

Evaluación de la influencia de las propiedades físicas del cuarzo sobre su poder de emisión de polvo

Trabajo final de Máster



Autor: Sara Estupiñá Ariño

Tutor: Eliseo Monfort

Fecha: Septiembre 2016

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero mostrar mi agradecimiento a mi tutor del trabajo Eliseo Monfort y a Ana López, por su apoyo y dedicación que me han dado durante los últimos meses. Gracias a su tiempo, consejos y correcciones he podido llevar a cabo este trabajo satisfactoriamente.

Al proyecto Europeo SILIFE que se ha llevado a cabo en el ITC, ya que parte de la caracterización y los recubrimientos del cuarzo han sido llevados a cabo dentro de este marco.

A mis compañeros de despacho del ITC, Ana y Salva, que han conseguido que me encuentre en un entorno de trabajo agradable y me han aconsejado y ayudado en todo momento.

A mi familia porque gracias a su esfuerzo me han dado la oportunidad de poder cursar un Máster después de finalizar los estudios de grado y además me han animado y apoyado en todas mis decisiones.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Problemática del material particulado	1
1.2 Legislación de exposición laboral.....	5
1.2.1 Material particulado	5
1.2.2 Sílice Cristalina	5
1.3 Reducción de la toxicidad del cuarzo	7
1.3.1 Organosilanos.....	7
1.3.2 Aplicabilidad de los organosilanos para reducir la toxicidad del cuarzo.....	9
1.4 Poder de emisión de polvo (Dustiness).....	9
1.5 Objetivos y alcance	14
1.6 Definiciones y abreviaturas	14
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	16
2.1 Distribución granulométrica	16
2.2 Superficie específica	17
2.3 Morfología	17
2.4 Fluidez (Índice de Hausner).....	18
2.5 Poder de emisión de polvo (Dustiness).....	20
2.6 Potencial zeta	25
2.7 Recubrimiento del cuarzo	26
2.8 Lavado del cuarzo con etanol	30
3. RESULTADOS	32
3.1 Caracterización inicial de cuarzos	32
3.1.1 Dustiness e Índice de Hausner	33
3.1.2 Evaluación del efecto del tamaño de partícula sobre el dustiness.....	34
3.1.3 Evaluación del efecto de la fluidez sobre el dustiness	35
3.1.4 Evaluación del tamaño de partícula medio sobre el IH.....	37
3.1.5 Evaluación del tamaño medio de partícula sobre la superficie específica.	37
3.2 Efecto del recubrimiento de cuarzos sobre el dustiness.....	39
3.2.1 Selección del cuarzo a partir del potencial z	39
3.2.2 Comparativa del comportamiento de los cuarzos antes y después del recubrimiento	41

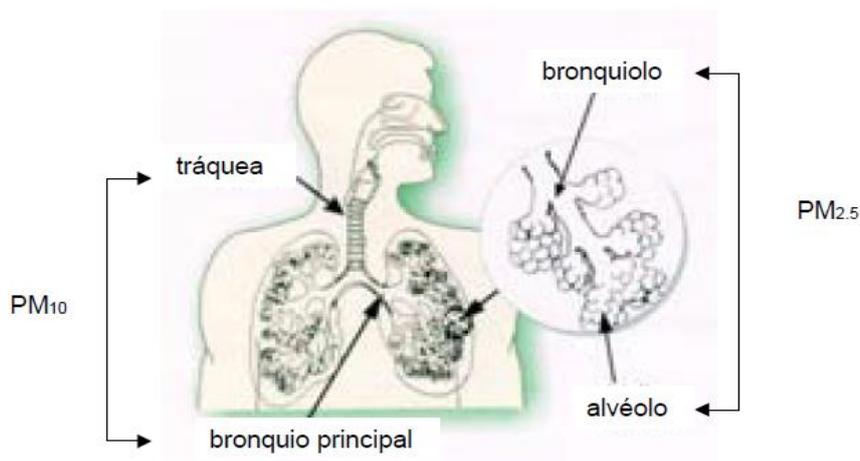
4. CONCLUSIÓN	48
5. RECOMENDACIONES PRÁCTICAS.....	50
6. LÍNEAS FUTURAS	51
7. ANEXOS	52
5.1 Recuperación de datos durante el ensayo de dustiness.....	52
5.2 Recuperación de datos durante el ensayo del índice de Hausner.....	53
5.3 Evaluación de parámetros sobre el dustiness de la fracción respirable.....	54
8. BIBLIOGRAFIA	55

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática del material particulado

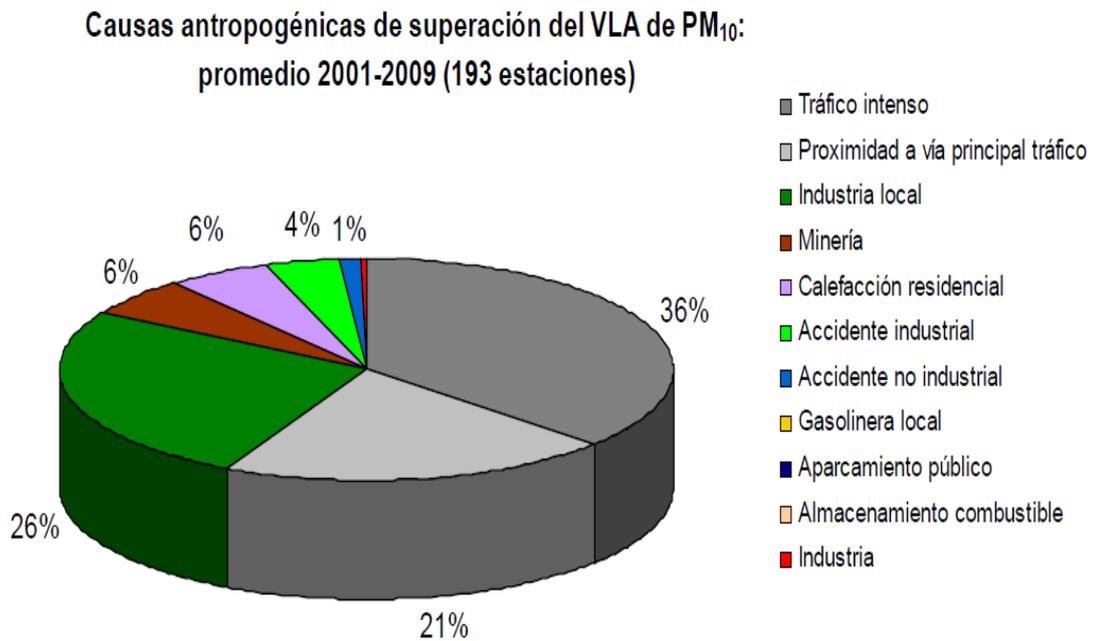
A nivel nacional, tal y como se indica en el Plan Nacional de Mejora de la Calidad de Aire ⁽¹⁾, Ciertas zonas de España presentan una problemática asociada a superaciones de los valores límite de material particulado (PM). Estas superaciones de los valores límite, dan lugar a que sea necesario un control y reducción de las emisiones de PM para evitar o reducir los efectos nocivos que puede tener sobre la salud, el clima, los ecosistemas, etc.

Figura 1. Penetración del PM₁₀ y PM_{2.5} en el aparato respiratorio.



Existen una gran cantidad de fuentes de PM, que pueden ser tanto de origen natural como antropogénico, por lo que resulta de gran complejidad identificar las causas de superación de PM₁₀. En base a la información pública en PRTR, en diversos estudios ^(2,3), se indica que las principales fuentes de PM de origen antropogénico, en orden decreciente, son: el tráfico, la industria local, la proximidad a la carretera, las canteras y minas, la calefacción doméstica y los accidentes industriales (*figura 2*).

Figura 2. Causas antropogénicas de superación del valor límite ambiental (VLA) de PM_{10} ⁽²⁾



En este sentido, las emisiones al aire constituyen uno de los mayores impactos medioambientales de muchas actividades industriales, tanto por focos canalizados como difusos. El elevado grado de implantación de medidas correctoras en focos canalizados, debido a la existencia de valores límite de emisión legislados para partículas en suspensión totales (PST), ha puesto de manifiesto el impacto de las emisiones difusas de PM en la calidad del aire en zonas con elevada actividad industrial. En este sentido, la problemática ambiental asociada a este tipo de emisiones viene asociada mayoritariamente a actividades relacionadas con la gestión de materiales de naturaleza pulverulenta. Estas actividades se localizan principalmente en entornos industriales relacionados con extracción de minerales a cielo abierto, acondicionamiento de materiales minerales para su posterior uso (lavado de caolines, plantas de áridos, etc.) y todas aquellas actividades que consisten en la elaboración de productos o materiales que utilizan como materias primas minerales o materiales pulverulentos a granel (cerámica, fabricantes de cal, acerías, cementeras, etc.)

Figura 3. Ejemplo de emisiones difusas de material particulado en la minería.

Fuente:ITC



Dada la importancia relativa que este tipo de emisiones está adquiriendo en algunas actividades industriales, actualmente se les está prestando una mayor atención, tanto desde un punto de vista normativo como técnico, estableciéndose requisitos específicos para su control en las Autorizaciones Ambientales Integradas (AAI), así como la introducción de la necesidad de cuantificar dichas emisiones en las declaraciones de emisiones requeridas por la Unión Europea (PRTR). Sin embargo, sigue existiendo un gran desconocimiento, a la vez que un vacío normativo importante en lo referente a emisiones difusas, y dado que en muchos casos contribuyen significativamente a las superaciones registradas en calidad de aire se considera de extrema relevancia llevar a cabo estudios de carácter técnico para la determinación de requisitos específicos para el control y el establecimiento de obligaciones tecnológicas y ambientales.

En este sentido, las principales dificultades que se plantean en el control de las emisiones difusas son la cuantificación de las mismas, así como la evaluación de las medidas preventivas y/o correctoras implantadas (cobertura parcial de los montones de material, riego por aspersión con agua y/o con agentes tensoactivos, vallas cortavientos perimetrales, etc.), debido a la dificultad intrínseca que conlleva su medida en instalaciones complejas, con muchas actividades potencialmente generadoras de emisiones difusas y ubicadas en zonas de elevada concentración industrial. Este hecho, conlleva en muchas ocasiones no poder asociar valores medidos a una actividad concreta, por lo que se considera necesario conocer los perfiles químicos de diferentes tipos de fuentes y del aire ambiente para poder realizar una estimación de contribución de fuentes.

Figura 4. Medidas correctoras para minimizar las emisiones difusas. Fuente: ITC



Asimismo, cabe destacar que la elevada complejidad que presenta el estudio de las emisiones difusas de PM radica principalmente en que además de factores de ingeniería de proceso o tecnológicos como el tipo de pretratamiento del material y de las medidas correctoras implantadas, influyen en gran medida las condiciones meteorológicas tales como velocidad y dirección predominante del viento, precipitaciones, estabilidad atmosférica, etc. Estas condiciones meteorológicas a su vez influyen de forma conjunta tanto en la generación de partículas, como en la posterior dispersión de las mismas a la atmósfera.

Estos factores físicos, técnicos y meteorológicos pueden variar ampliamente en función del proceso y de la zona geográfica en la que se ubique la instalación. Por otro lado, las características del material procesado pueden tener un efecto significativo sobre el poder de emisión de polvo del mismo, es decir, sobre su tendencia a generar polvo cuando es sometido a una manipulación.

Por tanto, el interés se centra en estudiar la capacidad que tienen los materiales pulverulentos de producir y emitir polvo al ambiente interno (higiene) y externo (medio ambiente), y estudiar cuales son las características físicas de los materiales pulverulentos que presentan una mayor influencia sobre su poder de emisión de polvo para cuantificarlas, y si es posible, establecer medidas para reducir estas emisiones.

1.2 Legislación de exposición laboral

1.2.1 Material particulado

En España , el INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo) publica anualmente una lista de valores límite de exposición a agentes químicos como valores de referencia para la evaluación y control de los riesgos originados por la exposición de los trabajadores a agentes químicos.

Los conceptos y valores incluidos en este documento son el resultado de una evaluación crítica de los valores límite de exposición establecidos por las por las entidades más relevantes y prestigiosas en la materia, teniendo en cuenta, fundamentalmente, la fecha de su actualización, la fiabilidad de los datos utilizados para el establecimiento de cada uno de ellos y los criterios de la UE para la adopción de los límites de exposición comunitarios. La lista de los valores límite adoptados será ampliada y revisada, al menos anualmente, en función de las necesidades que planteen los cambios en los procesos de producción y la introducción de nuevas sustancias, de los nuevos conocimientos técnicos y científicos, así como de la evolución del marco legal en el que se apliquen.

En el caso de material particulado los límites establecidos por el INSHT en 2015 son los que se detallan en la *tabla 1*.

Tabla 1. Límites INSHT 2015 para partículas (insolubles o poco solubles) no especificadas de otra forma.

Partículas (insolubles o poco solubles) no especificadas de otra forma	VLA-ED (mg/m ³)
Fracción inhalable	10
Partículas (insolubles o poco solubles) no especificadas de otra forma: Fracción respirable	3

No obstante, cabe comentar que estos valores pueden ser más restrictivos en el caso de determinados contaminantes. Por ejemplo, en el caso de la sílice, material objeto de estudio del presente trabajo, cuyos valores límite ambientales se comentan a continuación.

1.2.2 Sílice Cristalina

La inhalación prolongada de partículas de sílice cristalina se conoce desde hace mucho tiempo que causa inflamación pulmonar y el desarrollo de la granulomatosa, una enfermedad fibrosa pulmonar conocida como silicosis ⁽⁴⁻¹¹⁾.

Sin embargo es menos conocido que, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (AIIC) ha clasificado recientemente la sílice cristalina respirable en forma de cuarzo y la cristobalita de fuentes ocupacionales como cancerígena para los seres humanos (categoría 1). En este sentido, los límites de exposición ocupacional (LEP) de cuarzo han sido propuestos por diferentes entidades, como el Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH) y el Comité Científico en Límites de Exposición Ocupacional de E.U. sobre los límites de exposición profesional (CCLEP). Así, por ejemplo, la CCLEP ha recomendado que el LEP debe estar por debajo de 0.05 mg/m³ de polvo de sílice respirable. Como resultado, algunos Estados miembros de la UE están modificando los LEPs de sílice cristalina respirable. Por ejemplo, en Enero de 2015 el Instituto Nacional Española de Seguridad e Higiene en el trabajo ha establecido un LEP para dos formas de sílice cristalina, cuarzo y cristobalita. A continuación, se muestran en la *tabla 2* dichos límites para la fracción respirable.

Tabla 2. Valores límite ambientales para la fracción respirable de la sílice cristalina

Sílice cristalina	VLA-ED (mg/m ³)
Cristobalita (Fracción respirable)	0,05
Cuarzo (Fracción respirable)	0,05

Además, actualmente se encuentra en fase de consulta la inclusión de la sílice cristalina respirable (SCR) en la directiva europea “Carcinogens and Mutagens Directive” (2004/37/EC). En esta propuesta se establecen las medidas a adoptar en la gestión de este tipo de sustancias y se establece un límite para la SCR de 0.1 mg/m³.

Por todo ello, existe una preocupación en algunas actividades industriales debido a la problemática de la sílice cristalina respirable tales como: la explotación de canteras, minería, procesamiento de minerales (por ejemplo secado, molienda y manipulación), trituración de piedra, trabajos de fundido, fabricación de tejas y ladrillos, procesos refractarios; trabajos de construcción incluyendo trabajo con piedra, hormigón, ladrillo y algunas placas de aislamiento; construcción de túneles; la rehabilitación de edificios; y la alfarería y cerámica. En este sentido, el uso total europeo de la sílice cristalina se mide en miles de millones de toneladas por año. En consecuencia, un gran número de trabajadores europeos (en torno a 4 millones) están potencialmente expuestos al polvo de sílice cristalina en su lugar de trabajo.

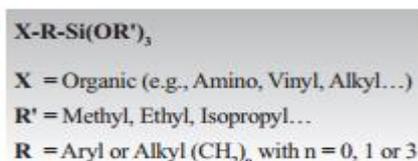
1.3 Reducción de la toxicidad del cuarzo

1.3.1 Organosilanos

Los productos químicos de silicio monoméricos son conocidos como silanos. Además, cuando un silano contiene al menos un enlace carbono-silicio (Si-C) se le conoce como organosilano.

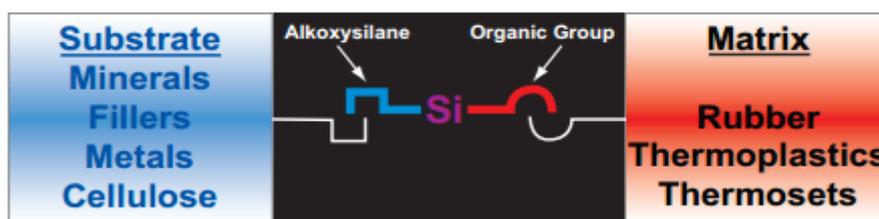
La molécula de organosilano tiene tres componentes clave: Una parte orgánica no hidrolizable que puede ser reactiva (amino, epoxi, vinilo...) o no reactiva (alquilo), un grupo hidrolizable (por ejemplo, alcoxi) que puede proporcionar conexión con un sustrato orgánico o inorgánico y finalmente un espaciador que puede ser una cadena de arilo o alquilo (típicamente propil). A modo de ejemplo, se detallan las características de los organosilanos cuando su grupo hidrolizable es un alcoxi, ya que es uno de los más utilizados en los recubrimientos del cuarzo.

