). https://doi.org/10.1088/1742-6596/838/1/012020

Doll, R. (1955). Mortality from lung cancer in asbestos workers. *British Journal of Industrial Medicine*, *50*(6), 485–490. https://doi.org/10.1136/oem.50.6.485

Donaldson, K., Li, X. Y., & MacNee, W. (1998). Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury. *Journal of Aerosol Science*, *29*(5–6), 553–560. https://doi.org/10.1016/S0021-8502(97)00464-

3

Donaldson, Ken, Murphy, F. a, Duffin, R., & Poland, C. a. (2010). Asbestos, carbon nanotubes and the pleural mesothelium: a review of the hypothesis regarding the role of long fibre retention in the parietal pleura, inflammation and mesothelioma. *Particle and Fibre Toxicology*, *7*, 5. https://doi.org/10.1186/1743-8977-7-5

Drasler, B., Sayre, P., Steinhäuser, K. G., Petri-Fink, A., & Rothen-Rutishauser, B. (2017). In vitro approaches to assess the hazard of nanomaterials. *NanoImpact*, *8*(March), 99–116. https://doi.org/10.1016/j.impact.2017.08.002

Duffin, R., Tran, L., Brown, D., Stone, V., & Donaldson, K. (2007). Proinflammogenic effects of low-toxicity and metal nanoparticles in vivo and in vitro: Highlighting the role of particle surface area and surface reactivity. *Inhalation Toxicology*, *19*(10), 849–856. https://doi.org/10.1080/08958370701479323

Dunn, K. H., Eastlake, A. C., Story, M., & Kuempel, E. D. (2018). Control banding tools for engineered nanoparticles: What the practitioner needs to know. *Annals of Work Exposures and Health*, *62*(3), 362–388. https://doi.org/10.1093/annweh/wxy002

Duuren-Stuurman, B. Van, Vink, S. R., Verbist, K. J. M., Heussen, H. G. A., Brouwer, D. H., Kroese, D. E. D., … Fransman, W. (2012). Stoffenmanager nano version 1.0: A web-based tool for risk prioritization of airborne manufactured nano objects. *Annals of Occupational Hygiene*, *56*(5), 525–541. https://doi.org/10.1093/annhyg/mer113

Eastlake, A., Zumwalde, R., & Geraci, C. (2016). Can control banding be useful for the safe handling of nanomaterials? A systematic review. *Journal of Nanoparticle Research*, *18*(6), 1–24. https://doi.org/10.1007/s11051-016-3476-0

ECHA. (2012). *Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Appendix R14-4 Recommendations for nanomaterials applicable to : Chapter R . 14 Occupational exposure estimation*. Retrieved from https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_r14_en.pdf

ECHA. (2013). *Human health and environmental exposure assessment and risk characterisation of nanomaterials Best practice for REACH registrants*. https://doi.org/10.2823/93521

ECHA. (2017). *Appendix R7-1 for nanomaterials applicable to Chapter R7a (Endpoint specific guidance) Guidance on information requirements and chemical safety assessment*. https://doi.org/10.2823/412925

English, J. M., & Kernan, G. L. (1976). The prediction of air travel and aircraft technology to the year 2000 using the Delphi method. *Transportation Research*, *10*(1), 1–8. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0041-1647(76)90094-0

Environmental Protection Agency (EPA). *Chemical Substances When Manufactured or Processed as Nanoscale Materials; TSCA Reporting and Recordkeeping Requirements*. , Pub. L. No. [EPA–HQ–OPPT–2010–0572; FRL–9957–81, 82 41 (2017).

Environmental Protection Agency (EPA) - Nanotechnology Workgroup. (2007). *Nanotechnology White Paper*. Washington, DC 20460.

Environmental Protection Agency Federal Facilities Restoration, U., & Office, R. (2017). *EPA Technical Fact Sheet – Nanomaterials* (p. 9). p. 9. Retrieved from https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/ffrrofactsheet_emergingcontaminant_nanomaterials_jan2014_final.pdf

EU-OSHA. (2012). Risk assessment by a small company using Stoffenmanager Nano. *European Agency for Safety and Health at Work*, 1–10.

EU-OSHA. (2013). *Tools for the management of nanomaterials in the workplace and prevention measures* (pp. 1–18). pp. 1–18. Retrieved from https://osha.europa.eu/en/publications/e-facts/e-fact-72-tools-for-the-management-of-nanomaterials-in-the-workplace-and-prevention-measures/view

European Agency for Safety and Health at Work. (2013). *E-fact 74: Nanomateriais no trabalho de manutenção: riscos e prevenção no trabalho* (pp. 1–16). pp. 1–16. Retrieved from https://osha.europa.eu/pt/publications/e-facts/e-fact-74-nanomaterials-in-maintenance-work-occupational-risks-and-prevention/view

European Commission. *Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU)*. , (2011).

European Commission. *Communication from the Commission to the European Parlament, the Council and the European Economic and Social Commitee - Second Regulatory Review on Nanomaterials*. , (2012).

European Commission. (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*. Retrieved from European Commission - Employment, Social Affairs & Inclusion website: https://osha.europa.eu/pt/legislation/guidelines/guidance-protection-health-and-safety-workers-potential-risks-related

Ferin, J., & Oberdörster, G. (1992). *Polymer degradation and ultrafine particles: Potential inhalation hazards for astronauts*. *27*(C), 257–259. https://doi.org/10.1016/0094-5765(92)90206-X

Fierz, M., Burtscher, H., Steigmeier, P., & Kasper, M. (2008). *Field measurement of particle size and number concentration with the diffusion size classifier (Disc)*. https://doi.org/10.4271/2008-01-1179

Fierz, M., Houle, C., Steigmeier, P., & Burtscher, H. (2011). Design, Calibration, and Field Performance of a Miniature Diffusion Size Classifier. *Aerosol Science and Technology*, *45*(1), 1–10. https://doi.org/10.1080/02786826.2010.516283

Fleury, D., Fayet, G., Vignes, A., Henry, F., & Frejafon, E. (2013). Nanomaterials risk assessment in the process industries: Evaluation and application of current control banding methods. *Chemical Engineering Transactions*, *31*, 949–954. https://doi.org/10.3303/CET1331159

Freeland, J., Hulme, J., Kinninson, D., Mitchell, A., Veitch, P., Aitken, R., … Sauders, J. (2012). *Working Safely with Nanomaterials in Research & Development*. Retrieved from © NanoSafety Partnership Group 2012 website: http://www.gla.ac.uk/media/media_259466_en.pdf

Gajewicz, A., Rasulev, B., Dinadayalane, T. C., Urbaszek, P., Puzyn, T., Leszczynska, D., & Leszczynski, J. (2012). Advancing risk assessment of engineered nanomaterials: Application of computational approaches. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *64*(15), 1663–1693. https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.05.014

Gebel, T., Foth, H., Damm, G., Freyberger, A., Kramer, P.-J., Röhl, C., … Hengstler, J. G. (2014). Manufactured nanomaterials: categorization and approaches to hazard assessment. *Archives of Toxicology*, 2191–2211. https://doi.org/10.1007/s00204-014-1383-7

Genaidy, A., Sequeira, R., Rinder, M., & A-rehim, A. (2009). Risk analysis and protection measures in a carbon nano fiber manufacturing enterprise: An exploratory investigation. *Science of the Total Environment, The*, *407*(22), 5825–5838. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.07.035

Geraci, C., Heidel, D., Sayes, C., Hodson, L., Schulte, P., Eastlake, A., & Brenner, S. (2015). Perspectives on the design of safer nanomaterials and manufacturing processes. *Journal of*

Nanoparticle Research. https://doi.org/10.1007/s11051-015-3152-9

Giacobbe, F., Monica, L., & Geraci, D. (2009a). Nanotechnologies: Risk assessment model. *Journal of Physics: Conference Series*, *170*, 012035. https://doi.org/10.1088/1742-6596/170/1/012035

Giacobbe, F., Monica, L., & Geraci, D. (2009b). Risk assessment model of occupational exposure to nanomaterials. *Human & Experimental Toxicology*, *28*(6–7), 401–406. https://doi.org/10.1177/0960327109105156

Gracht, H. A. Von Der. (2012). Consensus measurement in Delphi studies Review and implications for future quality assurance. *Technological Forecasting & Social Change*, *79*(8), 1525–1536. https://doi.org/10.1016/j.techfore.2012.04.013

Gridelet, L., Delbecq, P., Hervé, L., Boissolle, P., Fleury, D., Kowal, S., & Fayet, G. (2015). Proposal of a new risk assessment method for the handling of powders and nanomaterials. *Industrial Health*, *53(1)*, 56–68. https://doi.org/10.2486/indhealth.2014-0046

Groso, A., Magrez, A., & Meyer, T. (2012). Safety management of nanomaterials. *Procedia Engineering*, *42*(August), 1587–1596. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.552

Groso, A., & Meyer, T. (2013). Concerns related to Safety Management of Engineered Nanomaterials in research environment. *Journal of Physics: Conference Series*, *429*(1), 012065. https://doi.org/10.1088/1742-6596/429/1/012065

Groso, A., Petri-Fink, A., Magrez, A., Riediker, M., & Meyer, T. (2010). Management of nanomaterials safety in research environment. *Particle and Fibre Toxicology*, *7*(1), 40. https://doi.org/10.1186/1743-8977-7-40

Groso, A., Petri-Fink, A., Rothen-Rutishauser, B., Hofmann, H., & Meyer, T. (2016). Engineered nanomaterials: toward effective safety management in research laboratories. *Journal of Nanobiotechnology*, *14*(1), 21. https://doi.org/10.1186/s12951-016-0169-x

Gulson, B., Mccall, M., Korsch, M., Gomez, L., Casey, P., Oytam, Y., … Greenoak, G. (2010). Small amounts of zinc from zinc oxide particles in sunscreens applied outdoors are absorbed through human skin. *Toxicological Sciences*, *118*(1), 140–149. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfq243

Guseva, C. I., Ducros, C., Ducamp, S., Delabre, L., Radauceanu, A., Reynier, M., … Witschger, O. (2015). A standardized non-instrumental tool for characterizing workstations concerned with exposure to engineered nanomaterials. *Journal of Physics: Conference Series*, *012036*. https://doi.org/10.1088/1742-6596/617/1/012036

Guston, D., & Philbrick, M. (2009). Nanoscale Materials Stewardship Program Interim Report. In *United States Environmental Protection Agency*. https://doi.org/10.4135/9781412972093.n290

Ham, S., Lee, N., Eom, I., Lee, B., Tsai, P. J., Lee, K., & Yoon, C. (2016). Comparison of Real Time Nanoparticle Monitoring Instruments in the Workplaces. *Safety and Health at Work*, *7*(4), 381–388. https://doi.org/10.1016/j.shaw.2016.08.001

Hansen, S. F., Jensen, K. A., & Baun, A. (2014). NanoRiskCat: a conceptual tool for categorization and communication of exposure potentials and hazards of nanomaterials in consumer products. *Journal of Nanoparticle Research*, *16*(1), 1–25. https://doi.org/10.1007/s11051-013-2195-z

Hanson, N., Harris, J., Joseph, L. A., Ramakrishnan, K., & Thompson, T. (2011). EPA Needs to Manage Nanomaterial Risks More Effectively. *Office of Inspector General Epa*, (12), 1–23. Retrieved from https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/20121229-12-p-

0162.pdf

Health and Safety Executive. (2013). *Using nanomaterials at work*. *272*(Published 2013), 1–27. Retrieved from www.hse.gov.uk/pubns/books/hsg272.htm

Helmer, Olaf; Rescher, N. (1959). On the epistemology of the inexact sciences. *Management Science*, *6*(1), 25–52. Retrieved from https://www.jstor.org/stable/2627474

Hendrikx, B., & Van Broekhuizen, P. (2013). *Nano reference values in the Netherlands*. *73*(10), 1–15. Retrieved from http://www.gefahrstoffe.de/gest/special_articles.php?data%5Bcategory_id%5D=198

Höck, J., Epprecht, T., Hofmann, H., Höhner, K., Krug, H., & Lorenz, C. (2011). Guidelines on the Precautionary Matrix for Synthetic Nanomaterials. *Matrix*, (July), 1–38. Retrieved from http://www.bag.admin.ch/themen/chemikalien/00228/00510/05626/index.html?lang=en

Holbrow, P., Wall, M., Sanderson, E., Bennett, D., Rattigan, W., Bettis, R., … Hill, H. (2010). Fire and explosion properties of nanopowders. *Health (San Francisco)*, 76.

Hristozov, D., Gottardo, S., Semenzin, E., Oomen, A., Bos, P., Peijnenburg, W., … Marcomini, A. (2016). Frameworks and tools for risk assessment of manufactured nanomaterials. *Environment International*, *95*, 36–53. https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.07.016

HSE, H. and S. E. (2008). *COSHH essentials: Controlling exposure to chemicals - a simple control banding approach*. Retrieved from https://www.hse.gov.uk/pubns/guidance/coshh-technical-basis.pdf

Hsu, C.-C., & Sandford, B. A. (2005). The Delphi Technique: Making Sense Of Consensus. *Dublin: National Children's Office*, *7*(2), 120–125. https://doi.org/10.1576/toag.7.2.120.27071

Huang, H., Li, H., & Li, X. (2016). Physicochemical Characteristics of Dust Particles in HVOF Spraying and Occupational Hazards: Case Study in a Chinese Company. *Journal of Thermal Spray Technology*, *25*(5), 971–981. https://doi.org/10.1007/s11666-016-0422-8

ICRP. (2002). Guide for the practical application of the ICRP Human Respiratory Tract Model. A report of ICRP supporting guidance 3: approved by ICRP committee 2 in October 2000. In *Annals of the ICRP* (Vol. 32).

IFA. (2009). Nanoparticles at the workplace: Criteria for assessment of the effectiveness of protective measures. Retrieved May 12, 2018, from http://www.dguv.de/ifa/fachinfos/nanopartikel-am-arbeitsplatz/beurteilung-von-schutzmassnahmen/index-2.jsp

ILO. (2006). *International Chemical Control Toolkit*. Geneva, Switzerland: International Labour Organization.

Instituto Português da Qualidade. (2014). *NP 1796:2014 - Segurança e saúde do trabalho - Valores-limite e índices biológicos de exposição profissional a agentes químicos* (pp. 3–77). pp. 3–77. Retrieved from http://www1.ipq.pt/PT/site/clientes/pages/Norma.aspx?docId=IPQDOC-185-158418

ISO/TR 12885:2008. (2008). *ISO/TR 12885:2008(E), Nanotechnologies - Health and Safety prectices in occupational settings relevant to nanotechnologies*. Retrieved from http://www.iso.org/iso/catalogue_detail?csnumber=52093

ISO/TR 27682:2007. (2007). *ISO/TR 27682:2007 - Workplace atmospheres — Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols — Inhalation exposure characterization and assessment* (Vol. 2010). Retrieved from http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=44243

ISO/TS 12901-1:2012. (2012). *ISO/TS 12901-1: Nanotechnologies — Occupational risk management applied to engineered nanomaterials — Part 1: Principles and approaches* (Vol. 2012). Retrieved from http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=52125

ISO/TS 12901-2:2014. (2014). *ISO/TS 12901-2:2014 - Nanotechnologies - Occupational risk management applied to engineered nanomaterials - Part 2: Use of the control banding approach* (Vol. 2014). Retrieved from https://www.iso.org/standard/53375.html

ISO/TS 80004-1. (2015). *Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core terms*. Retrieved from https://www.iso.org/standard/68058.html

ISO/TS 80004-2. (2005). *Nanotechnologies - Vocabulary - Part 2: Nano-objects* (Vol. 2005). Vol. 2005. Retrieved from https://www.iso.org/standard/54440.html

ISO/TS 80004-3. (2010). *Nanotechnologies - Vocabulary - Part 3: Carbon nano-objects*. Retrieved from https://www.iso.org/standard/75335.html

ISO 28439:2011. (2011). *ISO 28439:2011 Workplace atmospheres — Characterization of ultrafine aerosols / nanoaerosols — Determination of the size distribution and number concentration* (Vol. 2011). Retrieved from http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=44697

Issue, I. T. (2016). *GUIDEnano: Assessment and mitigation of nano-enabled product risks on human and environmental health - GUIDEnano Tool v2 Released*.

Jensen, K., Saber, A., Kristensen, H., Koponen, I., Ligouri, B., & Wallin, H. (2013). NanoSafer vs 1.1 - Nanomaterial risk assessment using first order modeling. *6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health*, 22–23. https://doi.org/10.1016/j.neuropsychologia.2009.11.013.Bimanual

Juric, A., Meldrum, R., & Liberda, E. (2015). Achieving Control of Occupational Exposures to Engineered Nanomaterials. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, *12*(8), 501–508. https://doi.org/10.1080/15459624.2015.1011329

Keith G. Loughlin; Larry F. Moore. (1979). Using Delphi to achieve congruent objectives and activities in a pediatrics department. *Journal of Medical Education*, *54*, 101–106. https://doi.org/10.1097/00001888-197902000-00006

Kingdom of Belgium - Federal Public Service Health, F. C. S. and E. *Royal Decree amending the Royal Decree of May 27th 2014 concerning the placing on the market of substances produced in nanoparticular state*. , (2017).

Klaine, S. J., Alvarez, P. J. J., Batley, G. E., Fernandes, T. F., Handy, R. D., Lyon, D. Y., … Lead, J. R. (2008). Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *27*(9), 1825–1851. https://doi.org/10.1897/08-090.1

Koiranen, T., Nevalainen, T., Virkki-Hatakka, T., Aalto, H., Murashko, K., Backfolk, K., … Pyrhönen, J. (2017). The risk assessment of potentially hazardous carbon nanomaterials for small scale operations. *Applied Materials Today*, *7*(April 2018), 104–111. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.02.006

Kuempel, E., Castranova, V., Geraci, C., & Schulte, P. (2012). Development of risk-based nanomaterial groups for occupational exposure control. *Journal of Nanoparticle Research*, *14*(9), 1–24. https://doi.org/10.1007/s11051-012-1029-8

Kuhlbusch, T. A., Asbach, C., Fissan, H., Göhler, D., & Stintz, M. (2011). Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review. *Particle and Fibre Toxicology*, *8*(1), 22. https://doi.org/10.1186/1743-8977-8-22

Kuhlbusch, T. A. J., Neumann, S., & Fissan, H. (2004). *Number size distribution, mass concentration,*

and particle composition of PM1 PM2.5, and PM10 in bag filling areas of carbon black production. *1*(10), 660–671. https://doi.org/10.1080/15459620490502242

Kuhlbusch, T. a J., & Fissan, H. (2006). Particle characteristics in the reactor and pelletizing areas of carbon black production. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, *3*(10), 558–567. https://doi.org/10.1080/15459620600912280

Labour Standards Bureau. (2009). *Notification on Precautionary Measures for Prevention of Exposure etc. to Nanomaterials*. Retrieved from https://www.jniosh.johas.go.jp/publication/doc/houkoku/nano/files/mhlw/Notification_0331013_en.pdf

Lam, C.-W., James, J. T., McCluskey, R., & Hunter, R. L. (2004). Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. *Toxicological Sciences : An Official Journal of the Society of Toxicology*, *77*(1), 126–134. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfg243

Lawrence Livermore National Laboratory. (n.d.). Control Banding @ LLNL. Retrieved December 23, 2019, from https://controlbanding.llnl.gov/%0D%0A

Leskinen, J., Joutsensaari, J., Lyyränen, J., Koivisto, J., Ruusunen, J., Järvelä, M., … Jokiniemi, J. (2012). Comparison of nanoparticle measurement instruments for occupational health applications. *Journal of Nanoparticle Research*, *14*(2). https://doi.org/10.1007/s11051-012-0718-7

Levin, M., Rojas, E., Vanhala, E., Vippola, M., Liguori, B., Kling, K., … Molhave, K. (2015). Influence of relative humidity and physical load during storage on dustiness of inorganic nanomaterials: implications for testing and risk assessment. *Journal of Nanoparticle Research*, *17*(8), 1–13. https://doi.org/10.1007/s11051-015-3139-6

Liao, H.-Y., Chung, Y.-T., Lai, C.-H., Lin, M.-H., & Liou, S.-H. (2014). Sneezing and allergic dermatitis were increased in engineered nanomaterial handling workers. *Industrial Health*, *52*(3), 199–215. https://doi.org/DN/JST.JSTAGE/indhealth/2013-0100 [pii]

Liao, H.-Y., Chung, Y.-T., Lai, C.-H., Wang, S.-L., Chiang, H.-C., Li, L.-A., … Liou, S.-H. (2014). Six-month follow-up study of health markers of nanomaterials among workers handling engineered nanomaterials. *Nanotoxicology*, *8*(S1), 100–110. https://doi.org/10.3109/17435390.2013.858793

Liberati, A., Altman, D., Tetzlaff, J., Mulrow, C., Ioannidis, J., Clarke, M., … Moher, D. (2009). The PRISMA Statement for Reporting Systematic Reviews and Meta-Analyses of Studies That Evaluate Health Care Interventions: Explanation and Elaboration. *Annals of Internal Medicine*, *151*(4), W65–W94. https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1000100

Liguori, B., Hansen, S., Baun, A., & Jensen, K. (2016). Control banding tools for occupational exposure assessment of nanomaterials – Ready for use in a regulatory context? *NanoImpact*, *2*, 1–17. https://doi.org/10.1016/j.impact.2016.04.002

Linsinger, T., Roebben, G., & Gilliland, D. (2012). *Requirements on measurements for the implementation of the European Commission definition of the term "nanomaterial."* https://doi.org/10.2787/63490

Linstone, H. A., & Turoff, M. (2002). *The Delphi Method: Techniques and Applications* (H. A. Linstone, M. Turoff, & O. Helmer, Eds.). Retrieved from https://web.njit.edu/~turoff/pubs/delphibook/delphibook.pdf

Liou, S.-H., Tsai, C. S. J., Pelclova, D., Schubauer-Berigan, M. K., & Schulte, P. A. (2015). Assessing the first wave of epidemiological studies of nanomaterial workers. *Journal of Nanomaterials*,

1–26. https://doi.org/10.1007/s11051-015-3219-7.Assessing

López De Ipina, J. M., Vaquero, C., & Gutierrez-Canas, C. (2017). Towards an optimal adaptation of exposure to NOAA assessment methodology in Multi-Source Industrial Scenarios (MSIS): The challenges and the decision-making process. *Journal of Physics: Conference Series*, *838*(1). https://doi.org/10.1088/1742-6596/838/1/012007

López De Ipina, Jesus M., Hernan, A., Cenigaonaindia, X., Insunza, M., Florez, S., Seddon, R., … Kchit, N. (2017). Implementation of a safe-by-design approach in the development of new open pilot lines for the manufacture of carbon nanotube-based nano-enabled products. *Journal of Physics: Conference Series*, *838*(1), 1–10. https://doi.org/10.1088/1742-6596/838/1/012018

Ludwig, B. G. (1994). *Internationalizing Extension: An exploration of the characteristics evident in a state university Extension system that achieves internationalization*. Ohio State University.

Mark D. (2008). Occupational Exposure to Nanoparticles and Nanotubes. In *Nanotechnology: Consequences for Human Health and the Environment* (Vol. 392, pp. 335–336). https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.11.021

Marquart, H., Heussen, H., Le Feber, M., Noy, D., Tielemans, E., Schinkel, J., … Van Der Schaaf, D. (2008). "Stoffenmanager", a web-based control banding tool using an exposure process model. *Annals of Occupational Hygiene*, *52*(6), 429–441. https://doi.org/10.1093/annhyg/men032

Martino, J. P. (1993). *Technological forecasting for decision making* (Third Edit; Mickael K. Badawy, Ed.). Retrieved from http://hdl.handle.net/2042/30192

Matter Aerosol AG. (2011). *DiSCmini - Manual*. Wohlen: Matter Aerosol.

Maynard, A. D., & Aitken, R. J. (2007). Assessing exposure to airborne nanomaterials: Current abilities and future requirements. *Nanotoxicology*, *1*(778185438), 26–41. https://doi.org/10.1080/17435390701314720

Maynard, A. D., & Kuempel, E. D. (2005). Airborne nanostructured particles and occupational health. *Journal of Nanoparticle Research*, *7*(6), 587–614. https://doi.org/10.1007/s11051-005-6770-9

Methner, M., Crawford, C., & Geraci, C. (2012). Evaluation of the potential airborne release of carbon nanofibers during the preparation, grinding, and cutting of epoxy-based nanocomposite material. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, *9*(5), 308–318. https://doi.org/10.1080/15459624.2012.670790

Methner, M., Hodson, L., Dames, a, & Geraci, C. (2010). Nanoparticle Emission Assessment Technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials--Part B: Results from 12 field studies. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, *7*(3), 163–176. https://doi.org/10.1080/15459620903508066

Morawska, L., McGarry, P. D., Morris, H., Knibbs, L. D., Bostrom, T. E., & Capasso, A. (2012). *Measurements of particle emissions from nanotechnology processes, with assessment of measuring techniques and workplace controls*. Retrieved from http://eprints.qut.edu.au/54101/8/2012004586.pdf

Murphy, F., Sheehan, B., Mullins, M., Bouwmeester, H., Marvin, H. J. P., Bouzembrak, Y., … Tofail, S. A. M. (2016). A Tractable Method for Measuring Nanomaterial Risk Using Bayesian Networks. *Nanoscale Research Letters*. https://doi.org/10.1186/s11671-016-1724-y

Nanosafer 1.1 beta. (n.d.). Retrieved December 23, 2019, from http://www.nanosafer.org/

Nel, A., Xia, T., Madler, L., & Li, N. (2006). *Toxic potential of materials at the nanolevel*. *311*(5761), 622–627. Retrieved from

http://gateway.isiknowledge.com/gateway/Gateway.cgi?&GWVersion=2&SrcAuth=EBSCO&SrcApp=EDS&DestLinkType=CitingArticles&KeyUT=000235257400036&DestApp=WOS

Nemmar, A., Hoet, P. H. M., & Nemery, B. (2006). *Translocation of ultrafine particles*. *114*(4), A211. Retrieved from http://gateway.isiknowledge.com/gateway/Gateway.cgi?&GWVersion=2&SrcAuth=EBSCO&SrcApp=EDS&DestLinkType=CitingArticles&KeyUT=000236650500007&DestApp=WOS