Figura 5. Molécula de organosilano ⁽²⁶⁾



A través de su doble reactividad, los organosilanos sirven como puentes entre sustratos orgánicos o inorgánicos (minerales, metales...) y matrices orgánicas o poliméricas (caucho, termoplásticos, termoestables,...) y, por lo tanto, pueden mejorar drásticamente la adhesión entre ellos (*figura 6*).

Figura 6. Esquema representativo de cómo actúa una molécula de organosilano ⁽²⁶⁾



A continuación, se describen algunas de las aplicaciones de los organosilanos más utilizadas:

- Se utilizan como agente de acoplamiento, es decir, los organosilanos se utilizan para acoplar polímeros orgánicos a los materiales inorgánicos. Su aplicación típica es como refuerzo tal como fibra de vidrio incorporada en plásticos y cauchos.

- Son promotores de la adhesión, es decir se utilizan como aditivos integrales para pinturas, tintas, revestimientos. Por tanto, deben migrar a la interfaz entre la capa adhesiva y el sustrato.
- Se utilizan como agente dispersante o hidrófobo de manera que los organosilanos con grupos orgánicos unidos al silicio producirán el mismo carácter hidrófobo a una superficie inorgánica hidrófila. Se utilizan para proporcionar un carácter hidrófobo a los polvos inorgánicos proporcionándoles mayor fluidez y dispersión en polímeros orgánicos y líquidos.
- Se utiliza como agente de reticulación, para impartir durabilidad, resistencia al agua y resistencia al calor para pinturas, revestimientos...

En vista a todas estas aplicaciones, existe una variedad de organosilanos disponibles para su uso en cada aplicación en particular. El grupo orgánico de silano puede ser reactivo o no reactivo. Los silanos no reactivos, tales como los enumerados en la *tabla 3*, se utilizan a menudo como dispersante o como agente de carácter hidrófobo. Los silanos aminofuncionales, como los que se enumeran en la *tabla 4*, son reactivos en ambos extremos y son útiles en la mejora de la adherencia de todo tipo de recubrimientos.

Tabla 3. Organosilanos no reactivos con grupo orgánico alquilo o arilo ⁽²⁶⁾

Organic Group X	Alkoxy Group OR	Chemical Name
Methyl	Methoxy	Methyltrimethoxysilane
Methyl	Ethoxy	Methyltriethoxysilane
Methyl	Methoxy	Dimethyldimethoxysilane
Propyl	Methoxy	Propyltrimethoxysilane
i-Butyl	Methoxy	Isobutyltrimethoxysilane
Phenyl	Methoxy	Phenyltrimethoxysilane
n-Octyl	Ethoxy	n-Octyltriethoxysilane

Tabla 4. Organosilanos aminofuncionales con grupo orgánico amino ⁽²⁶⁾

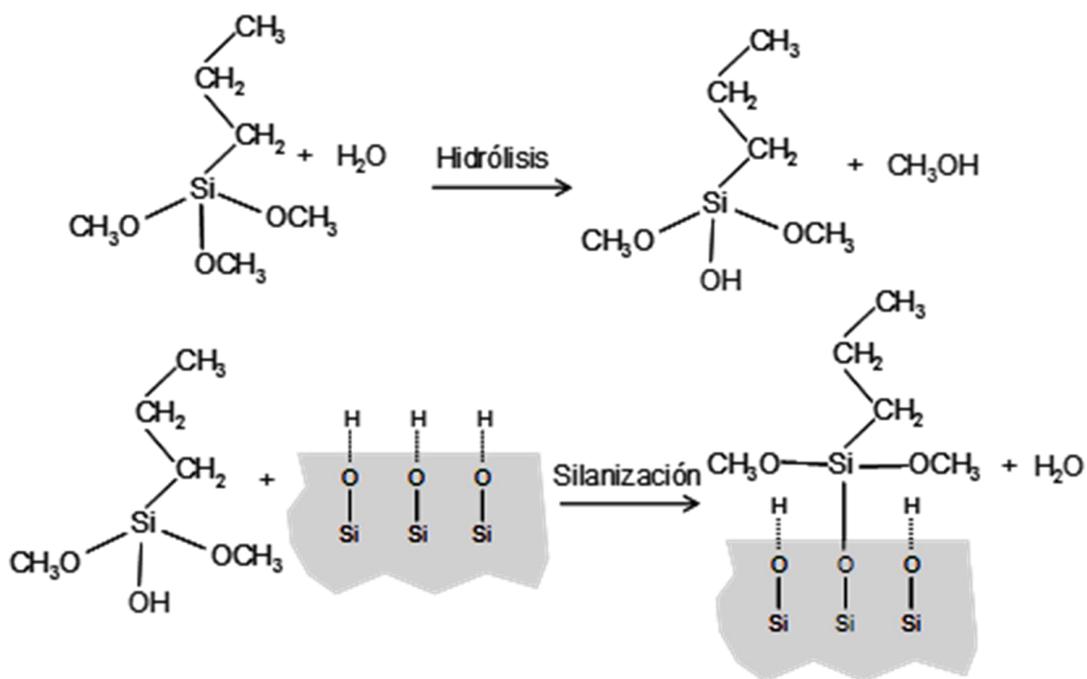
Organic Reactivity X	Alkoxy Group OR	Chemical Name
Amino	Ethoxy	Aminopropyltriethoxysilane
Amino	Methoxy	Aminoethylaminopropyltrimethoxysilane
Amino	Methoxy	Aminoethylaminopropyltrimethoxysilane (high purity)
Amino	-	Aminoethylaminopropylsiloxane oligomers (aq)
Vinyl-benzyl-amino	Methoxy	Vinylbenzylated aminoethylaminopropyltrimethoxysilane
Vinyl-benzyl-amino	Methoxy	Low Cl version of XIAMETER® OFS-6032 Silane
Benzylamino	Methoxy	Benzylated-aminoethylaminopropyltrimethoxysilane

1.3.2 Aplicabilidad de los organosilanos para reducir la toxicidad del cuarzo

Numerosos estudios toxicológicos sugieren que la toxicidad del cuarzo está condicionada por la química de la superficie de las partículas de cuarzo y, en particular, por la densidad y la abundancia de grupos silanol ⁽¹²⁾. Por tanto, diversos autores han sugerido que bloqueando estos grupos para que no interactúen con las membranas celulares sería teóricamente posible reducir o incluso eliminar el efecto tóxico. Este postulado se ha verificado repetidamente por varios investigadores ⁽¹³⁻¹⁹⁾ que, en el tratamiento de cuarzo con diferentes sustancias, lograron reducir su toxicidad.

En la *figura 7* se muestra a modo de ejemplo las reacciones de hidrólisis y silanización que tienen lugar en la aplicación de recubrimientos de organosilanos al cuarzo.

Figura 7. Reacción que se produce al aplicar Propiltrimetoxisilano al cuarzo

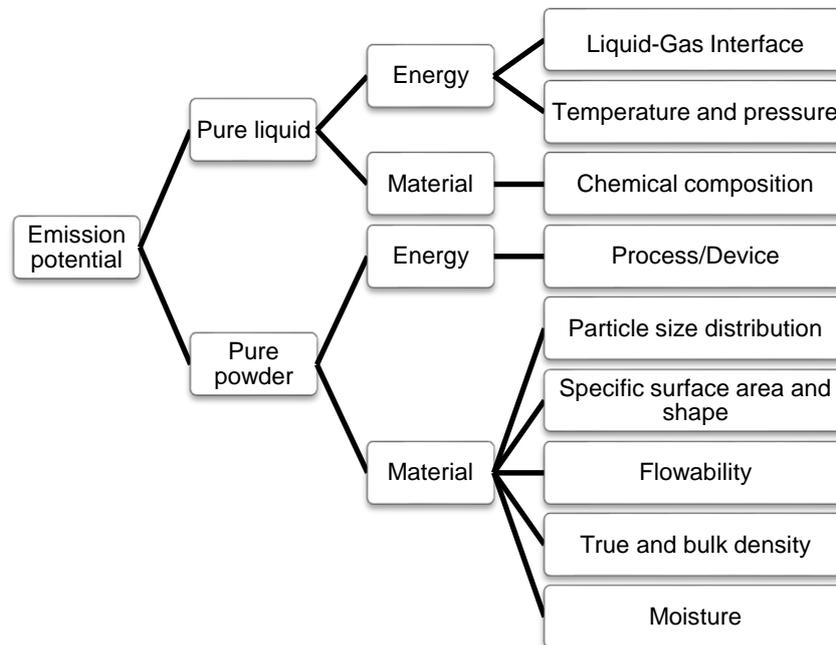


1.4 Poder de emisión de polvo (Dustiness)

Un parámetro de gran interés en evaluar, controlar y minimizar los riesgos asociados con las emisiones atmosféricas de material particulado (MP) generadas durante el manejo de cuarzo es el poder de emisión de polvo (en adelante, dustiness) del cuarzo, es decir, su tendencia a producir polvo cuando es manipulado.

En este sentido, cabe comentar que el poder de emisión de polvo para materiales pulverulentos sería análogo a la volatilidad para líquidos. Sin embargo, mientras que la volatilidad está fuertemente relacionada con la presión de vapor de una sustancia que a su vez depende de la temperatura del líquido, el poder de emisión de polvo no es una característica intrínseca, sino que es un concepto relativo y la medida que se obtiene dependerá tanto del aparato de ensayo utilizado, así como de multitud de variables del polvo y de las variables medioambientales.

Figura 8. Parámetros que influyen en el poder de emisión de polvo de sólidos pulverulentos y líquidos



En vista a la experiencia previa de ITC y a la recopilación bibliográfica, las propiedades de las materias primas que presentan una influencia significativa sobre el dustiness son: fracción de finos, distribución de tamaño de partícula, morfología, densidad del lecho, humedad, friabilidad, fluidez y superficie específica. A modo de ejemplo, en la *figura 9* se muestra un resumen elaborado por el TNO ⁽²⁰⁾ de la influencia de algunos de estos parámetros sobre el poder de emisión de polvo.

Figura 9. Influencia de diversos parámetros sobre el poder de emisión de polvo de materiales pulverulentos⁽²⁰⁾.

Parameter	Effect
Fraction of fine particles:	Proportion of small particles is important but not the only feature that increases dustiness (Plinke <i>et al.</i> , 1992; Mark, 2005). In various studies dustiness does not in all cases increase consistently with increasing fraction of fine particles (Higman, 1986; Upton <i>et al.</i> , 1990).
Heterogeneous size distribution:	Experimental studies show increased dustiness from materials with heterogeneous size distributions compared to monodisperse powders (Upton <i>et al.</i> , 1990; Plinke <i>et al.</i> , 1992). An experimental field study showed that presence of wood chips may increase exposure to wood dust (Teschke <i>et al.</i> , 1994). This may be due to the fact that large particles break agglomerated small particles in the product. For monodisperse powders, agglomerates formed in the bulk will not be broken up by simple handling operations (Mark, 2005). It is, however, unclear what mixture of small and larger particles results in highest dustiness figures.
Shape of particles:	Dustiness may be related to morphology of particles. Irregular and flake shaped particles tend to be more dusty than spherical particles (Hjemsted, 1996; Pujara, 1997).
Bulk density:	Powders with a lower density may be dustier (Cowherd <i>et al.</i> , 1989), although relationships with bulk density are not very consistent (Mark, 2005).
Moisture content:	Added moisture builds a liquid layer on particle surface and thus increases inter-particle forces. Reduction of dustiness with increasing moisture content is found in different experimental and observational field studies (Alwis <i>et al.</i> , 1999; Teschke <i>et al.</i> , 1999; Hjemsted and Schneider, 1996; Plinke <i>et al.</i> , 1992; Farrugia <i>et al.</i> , 1989; Westborg and Cortsen, 1990). Moisture effect may vary from one material to the next, depending on the extent that water is absorbed internally or is attached to the surface of particles (Leith, 1991). The relation with moisture is further complicated by the fact that drying may introduce solid interparticle bridges for some substances (Plinke <i>et al.</i> , 1995). Other dust suppressants have shown a reduction factor of at least 6 (Breum <i>et al.</i> , 1999).
Friability of parent material:	Liberation of particles from parent material may increase after prolonged handling of granules or briquettes as a result of attrition (Madsen <i>et al.</i> , 2004). This implies that dustiness of friable granules may increase with increasing level of energy transferred during an occupational process (Schneider and Jensen, 2008).

Por tanto, la capacidad de emisión de polvo de un material sólido depende de las propiedades del material y de la cantidad de energía y la forma en que se aplica sobre dicho material. Por ello, se han sugerido numerosos métodos adaptados a las características del proceso estudiado.

Para normalizar la caracterización de materiales se ha elaborado una norma europea EN15051 que propone dos métodos para evaluar la formación de polvo de un material: el método de tambor rotatorio y el método de caída continua. El método de ensayo es elegido en función de los materiales y procesos de manipulación utilizados en la práctica industrial.

En la *figura 10* y la *figura 11* se muestran de forma esquemática los componentes que constituyen el equipo de tambor rotatorio y de caída continua, respectivamente.

Figura 10. Esquema del equipo de tambor rotatorio según la norma UNE-EN 15051

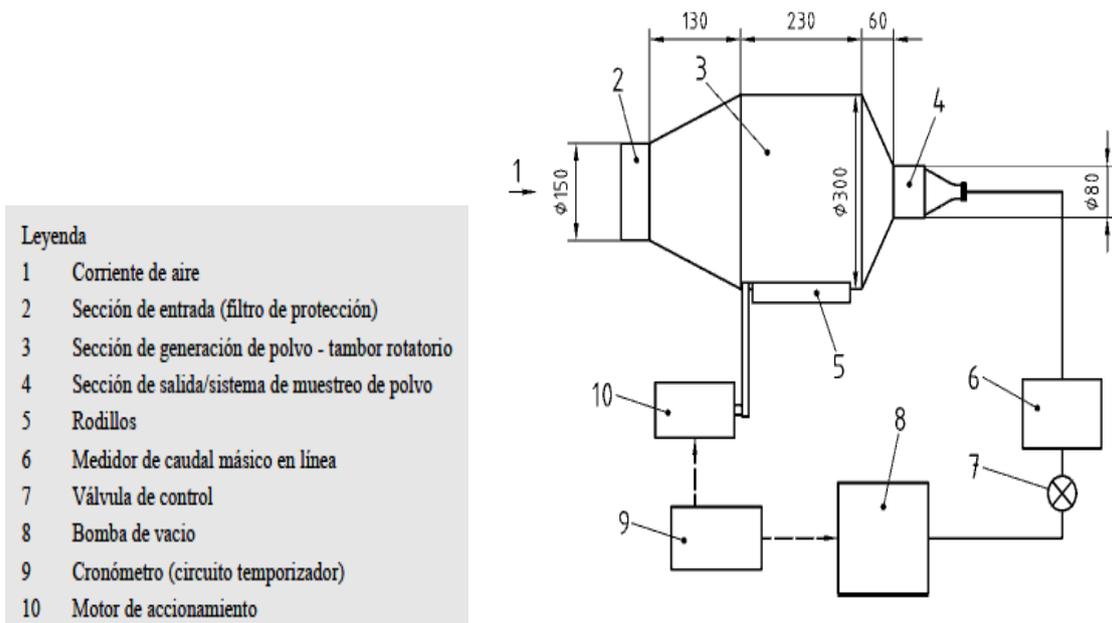
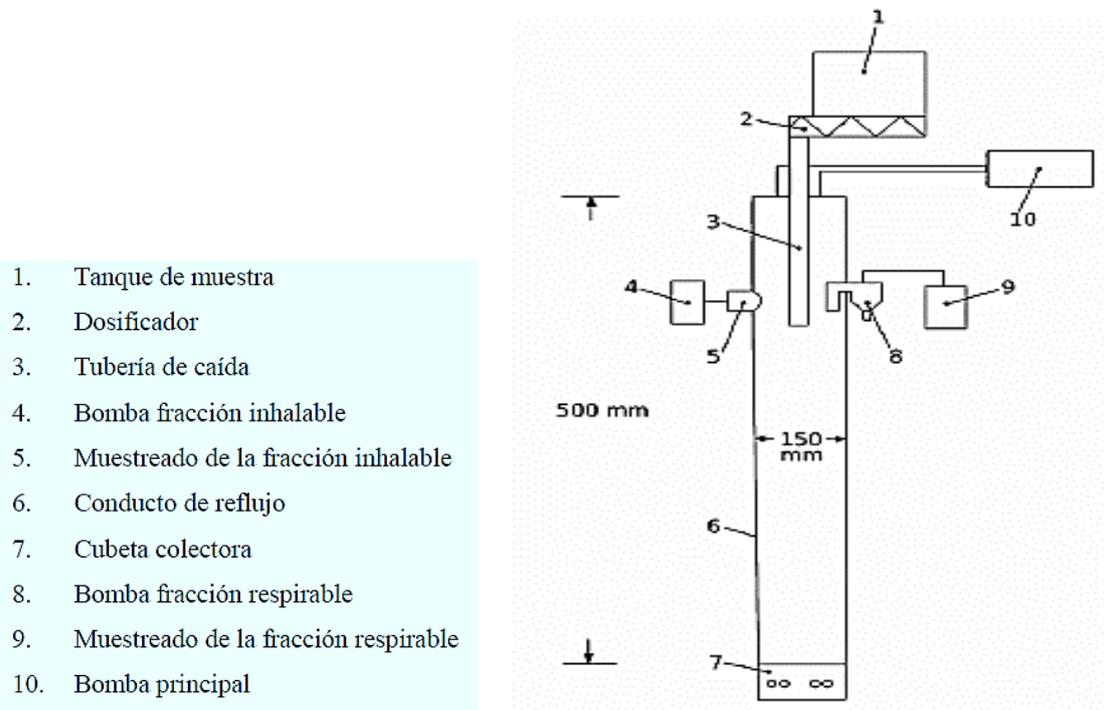


Figura 11. Componentes del equipo de caída continua según la norma UNE-EN 15051.