Nentwich, A. (2011). Production of nanoparticles and nanomaterials. *Planet-Austria.At*, *6*(June 2014), 1–4. https://doi.org/10.1553/ITA-nt-006en

NICNAS. (2018). NICNAS working definition for "industrial nanomaterial." Retrieved October 24, 2019, from Department of Health, Australian Government website: https://www.nicnas.gov.au/chemical-information/Topics-of-interest2/subjects/nanomaterials-nanotechnology/nicnas-working-definition-for-industrial-nanomaterial

NIOSH. (2009a). *Approaches to Safe Nanotechnology: Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials*. https://doi.org/10.1007/s11125-005-4273-1

NIOSH. (2009b). Qualitative Risk Characterization and Management of Occupational Hazards: Control Banding (CB). *Institute for Occupational Safety and Health*, *2009–152*(Qualitative Risk Characterization and Management of Occupational Hazards: Control Banding (CB)), 118. https://doi.org/2009–152

Norman, C. D. (1969). *The Delphi Method: An experimental study of group opinion*. Retrieved from https://www.rand.org/pubs/research_memoranda/RM5888.html

Oberdörster, G. (2001). Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, *74*, 1–8. https://doi.org/10.1007/s004200000185

Oberdorster, G., Gelein, R. M., Ferin, J., & Weiss, B. (1995). Association of Particulate Air - Pollution and Acute Mortality - Involvement of Ultrafine Particles. *Inhalation Toxicology*, *7*(1), 111–124. Retrieved from http://gateway.isiknowledge.com/gateway/Gateway.cgi?&GWVersion=2&SrcAuth=EBSCO&SrcApp=EDS&DestLinkType=CitingArticles&KeyUT=A1995QC60600011&DestApp=WOS

Oberdörster, G., Oberdörster, E., & Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives*, *113*(7), 823–839. https://doi.org/10.1289/ehp.7339

Oberdörster Gunter. (2000). Toxicology of Ultrafine Particles: In vivo Studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, *358*(1775), 2719–2740. https://doi.org/10.1098/rsta.2000.0680

Oberdöster, G., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Fitzpatrick, J., Ausman, K., … Yang, H. (2005). Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Particle and Fibre Toxicology*, *2*(1), 8. https://doi.org/10.1186/1743-8977-2-8

OECD. (2009). Emission assessment for identification of sources and release of airborne manufactured nanomaterials in the workplace: compilation of existing guidance. In *Series on the safety of manufactured nanomaterials: number 11*. OECD Environment, Health and Safety Publications.

OECD. (2015a). *Analysis of the survey on available methods and models for assessing exposure to manufactured nanomaterials*. Paris: OECD Environment, Health and Safety Publications.

OECD. (2015b). *Guidance manual towards the integration of risk assessment into life cycle*

assessment of nano-enabled applications. Retrieved from OECD Environment, Health and Safety Publications website: http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2015)30&doclanguage=en

OECD. (2015c). Harmonized Tiered Approach to Measure and Assess the Potential Exposure to Airborne Emissions of Engineered Nano-Objects and their Agglomerates and Aggregates at Workplaces. In *Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No.55* (Vol. 55).

OECD. (2018). Investigating the Different Types of Risk Assessments of Manufactured Nanomaterials. In *OECD Environment, Health and Safety Publications*. Retrieved from http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2018)24&doclanguage=en

OECD International Futures Programme. (2007). Small sizes that matter: Opportunities and risks of Nanotechnologies. *Allianz*, 46. Retrieved from https://www.oecd.org/science/nanosafety/44108334.pdf

Office of Industrial Relations - Workplace Health and Safety Queensland. (2015). *Nanomaterial control banding tool worksheet*. Queensland Government.

Oh, K. H. (1974). Forecasting through hierarchical Delphi. *Unpublished Doctoral Dissertation, The Ohio State University, Columbus.* Retrieved from https://etd.ohiolink.edu/!etd.send_file?accession=osu148698532753885&disposition=inline

Oksel, C., Subramanian, V., Semenzin, E., Yun Ma, C., Hristozov, D., Wang, X. Z., … Wilkins, T. (2016). Evaluation of Existing Control Measures in Reducing Health and Safety Risks of Engineered Nanomaterials. *Environmental Science: Nano*. https://doi.org/10.1039/C6EN00122J

Oosterwijk, M. T. T., Feber, M. Le, Burello, E., Oosterwijk, M. T. T., Feber, M. Le, Burello, E., … Burello, E. (2016). Proposal for a risk banding framework for inhaled low aspect ratio nanoparticles based on physicochemical properties. *Nanotoxicology*, *5390*(May), 780–793. https://doi.org/10.3109/17435390.2015.1132344

Ostiguy, C., Riediker, M., Triolet, J., Troisfontaine, P., Vernez, D., Bourdel, G., … Quesnel, V. (2010). Development of a specific control banding tool for nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, (December). https://doi.org/10.1155/2012/879671

Ostiguy, Claude, Soucy, B., Lapointe, G., Woods, C., Ménard, L., & Trttier, M. (2008). Health Effects of Nanoparticles. In *Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST)*. https://doi.org/10.1002/9780470744307.gat246

Ostraat, M. L., Thornburg, J. W., & Malloy, Q. G. J. (2013). Measurement Strategies of Airborne Nanomaterials. *Environmental Engineering Science*, *30*(3), 126–132. https://doi.org/10.1089/ees.2012.0331

Ouf, F. X., & Sillon, P. (2009). Charging Efficiency of the Electrical Low Pressure Impactor's Corona Charger: Influence of the Fractal Morphology of Nanoparticle Aggregates and Uncertainty Analysis of Experimental Results. *Aerosol Science and Technology*, *43*(7), 685–698. https://doi.org/10.1080/02786820902878245

Paik, S., Zalk, D., & Swuste, P. (2008). Application of a pilot control banding tool for risk level assessment and control of nanoparticle exposures. *Annals of Occupational Hygiene*, *52*(6), 419–428. https://doi.org/10.1093/annhyg/men041

Pasukeviciute, I., & Roe, M. (2001). The politics of oil in Lithuania: Strategies after transition. *Energy Policy*, *29*(5), 383–397. https://doi.org/10.1016/S0301-4215(00)00134-8

Pelclova, D., Barosova, H., Kukutschova, J., Zdimal, V., Navratil, T., Fenclova, Z., … Zakharov, S.

(2015). Raman microspectroscopy of exhaled breath condensate and urine in workers exposed to fine and nano TiO2 particles: a cross-sectional study. *Journal of Breath Research*, *9*(3), 036008. https://doi.org/10.1088/1752-7155/9/3/036008

Peters, A., Wichmann, H. E., Tuch, T., Heinrich, J., & Heyder, J. (1997). Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, *155*(4), 1376–1383. https://doi.org/10.1164/ajrccm.155.4.9105082

Peters, T. M., Heitbrink, W. A., Evans, D. E., Slavin, T. J., & Maynard, A. D. (2005). The Mapping of Fine and Ultrafine Particle Concentrations in an Engine Machining and Assembly Facility. *The Annals of Occupational Hygiene*, *50*(3), 249–257. https://doi.org/10.1093/annhyg/mei061

Prodanov, D. (2017). Management of health risk related to use of engineered nanomaterials. An analogy with biosafety. *Bulgarian Society for Cell Biology*, *1929*, 100–104. https://doi.org/10.14748/bmr.v28.4455

Quik, J. T. K., Bakker, M., van de Meent, D., Poikkimäki, M., Dal Maso, M., & Peijnenburg, W. (2018). Directions in QPPR development to complement the predictive models used in risk assessment of nanomaterials. *NanoImpact*, *11*(October 2017), 58–66. https://doi.org/10.1016/j.impact.2018.02.003

Ramachandran, G., Ostraat, M., Evans, D. E., Methner, M. M., Shaughnessy, P. O., Arcy, J. D., … Rickabaugh, K. (2011). A Strategy for Assessing Workplace Exposures to Nanomaterials. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, *8*, 673–685. https://doi.org/10.1080/15459624.2011.623223

Rauscher, H, Mech, A., Gibson, N., Gilliland, D., Held, A., Kestens, V., … Held, A. (2019). *Identification of nanomaterials through measurements*. https://doi.org/10.2760/7644

Rauscher, H, Roebben, G., Amenta, V., Sanfeliu, A., Calzolai, L., Emons, H., … Mech, A. (2014). Towards a review of the EC Recommendation for a definition of the term " nanomaterial " Part 1 : Compilation of information concerning the experience with the definition. In *Luxembourg: Publications Office of the European Union* (JRC). https://doi.org/10.2788/36237

Rauscher, H, Roebben, G., Sanfeliu, A., Emons, H., Gibson, N., & Koeber, R. (2015). *Towards a review of the EC Recommendation for a definition of the term "nanomaterial" Part 3: Scientific-technical evaluation of options to clarify the definition and to facilitate its implementation*. https://doi.org/10.2788/678452

Rauscher, Hubert, Roebben, G., Mech, A., Gibson, N., Rauscher, H., & Gibson, N. (2019). *An overview of concepts and terms used in the European Commission ' s definition of nanomaterial*. https://doi.org/10.2760/459136

REACHnano Consortium. (2015). *Guidance on available methods for risk assessment of nanomaterials*. Retrieved from http://www.invassat.gva.es/documents/161660384/162311778/01+Guidance+on+available+methods+for+risk+assesment+of+nanomaterials/8cae41ad-d38a-42f7-90f3-9549a9c13fa0

Riediker, M., Ostiguy, C., Triolet, J., Troisfontaine, P., Vernez, D., Bourdel, G., … Cadene, A. (2012). Development of a control banding tool for nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, *2012*. https://doi.org/10.1155/2012/879671

Roebben, G., Rauscher, H., & Sokull-klüttgen, B. (2014). *Towards a review of the EC Recommendation for a definition of the term " nanomaterial " Part 2 : Assessment of collected information concerning the experience with the definition*. https://doi.org/10.2787/97286

Safe Work Australia. (2010). *Work health and safety assessment tool for handling engineered nanomaterials*. Retrieved from Safe Work Australia website:

https://www.safeworkaustralia.gov.au/doc/work-health-and-safety-assessment-tool-handling-engineered-nanomaterials

Safe Work Australia. (2013). *Safety Hazards of Engineered Nanomaterials - Information sheet* (pp. 1–3). pp. 1–3. Retrieved from https://www.safeworkaustralia.gov.au/system/files/documents/1702/safety-hazards-engineered-nanomaterials.pdf

Sánchez Jiménez, A., Varet, J., Poland, C., Fern, G. J., Hankin, S. M., & van Tongeren, M. (2016). A comparison of control banding tools for nanomaterials. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, *13*(12), 936–949. https://doi.org/10.1080/15459624.2016.1200191

Sandra, M., Carlos, S., Cesaltina, R., Teresa, B., Emília, T., Teresa, A., … Jorge, B. (2018). Vigilância da saúde dos trabalhadores expostos a agentes químicos cancerígenos, mutagénicos ou tóxicos para a reprodução – Guia Técnico n.º 2 /. *Guia Técnico Nº2 DGS*, (Programa Nacional de Saúde Ocupacional (PNSOC): 2.º Ciclo – 2013/2017).

Savolainen, K., Backman, U., Brouwer, D., Fadeel, B., Fernandes, T., Kuhlbusch, T., … Pylkänen, L. (2013). *Nanosafety in Europe 2015-2025: Towards Safe and Sustainable Nanomaterials and Nanotechnology Innovations*. https://doi.org/10.13140/2.1.3084.8969

Sayes, C. M., & Warheit, D. B. (2009). Characterization of nanomaterials for toxicity assessment. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, Vol. 1, pp. 660–670. https://doi.org/10.1002/wnan.58

Schimpel, C., Resch, S., Flament, G., Carlander, D., Vaquero, C., Bustero, I., & Falk, A. (2018). A methodology on how to create a real-life relevant risk profile for a given nanomaterial. *Journal of Chemical Health and Safety*, *25*(1), 12–23. https://doi.org/10.1016/j.jchas.2017.06.002

Schinkel, J., Fransman, W., Heussen, H., Kromhout, H., Marquart, H., & Tielemans, E. (2010). Cross-validation and refinement of the Stoffenmanager as a first tier exposure assessment tool for REACH. *Occupational and Environmental Medicine*, *67*(2), 125–132. https://doi.org/10.1136/oem.2008.045500

Schneider, T., Brouwer, D. H., Koponen, I. K., Jensen, K. A., Fransman, W., Van Duuran-Stuurman, B., … Tielemans, E. (2011). Conceptual model for assessment of inhalation exposure to manufactured nanoparticles. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 450–463. https://doi.org/10.1038/jes.2011.4

Seaton, A. (2006). Nanotechnology and the occupational physician. *Occupational Medicine*, *56*(5), 312–316. https://doi.org/10.1093/occmed/kql053

SER. (2012). *Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Advisory report 12/01.* (March). Retrieved from http://www.ser.nl/~/media/Files/Internet/Talen/Engels/2012/2012_01/2012_01.ashx

SER - Sociaal-Economische Raad - Working Conditions Committee. (2009). *Nanoparticles in the workplace: Health and Safety Precautions*. Amsterdam: SER - Sociaal-Economische Raad.

Sharma, D. P., Nair, P. S. C., & Balasubramanian, R. (2003). Analytical search of problems and prospects of power sector through Delphi study: Case study of Kerala State, India. *Energy Policy*, *31*(12), 1245–1255. https://doi.org/10.1016/S0301-4215(02)00185-4

Shepard, M. N., & Brenner, S. (2014). An occupational exposure assessment for engineered nanoparticles used in semiconductor fabrication. *Annals of Occupational Hygiene*, *58*(2), 251–265. https://doi.org/10.1093/annhyg/met064

Silva, F. A. C. e. (2015). *A qualitative approach to risk assessment and control in engineered nanoparticles occupational exposure* (University of Minho, Portugal). Retrieved from

http://hdl.handle.net/1822/41863

Silva, F, Arezes, P., & Swuste, P. (2015). Risk assessment in a research laboratory during sol–gel synthesis of nano-TiO2. *Safety Science*, *80*, 201–212. https://doi.org/10.1016/j.ssci.2015.07.010

Silva, F, Sousa, S., Arezes, P., Swuste, P., Ribeiro, M., & Baptista, J. (2015). Qualitative risk assessment during polymer mortar test specimens preparation - Methods comparison. *J. Phys.: Conf. Ser*, *617*. https://doi.org/10.1088/1742-6596/617/1/012037

Silva, Francisco, Arezes, P., & Swuste, P. (2016). Risk management of occupational exposure to nanoparticles during a development project: A case study. *Dyna (Medellin, Colombia)*, *83*(197), 9–16. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.15446/dyna.v83n197.57584

Sourani, A., & Sohail, M. (2015). The Delphi Method: Review and Use in Construction Management Research. *International Journal of Construction Education and Research*, *11*(1), 54–76. https://doi.org/10.1080/15578771.2014.917132

Sousa, S., Batista, J., & Ribeiro, M. (2014). Polymer nano and submicro composites risk assessment. *International Journal on Working Conditions*, *7*, 52–67. Retrieved from http://ricot.com.pt/artigos/1/IJWC.7_SSousa et al_103.119.pdf

Sousa, S., Ribeiro, M., & Batista, J. (2013). Risk assessment in processing polymer nanocomposites. *Occupational Safety and Higiene*, 187–190.

Sousa, S., Ribeiro, M., & Batista, J. (2014). Polymeric nanocomposites production risk assessment using different qualitative analyses. *Occupational Safety and Higiene*, (Table 1), 25–30.

Spruit, S. L. (2015). Choosing between precautions for nanoparticles in the workplace: complementing the precautionary principle with caring. *Journal of Risk Research*, *9877*(March), 1–20. https://doi.org/10.1080/13669877.2015.1043574

Swedish Chemical Agency. (2018). Compulsory declaration for nanomaterial. Retrieved December 19, 2019, from https://www.kemi.se/en/products-register/products-obliged-to-be-reported/compulsory-declaration-for-nanomaterial

Tapia J. *Ministerial Order of 6 August 2012 on the content and the conditions for the presentation of the annual declaration on substances at nanoscale, in application of articles R.523-12 and R.523-13 of the Environmental code*. , (2012).

Tc-Osh. (2013). *Priorities for occupational safety and health research in Europe: 2013-2020*. https://doi.org/10.2802/25457

Technical Committee ISO/TC 146, Air Quality, Subcomittee SC2, W. atmospheres. (2010). *ISO/TR 27628:2007* (Vol. 2010). https://doi.org/ISO/TR 11146-3:2004(E)

The Stoffenmanager Nano Module. (n.d.). Retrieved December 23, 2019, from https://nano.stoffenmanager.com/

Tielemans, E., Warren, N., Fransman, W., Van Tongeren, M., Mcnally, K., Tischer, M., … Cherrie, J. W. (2011). Advanced REACH Tool (ART): Overview of Version 1.0 and Research Needs. *Annals of Occupational Hygiene*, *55*(9), 949–956. https://doi.org/10.1093/annhyg/mer094

Tran, C. L., Buchanan, D., Cullen, R. T., Searl, A., & Jones, A. D. (2000). Inhalation of poorly soluble particles. II. Influence of particle surface area on inflammation and clearance. *Inhalation Toxicology*, 1113–1126.

Tricco, A. C., Lillie, E., Zarin, W., O'Brien, K. K., Colquhoun, H., Levac, D., … Straus, S. E. (2018). PRISMA extension for scoping reviews (PRISMA-ScR): Checklist and explanation. *Annals of Internal Medicine*, *169*(7), 467–473. https://doi.org/10.7326/M18-0850

União Europeia. (2009). Regulamento (CE) Nº1223/2009 Do Parlamento Europeu e do Conselho, de 30 de Novembro relativo aos produtos cosméticos. *Jornal Oficial Da União Europeia*, 151.

Union, E., & Programme, S. F. (2013). *GUIDEnano: Design and apply the most appropriate risk assessment & mitigation strategy for a nano-enabled product*.

United Nations. Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS). , 65 Nippon Eiseigaku Zasshi (Japanese Journal of Hygiene) § (2013).

Van Broekhuizen, P., & Dorbeck-Jung, B. (2013). Exposure limit values for nanomaterials -Capacity and willingness of users to apply a precautionary approach. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, *10*(1), 46–53. https://doi.org/10.1080/15459624.2012.744253

Van Broekhuizen, P., Van Broekhuizen, F., Cornelissen, R., & Reijnders, L. (2012). Workplace exposure to nanoparticles and the application of provisional nanoreference values in times of uncertain risks. *Journal of Nanoparticle Research*, *14*(4). https://doi.org/10.1007/s11051-012-0770-3

Van Broekhuizen, P., Van Veelen, W., Streekstra, W. H., Schulte, P., & Reijnders, L. (2012). Exposure limits for nanoparticles: Report of an international workshop on nano reference values. *Annals of Occupational Hygiene*, *56*(5), 515–524. https://doi.org/10.1093/annhyg/mes043

van Duuren-Stuurman B, Vink SR, Brouwer DH, Kroese DED, Heussen HGA, V. K., & Tielemans E, Van Niftrik MFJ, F. W. (2011). *Stoffenmanager Nano: Description of the conceptual control banding model*. Retrieved from http://internal-pdf//Stoffenmanager Nano-1438587171/Stoffenmanager Nano.pdf

Van Hoornick, N., Prodanov, D., & Pardon, A. (2017). Banding approach for engineered nanomaterial risk assessment and control. *Journal of Physics: Conference Series*, *838*(1). https://doi.org/10.1088/1742-6596/838/1/012017

Vázquez-Campos, S. (2015). *GUIDEnano: Assessment and mitigation of nano-enabled product risks on human and environmental health*. Retrieved from http://www.guidenano.eu/portals/0/images/Newsletter201507.pdf

Viela, F., Navarro-Baena, I., Jacobo-Martín, A., Hernández, J. J., Boyano-Escalera, M., Osorio, M. R., & Rodríguez, I. (2018). Nano-engineering safer-by-design nanoparticle based moth-eye mimetic bactericidal and cytocompatible polymer surfaces. *RSC Advances*, *8*(40), 22606–22616. https://doi.org/10.1039/c8ra03403f

Vosburgh, D. J. H., Ku, B. K., Peters, T. M., Ouf, F. X., Sillon, P., Mills, J. B., … Kuhlbusch, T. A. J. (2011). Comparison of the DiSCmini Aerosol Monitor to a Handheld Condensation Particle Counter and a Scanning Mobility Particle Sizer for Submicrometer Sodium Chloride and Metal Aerosols. *Journal of Nanoparticle Research*, *14*(1), 156–167. https://doi.org/10.1186/1743-8977-8-22

Walser, T., Hellweg, S., Juraske, R., Luechinger, N. A., Wang, J., & Fierz, M. (2012). Exposure to engineered nanoparticles: Model and measurements for accident situations in laboratories. *Science of the Total Environment*, *420*, 119–126. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.038

Workplace Health and Safety - Queensland Government. (n.d.). Nanomaterial control banding risk assessment. Retrieved December 23, 2019, from https://www.worksafe.qld.gov.au/injury-prevention-safety/hazardous-exposures/nanotechnology/nanomaterial-control-banding-risk-assessment

Woskie, S. R., Bello, D., Virji, M. A., & Stefaniak, A. B. (2010). Understanding workplace processes and factors that influence exposures to engineered nanomaterials. *International Journal of Occupational and Environmental Health*, *16*(4), 365–377.

https://doi.org/10.1179/oeh.2010.16.4.365

Wu, W. Te, Liao, H. Y., Chung, Y. T., Li, W. F., Tsou, T. C., Li, L. A., … Liou, S. H. (2014). Effect of nanoparticles exposure on fractional exhaled nitric Oxide (FENO) in workers exposed to nanomaterials. *International Journal of Molecular Sciences*, *15*(1), 878–894. https://doi.org/10.3390/ijms15010878

Yarahmadi, R., Dizaji, R., Farshad, A., Teimuri, F., & Soleimani, M. (2013). Occupational Risk Assessment of Engineered Nanomaterials by Control Banding Method in Chemistry Laboratories. *Journal of American Science*, *1*. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004

Young, S. J., & Jamieson, L. M. (2001). Delivery methodology of the Delphi: A comparison of two approaches. *Journal of Park and Recreation Administration*, *19*(1), 42–58. Retrieved from https://js.sagamorepub.com/jpra/article/view/1587

Zalk, D. M., Kamerzell, R., Paik, S., Kapp, J., Harrington, D., & Swuste, P. (2010). Risk level based management system: a control banding model for occupational health and safety risk management in a highly regulated environment. *Industrial Health*, *48*(1), 18–28. https://doi.org/10.2486/indhealth.48.18

Zalk, D. M., Paik, S. Y., & Chase, W. D. (2019). A Quantitative Validation of the Control Banding Nanotool. *Annals of Work Exposures and Health*, *63*(8), 898–917. https://doi.org/10.1093/annweh/wxz057

Zalk, D. M., Paik, S. Y., & Swuste, P. (2009). Evaluating the Control Banding Nanotool: A qualitative risk assessment method for controlling nanoparticle exposures. *Journal of Nanoparticle Research*, *11*(7), 1685–1704. https://doi.org/10.1007/s11051-009-9678-y

Zaluka, S., Balderhaar, J. K., Orthen, B., Honnert, B., Jankowska, E., Pietrowski, P., … Zugasti, A. (2009). Literature Review - Workplace exposure to nanoparticles. In *European Agency for Safety and Health at Work*. Retrieved from https://osha.europa.eu/en/tools-and-publications/publications/literature_reviews/workplace_exposure_to_nanoparticles

Zhang, H., Ji, Z., Xia, T., Meng, H., Low-Kam, C., Liu, R., … Nel, A. E. (2012). Use of metal oxide nanoparticle band gap to develop a predictive paradigm for oxidative stress and acute pulmonary inflammation. *ACS Nano*, *6*(5), 4349–4368. https://doi.org/10.1021/nn3010087

APÊNDICES

APÊNDICE A – Protocolo de medição de NP no ar

Protocolo de medição – Medições em tempo real de nanomateriais de engenharia em locais de trabalho

Introdução

O presente protocolo refere-se a medições em tempo real da concentração de nanopartículas no ar (em número de partículas/cm^3) e do tamanho médio de partícula (nm), utilizando o equipamento de medição portátil *DISCmini*.

Características técnicas do equipamento (Matter Aerosol AG, 2011)

Equipamento	DISCmini
Tempo de resolução	1 s
Intervalo do tamanho de partícula	10 to 300nm
Tamanho médio de partícula	20 to 300nm (modal diameter)
Contagem de partículas	20 to 700nm (valor absoluto)
Intervalo de concentração	10^3 to 10^6 #/cm^3
Caudal	1.0 L/min ± 0.1 L/min
Precisão do fabricante	±30% (in size and number typical) ±5×10^2 #/cm^3 (absolute in number)
Dimensões	180 x 90 x 42,5 mm
Peso	0,7kg
Temperatura de operação	+10 a +30 °C
Referência do tubo	tygon LMT-55 – SC0379T – 3/16 ID x 5/16 OD
Cumprimento do tubo	1,0m

Nota: As concentrações de partículas detetáveis pelo equipamento são dependentes do tamanho de partícula e do tempo de integração. Os valores típicos indicados pelo fabricante do equipamento são os seguintes:

- 20nm: 2× 10^3 - 10^6 #/cm^3
- 100nm: 5×10^2 - 5×10^5 #/cm^3

Procedimento (Matter Aerosol AG, 2011)**:**

1) Preparação do equipamento

- Ligar o equipamento pressionando a tecla ON.
- Aguardar cerca de 300 segundos (é possível visualizar no ecrã a contagem decrescente do tempo). Depois deste intervalo de tempo, o equipamento lê automaticamente o offset (zero) e ativa a bomba.
- Acertar o relógio do equipamento.
- Verificar no menu os seguintes itens (que devem estar na posição ON): *charger, pump, stage heater*. Pressionar para isso o botão Menu e navegar pressionando as setas direita/esquerda).