El ensayo permite determinar las fracciones de masa de polvo inhalable (w_I), torácica (w_T) y respirable (w_R). En este sentido, según la norma EN 481, la fracción inhalable se define como la fracción másica de partículas en el aire total que se inhala a través de la nariz y la boca. La fracción torácica es la fracción másica de las partículas inhaladas que penetra más allá de la laringe y la fracción respirable se define como la fracción másica de las partículas inhaladas que penetra hasta las vías respiratorias no ciliadas.

Respecto a los resultados del ensayo, según la norma EN 15051, estas fracciones (w_I , w_T , w_R) se expresan como la relación de la masa de polvo inhalable /torácico / respirable producido en el ensayo (mg) y la masa de material ensayado (kg). Además, los resultados obtenidos permiten clasificar los materiales en diferentes categorías en función de su dustiness. Según la norma UNE- EN 15051:2013 dicha clasificación se ha de hacer de acuerdo con los criterios recogidos en la *tabla 5* y *tabla 6*.

Tabla 5. Clasificación de los materiales pulverulentos en función del resultado del ensayo para el método de tambor rotatorio

Categoría del poder de emisión de polvo	Fracción másica de polvo inhalable, w_I (mg/kg)	Fracción másica de polvo respirable, w_R (mg/kg)
Muy bajo	<300	<80
Bajo	300 a 650	80 a 300
Moderado	>650 hasta 3000	>300 hasta 1000
Alto	>3000	>1000

Tabla 6. Clasificación de los materiales pulverulentos en función del resultado del ensayo para el método de caída continua

Categoría del poder de emisión de polvo	Fracción másica de polvo inhalable, w_I (mg/kg)	Fracción másica de polvo respirable, w_R (mg/kg)
Muy bajo	<1000	<20
Bajo	1000 a 4000	20 a 70
Moderado	>4000 hasta 15000	>70 hasta 300
Alto	>15000	>300

1.5 Objetivos y alcance

La finalidad del recubrimiento puede ser reducir la toxicidad, pero en este trabajo se va a estudiar cómo influye en su comportamiento físico. Para poder abordar dicho estudio se han propuesto los siguientes objetivos:

- Determinar el dustiness de muestras de cuarzo que cubren un amplio rango de tamaño de partícula.
- Evaluar la influencia de determinados parámetros del cuarzo sobre su dustiness.
- Evaluar el efecto de la aplicación de recubrimientos sobre el dustiness de distintas muestras de cuarzo.

En cuanto al alcance de este proyecto cabe comentar que se ha considerado un gran abanico de cuarzos, incluyendo un amplio rango de tamaños de partícula (d_{50} : 3-300 μm). Por tanto, las conclusiones obtenidas pueden ser de aplicación para multitud de sectores industriales en los que se lleva a cabo la manipulación de cuarzos. Además, aunque los resultados de forma cuantitativa, no son directamente extrapolables a otros materiales, la información relativa a los mecanismos de generación de polvo, puede ser empleada para evaluar las condiciones óptimas de gestión y almacenamiento de otros cuarzos e, incluso, de materiales de distinta naturaleza. Además, la información obtenida en referencia al efecto de los recubrimientos sobre el dustiness debería ser considerada para seleccionar las dosis óptimas de organosilanos, ya que el recubrimiento puede suponer un incremento en el riesgo por exposición a PM, como consecuencia de un incremento en los niveles de exposición.

1.6 Definiciones y abreviaturas

- PRTR: Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes establecido por el Reglamento (CE) 166/2006 E-PRTR, y regulado en España por el Real Decreto 508/2007, de 20 de abril, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de Autorizaciones Ambientales Integradas es, a partir del 1 de enero de 2008, el nuevo PRTR-España y la continuación natural de EPER-España.
- PM_{10} : Masa de partículas que atraviesa un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 μm , con una eficiencia de corte del 50%.

- Autorizaciones Ambientales Integradas (AAI): incluye todos los aspectos ambientales, y aquellos otros relacionados que consideren las autoridades ambientales competentes, de acuerdo con la legislación básica estatal y las correspondientes autonómicas.
- Valores límites de emisión (VLE): son fijados en la Autorización Ambiental Integrada y se basan en las mejoras técnicas disponibles (MTD) reflejadas en los documentos de “conclusiones sobre MTD”, sin prescribir la utilización de una técnica o tecnología específica, y garantizando que, en condiciones normales de funcionamiento, no se superen los niveles de emisión asociados a dichas MTD.
- Límites de exposición profesional (LEP): son valores de referencia para la evaluación y control de los riesgos inherentes a la exposición, principalmente por inhalación, a los agentes químicos presentes en los puestos de trabajo y, por lo tanto, para proteger la salud de los trabajadores.
- Valor Límite Ambiental-Exposición Diaria (VLA-ED): representan condiciones a las cuales se cree, basándose en los conocimientos actuales, que la mayoría de los trabajadores pueden estar expuestos 8 horas diarias y 40 horas semanales durante toda su vida laboral, sin sufrir efectos adversos para su salud.
- Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de sustancias y mezclas químicas (REACH): tiene como objetivo principal mejorar la protección para la salud humana y el medio ambiente frente al riesgo que puede conllevar la fabricación, comercialización y uso de las sustancias y mezclas químicas.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con el objetivo de evaluar la influencia de los parámetros del material sobre su dustiness, se ha llevado a cabo la caracterización de las muestras incluyendo el Índice de Hausner y la determinación del dustiness. Además, cabe comentar que la información relativa a la distribución de tamaño de partícula, morfología y superficie específica se ha llevado a cabo por técnicos del ITC, en el marco del proyecto SILIFE (LIFE14ENV_ES_00238). A continuación, se describen las metodologías empleadas.

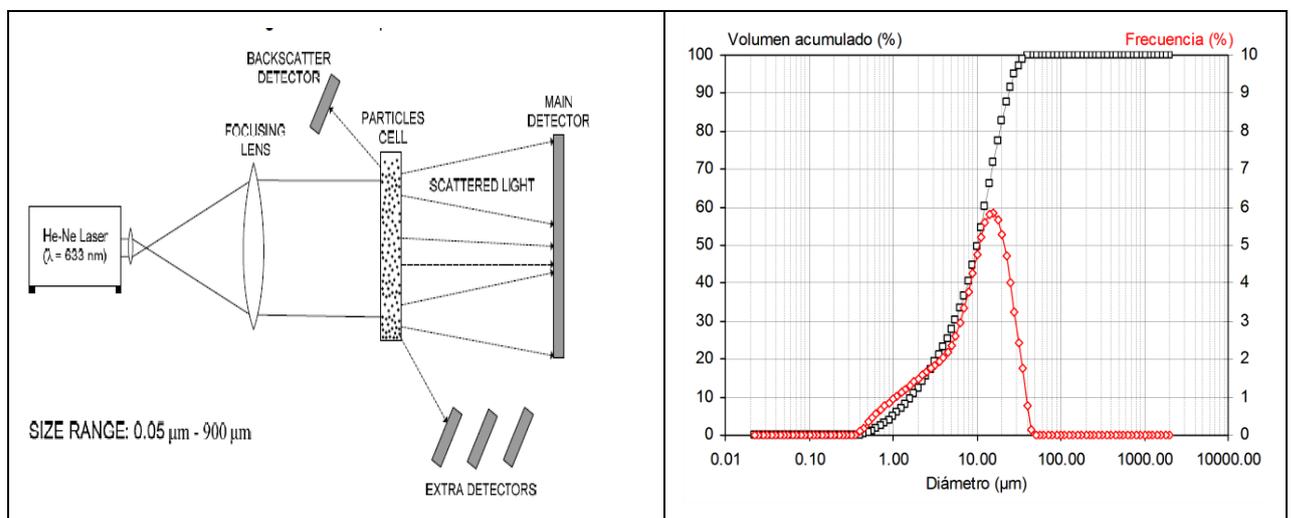
2.1 Distribución granulométrica

Se ha empleado la difracción láser vía húmeda. Este método se fundamenta en que cuando un haz de luz interactúa con una partícula, puede ser absorbido, reflejado, difractado o transmitido. La importancia relativa de cada uno de estos fenómenos va a depender de varios parámetros:

- la relación entre el índice de refracción de la partícula y del medio dispersante (m).
- la longitud de onda de la luz incidente (λ).
- el coeficiente de absorción de las partículas a la longitud de onda del haz de luz.
- el tamaño de la partícula (d_i).

Si se conocen los tres primeros parámetros, se dispone de una teoría capaz de predecir qué proporción del haz de luz va a extinguirse y qué cantidad va a ser dispersada, y de un equipo capaz de medirla, podemos determinar cuál es el tamaño de la partícula que se está considerando.

Figura 12. Esquema de funcionamiento de la metodología empleada (izq.) y ejemplo de los resultados obtenidos a partir de la realización de un ensayo (dcha.). Fuente: ITC

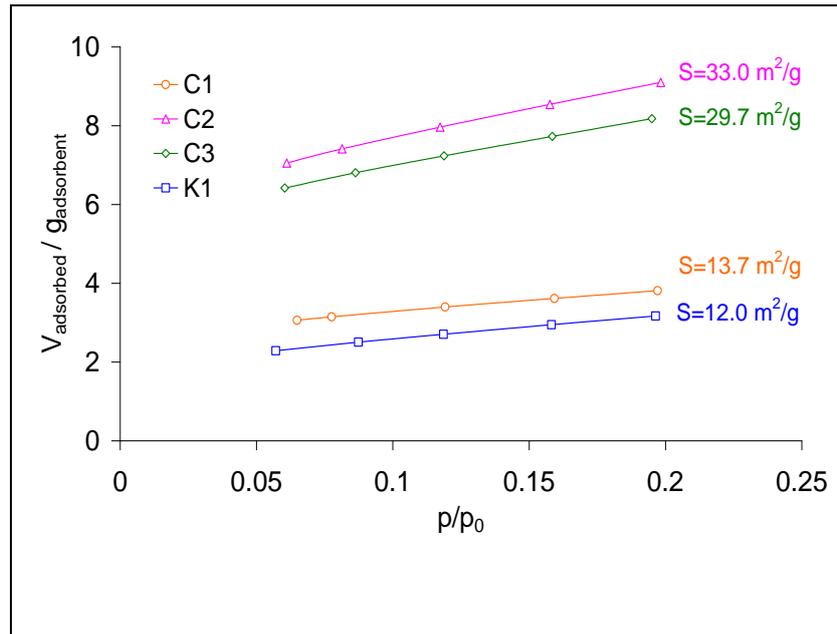


2.2 Superficie específica

La superficie específica se ha determinado según el método BET a partir de la isoterma de adsorción con nitrógeno, calculándose mediante el método multipunto.

En la *figura 13* se muestra un ejemplo de la aplicación del método BET para la determinación de la superficie específica.

Figura 13. Ejemplo de aplicación del método BET .Fuente: ITC

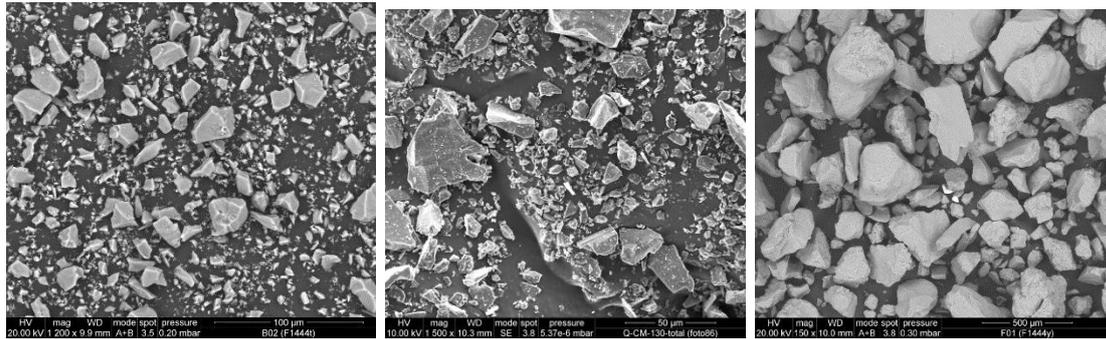


2.3 Morfología

La Morfología, es otra de los parámetros que influye sobre el dustiness de los materiales. En este caso, no se han visto diferencias significativas respecto a la forma de las partículas, por tanto, se ha considerado constante respecto a las muestras estudiadas.

Mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) se puede obtener información de la morfología de las muestras (*figura 14*).

Figura 14. Ejemplos de morfología de algunas de las muestras de diferentes tamaños de partícula (Cuarzo 0, Cuarzo 7, Cuarzo 1, respectivamente). Fuente: ITC



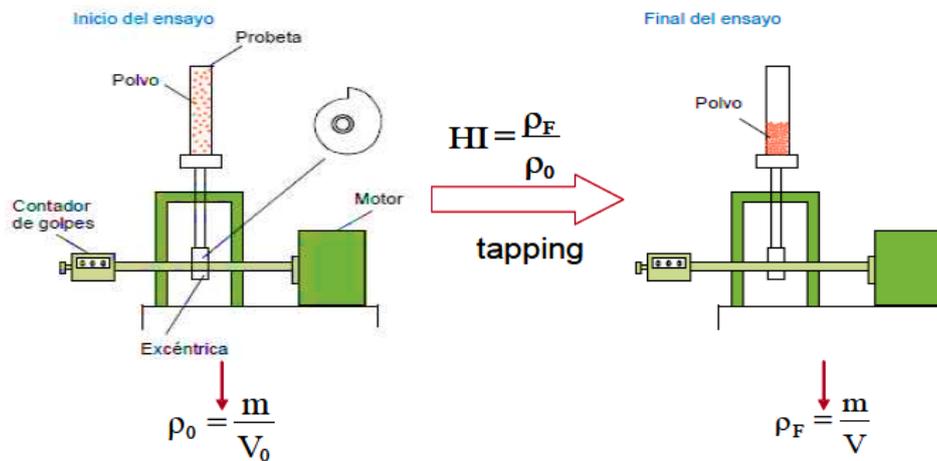
2.4 Fluidez (Índice de Hausner)

La fluidez de un sólido pulverulento se puede obtener mediante la determinación del índice de Hausner, el cual se define como la razón entre la compacidad de un lecho de partículas, después de ser compactado por “tapping” y la del lecho que resulta por simple vertido.

Se considera que es un buen índice para la medida de la fluidez del polvo, ya que permite distinguir cuantitativamente la capacidad de fluidizar un polvo. Además, la compacidad final del lecho depende marcadamente, entre otros factores, de las condiciones de realización del ensayo por lo que es necesario determinar el efecto de estos, así como su reproducibilidad, para establecer las condiciones óptimas.

En la *figura 15* se muestra de manera esquemática el procedimiento de un ensayo de compactación por golpes, el cual permite obtener el índice de Hausner y, por tanto, la fluidez del polvo. El ensayo consiste en verter polvo sobre una probeta, la cual posteriormente es aireada (en forma de 180°) tres veces y finalmente se somete a numerosos golpes (5000), lo que permite obtener un lecho compactado.

Figura 15. Ensayo de compactación por golpes.



En la *figura 16* se muestran los componentes del equipo utilizado para obtener el índice de Hausner.

Figura 16. Equipo de densificación por "tapping"



Los resultados obtenidos del índice de Hausner permiten clasificar los materiales tal y como se indica en la *tabla 7*. Así pues, los polvos cohesivos presentan valores del índice de Hausner más altos que los polvos con fluidez elevada.

Tabla 7. Clasificación del comportamiento reológico de los materiales pulverulentos en función de su índice de Hausner.

Comportamiento	IH
Cohesivo	>1,4
Flujo fácil	1,4 – 1,25
Flujo libre	<1,25

2.5 Poder de emisión de polvo (Dustiness)

Tal y como se ha comentado anteriormente, el dustiness se puede determinar mediante dos métodos de ensayo: el método de tambor rotatorio que produce polvo mediante un proceso de caída múltiple continua del material a granel y el método de caída continua.

En este estudio se ha utilizado el método de caída continua, ya que es considerado como el más apropiado para simular los materiales y los procesos de manipulación utilizados en las industrias de cerámica y afines. Este método pretende simular los procesos de generación de polvo en los que intervienen operaciones de caída continua como transporte, llenado, descarga, rellenado, pesado, ensacado, dosificado, etc.

En la *figura 17* se muestra una fotografía del equipo utilizado para realizar el ensayo de caída continua.

Figura 17. Equipo utilizado para el ensayo de caída continua.



Este método de muestreo consiste básicamente en un tubo cilíndrico a través del cual circula aire en una dirección ascendente a una velocidad de flujo volumétrica de 53 l/min. El material a ensayar se deja caer desde la parte superior de ese tubo a una velocidad de 6 a 10 g/min. El polvo cae a través de un tubo interior, concéntrico con el tubo a través del cual asciende el aire. Este tubo es más corto que el tubo exterior, de modo que el polvo se libera en el seno del flujo en contracorriente. Dos cabezales de muestreo para fracciones de tamaño de partícula relevantes para la salud se encuentran ligeramente por encima de la posición de descarga del material. Estas muestras permiten determinar de forma simultánea las fracciones de polvo respirable e inhalable. La fracción inhalable representa las partículas en suspensión susceptibles de penetrar en el aparato respiratorio, mientras que la fracción respirable representa la fracción de estas partículas que pueden alcanzar los alvéolos pulmonares.