- Certificar-se que o equipamento apresenta os seguintes valores:
    - *Corona voltage*: valor entre 3,2 – 5,5 kV
    - *Charging current* (I_{diff}): valor de cerca de 9,9 nA.
    - *Temperature*: entre 28 – 33ºC
    - *Flow*: entre 0,95 – 0,99 l/min.
- Desligar a bomba, pressionando o botão OFF. Com a bomba desligada, navegar até ao ecrã RAW *DATA*, pressionando a tecla MENU duas vezes. Certificar-se que os valores são inferiores a 2fA. Pressionar novamente a tecla ON, para acionar novamente da bomba.
- Inserir o cartão SD no equipamento.
- Lembrar-se de registar, durante a medição qualquer atividade que ocorra na envolvente das medições (tanto nas medições de fundo, como durante as atividades com manipulação de nanomateriais). Este registo deve incluir, por exemplo, a entrada de trabalhadores no local, a abertura de portas, movimentações de trabalhadores nas imediações e qualquer outra atividade que interfira com as medições.

2) Medições de partículas de fundo antes e/ou após a atividade

- Inserir o impactador no equipamento (enrosque suavemente).
- Efetuar as medições no local de trabalho sem qualquer atividade a decorrer. Assegurar-se que a medição ocorre com as portas fechadas.
- Pressionar a tecla REC durante 3 segundos; irá surgir um círculo preto intermitente no canto superior direito do ecrã, que permanecerá enquanto estiver a gravar.
- Executar a medição com o equipamento numa posição estável, durante pelo menos 10 minutos. Quando possível, repetir as leituras em diferentes pontos da instalação.
- Para terminar a gravação, pressionar a tecla REC durante 3 segundos.

3) Medições das atividades com manipulação de ENM

- Remover o impactador do instrumento (desenrosque suavemente).
- Inserir o tubo no equipamento (enroscar o adaptador do tubo).
- Colocar a extremidade do tubo junto às vias respiratórias do trabalhador (a aproximadamente 20 cm).
- Pressionar a tecla REC durante 3 segundos; irá surgir um círculo preto intermitente no canto superior direito do ecrã, que permanecerá enquanto estiver a gravar.
- Efetuar a medição durante a totalidade da atividade com manipulação de ENM.
- Para terminar a gravação, pressionar a tecla REC durante 3 segundos.

4) Manutenção do equipamento

Após finalizar as medições, manter o *DISCmini* a funcionar durante 30 minutos, em local seco, no interior das instalações, nas seguintes condições:

- Corona Charger: Desligado (switch-off);
- Pump (bomba): Ligado (switch-on);
- Heating (aquecimento): Ligado (switch-on).

Proceder à limpeza do impactador:

- Remover o impactador da base do equipamento (desenroscar);
- Separar as duas peças que constituem o impactador (desenrosque);
- Colocar as peças separadas no banho de ultrassons do laboratório utilizando isopropanol e manter durante, no mínimo, 5 minutos.
- Remover do banho de ultrassons e limpar as peças.

Verificar, sempre, a carga do equipamento. Colocá-lo a carregar, de modo a deixá-lo preparado para a próxima medição. Acondicionar o *DISCmini* e os acessórios na mala dedicada ao efeito.

APÊNDICE B – Método MIAR^{nano}

Método MIAR^{nano}

O Método Integrado de Avaliação de Riscos para Nanomateriais (MIAR^{nano}) visa avaliar o risco de exposição a nanomateriais (NM), através da obtenção de um nível de risco que apoie a priorização da implementação de medidas adequadas para o controlo do mesmo. Este requer um levantamento prévio das características dos NM aos quais os trabalhadores estão potencialmente expostos e das condições dos locais de trabalho. Devem ainda ser tido em consideração o contexto da Organização, no âmbito da gestão da Segurança e Saúde Ocupacionais (SSO).

Este levantamento deve ser realizado através de uma ficha de atividade da qual conste a denominação da tarefa/atividade e incluir uma breve descrição, tal como um registo fotográfico das etapas para permitir a sua contextualização. Esta ficha deve igualmente incluir o registo das informações recolhidas, sumarizadas numa tabela, na qual serão registadas as pontuações obtidas para cada um dos parâmetros. Devem ainda constar a pontuação total e o nível de risco correspondente. A ficha de atividade é apresentada na tabela X.

O cálculo do nível de risco, é obtido através das pontuações obtidas para a gravidade, a exposição e o desempenho dos sistemas de prevenção.

Após o levantamento prévio acima referido, a aplicação do método consiste nas seguintes etapas:

a) Recolha de dados do NM ao qual os trabalhadores estão expostos, das condições dos locais de trabalho e dos sistemas de prevenção e de controlo da SSO da Organização em que se inserem.
b) Atribuição de uma pontuação, de acordo com as informações recolhidas, pela consulta da tabela I com as diversas classificações.
c) Determinação da gravidade e da exposição, e atribuição da respetiva classificação.
d) Atribuição do nível de risco e priorização da intervenção.

Fontes de informação usadas na recolha de dados para cada um dos parâmetros:

Tabela I – Parâmetros e suas fontes

Parâmetro	Fonte de informação
Tamanho de partícula	Medições nos locais de trabalho
Solubilidade/ biopersistência	Ficha de Dados de Segurança
Forma da partícula	TEM/ SEM / Ficha técnica
Estado físico dos NM	Observação/ Recolha de dados no local de trabalho
Toxicidade	Ficha de Dados de Segurança
Quantidade de material manipulado	Observação/ Recolha de dados no local de trabalho
Número de trabalhadores expostos	Observação/ Recolha de dados no local de trabalho
Frequência/ duração da exposição	Observação/ Recolha de dados no local de trabalho
Desempenho dos sistemas de prevenção e de controlo	Observação/ Recolha de dados no local de trabalho/ Análise de evidências no âmbito do sistema de gestão de Segurança e Saúde Ocupacionais

Determinação do nível de risco e priorização das medidas de controlo

Os níveis de risco são determinados através de uma matriz que combina os parâmetros relativos à gravidade, à exposição e ao desempenho dos sistemas de prevenção. A prioridade das medidas de controlo a serem aplicadas é estabelecida de acordo com o nível de risco obtido, sendo dada prioridade de intervenção aos níveis de risco mais elevados.

Gravidade

Para determinar a gravidade, primeiro é necessário verificar se o nanomaterial em questão possui ou não classificação de acordo com o regulamento CLP/GHS. Se o nanomaterial tiver já uma classificação atribuída, a gravidade é determinada de acordo com a equação:

$$G = TN \times QN$$

G - Gravidade; TN - Toxicidade do NM; QN - Quantidade de NM manipulado

Se a substância ainda não estiver classificada, na sua nanoforma, de acordo com o regulamento CLP/GHS, o método considera algumas características físico-químicas dos nanomateriais, indicativas de toxicidade humana que podem aumentar o nível de gravidade. Assim sendo, o nível de gravidade nestes casos será obtido pela equação:

$$G = TS \times (T + S + F + EF) \times QN$$

G - Gravidade; TS - Toxicidade da substância (com tamanho superior); T - Tamanho; S - Solubilidade; F - Forma; EF - Estado físico; QN - Quantidade de NM manipulado

A classificação da gravidade (G) divide-se em 5 patamares: Gravidade baixa, média-baixa, média-alta, alta e extrema, tal como apresentado na tabela II de classificação da gravidade.

Tabela II – Classificação da gravidade (G)

Gravidade baixa	$G \leq 16$
Gravidade média-baixa	$16 < G \leq 64$
Gravidade média-alta	$64 < G \leq 144$
Gravidade alta	$144 < G \leq 256$
Gravidade extrema	$G > 256$

Os valores de classificação da gravidade são obtidos com base nas equações anteriores e nos valores constantes na tabela III referente aos parâmetros do método MIAR^{nano} relativos à gravidade.

Tabela III – Parâmetros do método MIAR^{nano} relativos à gravidade

GRAVIDADE (G)		**Valor**
Toxicidade do NM (TN)	Sem potencial de dano significativo para a saúde: Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 5 / Irritação cutânea, categoria 2 ou 3 / Irritação ocular, categoria 2 / Substâncias não classificadas como perigosas pelo GHS	4
	Potencial de dano leve – Ligeiramente tóxico; Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 4 / STOT SE, qualquer via, categoria 2	8
	Potencial de dano moderado: Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 3 / STOT SE, qualquer via, categoria 1 / Corrosão cutânea, subcategoria 1A, 1B or 1C / Irritação ocular, categoria 1 / Irritação respiratória / Sensibilização cutânea / STOT RE, qualquer via, categoria 2	12
	Potencial de dano grave: Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 1 ou 2 / Carcinogenicidade, categoria 2 / STOT RE, qualquer via, categoria 1 / Toxicidade reprodutiva	16
	Potencial de dano muito grave: Mutagenicidade / Carcinogenicidade, categoria 1 / Sensibilização respiratória.	20
Toxicidade da substância análoga (TS)	Sem potencial de dano significativo para a saúde: Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 5 / Irritação cutânea, categoria 2 ou 3 / Irritação ocular, categoria 2 / Substâncias não classificadas como perigosas pelo GHS	1
	Potencial de dano leve – Ligeiramente tóxico; Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 4 / STOT SE, qualquer via, categoria 2	2
	Potencial de dano moderado: Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 3 / STOT SE, qualquer via, categoria 1 / Corrosão cutânea, subcategoria 1A, 1B or 1C / Irritação ocular, categoria 1 / Irritação respiratória / Sensibilização cutânea / STOT RE, qualquer via, categoria 2	3
	Potencial de dano grave: Toxicidade aguda, qualquer via, categoria 1 ou 2 / Carcinogenicidade, categoria 2 / STOT RE, qualquer via, categoria 1 / Toxicidade reprodutiva	4
	Potencial de dano muito grave: Mutagenicidade / Carcinogenicidade, categoria 1 / Sensibilização respiratória.	5
Solubilidade dos NM (S)	Materiais solúveis (solubilidade em água > 100mg.l^{-1})	0,25
	Materiais insolúveis/ pouco solúveis	1,00
Tamanho dos NM (T)	Nanomaterial com tamanho médio superior a 100nm	0,25
	Nanomaterial com tamanho médio igual ou inferior a 100nm	1,00
Forma dos NM (F)	Forma tendencialmente esférica (nanopartículas tendencialmente esféricas e/ou outras nanopartículas isotrópicas, isto é, de igual tamanho em todas as direções)	0,25
	Forma irregular (nanoplacas, com apenas uma dimensão à nanoescala e/ou nanomateriais anisotrópicos, isto é, de tamanho diferente consoante a direção)	0,50
	Formas tendencialmente fibrosas ou tubulares (nanotubos, nanofibras, nanobastonetes)	1,00
Estado físico dos NM (EF)	Nanomaterial sólido: Materiais sólidos (estrutura ou matriz sólida) contendo NM incorporados	0,25
	Nanomaterial líquido: NM integrados numa suspensão líquida	0,35
	Nanomaterial em pó granulado: NM (aglomerado e/ou agregado) sob a forma de pó granulado (com ou sem revestimento). Aspeto de sólido granular, cristalino. Quando manipulado ou quando libertado durante a sua produção é possível visualizar-se poeira no ar, no entanto esta não permanece em suspensão, depositando-se rapidamente nas superfícies dos locais de trabalho	0,50
	Nanomaterial em pó não granulado: NM (primário, aglomerado e/ou agregado) sob a forma de pó não refinado, não granulado. Quando manipulado ou quando libertado durante a sua produção, podem formar-se nuvens de poeira visíveis que permanecem no ar por vários minutos	0,75
	Nanomaterial em aerossol: NM em suspensão num gás	1,00
Quantidade de NM (QN)	NM < 1 g	4
	1 g ≤ NM < 10 g	8
	10 g ≤ NM < 100 g	12
	100 g ≤ NM < 1000 g	16
	NM ≥ 1000 g	20

Exposição

A exposição é determinada pela extensão do impacto e pela frequência de exposição a nanomateriais, de acordo com a equação:

$$Ex = EI \times FE$$

Ex - Exposição; EI - Extensão do impacto; FE - Frequência da exposição

A classificação da exposição (Ex) divide-se em 5 patamares: Exposição baixa, média-baixa, média-alta, alta e extrema, tal como apresentado na tabela IV relativa à classificação da exposição.

Tabela IV – Classificação da exposição (Ex)

Exposição baixa	$Ex \leq 16$
Exposição média-baixa	$16 < Ex \leq 64$
Exposição média-alta	$64 < Ex \leq 144$
Exposição alta	$144 < Ex \leq 256$
Exposição extrema	$Ex > 256$

Os valores de classificação da exposição são obtidos com base na equação anterior e nos valores apresentados na tabela V, referente aos parâmetros do método MIAR^{nano} relativos à exposição.

Tabela V – Parâmetros do método MIAR^{nano} relativos à exposição

EXPOSIÇÃO (Ex)		**Valor**
Extensão do impacto (EI)	Exposição potencial de 1 trabalhador	4
	Exposição potencial de 2 trabalhadores	8
	Exposição potencial de 3 trabalhadores	12
	Exposição potencial de 4 trabalhadores	16
	Exposição potencial de 5 ou mais trabalhadores	20
Frequência da exposição (FE)	Atividades com exposição a NM que correspondam a situações pontuais do processo produtivo. Atividades com exposição a NM que ocorrem de forma pontual no máximo até 1 vez por mês (ex. situações acidentais ou pontuais)	4
	Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo, até 3 vezes por mês	8
	Atividades com exposição a NM ocorrem de forma pontual, no máximo, duas vezes por semana	12
	Atividades com exposição a NM que ocorrem ao longo do dia de forma não contínua, 3 ou mais dias por semana	16
	Periodicidade diária: atividades com exposição a NM que ocorrem de forma contínua e diariamente	20

Desempenho dos sistemas de prevenção

O desempenho dos sistemas de prevenção é classificado em 5 patamares: Desempenho muito bom, bom, aceitável, fraco e medíocre, tal como apresentado na tabela VI relativa à classificação do desempenho dos sistemas de prevenção. Os valores de classificação do desempenho dos sistemas de prevenção são igualmente apresentados na tabela VI.

Tabela VI - Classificação do desempenho dos sistemas de prevenção (Método MIAR^{nano})

DESEMPENHO DOS SISTEMAS DE PREVENÇÃO (DSP)		Valor
Desempenho muito bom	Existe uma cultura de melhoria contínua associada ao sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais, com evidências da sua adequada funcionalidade	10
Desempenho bom	Existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais, mas não existem evidências objetivas de uma cultura de melhoria contínua	8
Desempenho aceitável	Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com evidências de práticas funcionais.	6
Desempenho fraco	Não existe um sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais implementado, existindo um sistema de controlo da segurança e saúde ocupacionais, com falhas visíveis no seu funcionamento.	4
Desempenho mediocre	Não existe sistema de gestão de segurança e saúde ocupacionais ou qualquer controlo da segurança e saúde ocupacionais.	0,5

Nível de risco

O Nível de Risco é obtido com base nas classificações da gravidade, da exposição e do desempenho dos sistemas de prevenção existentes na Organização, sendo determinado de acordo com a equação:

$$NR = \frac{G \times Ex}{DSP}$$

NR – Nível de risco; G – Gravidade; Ex – Exposição; DSP – Desempenho dos sistemas de prevenção

Os níveis de risco do método MIAR^{nano} são divididos em 5 níveis, sendo o NR1 o de risco mais baixo e o NR5 o de nível de risco máximo, tal como apresentado na tabela VII relativa a nível de risco pelo método MIAR^{nano}. Os níveis de risco são divididos em 5 patamares, sendo a sua identificação efetuada através de cores: o verde corresponde ao nível baixo (NR1), o amarelo ao nível médio-baixo (NR2), o laranja ao nível médio-alto (NR3), o vermelho ao nível alto (NR4) e o roxo ao nível extremo (NR5).

Tabela VII – Nível de Risco pelo método MIAR^{nano}

Nível de Risco (NR)	Valor
Nível 1 (NR1)	NR1 ≤ 410
Nível 2 (NR2)	410 < NR2 ≤ 2074
Nível 3 (NR3)	2074 < NR3 ≤ 6554
Nível 4 (NR4)	6554 < NR4 ≤ 16000
Nível 5 (NR5)	NR5 > 16000

A priorização das medidas de controlo é determinada de acordo com o nível de risco obtido, tal como apresentado na tabela IX.

Tabela IX – Priorização pelo método MIAR^{nano}

Priorização	Nível de Risco	Significado
I	NR1 ≤ 410	Não requer intervenção.
II	410 < NR2 ≤ 2074	Deve ser alvo de vigilância e de análise de possíveis melhorias.
III	2074 < NR3 ≤ 6554	Situação a melhorar, devendo ser adotadas/ revistas as medidas de prevenção e de controlo.
IV	6554 < NR4 ≤ 16000	Situação crítica, que requer correção urgente. Requer uma avaliação de riscos detalhada, com estratégias específicas de medição quantitativa e de caracterização fisico-quimica do NM, tal como a definição e a implementação a curto prazo de ações corretivas e de medidas de prevenção e de controlo.
V	NR5 > 16000	Situação inaceitável, que implica paragem imediata da atividade/tarefa. Para retomar a atividade será necessária uma avaliação de riscos detalhada, com estratégias específicas de medição quantitativa e de caracterização fisico-quimica do NM, tal como a definição e a implementação imediata de ações corretivas e de medidas de prevenção e de controlo.

Ficha de atividade

Tabela X - Ficha de atividade

Denominação da tarefa/ atividade:
Descrição/ Fotos:

Parâmetro	Características	Classificação/ Pontuação
Designação do nanomaterial e número CAS		
Toxicidade do material na forma nanométrica, caso exista (Classificação CLP/GHS)		
Toxicidade do material análogo (não nanométrico) (Classificação CLP/GHS)		
Tamanho médio do nanomaterial		
Forma do nanomaterial		
Solubilidade do nanomaterial		
Estado físico do nanomaterial		
Quantidade de nanomaterial		
	Gravidade	
Extensão do impacto (Número de trabalhadores expostos)		

Frequência da exposição		
	Exposição	
Desempenho dos sistemas de prevenção e de controlo		
	Nível de risco	

Medidas de controlo dos riscos

O método MIAR^{nano} considera que a cada nível de risco corresponde um nível de priorização das ações a serem adotadas. Estas ações são sempre analisadas caso a caso, enquadradas no nível de risco correspondente e sendo selecionadas tendo em conta a hieraquia das medidas de controlo, apresentada na figura I:

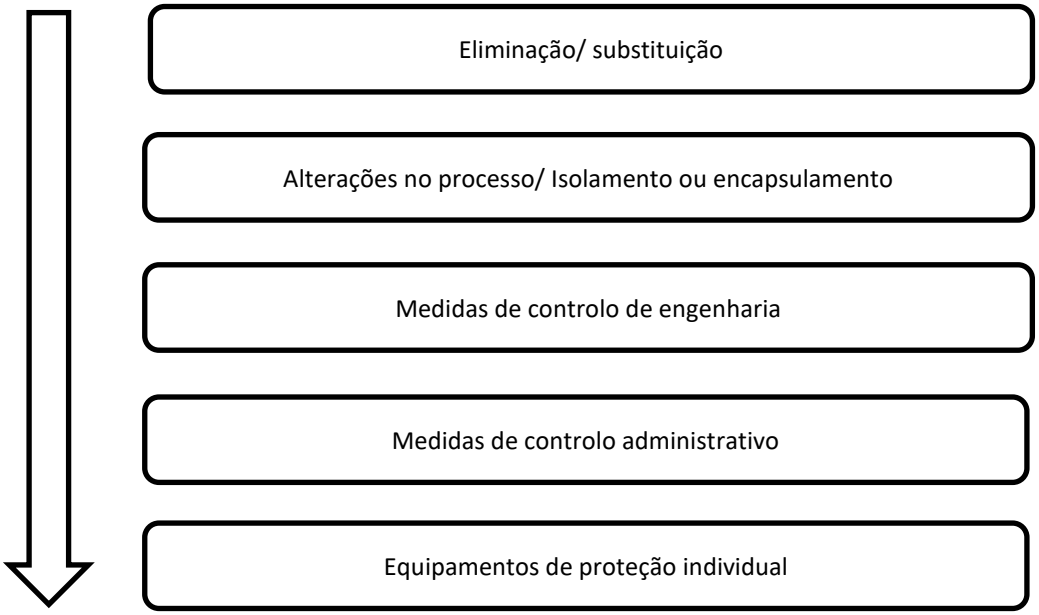


Figura I – Hierarquia das medidas de controlo

- Eliminação/ substituição: Eliminar os riscos apresentados por determinado MNM evitando, sempre que possível, a sua utilização ou substituindo-o por um agente menos perigoso, levando em consideração suas condições de uso.
- Alterações no processo/ Isolamento ou encapsulamento: Alterar o processo ou as condições do processo, sempre que possível, de modo a minimizar a exposição a NM. Por exemplo, pela manipulação de MNM em meio liquido, pela redução da MNM manipulados ou pela alteração de procedimentos de trabalho para minimizar a exposição. Realização das operações que envolvam a libertação de NM no ar em instalações que permitam a operação remota a partir de uma área protegida.
- Medidas de controlo de engenharia: Utilização de ventilação por extração nos processos com probabilidade de formação de poeira. Recomendável o uso de corte em húmido no caso de artigos sólidos contendo NM.

- Medidas de controlo administrativo: Controlo por procedimentos, desenvolvidos tendo em vista o manuseamento seguro dos MNM, nomeadamente: programas de rotação de tarefas para minimizar a exposição individual, a redução do número de pessoas expostas ou do tempo gasto pelos colaboradores no processo, a limitação do processo a áreas específicas, proibindo o acesso às mesmas a pessoas não autorizadas. Os trabalhadores potencialmente expostos a MNM deverão ser consultados e informados acerca dos riscos específicos dos nanomateriais, dos efeitos potenciais sobre a saúde decorrentes da exposição e da necessidade de medidas específicas, sendo dada formação sobre as medidas de controlo implementadas. As medidas administrativas incluem ainda o plano de gestão da emergência e a vigilância médica dos trabalhadores expostos.
- Equipamentos de proteção individual (EPI): Os EPI constituem uma medida de controlo de último recurso ou um complemento a outras medidas de controlo, ajudando a apoiar níveis elevados de controlo da exposição.

APÊNDICE C – PUBLICAÇÕES DO AUTOR

Pereira A, Meira A, Batista J, Control Banding applied to engineered nanomaterials: Short review, Occupational Safety and Hygiene V – Arezes et al. (Eds), Taylor & Francis Group, London, ISBN, 2017.

Resumo:

Control Banding (CB) methodology is one of the approaches developed on assessment and management of the risk of hazardous substances exposure. In the last decade, several CB tools were developed regarding workers' exposure to nanomaterials.

This review intends to identify CB methods already applied in occupational settings in industrial activities and laboratories with exposure to nanomaterials, aiming to help the selection of a CB tool to be applied in a specific scenario, allowing to achieve most reliable results.

The results of the data base search revealed seven CB tools applied to laboratories and industrial activities. Although the similarities, these tools present differences that may affect the consistency of the resulting conclusions.

CB methodologies allow to define priorities in applying adequate control measures. However, the results also indicate that workplaces' measurements and its comparison with CB results are valuable to support possible future adjustments to seek more consistent results.

Pereira A, Costa, J. Torres, Meira A, Batista J, Health effects on workers exposed to engineered nanomaterials: Short Review, Occupational Safety and Hygiene V – Arezes et al. (Eds), Taylor & Francis Group, London, ISBN, 2017.

Resumo:

The huge increase in the nanotechnology industry has also resulted in an enormous growth in in the number of workers exposure to nanoparticles. Consequently, researches has been carried out regarding health and safety risks of engineered nanomaterials and the regulation of potential new hazards is a global concern. However, little is known about the impact of engineered nanomaterials in human health.

This short review purpose is to identify the potential human health effects resulting from occupational exposure to engineered nanomaterials, supported on data base search.

The article search revealed 5 studies on health effects performed in work-places and 14 in vitro and in vivo studies. Lung inflammatory effects, cytoxicity, oxidative stress and DNA damage were the most referred as potential health effects. However, more studies are still needed to obtain reliable data about nanomaterials effects on human health.

Meira A, Batista J, Pereira A, Métodos de bandas de controlo para avaliação de risco de exposição a nanopartículas fabricadas, Metodologia de análise de riscos através de estudos de casos, RISCOS - Associação Portuguesa de Riscos, Prevenção e Segurança, Coimbra, 2018

Resumo:

Os métodos matriciais com recurso a bandas de controlo (BC) são globalmente utilizados para avaliação e gestão do risco ocupacional em situações onde o conhecimento técnico e científico é incipiente.

Neste trabalho, apresentam-se os principais métodos BC disponíveis para implementação em locais de trabalho para o controlo do risco de exposição dos trabalhadores que operam nas áreas da produção de nanopartículas, assim como as suas diferenças e similitudes.

Verificou-se que, estas abordagens permitem categorizar os riscos, facilitando a sua gestão. Contudo, não foram encontradas evidências da validação científica de nenhum dos métodos.

ANEXOS

ANEXO A – Fichas de dados de segurança

YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA (Granulated)

1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/MIXTURE AND OF THE COMPANY

1.1. Product Identifier

Code: **YSZG (2YSZG, 3YSZG, 4YSZG, 5YSZG, 8YSZG, 10YSZG)**

Product name: **YSZG - Yttria Stabilized Zirconia**

Chemical name and synonym: **Yttrium Zirconium Oxide (Granulated)**

1.2. Relevant identified uses of the substances or mixture and uses advised against

Intended use: Various structural ceramic components (example: pistons, plungers, knives, wear components for the wire drawing industry such as capstans, precision measuring gauges and other customized products), corrosion and wear resistance applications (ceramic ball valves), among others. Professional use, service life after industrial or professional use, industrial use and formulation, including reception and storage of raw material, processing raw material, equipment cleaning and waste management.

1.3. Details of the supplier of the safety data sheet

Name: **Innovnano - Materiais Avançados, SA.**

Adress: **iParque, lote 13, Apartado 7030**

3040-540 Coimbra

Portugal

Tel. (+351) 239 002 850

Fax (+351) 239 002 869

Email address of the competent person responsible for the Safety Data Sheet:

andrea.pereira@innovnano-materials.com

Registration number: 01-2119985905-19-0010.

1.4. Emergency phone

For urgent inquiries refer to: (+351) 808 250 143

2. HAZARDS IDENTIFICATION

2.1. Classification of the substance or mixture

The product is not classified as hazardous pursuant to the provisions set forth in EC Regulation 1272/2008 (CLP) (and subsequent amendments and supplements).