A continuación, se explican de forma detallada, las diferentes etapas que constituyen el método de caída continua.

- Equipos y material fungible necesario

Los equipos auxiliares necesarios para la realización del ensayo se nombran en la *tabla 8*:

Tabla 8. Equipos y material fungible necesario

Equipos auxiliares	Material fungible necesario
<ul style="list-style-type: none"> - Balanza analítica capaz de pesar la cubeta colectora conteniendo el material a granel (exactitud ± 0.1 g) - Balanza analítica para pesar los filtros de muestra (exactitud ± 0.1 g) - Desecador - Termohigrómetro - Termohigrómetro interior en el desecador - Termohigrómetro en la zona de realización del ensayo - Calibrador de caudal DryCal DC-Lite - 2 bombas de muestreo personal 	<ul style="list-style-type: none"> - 8 cartuchos filtrantes (Cellulose Thimbles, Single Thickness, 10x50mm) - 8 filtros PVC

- Preparación de la muestra de ensayo

La cantidad de material de ensayo que se requiere se obtiene a partir del flujo másico de caída (de 6 g/min a 10 g/min), de la duración de la medida (normalmente 10 minutos), del número de ensayos planificados y de la tolerancia para el llenado adecuado del dispositivo dosificador. Normalmente, se requieren, al menos 500 g de material de ensayo y se recomienda no alterar la muestra.

- Acondicionado y pesada de los filtros

El procedimiento de pesada de los filtros consiste en introducir los filtros en un desecador durante 48 horas, posteriormente se procede a su pesada en una balanza analítica con una exactitud de ± 0.01 mg. Después de cada ensayo, los filtros se vuelven a introducir en un desecador durante 48 horas y posteriormente se procede a la pesada de los mismos.

Cabe comentar que se deben pesar tanto en la pesada inicial como en la pesada final tres cartuchos filtrantes y tres filtros blancos (filtros testigo) para corregir posibles variaciones generadas por cambios ambientales en la sala de pesada (temperatura y humedad). Además, es recomendable extraer los cartuchos del desecador una hora antes, para que se acondicionen previamente al inicio de la pesada, y que los testigos deben pesarse de forma intercalada (testigo 1, filtro 1, filtro 2, testigo 2, filtro 3, filtro 4, testigo 3...)

- Ajuste de la bomba personal

Se realiza el montaje del tren de muestreo a emplear, incluyendo en el cabezal de muestreo un filtro no muestreado al que se le denomina “blanco”, de forma que las pérdidas de carga resulten similares a las que se tendrán durante el muestreo real (el montaje de los cabezales se explicará posteriormente). La bomba se conecta a la boca de succión (puerto inferior) del medidor de caudal mediante un tubo de diámetro adecuado y el tren de muestreo se conecta al puerto superior, tal y como se observa en la *figura 18*. El caudal al que debe operar la bomba depende del captador utilizado, en este caso 2 l/min para el ciclón y 2 l/min en el muestreo de polvo total (ligeramente modificable).

Figura 18. Montaje para ajuste de caudal, fracción inhalable (dcha.) y fracción respirable (izq.).



- Preparación del aparato de ensayo

Antes de comenzar los ensayos se debe ajustar el flujo másico de caída al ritmo deseado. Para ello se introduce el material en el dosificador, se conecta el dosificador y se regula la potencia del mismo hasta que la masa recogida en la cubeta en un minuto esté comprendida entre 6 y 10 g (también se puede modificar la altura del embudo en función del tipo de material a ensayar). Al obtener un caudal dentro de este rango establecido por norma, se repite la medida tres veces para asegurar que el caudal es constante. Una vez se ha corroborado se puede proceder a realizar el ensayo.

En la *figura 19* se muestra el regulador del dosificador (izq.) y el dosificador (dcha.) utilizados para ajustar el caudal.

Figura 19. Regulador del dosificador (izq.) y dosificador (dcha.)



Cabe comentar que el aparato de ensayo no se debe limpiar nunca entre los ensayos individuales, ni tampoco entre la etapa de acondicionamiento (ajuste de caudal) y el primer ensayo.

- Procedimiento de ensayo

La muestra del material se carga en la cubeta en el estado en el que se recibió, de modo que la cubeta de muestra esté convenientemente llena aún después de haber realizado los ensayos individuales planificados. En algunos casos es conveniente verter el material en el dosificador poco a poco para evitar la formación de bóvedas, etc.

En los muestreadores se colocan los filtros pesados en una balanza analítica. La cubeta colectora, una vez limpia, se pesa y se fija en su lugar.

En la *figura 20* y *figura 21* se muestra la colocación tanto de los filtros como de los cartuchos en el cabezal.

Figura 20. Colocación de los cartuchos en el cabezal de muestreo

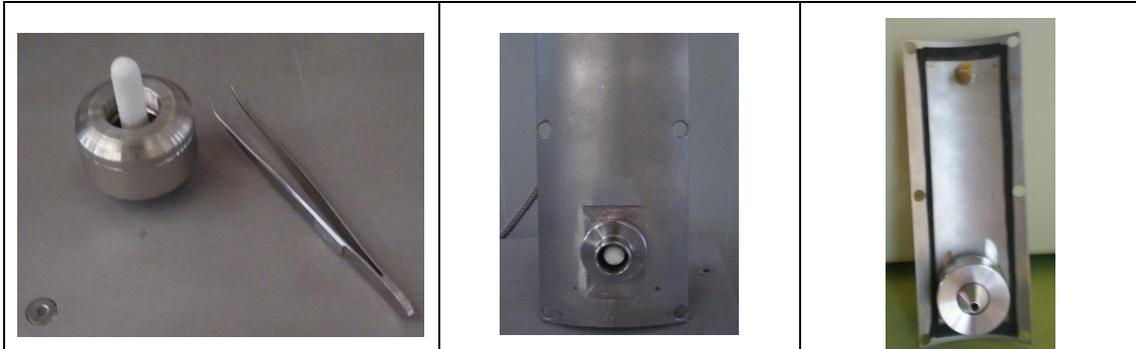


Figura 21. Colocación de los filtros en el cabezal de la fracción respirable



Una vez colocados los cabezales, se comienza la medición siguiendo la secuencia de arranque:

1. Bomba de flujo principal
2. Bomba de polvo respirable
3. Bomba de polvo inhalable
4. Dosificador.

Una vez transcurridos 10 minutos se paran los equipos simultáneamente. La cubeta colectora llena se retira, se pesa, se vacía y se limpia. Así mismo los filtros cargados con el polvo respirable e inhalable se retiran de los muestreadores y se acondicionan para su posterior pesada en una balanza analítica.

- Pesada de los filtros

Tal y como se ha comentado anteriormente, después de cada ensayo los filtros se vuelven a introducir en un desecador durante 48 horas y posteriormente se procede a la pesada de los mismos. En el apartado *Anexos* se muestra a modo de ejemplo la recuperación de los datos de la pesada de los filtros tanto antes del ensayo como después.

- Tratamiento de datos

Una vez realizado el ensayo se puede evaluar la fracción másica de polvo inhalable (w_I) y respirable (w_R) en el material pulverulento ensayado directamente.

La fracción inhalable es la masa captada en el muestreador de esta fracción, corregida por la relación entre el caudal muestreado y el caudal total, y dividida por la masa sedimentada en la cubeta colectora situada en la parte inferior del equipo:

$$w_I = \frac{\Delta m_I}{m_c} \cdot \frac{Q_{tot}}{Q_I} \quad Ec. 1$$

En donde:

Δm_I es la masa de polvo captada por el muestreador de polvo inhalable

m_c es la masa sedimentada a la cubeta colectora

Q_{tot} es el caudal total

Q_I es el caudal de aspiración del muestreador de polvo inhalable

La fracción másica de polvo respirable (w_R) se define de manera equivalente.

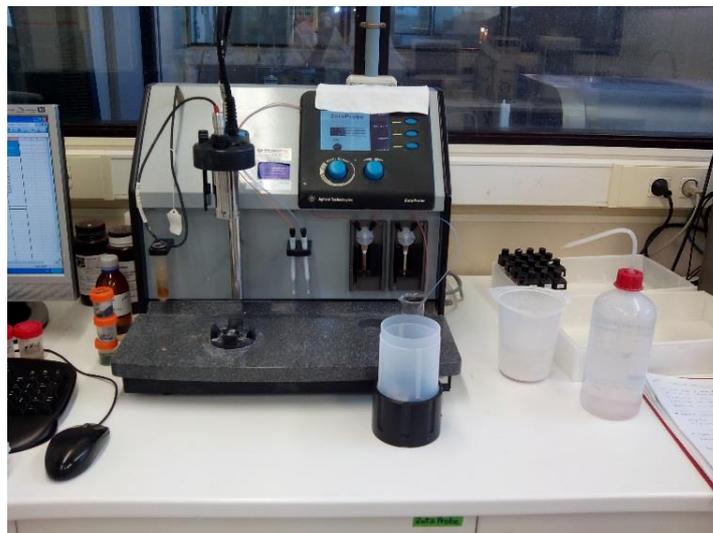
Finalmente, una vez obtenidos los resultados, se pueden utilizar para clasificar los materiales a granel según su tendencia a emitir polvo de acuerdo con los criterios recogidos en la *tabla 6*.

2.6 Potencial zeta

El potencial z es una medida de la estabilidad de una dispersión coloidal, debido a que este es un buen índice de la magnitud de la interacción repulsiva entre partículas coloidales.

Utilizando el equipo de medida del potencial z, que se muestra en la *figura 22*, se han medido los valores para cada una de las muestras a las que le hemos aplicado el ensayo de dustiness.

Figura 22. Equipo de medida del potencial z



El proceso consiste en realizar inicialmente un calibrado del PH para lo que se utilizan dos disoluciones de PH conocido (PH7 Y PH4). A continuación se realiza una prueba de limpieza y finalmente un calibrado con una disolución polar estándar (KSiW).

Una vez realizados estos pasos, se introduce en la cubeta del equipo una disolución del 10% de contenido en sólido de cada muestra de cuarzo. Así pues, se realizan varias medidas de potencial hasta que se obtiene un valor constante que será el utilizado para el estudio.

2.7 Recubrimiento del cuarzo

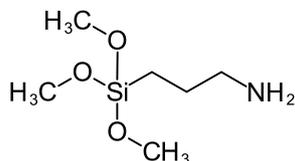
Uno de los objetivos del presente trabajo es evaluar el rendimiento de aplicar recubrimientos, en este caso de silanos, al cuarzo. Para ello se han recubierto tres tipos de cuarzo con dos tipos diferentes de silano: OCTIL (n- Octyltrimethoxysilane; 97%) y AMNO (3-Aminopropyltrimethoxysilane; 96%) con el fin de poder comprobar si hay variación en algunas propiedades de los cuarzos como la fluidez y en el dustiness.

La aplicación y detección de recubrimientos de organosilanos sobre la superficie del cuarzo no es objetivo directo del presente proyecto y ha sido llevada a cabo por técnicos de ITC en el marco del proyecto Europeo SILIFE (LIFE14ENV_ES_00238). No obstante, se considera necesario realizar una breve descripción de la metodología de

obtención de las muestras objeto de estudio que posibilite llevar a cabo un análisis los mecanismos involucrados y su efecto sobre el poder de emisión de polvo.

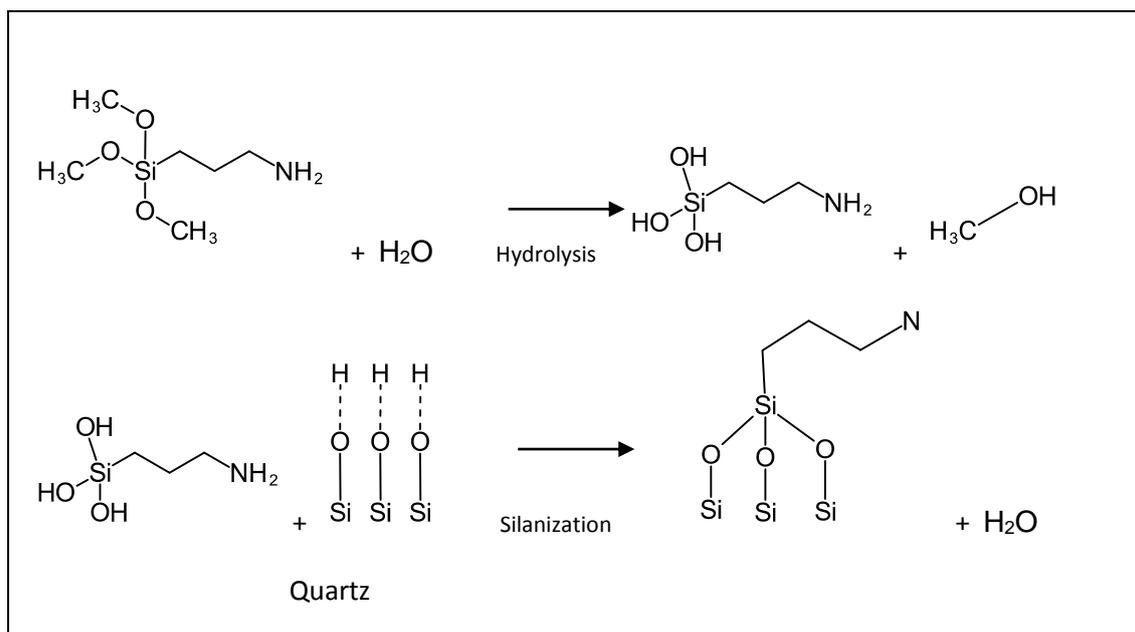
Uno de los recubrimientos utilizados ha sido el AMNO cuya estructura molecular es:

Figura 23. Estructura molecular del AMNO .Fuente: ficha técnica de la empresa Laboratorios *ABCR*



Durante el recubrimiento tienen lugar dos reacciones: la hidrólisis del AMNO con el agua y por otra parte la silanización del AMNO con el cuarzo que se desea recubrir. Las reacciones son las siguientes:

Figura 24. Reacciones que tienen lugar durante el recubrimiento con AMNO. Fuente: ficha técnica de la empresa Laboratorios *ABCR*



Las reacciones con el OCTIL tienen lugar de forma análoga. A continuación, se muestra la estructura molecular, así como las reacciones de hidrólisis y silanización que tienen lugar.

Figura 25. Estructura molecular del OCTIL. Fuente: ficha técnica de la empresa Laboratorios ABCR

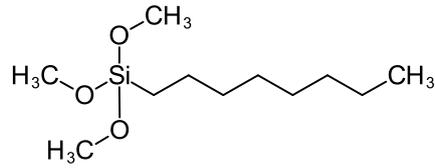
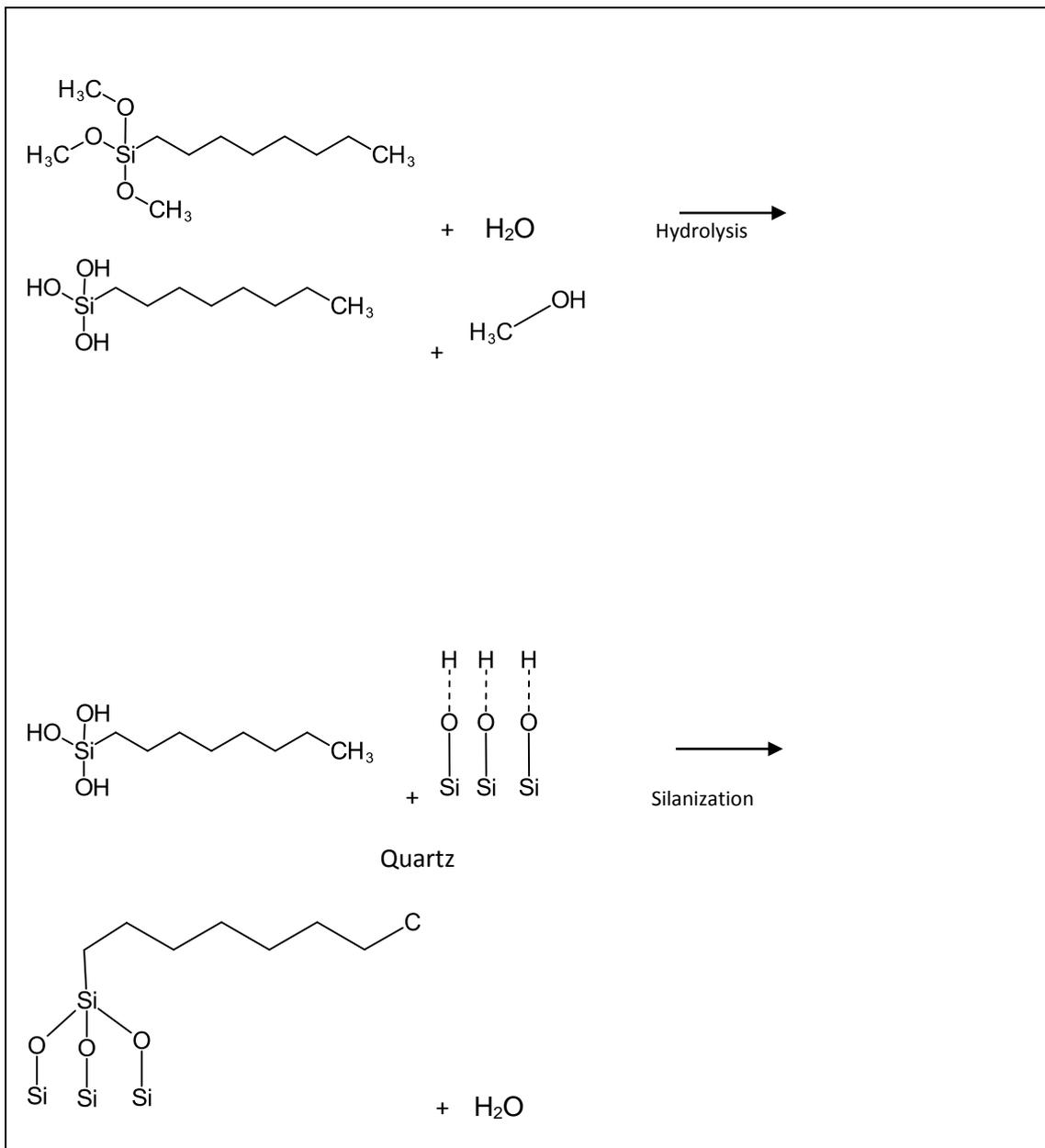


Figura 26. Reacciones que tienen lugar durante el recubrimiento con OCTIL. Fuente: ficha técnica de la empresa Laboratorios ABCR



Un aspecto a tener en cuenta a la hora de evaluar la influencia de los recubrimientos en el dustiness es la naturaleza física y química de los silanos utilizados. Así pues en la *tabla 9* se muestra un resumen de las principales características de ambos materiales.

Tabla 9. Características de de los silanos utilizados como recubrimiento

Características de los silanos		
	OCTIL (n- Octyltrimethoxysilane; 97%)	AMNO (3-Aminopropyltrimethoxysilane; 96%)
Estado físico	Líquido	Líquido
Peso molecular	234	179
Punto de ebullición	75 °C [0.1 mm Hg]	194°C
Densidad	0,91 (relativa)	1,02 g/cm ³
Solubilidad	A temperatura ambiente, no soluble en agua	Insoluble. Se descompone en agua.
Observaciones	Liberación de metanol (inflamable)	Liberación de metanol (inflamable)
Clasificación y etiquetado establecidos en los registros REACH.	 Peligro. Esta sustancia es nociva si se inhala y causa irritación en la piel.	 Peligro. Esta sustancia provoca lesiones oculares graves y causa irritación en la piel.

Una vez mostradas las características de los silanos y las reacciones que tienen lugar durante el proceso de recubrimiento, es necesario explicar en qué consiste dicho proceso.

En primer lugar, se realiza un calibrado que consiste en seleccionar la regulación óptima y calcular el tiempo requerido para suministrar el silano necesario. A continuación, se introduce el cuarzo que se desea recubrir (1,5kg aproximadamente) en una granuladora y se le va dosificando el recubrimiento que en este caso se ha preparado para un 0,4% del cuarzo introducido. Durante la dosificación, la granuladora permanece girando a alta velocidad para asegurar que el silano se distribuya homogéneamente.

Una vez se ha terminado la dosificación se disminuye la velocidad de giro y se mantiene el tiempo necesario para que se complete la reacción, que varía en función del silano. Finalmente se saca el cuarzo que posteriormente será lavado con etanol para eliminar el exceso de silano que ha quedado sin reaccionar.

Figura 27. Equipo de recubrimiento del cuarzo.



2.8 Lavado del cuarzo con etanol

Tal y como se ha comentado anteriormente se ha de realizar un lavado con etanol de las muestras recubiertas para eliminar el exceso de silano que ha podido quedar sin reaccionar.

El proceso consiste básicamente en preparar una disolución de 200 ml de etanol con 100 gramos de cuarzo e introducirlos en el equipo de filtrado (*figura 28*). A continuación, se vierten dos dosis más de 150 ml de etanol y se espera a que se filtre por completo quedando finalmente una “torta” de cuarzo.

Figura 28. Equipo de filtrado



La torta de material obtenido se introduce en el secadero por infrarrojos durante aproximadamente 24 horas. En la *figura 29* se muestra el secadero por infrarrojos que se ha utilizado.

Figura 29. Secadero por infrarrojos



Finalmente, para desmenuzar la “torta” se emplea un molinillo y posteriormente se tamiza. En la *figura 30* se muestra la picadora utilizada y el tamizado realizado.

Figura 30. Picadora y tamiz



3. RESULTADOS

3.1 Caracterización inicial de cuarzos

En la *tabla 10* se muestra el análisis químico de las muestras que se han utilizado en este trabajo ordenadas de mayor a menor tamaño medio de partícula.

Tabla 10. Análisis químico de los cuarzos objeto de estudio

Muestra	Q1	Q2	Q3	Q0	Q8	Q7	Q4	Q5	Q6
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
P.P.C. 1050°C	0,06	0,46	0,24	0,23	0,2	0,90	0,63	1,03	0,40
SiO₂	99,7	95,7	99,1	99,0	99,0	97,5	98,4	98,0	99,6
Al₂O₃	0,09	2,07	0,45	0,6	0,3	0,72	0,80	0,63	0,02
TiO₂	0,04	0,05	0,02	0,04	0,03	0,02	0,06	0,02	0,01
Fe₂O₃	0,03	0,16	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05	0,01
CaO	0,01	0,06	0,08	0,13	<0,01	0,70	0,09	0,08	0,01
MgO	0,01	0,14	0,01	0,01	<0,01	0,02	0,02	0,01	<0,01
K₂O	0,01	1,28	0,03	0,15	0,05	0,02	0,07	0,06	0,01
Na₂O	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
P₂O₅	<0,01	0,02	0,01			0,01	0,01	<0,01	<0,01
SO₃	0,01	0,02	0,02			0,01	0,01	<0,01	<0,01
Cr₂O₃	<0,01	<0,01	<0,01			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
V₂O₅	<0,01	<0,01	<0,01			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
BaO	<0,01	0,01	<0,01			0,05	<0,01	<0,01	<0,01
Sb₂O₅	<0,01	<0,01	<0,01			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
SrO	<0,01	<0,01	<0,01			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ZnO₂	<0,01		<0,01			<0,01		<0,01	<0,01
MnO₂	<0,01	<0,01					<0,01	<0,01	
CuO		<0,01					<0,01		
NiO		<0,01					<0,01		
Co₃O₄									
ZrO₂									

Cabe comentar que del cuarzo 0 no se dispone análisis químico completo ya que la información se ha extraído de la ficha técnica del material debido a que es un cuarzo de referencia para el equipo utilizado en la realización de los ensayos. No obstante, se ha utilizado como otro punto en el análisis del presente estudio.

Así mismo, en la *tabla 11* se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los cuarzos objeto de estudio.

Tabla 11. Caracterización inicial de los cuarzos ordenados de mayor a menor tamaño medio de partícula.

Muestra	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)	S _e (m ² /g)
Q1	157	294	503	0,19
Q2	56,1	102	180	0,23
Q3	8,56	35	113	0,63
Q0	3,38	31,3	109,41	0,58
Q8	1,92	12,1	37,22	0,99
Q7	2,77	10,03	24,45	1,8
Q4	1,13	5,76	18,8	2,7
Q5	1,2	3,61	11,8	3,8
Q6	0,986	3,39	8,42	4,4

3.1.1 Dustiness e Índice de Hausner

En la *tabla 12* se muestran los resultados obtenidos al realizar los ensayos de dustiness y del índice de Hausner ordenados de mayor a menor tamaño de partícula medio. EL procedimiento seguido ha sido el explicado anteriormente en el apartado de metodología experimental.

Tabla 12. Resultados obtenidos del dustiness e índice de Hausner

Muestra	w _I (mg/kg)	w _R (mg/kg)	IH
Q1	1.500 ± 250	20 ± 13	1,18 ± 0,01
	Bajo	Muy bajo	Flujo libre
Q2	10.700 ± 80	71 ± 8	1,16 ± 0,01
	Moderado	Moderado	Flujo libre
Q3	10.400 ± 800	70 ± 8	1,44 ± 0,01
	Moderado	Bajo	Cohesivo
Q0	13.400 ± 1000	160 ± 20	1,49 ± 0,01
	Moderado	Moderado	Cohesivo
Q8	10.700 ± 400	91 ± 1	1,50 ± 0,01
	Moderado	Moderado	Cohesivo
Q7	4.000 ± 200	42 ± 7	1,78 ± 0,01
	Moderado	Bajo	Cohesivo
Q4	3.400 ± 500	43 ± 9	1,77 ± 0,01
	Bajo	Bajo	Cohesivo
Q5	1.600 ± 200	32 ± 8	2,49 ± 0,01
	Bajo	Bajo	Cohesivo
Q6	1.900 ± 100	4 ± 4	2,22 ± 0,01
	Bajo	Muy bajo	Cohesivo

A continuación, se evaluará la influencia de diferentes parámetros sobre estos.

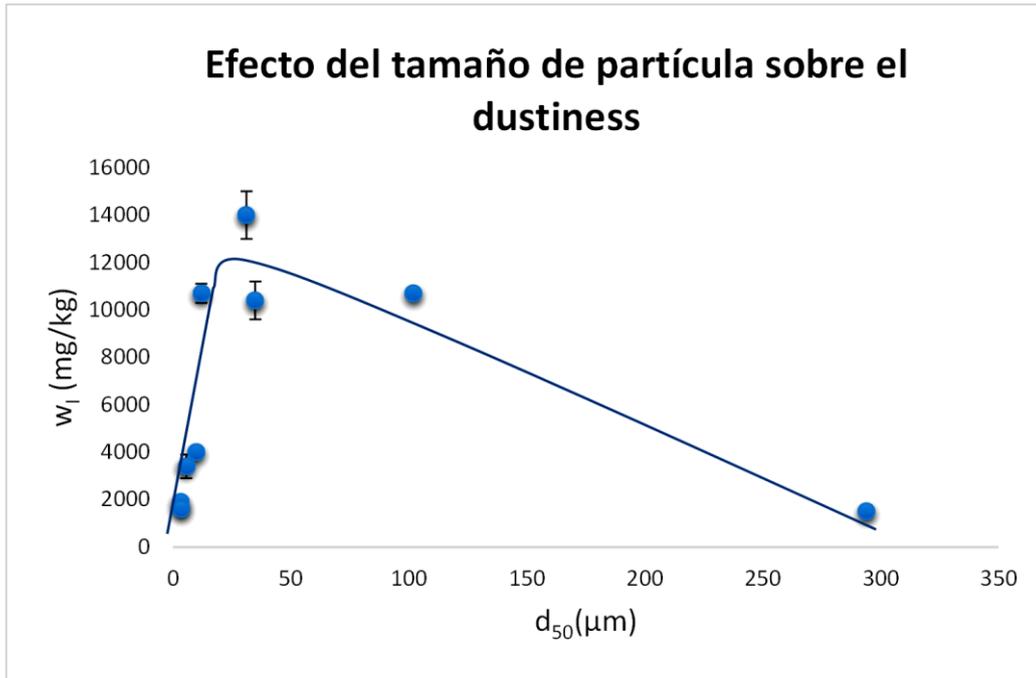
3.1.2 Evaluación del efecto del tamaño de partícula sobre el dustiness

Tal y como se muestra en la *figura 31*, la capacidad de emisión de polvo del cuarzo presenta un máximo a tamaños de partícula intermedios. Este efecto podría ser causado debido a que las fuerzas superficiales (Van der Waals o fuerzas electrostáticas) predominan sobre las fuerzas volumétricas (principalmente fuerzas gravitatorias) en la primera etapa en donde $d_{50} < 25 \mu\text{m}$ aproximadamente. En consecuencia, las partículas finas tienden a permanecer juntas, reduciendo la liberación de polvo, de modo que una disminución del tamaño reduciría la capacidad de emisión de polvo, a diferencia de lo que podría esperarse intuitivamente.

Por el contrario, el material más grueso presentaría fuerzas cohesivas menos significativas y mayores velocidades de caída causando una disminución de la capacidad de emisión de polvo a medida que el tamaño de partícula aumenta por encima de un cierto tamaño crítico, que en estos materiales suele ser de $d_{50} \approx 25 \mu\text{m}$.

Estos dos efectos opuestos conducen a que el dustiness presente un máximo en el llamado tamaño de partícula crítico.

Figura 31. Efecto del tamaño de partícula sobre el dustiness

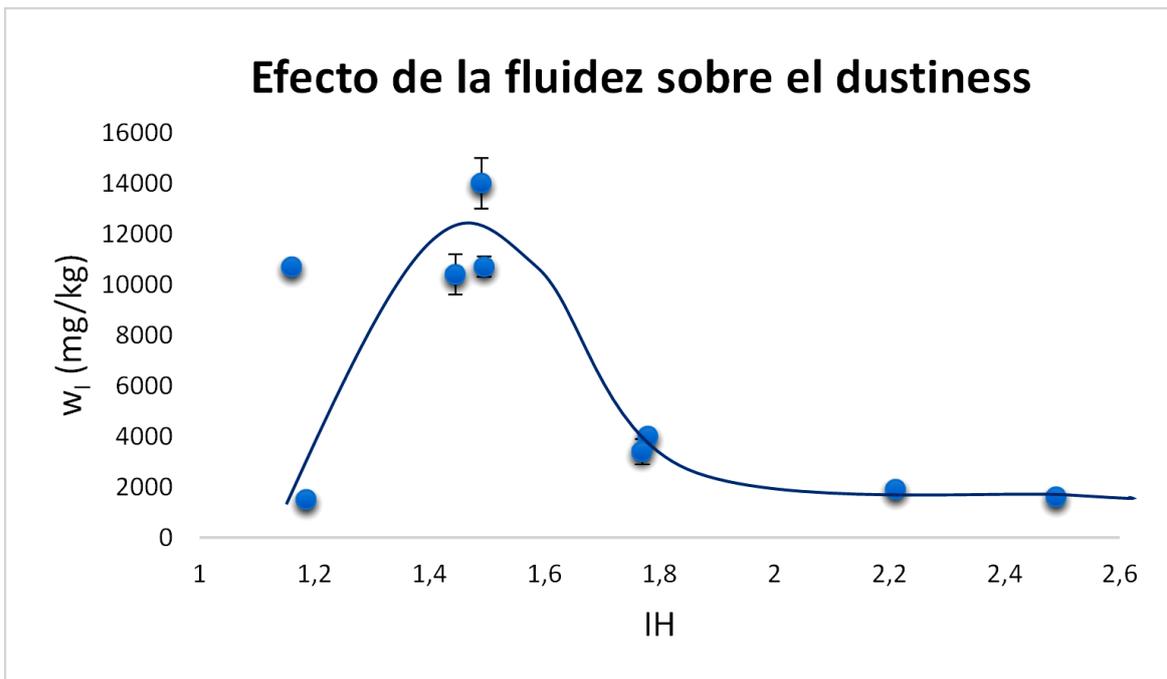


3.1.3 Evaluación del efecto de la fluidez sobre el dustiness

Tal y como se muestra en la *figura 32*, el dustiness disminuye a partir de valores de Índice de Hausner mayor de 1,5. Esto puede darse debido a que los materiales con menor fluidez, presentan mayor cohesión y, por tanto, presentan menor capacidad de emisión de polvo.

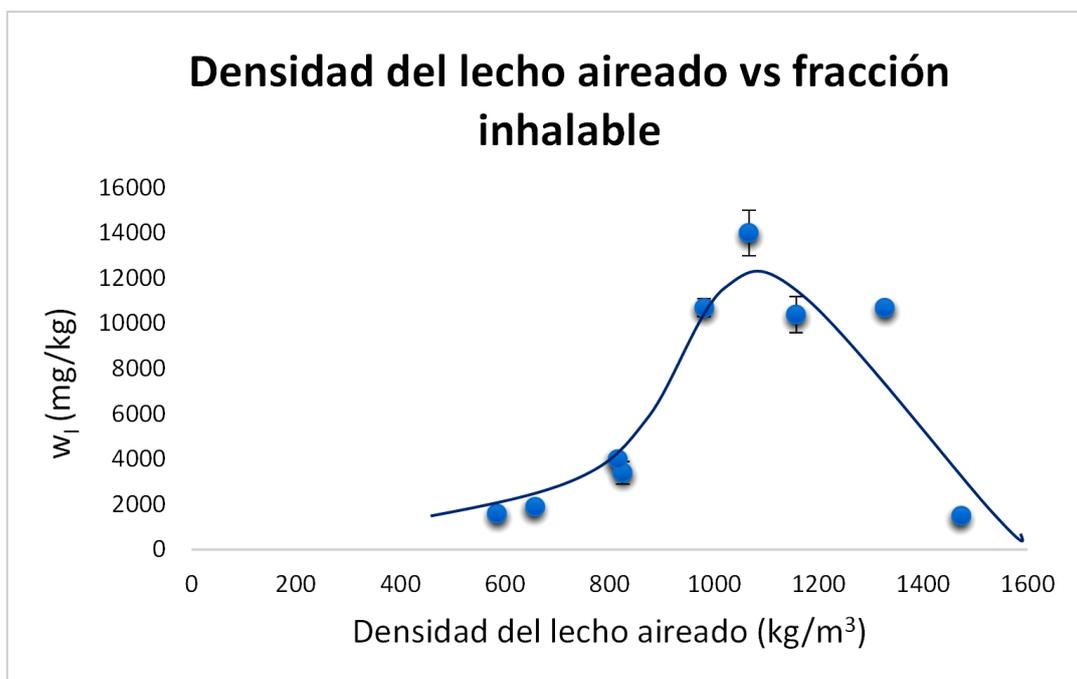
Sin embargo, las muestras con un Índice de Hausner por debajo de 1,5 muestran el efecto contrario. Esto puede ocurrir debido a que, al ser las muestras más gruesas, a pesar de que presenta mayor fluidez, estas muestras presentan valores de dustiness más bajos como consecuencia del bajo porcentaje de partículas finas susceptibles de ser emitidas.