Hazard classification and indication: Not applicable.

2.2. Label elements

This product is not subject to hazard labeling pursuant to EC Regulation 1272/2008 (CLP) and subsequent amendments and supplements.

Signal words: Not applicable.

Hazard statements: Not applicable.

Precautionary statements: Not applicable.

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%.

3. COMPOSITION / INFORMATION ON INGREDIENTS

3.1. Substances

IDENTIFICATION	CONC. %
YTTRIUM ZIRCONIUM OXIDE	
CAS. 64417-98-7	96 – 99
EC. 264-885-7	
HAFNIUM OXIDE	
CAS. 12055-23-1	1,0 – 3,0
EC. 235-013-2	
ALUMINIUM OXIDE	
CAS. 1344-28-1	<1
EC. 215-691-6	

The product does not contain substances classified as being hazardous to human health or the environment pursuant to the provisions Regulation (EU) 1272/2008 (CLP) (and subsequent amendments and supplements) in such quantities as to require the statement.

3.2. Mixtures

Not applicable.

4. FIRST AID MEASURES

4.1. Description of first aid measures

No episodes of harm to the staff authorized to use the product have been reported. The following general measures should be adopted as necessary:

INHALATION: Move the person away from the contaminated area into fresh air. Consult a doctor in the event of any complaints.

SKIN CONTACT: Remove all contaminated clothing and footwear. Wash off with water. Use appropriate protective equipment when treating a contaminated person. Consult a doctor in the event of any complaints.

EYE CONTACT: Rinse with running water whilst keeping the eyes wide open (at least 15 minutes). After initial flushing, remove any contact lenses and continue flushing. If irritation persists, consult a doctor. Show this sheet to the doctor.
INGESTION: NEVER attempt to induce vomiting. Wash out mouth with water. Do not give anything to drink. Consult a doctor in the event of any complaints.
PROTECTION OF FIRST-AIDERS: Avoid exposure. If a great quantity of dust is formed use respiratory protection with a particle filter, appropriate gloves, goggles and protective clothing.
FURTHER INFORMATION: Place contaminated clothing in a sealed bag for disposal.

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

No episodes of damage to health ascribable to the product have been reported.

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

Information not available.

5. FIRE FIGHTING MEASURES

5.1. Extinguished media

SUITABLE EXTINGUISHING EQUIPMENT: Preferable use: water or foam. All types of extinguishing agents are permitted.
UNSUITABLE EXTINGUISHING EQUIPMENT: None. If there is a fire close by, use suitable extinguishing agents.

5.2. Special hazards arising from the substance or mixture

SPECIFIC HAZARDS: Not combustible. Does not present any particular risk in the event of a fire.
HAZARDS CAUSED BY EXPOSURE IN THE EVENT OF FIRE: 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 firefighting 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).

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

6.1. Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Prevent formation of clouds of dust. Do NOT intervene without a dust mask. Personal protective equipment: 1 Safety spectacles (goggles), suitable protective clothing, appropriate gloves and respiratory protection device with a particle filter (personal protective equipment under Section 8 of the safety data sheet).

6.2. Environmental precautions

This product does not present any particular risk for the environment. Prevent dispersion. The product must not penetrate the sewer system or come into contact with surface water or ground water.

6.3. Methods and material for containment and cleaning up

RECOVERY: Collect up the product and place it in a spare container, suitable labeled.
CLEANING/DECONTAMINATION: Wash contaminated area with large amounts of water.

6.4. Reference to other sections

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

7. HANDLING AND STORAGE

7.1. Precautions for safe handling

TECHNICAL MEASURES: Does not necessitate any specific/particular technical measures, other than those concerning the handling of powders.
MEASURES: Avoid the formation of spread of dust in the atmosphere.
SAFE HANDLING ADVICE: Only use in well-ventilated areas.

7.2. Conditions for safe storage, including any incompatibilities

TECHNICAL MEASURES: Does not require any specific or particular technical measures.
STORAGE CONDITIONS: Stable under normal storage conditions.
INCOMPATIBLE PRODUCTS: Acids; H_2O_2.
PACKAGING: Product must only be kept in the supplier's packaging.
PACKAGING MATERIALS: Plastic materials.

7.3. Specific end use(s)

Information not available.

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

8.1. Control parameters

Regulatory References:

PT	Portugal (VLE)	NP 1796:2014
	TLV – ACGIH	ACGIH 2014

Threshold Limit Values (mg/m³)		
	TWA/8h	**STEL/15min**
Zirconium and compounds, as Zr	5,0 mg/m³	10,0 mg/m³
Additional information	--	--

8.2. Exposure controls

During the risk assessment process, it is essential to take into consideration the ACGIH occupational exposure levels for inert particulate otherwise classified (PNOC respirable fraction: 3 mg/m³; PNOC inhalable fraction: 10 mg/m³). For values above these limits, use a P type filter, whose class (1, 2 or 3) must be chosen according to the outcome of risk assessment. 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.

ENGINEERING MEASURES
Ensure good ventilation of the work station.

HAND PROTECTION
Protect hands with appropriate protective gloves. Protective gloves must be chosen according to the function of the work station: other chemicals which may be handled, physical protection necessary (resistance to cutting, puncture, heat), dexterity required. Use suitable chemical-resistant protective gloves (compliant with Standard EN 374-1).

SKIN PROTECTION
Wear 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.

EYE PROTECTION
Wear airtight protective goggles (see standard EN 166).

RESPIRATORY PROTECTION
If dust is generated, use a type P filtering facemask (see standard EN 149) or equivalent device, whose class (1, 2 or 3) and effective need, must be defined according to the outcome of risk assessment.

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

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

9.1. Information on basic physical and chemical properties

Appearance	White powder
Colour	White
Odour	Odourless
Odour threshold	Not available
pH	Not applicable
Melting point / freezing point	2700 °C
Initial boiling point	Not applicable
Boiling range	Not available
Flash point	Not applicable
Evaporation rate	Not available
Flammability (solid, gas)	Non-flammable
Lower inflammability limit	Not applicable
Upper inflammability limit	Not applicable
Explosive properties	Non-explosive
Lower explosive limit	Not applicable
Upper explosive limit	Not applicable

Vapour pressure	Not available
Vapour density	Not available
Relative density	1,0 g/cm^3
Solubility	Insoluble/slightly soluble in water
Partition coefficient: n-octanol/water	Not available
Auto-ignition temperature	Not sensitive for self-ignition
Decomposition temperature	Not available
Viscosity	Not applicable
Oxidizing properties	Non-oxidizing

9.2. Other information

Information not available.

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

No hazardous reactions are foreseeable in normal conditions of use and storage.

10.4. Conditions to avoid

No dangerous reactions known under normal conditions of use. Keep away from moisture and heat. Avoid generation of dust.

10.5. Incompatible materials

Materials to avoid: acids.

10.6. Hazardous decomposition products

None.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

According to currently available data, this product has not yet produced health damages. Anyway, it must be handled carefully according to good industrial practices. This product may have slight health effects on sensitive people, by inhalation and/or cutaneous absorption and/or contact with eyes and/or ingestion.

11.1. Information on toxicological effects

Acute toxicity

Acute oral toxicity (Rat)	LD_{50} >2000 mg/kg bw (OECD 401)
Acute inhalation toxicity (Rat)	LC_{50} >4.3 mg/l (4h) (OECD 436/ EPA OPPTS 870.1300)
Acute toxicity (Dermal and other routes)	No relevant information available

Irritation/ Corrosion

Skin irritation (Rabbit)	Not irritating (OECD 404)
Eye irritation (Rabbit)	Not irritating (OECD 405)
Respiratory tract irritation/ Corrosivity	No relevant information available

Sensitization

Skin sensitization (Guinea pig)	Not sensitizing (OECD 406)
Respiratory sensitization	No relevant information available

Repeated Dose Toxicity

Repeated dose toxicity: Oral (Cat)	NOAEL ≥ 78g/animal (9-week exposure of kittens via the diet)
Repeated dose toxicity: Oral (Rat)	NOAEL (systemic effects) ≥ 1000mg/kg bw/day (OECD 422)
Repeated dose toxicity: Oral (Rat)	NOAEL ≥ 3150-7080mg/kg bw/day (OECD 408)
Repeated dose toxicity: Inhalation (Other: laboratory animals, no further data available)	NOAEL ≥3.5 mg/m³ (Zirconium oxide dust inhaled at respirable particle sizes for 1 year at 3.5mg of Zr/m³)
Repeated dose toxicity: Inhalation (Other: Dog, rabbit, rat)	NOAEC ≥ 100.8 mg/m³ air (OECD 412)
Repeated dose toxicity: Inhalation (Other: cat, dog, guinea pig, rabbit, rat)	NOAEC ≥ 15.4 mg/m³ air (OECD 413)
Repeated Dose Toxicity: Dermal (Systemic effects)	No relevant information available
Repeated Dose Toxicity: Dermal (Local effects)	No relevant information available
Repeated Dose Toxicity: Other routes	No relevant information available

Mutagenicity

Mutagenicity (S.typhimurium, other: TA97a, TA98b, TA100, TA102, TA1535)	Negative (OECD 471)
Mutagenicity (Mouse lymphoma L5178Y cells)	Negative (OECD 476)
Mutagenicity (Lymphocytes: cultured peripheral human lymphocytes)	Negative (OECD 473)

Carcinogenicity (Oral, inhalation, dermal, other routes): No relevant information available

Reproductive toxicity

Reproductive toxicity: reproductive effects: Oral (Rat)	NOAEL(P) ≥ 1000mg/kg bw/day (OECD 422)
Reproductive toxicity: developmental effects: Oral (Rat)	NOAEL(F1) ≥ 1000mg/kg bw/day (OECD 422)

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

Short-term effects: Fish (Brachydanio rerio)	LC_{50} (96 h) >100 mg/l (OECD 203)
Short-term effects: Aquatic invertebrates (Daphnia magna)	EC_{50} (48h) >100% saturated solution (EU Method C.2)
Short-term effects: Aquatic invertebrates (Daphnia magna)	LC_{50} (48h) >100% saturated solution (OECD 202)
Effects: Algae and aquatic plants (Desmodesmus subspicatus)	EC_{50} (72h) >100 mg/l; NOEC (72h): 32 mg/l (OECD 201 / EU Method C.3)
Effects: Algae and aquatic plants (Desmodesmus subspicatus)	EC_{50} (72 h): > 100 mg/l; EC_{50} (72 h): > 42 µg/l; NOEC (72 h): 32 mg/l; NOEC (72 h): 4 µg/l (OECD 201 / EU Method C.3)
Effects: Terrestrial plants (Lycopersicon esculentum)	NOEC (7 d) ≥ 517.4 mg/kg; NOEC (7 d) ≥264 mg/kg; NOEC (7 d) ≥ 703.4 mg/kg; NOEC (7 d) ≥ 450 mg/kg (EPA OPPTS 850.4230)

12.2. Persistence and degradability

Information not available.

12.3. Bioaccumulative potential

Information not available.

12.4. Mobility in soil

Adsorption coefficient: soil	log Kp: 4.72 (untreated soil) / log Kp: 4.67 (calcareous soil) / log Kp: 4.76 (red earth) Kd: 6000 at 20 °C (% Org. C: 31.8) (Soil A, Kp expressed as L/kg dw) Kd: 30000 at 20 °C (% Org. C: 33.6) (Soil B, Kp expressed as L/kg dw) (OECD 106)
Adsorption coefficient: sediment	log Kp: 5.04/ log Kp > 6.57 (for sediment-por water from Hanoi Rivers) log Kp: 5.47 (average for sediments from sites along the Biesbokspruit) log Kp: ≥ 5.12 — ≤ 5.92 (range for sediments from sites along the Biesbokspruit)
Adsorption coefficient: suspended particulate matter	log Kd: 6.26 (suspended particulate matter, St. Lawrence River) log Kd: 5.51 (suspended particulate matter, effluent from Montreal City purification plant)

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.

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

13.1. Waste treatment methods

RESIDUES FROM PRODUCT: Dispose of materials or solid residues at a licensed site. Keep waste separate. Because of

possible pollution, remove as industrial waste or hazardous waste.
CONTAMINATED PACKAGING: Clean with water. Entrust the thoroughly decontaminated packaging to a licensed waste-contractor.
METHODS OF DISPOSAL: disposal according to the local legislation.

14. TRANSPORT INFORMATION

14.1. UN number
Not regulated.
14.2. UN proper shipping name
Not regulated.
14.3. Transport hazard class(es)
Not regulated.
14.4. Packing group
Not regulated.
14.5. Environmental hazards
Not regulated.
14.6. Special precautions for user.
Not regulated.

15. REGULATORY INFORMATION

15.1. Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture
Seveso category: None
Restrictions relating to the product or contained substances pursuant to Annex XVII to EC Regulation 1907/2006 Product: None
Substances in Candidate List (Art. 59 REACH): None.
Substances subject to authorization (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: Information not available.

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

16. OTHER INFORMATION

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).
- ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
- PNOC: Particles Not Otherwise Classified.