Figura 32. Efecto de la fluidez sobre el dustiness



En la *figura 33* se muestra el efecto de la densidad del lecho aireado sobre el dustiness. Se puede considerar que, al tratarse de un mismo material con distinta forma de presentación, la densidad del sólido se puede considerar constante, por tanto, la densidad del lecho aireado se puede tomar como un indicador de la fluidez, así pues, la explicación sería análoga a la anterior (*figura 32*).

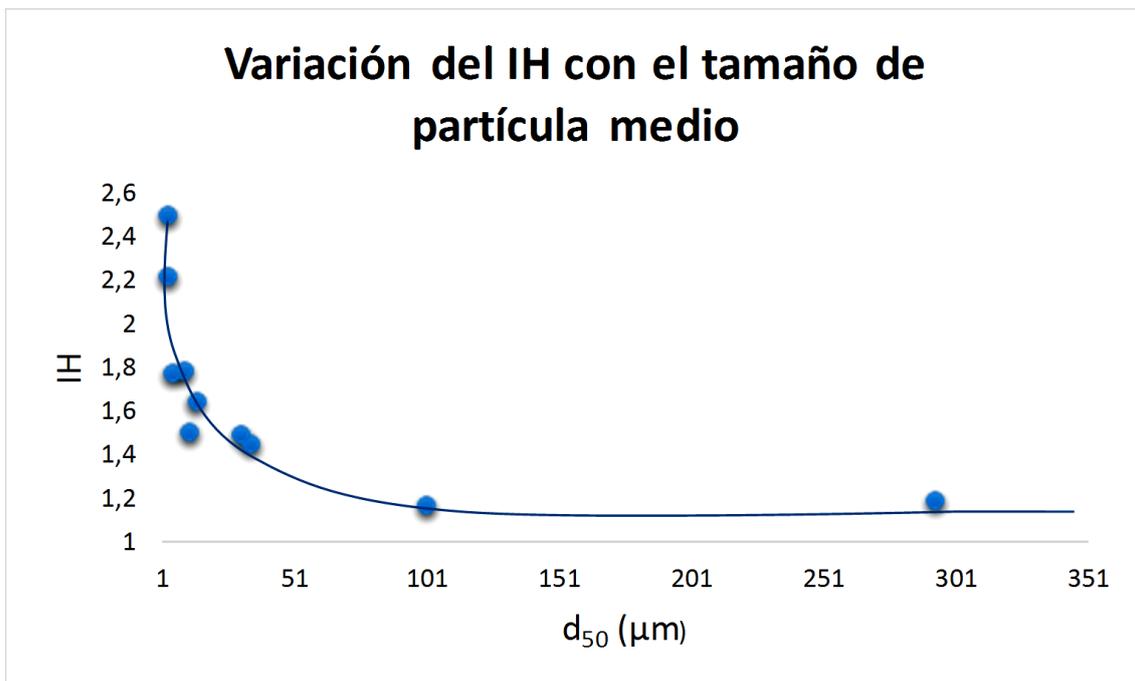
Figura 33. Efecto de la densidad del lecho sobre el dustiness



3.1.4 Evaluación del tamaño de partícula medio sobre el IH

En la *figura 34* se muestra como a medida que aumenta el tamaño de partícula medio, es decir, las partículas son más gruesas, disminuye el Índice de Hausner (IH). Esto indica que las partículas gruesas fluyen mejor y, por tanto, tienen un IH menor, mientras que las partículas finas debido a las fuerzas de adhesión, se aglomeran y fluyen peor dando lugar a un IH mayor.

Figura 34. Efecto del tamaño de partícula medio sobre el IH



3.1.5 Evaluación del tamaño medio de partícula sobre la superficie específica.

La *figura 35* muestra que a medida que aumenta la superficie específica se reduce el dustiness para superficies específicas mayores de $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ - $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ aproximadamente. Esto podría ocurrir debido a que al aumentar la superficie específica aumenta el número de puntos de contacto entre las partículas, fomentando a las fuerzas de adhesión entre partículas y, así pues, reduciendo la generación de polvo. Sin embargo, en las zonas de superficie específica por debajo de $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ se observa el efecto contrario, posiblemente debido a que estas muestras son más gruesas (*figura 36*).

En consecuencia en este rango de tamaño, las fuerzas superficiales serían menos significativas que las fuerzas volumétricas y, por tanto, estas últimas serían las predominantes.

Por tanto, en este rango, un aumento de la superficie específica (reducción del tamaño medio de las partículas) se traduce en un aumento del dustiness.

Figura 35. Efecto de la superficie específica de las partículas sobre el dustiness

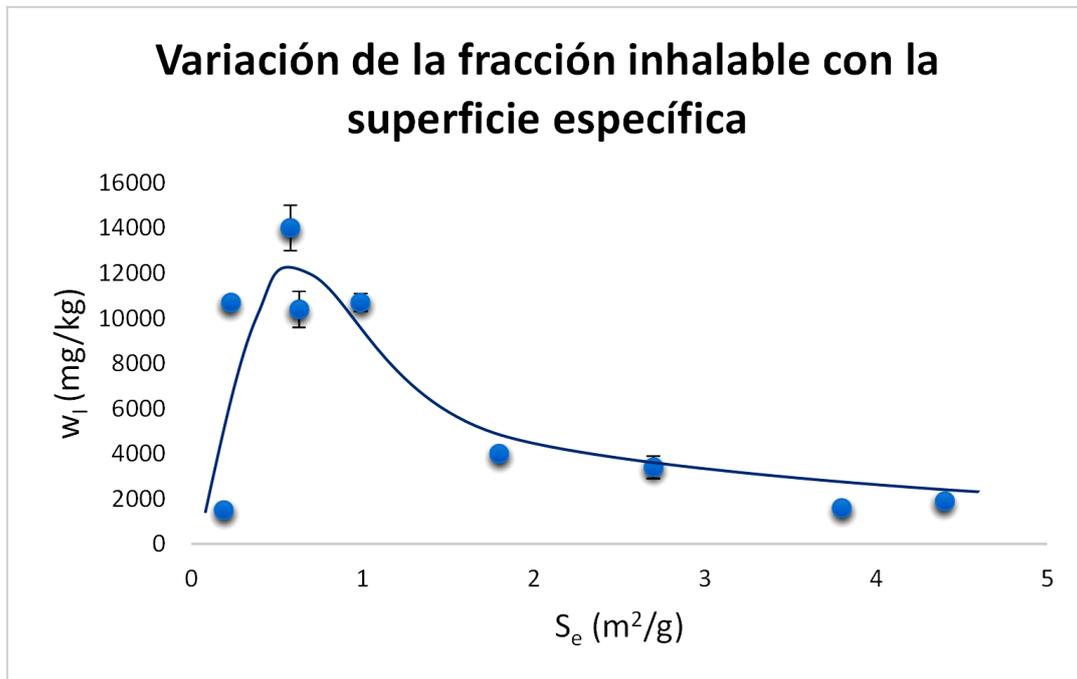
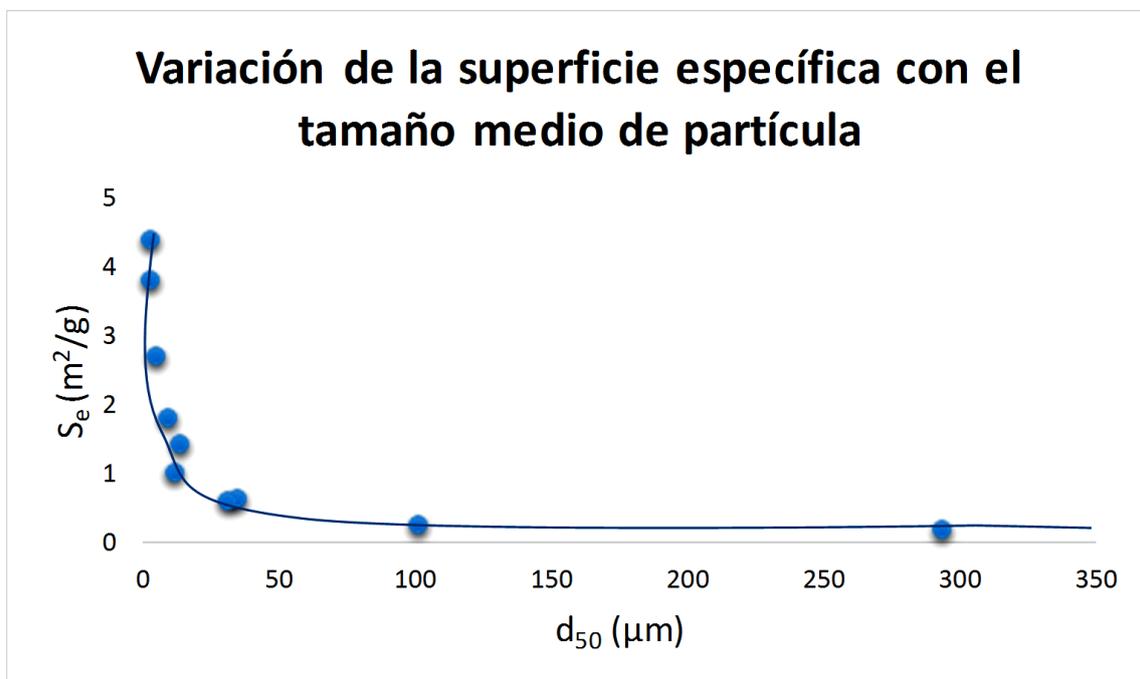


Figura 36. Efecto del tamaño medio de partícula sobre la superficie específica



3.2 Efecto del recubrimiento de cuarzos sobre el dustiness

3.2.1 Selección del cuarzo a partir del potencial z

En la *tabla 13* se muestran los resultados obtenidos mediante el equipo de medida del potencial z para los diferentes cuarzos. Estas medidas van a permitir estimar la influencia de diferentes parámetros sobre el potencial z.

Cabe destacar que el cuarzo 1, al ser de gran tamaño de partícula, no se ha podido medir correctamente ya que el equipo utilizado no tiene suficiente precisión para estos casos.

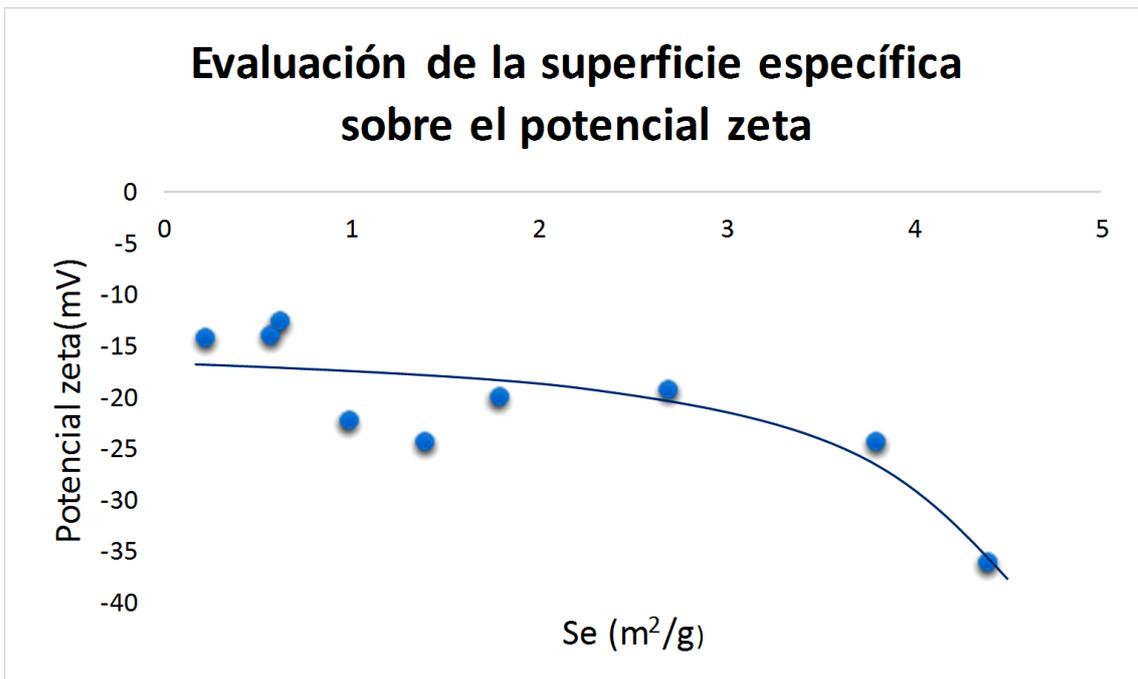
Aquellos cuarzos más electronegativos son aquellos que presumiblemente presentan más abundancia de grupos silanol y, por tanto, mayor toxicidad, en este caso el cuarzo 5 y el cuarzo 6. Sin embargo, atendiendo al objetivo del presente proyecto, dichos cuarzos presentan un poder de emisión de polvo bajo. Esto indica que no hay ninguna relación entre el poder de emisión de polvo (dustiness) y la toxicidad.

Tabla 13. Resultados obtenidos del potencial z ordenados de mayor a menor tamaño de partícula medio

Muestra	Potencial zeta (mV)
Q1	0,70
Q2	-14,21
Q3	-12,60
Q0	-13,93
Q8	-22,32
Q7	-20,08
Q4	-19,30
Q5	-24,40
Q6	-35,98

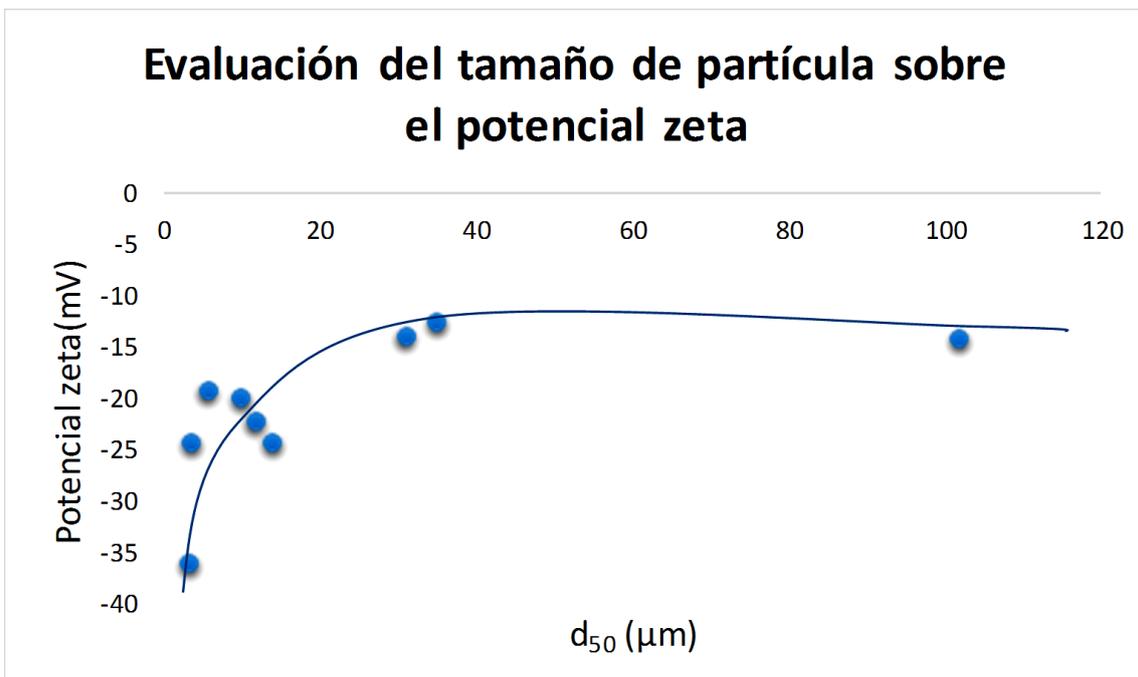
En la *figura 37* se muestra el efecto de la superficie específica sobre el potencial zeta, en donde se puede observar que al aumentar la superficie específica hay mayor actividad superficial y por tanto el potencial z es más electronegativo.

Figura 37. Efecto de la superficie específica sobre el potencial zeta



En la *figura 38* se muestra el efecto del tamaño de partícula sobre el potencial z, donde se observa que a medida que aumenta el tamaño de partícula, aumenta el potencial z dando lugar a partículas con menor actividad superficial.

Figura 38. Efecto del tamaño de partícula sobre el potencial zeta



3.2.2 Comparativa del comportamiento de los cuarzos antes y después del recubrimiento

Tal y como se ha comentado anteriormente, se ha evaluado el rendimiento de la aplicación de recubrimientos a las muestras de cuarzo, en este caso de silanos al cuarzo. Cabe comentar que, en base a los resultados obtenidos en el proyecto SILIFE, se ha seleccionado una dosis de silano que asegure un elevado grado de recubrimiento, concretamente 0.4% w/w. La selección de los cuarzos se ha realizado por dos motivos:

- Criterio toxicológico: se han seleccionado los cuarzos 4 y 6 debido a que son dos de los más electronegativos y, por tanto, se presupone que estarán entre los de mayor toxicidad y, además, se ha considerado que, ya que los dos son considerados tóxicos, tengan una superficie específica lo suficientemente diferente para poder observar diferencias entre su comportamiento. Cabe comentar que los cuarzos 4 y 6 presentan entre los cuarzos estudiados un dustiness intermedio y bajo, respectivamente.
- Criterio de exposición (dustiness): Se ha seleccionado el cuarzo 3 ya que, a pesar de no ser tóxico, es uno de los que presenta mayor dustiness y por tanto permitirá ver cómo influye el recubrimiento en este tipo de cuarzos.

De esta forma, los cuarzos seleccionados cubren todo el rango de dustiness , desde uno que emite poco hasta otro que emite significativamente.

A partir de más de 20 silanos evaluados dentro del proyecto SILIFE, se han seleccionado dos de los cuales se conoce que dan buenos resultados con carácter hidrófobo e hidrófilo. Así pues los dos organosilanos utilizados han sido :

- El AMNO , por ser hidrófilo
- El OCTIL , ya que se puede utilizar como un modificador de la superficie para generar hidrofobicidad.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del dustiness y del Índice de Hausner (IH) de los cuarzos recubiertos con silano que han sido seleccionados para el estudio.

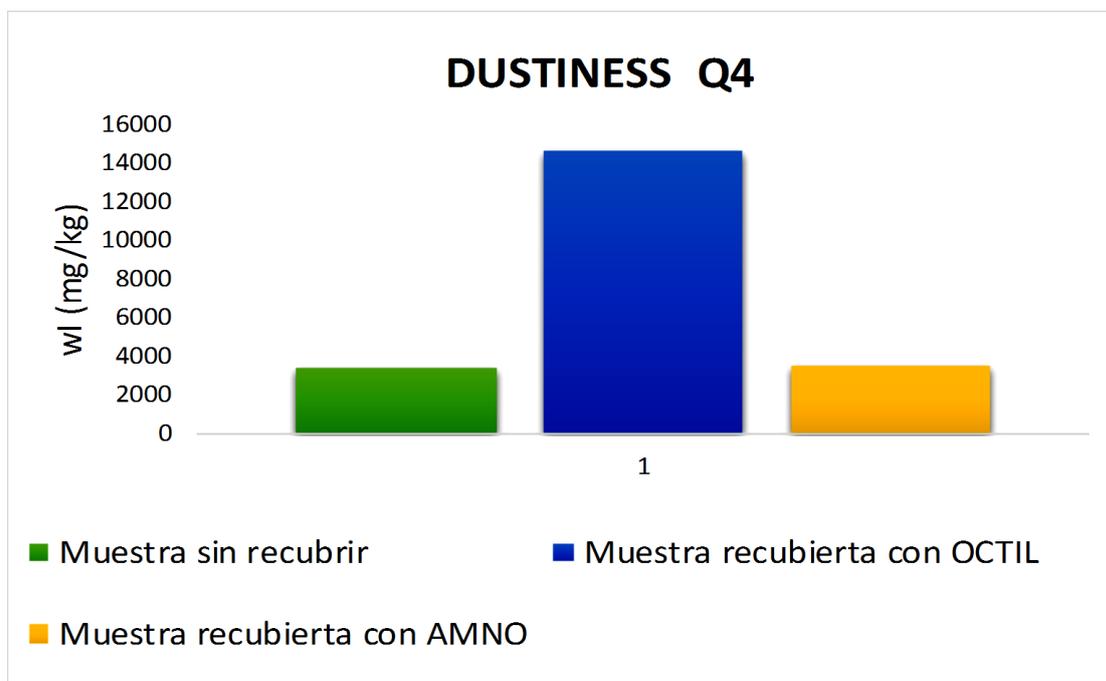
En la *tabla 14* se observa que el recubrimiento del cuarzo 4 con el silano AMNO prácticamente no modifica el IH y, por tanto, no supone una variación significativa en el poder de emisión de polvo. No obstante, el silano octil sí que produce una mejora de la fluidez (reducción del IH) que se traduce en un incremento significativo del dustiness. Esto puede deberse a que la cadena de carbonos del OCTIL es más larga que la del AMNO por tanto esto puede crear una mayor repulsión entre las partículas por efecto estérico, y, por tanto, mayor dustiness.

Tabla 14. Comparativa del dustiness del cuarzo 4, con y sin recubrimiento

Q4			
	w_I (mg/kg)	w_R (mg/kg)	IH
Muestra sin recubrir	3.400 ± 500 Bajo	43 ± 9 Bajo	1,99 ± 0,01 Cohesivo
Muestra recubierta con silano OCTIL (lavada)	-	-	-
Muestra recubierta con silano OCTIL (sin lavar)	14.600 ± 400 Moderado	81 ± 5 Moderado	1,60 ± 0,01 Cohesivo
Muestra recubierta con silano AMNO (lavada)	-	-	-
Muestra recubierta con silano AMNO (sin lavar)	3.500 ± 200 Bajo	36 ± 4 Bajo	2,06 ± 0,01 Cohesivo

La figura 39 muestra un diagrama de barras que permite comparar de manera visual el dustiness del cuarzo 4. Lo que permite observar a simple vista es que en estos tipos de recubrimientos para este tipo de muestra alteran el dustiness de forma perjudicial, especialmente el recubrimiento de OCTIL.

Figura 39. Diagrama de barras comparativo entre el dustiness del cuarzo 4, con y sin recubrimiento



Análogamente al caso anterior, en la *tabla 15* se muestran los resultados del dustiness y del Índice de Hausner del cuarzo 6 recubierto con los dos tipos de silanos.

En este caso se ha realizado el lavado con etanol de una muestra de cuarzo 6 recubierta con AMNO de forma de eliminar los restos de recubrimiento que han podido quedar sin reaccionar. Se ha comprobado que prácticamente se mantiene el mismo valor en el dustiness del recubrimiento lavado y sin lavar, por tanto, no ha sido necesario realizar el lavado de las demás muestras recubiertas.

De la misma forma que para el cuarzo anterior, la aplicación del recubrimiento de AMNO no supone una modificación sustancial de la fluidez ni del dustiness mientras que el recubrimiento de OCTIL mejora la fluidez (reducción del IH) y, por tanto, incrementa el dustiness.

Tabla 15. Comparativa del dustiness del cuarzo 6, con y sin recubrimiento

Q6			
	w_i (mg/kg)	w_R (mg/kg)	IH
Muestra sin recubrir	1.900 ± 100 Bajo	4 ± 4 Muy Bajo	2,49 ± 0,01 Cohesivo
Muestra recubierta con silano OCTIL (lavada)	-	-	-
Muestra recubierta con silano OCTIL (sin lavar)	7.600 ± 300 Moderado	90 ± 20 Moderado	1,80 ± 0,01 Cohesivo
Muestra recubierta con silano AMNO (lavada)	2.900 ± 200 Moderado	17 ± 5 Muy bajo	-
Muestra recubierta con silano AMNO(sin lavar)	2.800 ± 90 Bajo	40 ± 10 Bajo	2,76 ± 0,01 Cohesivo

En la *figura 40* se muestra un diagrama de barras en donde se puede observar el incremento en el dustiness al aplicar como recubrimientos el OCTIL y el AMNO.

Figura 40. Diagrama de barras comparativo entre el dustiness del cuarzo 6, con y sin recubrimiento



Finalmente y de igual forma, se presentan en la *tabla 16* los resultados del dustiness y del Índice de Hausner al aplicar los diferentes recubrimientos al cuarzo 3.

En este caso, la aplicación de ambos recubrimientos, AMNO y OCTIL, supone una mejora de la fluidez (reducción del IH) y un incremento muy significativo del dustiness.

Tabla 16. Comparativa del dustiness del cuarzo 3, con y sin recubrimiento

Q3			
	w _i (mg/kg)	w _R (mg/kg)	IH
Muestra sin recubrir	10.400 ± 800 Moderado	70 ± 8 Bajo	1,44 ± 0,01 Cohesivo
Muestra recubierta con silano OCTIL (lavada)	-	-	-
Muestra recubierta con silano OCTIL (sin lavar)	35.700 ± 300 Alto	570±50 Alto	1,41 ± 0,01 Cohesivo- Flujo fácil
Muestra recubierta con silano AMNO (lavada)	-	-	-
Muestra recubierta con silano AMNO (sin lavar)	31.900 ± 300 Alto	540± 10 Alto	1,40 ± 0,01 Flujo fácil

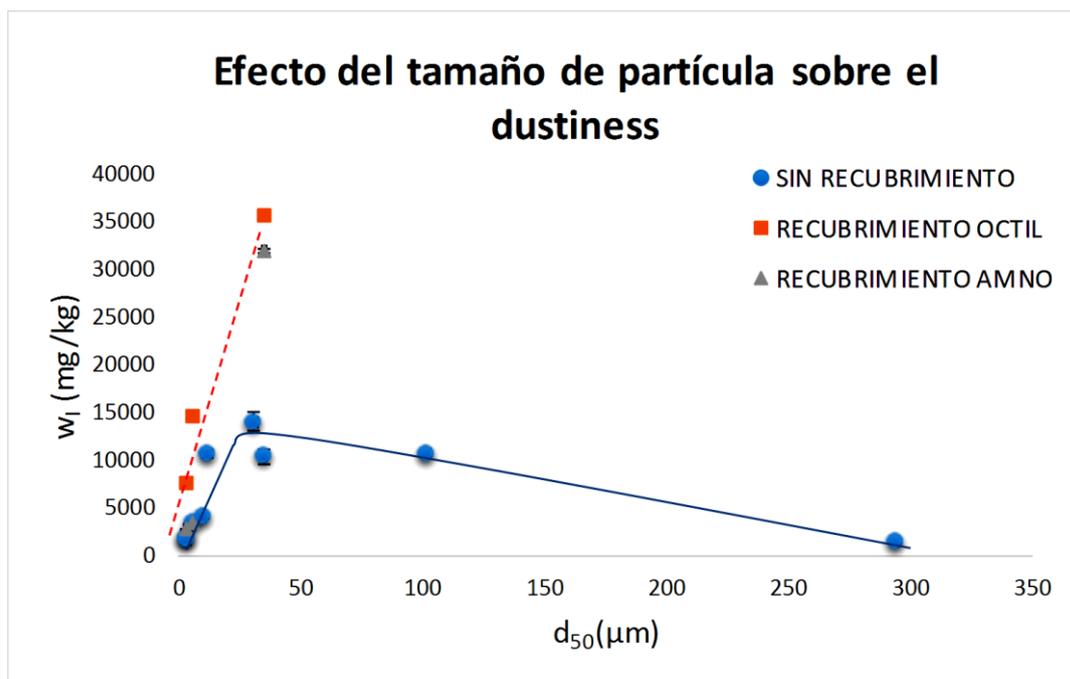
De igual forma se presenta en la *figura 41* un diagrama de barras en donde se puede observar la influencia del recubrimiento sobre el dustiness. Así pues, el rendimiento de los recubrimientos en este parámetro es desfavorable.

Figura 41. Diagrama de barras comparativo entre el dustiness del cuarzo 3, con y sin recubrimiento



Finalmente, en la *figura 42* se muestra una gráfica en donde se puede observar el efecto en el dustiness al recubrir los cuarzos con silano en función del tamaño de partícula.

Figura 42. Incremento en el dustiness al recubrir los cuarzos con silano



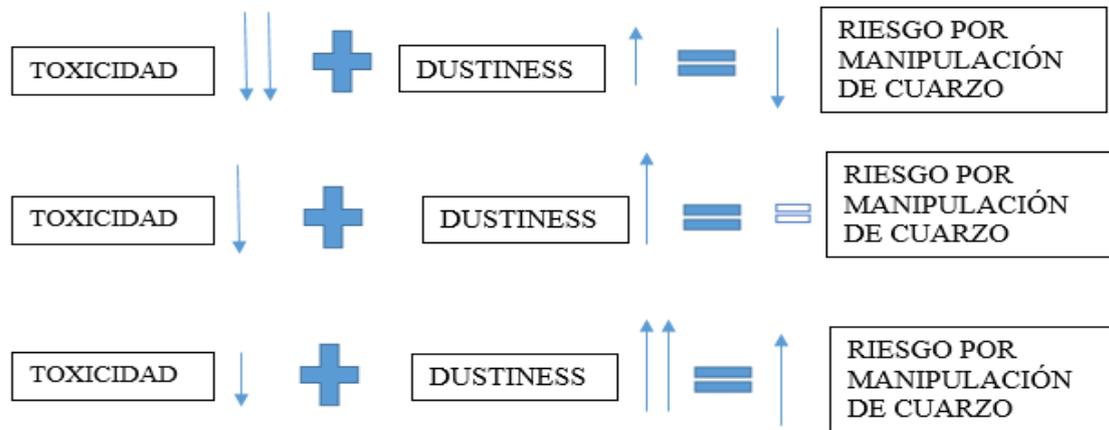
Así pues, según los resultados obtenidos se observa que en todos los casos el cuarzo recubierto incrementa de forma muy significativa el valor del dustiness. En general, en contra de lo que cabría esperar, no se observa una clara relación entre el tamaño medio del cuarzo y el efecto del recubrimiento. En el rango de tamaño estudiado ($d_{50} < 50 \mu\text{m}$), que es sobre todo en la zona donde dominan las fuerzas superficiales sobre las volumétricas, el incremento porcentual producido por el recubrimiento con OCTIL es aproximadamente constante para los tres cuarzos estudiados (del orden del 300%), por el contrario, el AMNO presenta mayores variaciones. No obstante, la tendencia general, con los datos disponibles, indica que la aplicación de silanos produce un aumento del dustiness para los tamaños estudiados, lo que se traduce en un desplazamiento de la curva a valores significativamente superiores en el rango de tamaños estudiado (ver línea discontinua en la *figura 43*). No obstante, se requeriría un estudio más amplio que incluyera cuarzos de tamaños superiores para evaluar si este efecto se mantiene en toda la curva, en particular en la zona donde predominan las fuerzas gravitatorias. Del mismo modo, sería conveniente estudiar el efecto sobre el dustiness del grupo orgánico de los silanos.

Por este motivo y, dada la importancia de los resultados obtenidos, se considera conveniente llevar a cabo un estudio específico para evaluar la variación del dustiness de cuarzos de distinto tamaño al incrementar la dosis de silano, y por tanto el grado de recubrimiento, para poder extraer conclusiones y establecer recomendaciones prácticas.

En vista a los resultados, si se puede recomendar que el recubrimiento idealmente debería suponer una reducción muy elevada (prácticamente del 100%) de la toxicidad, puesto que, si no se elimina totalmente la toxicidad y, además, como consecuencia del recubrimiento se incrementa el dustiness, esto podría suponer un incremento de los niveles de exposición y por tanto, en función de la reducción de la toxicidad alcanzada podría traducirse en un incremento global del riesgo por exposición.

En la *figura 43* se muestra de forma esquemática algunas hipótesis sobre como la aplicación de recubrimientos puede afectar al riesgo de manipulación de cuarzo teniendo en cuenta el balance entre estos dos efectos, toxicidad y dustiness.

Figura 43. Esquema representativo de la influencia de los recubrimientos sobre el riesgo por manipulación de cuarzo, teniendo en cuenta el balance toxicidad-dustiness.



4. CONCLUSIÓN

En este estudio, se ha examinado la capacidad de emisión de polvo (dustiness) de diferentes cuarzos con diferentes rangos de tamaño de partícula, así como el rendimiento de la aplicación de recubrimientos a diferentes muestras que han sido seleccionadas. A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo se han extraído las siguientes conclusiones:

- Respecto al análisis del dustiness de los diferentes cuarzos se puede extraer:
 - Para las muestras estudiadas con un $d_{50} < 25 \mu\text{m}$ aproximadamente, un aumento de tamaño medio de partícula y de fluidez, así como una disminución de superficie específica provoca un aumento en el dustiness.
 - Para las muestras estudiadas con un $d_{50} > 25 \mu\text{m}$ aproximadamente, un aumento de tamaño medio de partícula y de fluidez, así como una disminución de superficie específica reduce el dustiness.

Este comportamiento puede darse debido a que en el rango de tamaño de partícula por debajo de $25 \mu\text{m}$, las fuerzas superficiales que son aquellas que tienden a mantener juntas las partículas finas y por tanto reducir el dustiness, predominan sobre las fuerzas volumétricas. Sin embargo, cuando el tamaño medio de partícula está por encima de $25 \mu\text{m}$ son las fuerzas volumétricas las que predominan. Cabe destacar, que tal y como se ve en los gráficos, la fracción másica inhalable muestra un máximo que puede ser causado por el efecto combinado de las fuerzas superficiales, volumétricas y la fluidez de las muestras.

Cabe comentar que el tratamiento de datos por simplificar se ha realizado con la fracción inhalable. No obstante, se ha observado que en todos los casos los resultados obtenidos al analizar la fracción respirable son análogos a los descritos en la presente memoria (En el apartado ANEXOS se muestran los gráficos más representativos de dustiness y fluidez respecto a la fracción respirable).

- En cuanto a los cuarzos recubrimientos con organosilanos con la finalidad de reducir la toxicidad intrínseca del cuarzo se puede concluir:
 - La aplicación de recubrimientos de silano a los diferentes cuarzos produce una mejora en la fluidez y, por tanto, disminuye el Índice de Hausner. Especialmente en el caso del recubrimiento con OCTIL.
 - En base a los resultados obtenidos, los silanos producen un efecto negativo en cuanto al dustiness, ya que generalmente aumentan su valor.