GENERAL BIBLIOGRAPHY:

1. Regulation (EU) 1907/2006 (REACH) of the European Parliament
2. Regulation (EU) 1272/2008 (CLP) of the European Parliament
3. Regulation (EU) 790/2009 (I Atp. CLP) of the European Parliament

4. Regulation (EU) 2015/830 of the European Parliament
5. Regulation (EU) 286/2011 (II Atp. CLP) of the European Parliament
6. Regulation (EU) 618/2012 (III Atp. CLP) of the European Parliament
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
- 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
- ECHA website
- MOZO, Guidance of Safe Use Yttrium Zirconium Oxide, 2014.
- MOZO, Chemical Safety Report Yttrium Zirconium Oxide, 2014.

Note for users:

The information contained in the present sheet is 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.

Employers should use this information only as a supplement to other information gathered by them, and should make independent judgement of suitability of this information to ensure proper use and protect the health and safety of employees.

This information is furnished without warranty, and any use of the product not in conformance with this Material Safety Data Sheet, or in combination with any other product or process, is the responsibility of the user.

Information contained in this document is provided to the best of our knowledge and experience. The information given and the recommendations made herein are based on our research and are believed to be accurate but no graduation of the accuracy is made. In every case we urge and recommended that purchasers, before using any product in full scale production, make their own satisfaction whether the product is of acceptable quality and is suitable for their particular purposes under their own operating conditions. No representative of ours has any authority to waive or change the foregoing provisions but subject to such provisions, our engineers are available to assist purchasers in adapting our products to their needs and the circumstances prevailing in their business.

Please contact INNOVNANO to see if the document has been revised.

Nickel alloy yttria stabilized zirconia composite

1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/MIXTURE AND OF THE COMPANY

1.1. Product Identifier

Code: **YSZ-MM (2YSZ 3,5%-MM; 2YSZ 6,0%-MM; 2YSZ 8,0%-MM)**

Product name: **Nickel alloy yttria stabilized zirconia composite**

Chemical name and synonym: **Nickel alloy yttria stabilized zirconia composite**

1.2. Relevant identified uses of the substances or mixture and uses advised against

Intended use: Various structural ceramic components (example: pistons, plungers, knives, wear components for the wire drawing industry such as capstans, precision measuring gauges and other customized products), corrosion and wear resistance applications (example: ceramic ball valves), among others.

1.3. Details of the supplier of the safety data sheet

Name: **Innovnano - Materiais Avançados, SA.**

Adress: **iParque, lote 13, Apartado 7030**
3040-540 Coimbra
Portugal
Tel. (+351) 239 002 850
Fax (+351) 239 002 869

Email address of the competent person responsible for the Material Safety Data Sheet:
andrea.pereira@innovnano-materials.com

Registration number: Preregistration valid until 31th May, 2018, according to Article 23 of REACH.

1.4. Emergency phone

For urgent inquiries refer to: (+351) 808 250 143

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 EC Regulation 1907/2006 and subsequent amendments.
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:

Carcinogenicity, category 2	H351	Suspected of causing cancer.
Specific target organ toxicity - repeated exposure, category 2	H373	May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
Skin sensitization, category 1	H317	May cause an allergic skin reaction.

2.2. Label elements

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



Signal words: Danger

Hazard statements:

H351	Suspected of causing cancer.
H373	May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
H317	May cause an allergic skin reaction.

Precautionary statements:

P201	Obtain special instructions before use.
P280	Wear protective gloves / clothing and eye / face protection.
P302+P352	IF ON SKIN: Wash with plenty of water.
P308+P313	IF exposed or concerned: Get medical advice / attention.

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%.

3. COMPOSITION / INFORMATION ON INGREDIENTS

3.1. Substances

IDENTIFICATION	CONC. %	CLASSIFICATION 1272/2008 (CLP)
YTTRIUM ZIRCONIUM OXIDE		
CAS. 64417-98-7 EC. 264-885-7	89,0 – 96,0	–
HAFNIUM OXIDE		
CAS. 12055-23-1 EC. 235-013-2	1,0 – 3,0	–
NICKEL (100% metallic element)		
CAS. 7440-02-0 EC. 231-111-4	2,0 – 8,0	Carc. 2 H351, STOT RE 1 H372, Skin Sens. 1 H317

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

3.2. Mixtures

Information not relevant.

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 authorized by a doctor.

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

For symptoms and effects caused by the contained substances, see chap. 11.

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

Information not available.

5. FIRE FIGHTING MEASURES

5.1. Extinguished media

SUITABLE EXTINGUISHING EQUIPMENT: The extinguishing equipment should be of the conventional kind: carbon dioxide, foam, powder and water spray.

UNSUITABLE EXTINGUISHING EQUIPMENT: None in particular.

5.2. Special hazards arising from the substance or mixture

HAZARDS CAUSED BY EXPOSURE IN THE EVENT OF FIRE: Do not breathe combustion products. The product is combustible and, when the powder is released into the air in sufficient concentrations and in the presence of a source of ignition, it can create explosive mixtures with air. Fires may start or get worse by leakage of the solid product from the container, when it reaches high temperatures or through contact with sources of ignition.

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 firefighting 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).

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

6.1. Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

If there are no contraindications, spray powder with water to prevent the formation of dust. Avoid breathing vapours/mists/gases. 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.

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

Use spark-proof mechanical equipment to collect the leaked product and place it in containers for recovery or disposal. If there are no contraindications, use jets of water to eliminate product residues. Make sure the leakage site is well aired. Check incompatibility for container material in section 7. 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.

7. HANDLING AND STORAGE

7.1. Precautions for safe handling

Before handling the product, consult all the other sections of this material safety data sheet. Avoid leakage of the product into the environment. Do not eat, drink or smoke during use. Remove any contaminated clothes and personal protective equipment before entering places in which people eat.

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. Keep containers away from any incompatible materials, see section 10 for details.

7.3. Specific end use(s).

Information not available.

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

8.1. Control parameters

Regulatory References:

PT	Portugal	NP 1796:2014
	TLV – ACGIH	ACGIH 2014

	TLV – TWA	STEL
Zirconium and compounds, as Zr	5 mg/m³	10 mg/m³
Yttrium and compounds, as Y	1 mg/m³	--
Hafnium and compounds, as Hf	0,5 mg/m³	--
Nickel (Elemental)	1,5 mg/m³	--
Additional information	--	

During the risk assessment process, it is essential to take into consideration the ACGIH occupational exposure levels for inert particulate otherwise classified (PNOC respirable fraction: 3 mg/m3; PNOC inhalable fraction: 10 mg/m3). For values above these limits, use a P type filter, whose class (1, 2 or 3) must be chosen according to the outcome of risk assessment.

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. Personal protective equipment must be CE marked, showing that it complies with applicable standards. Provide an emergency shower with face and eye wash station. Exposure levels must be kept as low as possible to avoid significant build-up in the organism. Manage personal protective equipment to guarantee maximum protection (e.g. reduction in replacement times).

HAND PROTECTION: In the case of prolonged contact with the product, protect the hands with penetration-resistant work gloves (see standard EN 374). Work glove material must be chosen according to the use process and the products that may form. Latex gloves may cause sensitivity reactions.

SKIN PROTECTION: Wear 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.
EYE PROTECTION: Wear airtight protective goggles (see standard EN 166).
RESPIRATORY PROTECTION: If the operator is exposed to a carcinogenic or mutagenic agent, wear a type FFP3 facemask, (see standard EN 149). 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.
ENVIRONMENTAL EXPOSURE CONTROLS: The emissions generated by manufacturing processes, including those generated by ventilation equipment, should be checked to ensure compliance with environmental standards.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

9.1. Information on basic physical and chemical properties

Appearance	Powder
Colour	Gray
Odour	Odourless
Odour threshold	Not applicable
pH	Not available
Melting point / freezing point	Not available
Initial boiling point	Not applicable
Boiling range	Not available
Flash point	Not applicable
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	Not available
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
Oxidizing properties	Not available

9.2. Other information

Solid content: 100.00 %
VOC (Directive 2010/75/EC): 0
VOC (volatile carbon): 0

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

No hazardous reactions are foreseeable in normal conditions of use and storage.

10.4. Conditions to avoid

None in particular. However, the usual precautions used for chemical products should be respected.

10.5. Incompatible materials

Information not available.

10.6. Hazardous decomposition products

Information not available.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

11.1. Information on toxicological effects

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.
This product must be handled carefully because of its possible carcinogenic effects. Anyway, currently available data do not allow us to comprehensively assess this product.
This product may cause functional disorders or morphological mutations after repeated or prolonged exposure and/or may accumulate inside the human body and is thus graded as dangerous.

Upon contact with skin, this product causes sensitization (dermatitis). Dermatitis derives from skin irritation on the areas which repeatedly come into contact with the sensitizing agent. Cutaneous lesions may include: erythemas, edemas, papules, vesicles, pustules, scurvies, ulcerations and exudative phenomena, whose intensity varies according to illness seriousness and affected areas. Erythemas, edemas and exudative phenomena prevail during the acute phase. Scurfy skin, dryness, ulcerations and skin thickening prevail during the chronic phase.

NICKEL
LD50 (Oral) > 9000mg/kg Rat

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
Information not available.

12.2. Persistence and degradability
NICKEL
Biodegradability: Information not available.

12.3. Bioaccumulative potential
NICKEL
BCF.

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.

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 authorized waste management firm, in compliance with national and local regulations.

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

14. TRANSPORT INFORMATION

14.1. UN number

Not applicable.

14.2. UN proper shipping name

Not applicable.

14.3. Transport hazard class(es)

Not applicable.

14.4. Packing group

Not applicable.

14.5. Environmental hazards

Not applicable.

14.6. Special precautions for user.

Not applicable.

14.7. Transport in bulk according to Annex II of MARPOL73/78 and the IBC Code.

Information not relevant.

15. REGULATORY INFORMATION

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

Seveso category: None

Restrictions relating to the product or contained substances pursuant to Annex XVII to EC Regulation 1907/2006 Product:
Contained substance:
Point: 27 Nickel

Substances in Candidate List (Art. 59 REACH): None.

Substances subject to authorization (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.

16. OTHER INFORMATION

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

Carc. 2	Carcinogenicity, category 2
STOT RE 1	Specific target organ toxicity - repeated exposure, category 1
STOT RE 2	Specific target organ toxicity - repeated exposure, category 2
Skin Sens. 1	Skin sensitization, category 1
H351	Suspected of causing cancer.
H372	Causes damage to organs through prolonged or repeated exposure.
H373	May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
H317	May cause an allergic skin reaction.

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).
- PNOC: Particles Not Otherwise Classified.

GENERAL BIBLIOGRAPHY:

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

Note for users:
The information contained in the present sheet is 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.
Employers should use this information only as a supplement to other information gathered by them, and should make independent judgement of suitability of this information to ensure proper use and protect the health and safety of employees.

This information is furnished without warranty, and any use of the product not in conformance with this Material Safety Data Sheet, or in combination with any other product or process, is the responsibility of the user.
Information contained in this document is provided to the best of our knowledge and experience. The information given and the recommendations made herein are based on our research and are believed to be accurate but no graduation of the accuracy is made. In every case, we urge and recommended that purchasers, before using any product in full scale production, make their own satisfaction whether the product is of acceptable quality and is suitable for their particular purposes under their own operating conditions. No representative of ours has any authority to waive or change the foregoing provisions but subject to such provisions, our engineers are available to assist purchasers in adapting our products to their needs and the circumstances prevailing in their business.

Please contact INNOVNANO to see if the document has been revised.

ANEXO B – Medições da densidade (picnometria)

B1. Densidade real da YSZ (picnometria)

micromeritics®

INNOVNANO

AccuPyc II 1340 V1.05 Unit 1 Serial #: 935 Page 1

Sample: 2YSZG-L1801PA806-PFN-A0-E
Operator:
Submitter:
Bar Code:
File: C:\1340\DATA\005-138.SMP

Analysis Gas: Helium
Reported: 10-08-2018 12:51:29
Sample Mass: 13.0358 g
Temperature: 23.35 °C
Number of Purges: 10

Analysis Start: 10-08-2018 10:44:06
Analysis End: 10-08-2018 11:06:03
Equilib. Rate: 0.005 psig/min
Expansion Volume: 9.1714 cm³
Cell Volume: 11.2090 cm³

Summary Report

Sample Volume
Average: 2.3368 cm³
Standard Deviation: 0.0013 cm³

Sample Density
Average: 5.5784 g/cm³
Standard Deviation: 0.0032 g/cm³

B2. Densidade real da YSZ-MM (picnometria)

micromeritics®

INNOVNANO

AccuPyc II 1340 V1.05 Unit 1 Serial #: 935 Page 1

Sample: 2YSZ MU-L16012280-RFN-A-A0
Operator:
Submitter:
Bar Code:
File: C:\1340\DATA\002-967.SMP

Analysis Gas: Helium
Reported: 31-10-2016 19:07:44
Sample Mass: 11.9855 g
Temperature: 20.63 ℃
Number of Purges: 10

Analysis Start: 31-10-2016 18:35:01
Analysis End: 31-10-2016 19:07:39
Equilib. Rate: 0.005 psig/min
Expansion Volume: 9.1754 cm³
Cell Volume: 11.1980 cm³

Summary Report

Sample Volume
Average: 2.0663 cm³
Standard Deviation: 0.0000 cm³

Sample Density
Average: 5.8004 g/cm³
Standard Deviation: 0.0000 g/cm³