En este estudio la aplicación de recubrimientos se ha realizado en tres muestras, por tanto, no se puede dar de forma detallada una explicación de cómo actúan cada uno de los silanos y el porqué, pero sí que es de gran importancia el conocer que estos recubrimientos afectan de forma negativa al dustiness desde el punto de vista de la salud laboral y, por tanto, esto puede dar lugar a que el balance reducción de la toxicidad e incremento en el dustiness resulte desfavorable en referencia a los niveles de exposición y, por tanto, al riesgo asociado a la manipulación de cuarzo.

5. RECOMENDACIONES PRÁCTICAS

En vista a los resultados obtenidos en el presente trabajo y en base a las conclusiones extraídas se exponen algunas recomendaciones de carácter práctico a nivel experimental que pueden servir de base para abordar numerosos estudios:

- En contra de lo que cabría esperar, los cuarzos más finos no son los que emiten mayor cantidad de polvo, sino que son aquellos cuyo tamaño de partícula se encuentra entre 10 y 50 μm . Por tanto, se debe tener especialmente atención dentro de este rango, sin descuidar los demás tamaños más finos o más gruesos.
- Por otro lado, en los estudios de toxicidad, los cuarzos deberían incluir el estudio de la capacidad de emisión de polvo a la hora de seleccionar la dosis óptima de silano con la finalidad disminuir el riesgo a la exposición del trabajador.
- Incluir el efecto de los silanos sobre el dustiness en las futuras investigaciones sobre funcionalización de cuarzos, independientemente de la finalidad de dicha funcionalización (modificar adherencia, fluidez, etc.), no únicamente en estudios de reducción de la toxicidad.

6. LÍNEAS FUTURAS

En cuanto a la aplicación de recubrimientos en las muestras, cabe destacar que se debería ampliar el estudio a un mayor número de muestras. Además, también se debería realizar un análisis para silanos con distintas dosis, con diferentes grupos funcionales, con diferentes pesos moleculares, con un mayor número de silanos con comportamiento hidrófobo/hidrófilo, etc. para llegar a conclusiones que sirvan en un futuro para establecer recomendaciones en este campo.

Así pues, este proyecto se ha convertido en el punto de partida de otras investigaciones en las que se puede llegar a conocer de forma más clara y detallada el comportamiento de los recubrimientos en el cuarzo y así poder llegar a un balance entre la toxicidad y el dustiness favorable con el fin de poder reducir al máximo el riesgo durante la manipulación de esta sustancia.

7. ANEXOS

5.1 Recuperación de datos durante el ensayo de dustiness

Referencia		CT1	C1	C2	CT2	C3	CT3	FT1	F1	F2	FT2	F3	FT3
Desecador	T (°C)	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	φ (%)	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
Laboratorio	T (°C)	22,4	22,4	22,5	22,5	22,5	22,5	22,3	22,3	22,4	22,4	22,4	22,4
	φ (%)	49,3	49,3	49,2	49,3	49,2	49,2	49,4	49,5	49,5	49,4	49,3	49,4
m (g)	1	0,41615	0,50815	0,50760	0,50241	0,46008	0,52342	0,01148	0,01277	0,01253	0,0129	0,01146	0,0128
	2	0,41608	0,50816	0,50757	0,50233	0,46008	0,52335	0,0115	0,01277	0,01253	0,0129	0,01146	0,0128
	3	0,41603	0,50816	0,50756	0,50227	0,46008	0,52329	0,0115	0,01277	0,01253	0,0129	0,01146	0,0128
	4						0,52323						

Tensión FA (V)	Cubeta	
	m ₀ (g)	m _f (g)
7	608,2	615,9
7	608,2	615,4
7	608,2	615,7

Tensión FA (V)	Cubeta	
	m ₀ (g)	m _f (g)
7	608,2	615,9
7	608,2	615,4
7	608,2	615,7

Referencia		CT1	C1	C2	CT2	C3	CT3	FT1	F1	F2	FT2	F3	FT3
Desecador	T (°C)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	φ (%)	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
Laboratorio	T (°C)	22,1	22,1	22,1	22,2	22,2	22,3	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
	φ (%)	39	39,2	39,6	39,8	40,1	40,4	38,8	38,5	38,8	38,8	38,9	38,8
m (g)	1	0,41256	0,50669	0,50571	0,4985	0,46059	0,51973	0,01149	0,01281	0,01253	0,01287	0,0115	0,01283
	2	0,41249	0,50663	0,50564	0,49844	0,46054	0,51968	0,01149	0,0128	0,01253	0,01287	0,01151	0,01282
	3	0,41244	0,50659	0,5056	0,49839	0,4605	0,51965	0,01149	0,0128	0,01253	0,01287	0,01151	0,01282
	4		0,50655		0,49836				0,0128				

m (g)	0,41244	0,50655	0,5056	0,49836	0,4605	0,51965	0,01149	0,0128	0,01253	0,01287	0,01151	0,01282
Δm (mg)	-3,59	-1,61	-1,96	-3,91	0,42	-3,58	-0,0100	0,030	0	-0,010	0,050	0,02
w(mg/kg)		1725	1971		1471			25	0		18	

w _i (mg/kg)	1723
w _R (mg/kg)	14

5.2 Recuperación de datos durante el ensayo del índice de Hausner

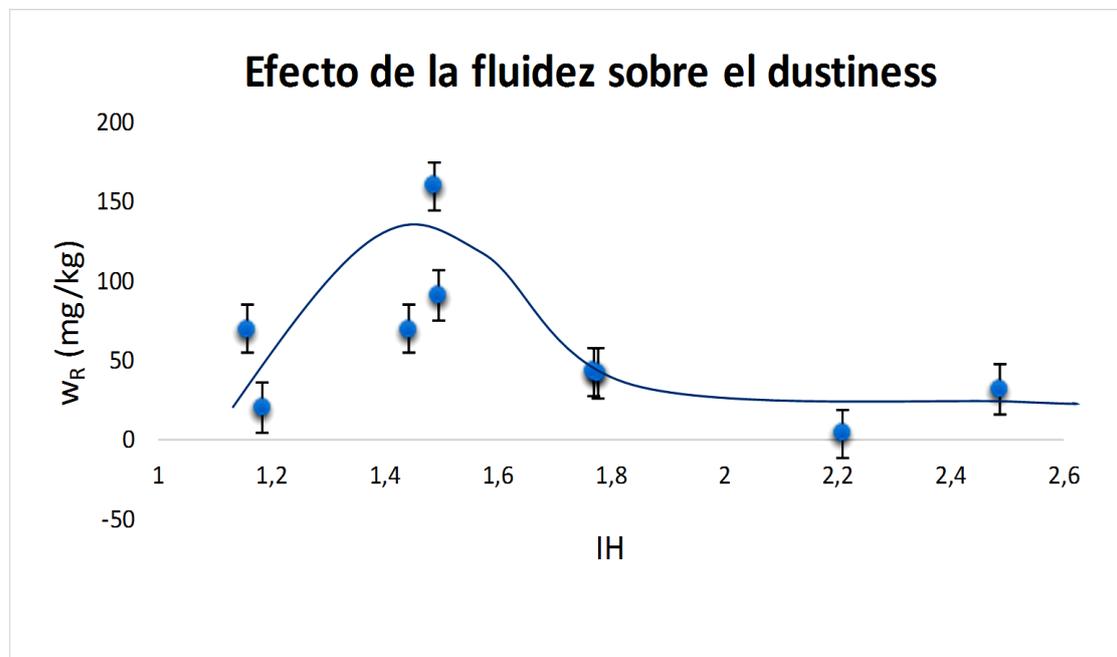
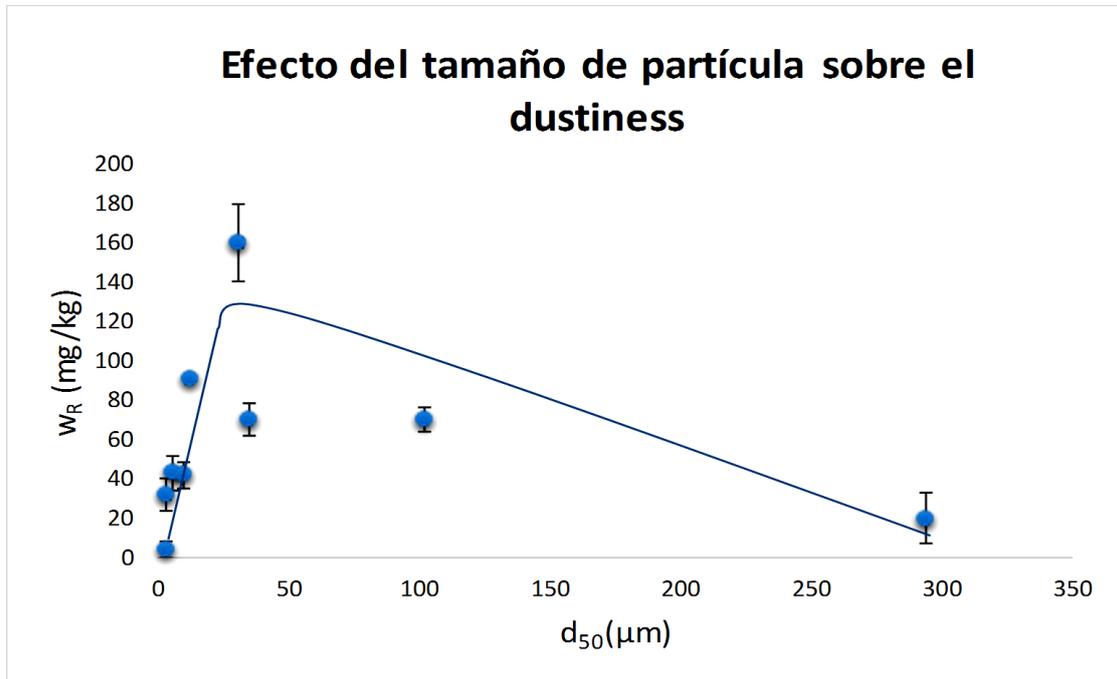
Referencia	Cuarzo 1	
masa (g)	272,70	
Golpes (N)	Golpes (N)	h ₁ (cm)
0	0	26,5
2	5000	22,5
4	5000	22,5
6	5000	22,5
8	5000	22,5
10	5000	22,5
12	5000	22,5
14	5000	22,5
16	5000	22,5
18	5000	22,5
20	5000	22,5
25	5000	22,5
30	5000	22,5
35	5000	22,5
40	5000	22,5
45	5000	22,5
50	5000	22,5
60	5000	22,5
70	5000	22,5
80	5000	22,5
90	5000	22,5
100	5000	22,5
125	5000	22,5
150	5000	22,5
200	5000	22,5
250	5000	22,5
300	5000	22,5
400	5000	22,5
500	5000	22,5
750	5000	22,5
1000	5000	22,5
1250	5000	22,5
1500	5000	22,5
2000	5000	22,5
3000	5000	22,5
5000	5000	22,5



REF.	Cuarzo 1	
masa (g)	272,7	
Golpes (N)	h ₁ (cm)	ρ ₁ (kg/m ³)
0	26,5	1456
2	22,5	1715
4	22,5	1715
6	22,5	1715
8	22,5	1715
10	22,5	1715
12	22,5	1715
14	22,5	1715
16	22,5	1715
18	22,5	1715
20	22,5	1715
25	22,5	1715
30	22,5	1715
35	22,5	1715
40	22,5	1715
45	22,5	1715
50	22,5	1715
60	22,5	1715
70	22,5	1715
80	22,5	1715
90	22,5	1715
100	22,5	1715
125	22,5	1715
150	22,5	1715
200	22,5	1715
250	22,5	1715
300	22,5	1715
400	22,5	1715
500	22,5	1715
750	22,5	1715
1000	22,5	1715
1250	22,5	1715
1500	22,5	1715
2000	22,5	1715
3000	22,5	1715
5000	22,5	1715

IH 1,18

5.3 Evaluación de parámetros sobre el dustiness de la fracción respirable



8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino: Plan Nacional De Mejora De La Calidad Del Aire PNMCA.
- [2] Querol et al., 2012: Bases científico-técnicas para un Plan Nacional de Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire (Informes CSIC).
- [3] Pujara, C.P.: Determination of factors that affect the generation of airborne particles from bulk pharmaceutical powders. PhD diss., Faculty of Purdue University, USA: 1997.
- [4] Castranova, V., W.E. Walker and V. Vallyathan: Silica and silica-induced lung diseases, CRC Press (1995).
- [5] Goldsmith, D.F.: Does occupational silica exposure or silicosis cause lung cancer?. *Ann.Occup. Hyg.*41:475-9 (1998).
- [6] Donaldson, K., and P.J. Borm : The quartz hazard: a variable entity. *Ann.Occup. Hyg.*42:287-94 (1998).
- [7] Adamis, Z., E.Tatrai, K.Honma, E.Six, and G.Ungvary : In vitro and in vivo tests for determination of the pathogenicity of quartz, diatomaceous earth, mordenite and clinoptilolite. *Ann.Occup. Hyg.* 44:67-74 (2000).
- [8] Soutar, C.A., A. Robertson, B.G. Miller, A.Searl, and J. Bignon : Epidemiological evidence on the carcinogenicity of silica : factors in scientific judgement. *Ann. Occup. Hyg.*44:3-14 (2000)
- [9] Amadori, D.: Silicosis and carcinogenesis. *Ceramica Acta.*13: 68-77 (2001). (in Spanish).
- [10] Clouter, A., D. Brown, D. Hohn, P. Born, and K. Donaldson: Inflammatory effects of respirable quartz collected in workplaces versus standard DQ12 quartz : particle surface correlates. *J.Toxicol.Sci.*63 :90-8 (2001).
- [11] Leung, C.C., I.T.S. Yu, and W. Chen: Silicosis. *Lancet* 379:2008-18 (2012)
- [12] Schlipköpfer, H.W.; Brockhaus, A. (1961) Die hemmung der experimentellen silikose durch subcutane verabreichung von polyvinylpyridin-N-oxyde. *J.Molec. Medicine*, 39 (22), 1182-1189.
- [13] Castranova, V. (1996) Suppression of the cytotoxicity and fibrogenicity of silica with PVPNO. In: Castranova, V.; Vallyathan, V; Wallace W.E (Eds.) *Silica and Silica-Induced Lung Diseases* . Boca Raton : CRC Press, pp.293-298

- [14] Begín,R.;Massé,S.;Rola Pleszczynski, M.; Martel ,M. ;Desmarais ,Y.; Geoffroy,M.;Le Bouffant, L.; Daniel,H.; Martin,J.(1986)Aluminium lactate treatment alters the lung biological activity of quartz. *Expt.Lung Res.*, 10,385-399
- [15] Brown ,G.M.;Donaldson,K.; Brown,D.M.(1989) Bronchoalveolar leukocyte response in experimental silicosis: Modulation by a soluble aluminum compound.*Toxicol.App.Pharm.*,101(1),95-105.
- [16] Duffin,R.;Gilmour,P.S.;Schins,R.P.F.;Clouter,A.;Guy,K.;Brown,D.M.;MacNee ,W.;Borm,P.J.; Donaldson,K.;Stone,V.(2001) Aluminium lactate treatment of DQ12 quartz inhibits its ability to cause inflammation, chemokine expression , and nuclear factor-kB activation. *Toxicol.App.Pharm.*176 (1),10-17.
- [17] Albrecht,C.; Knaapen,A.M.; Becker, A.;Höhr,D.; Haberzettl ,P.; van Schooten, F.J.; Borm,P.J.A.; Schins,R.P.F (2005) The crucial role of particle surface reactivity in respirable quartz- induced reactive oxygen/nitrogen species formation and APE/Ref-1 induction in rat lung.*Resp.Res.*, 6(129).
- [18] Ziemann,C.;Reamon Buettner,S.M.; Tillmann,T.;Hansen,H.T.; Ibáñez,M.J.; Monfort,E.; Bonvicini,G.; Escrig,A.; Creutzenberg,O. (2014) The SILICOAT project: in vitro and in vivo toxicity screening of quartz varieties from traditional ceramics industry and approaches for an effective quartz surface coating.In : Deutsche Gesellschaft fur experimentelle und klinische Pharmakologie und Toxikologie 2014.
- [19] Nolan,R.P.; Langer , A.M.; Harington, J.S.,Oster, G .; Selikoff, I.J.Quartz hemolysis as related to its surface functionalities , *Environ. Res.*, 26(2), 503-520, 1981.
- [20] Fransman, W. et al. TNO report, 2009
- [21] Documentación interna del ITC: *Determinación del índice de Haussner de un sólido pulverulento*, marzo 2009.
- [22] LOPEZ LILAO ,Ana. *Estudio de emisiones difusas producidas en el almacenamiento y gestión de materias primas*. Proyecto de fin de Master Universitario en Ciencia Tecnologías y Aplicaciones de los materiales Cerámico, 2010.
- [23] Documentación interna del ITC: *Determinación del poder de emisión de polvo de materiales pulverulento*, febrero 2013.
- [24] José Gustavo Mallol Gash. *Densificación y flujo de lechos de partículas de cuarzo*. Memoria en la universidad de Jaume I, Castellón, 2005.
- [25] Documentación interna del ITC: Procedimiento para obtención de distribuciones de tamaño de partícula por difracción láser vía húmeda.
- [26] T. Materne ; F.D.Buyl; G.L.Wituchi. *Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives*. Midland,US.