

04-035

MODELLING PROCESS GENERATED NANOPARTICLES IN INDUSTRIAL WORKPLACES USING REDUCED ORDER MODELS

Macarulla Martí, Marcel (1); Gassó, Santiago (2); Casals, Miquel (2); Forcada, Núria (2); Gaspar, Kàtia (2)

(1) Universidad Politècnica de Catalunya, (2) UPC

Process-generated nanoparticles (PGNP) are nanomaterials unintentionally released to workplace environments during high-energy processes such as burning fuels, plasma cutting, welding, metal grinding and ceramic tile firing. Currently, there is an absence of risk assessment tools for PGNP exposure assessment in industrial settings. Then, it is not possible to assess the exposure of workers to this kind of pollutants. In this context, there is a need to develop models to simulate the PGNP concentration in indoor spaces. Due to the small size of the PGNP (<100 nm) their behaviour is comparable to ideal gas molecules. Then, reduced order models used to simulate CO₂ concentration in indoor spaces could be used to simulate PGNP concentrations in this kind of environments. The objective of this paper is to assess the potential of creating predictive models for a specific room using reduced order models to estimate future PGNP concentrations. First of all, a set of differential mass balance equations are defined. Then, the model parameters are estimated according a literature review. Finally, the model is validated using experimental data from an industrial location. This research is part of a LIFE-funded project (LIFE20 ENV/ES/000187).

Keywords: nanoparticles; indoor air quality; reduced order models

USO DE MODELOS REDUCIDOS PARA SIMULAR EN LUGARES DE TRABAJO LA CONCENTRACIÓN DE NANOPARTÍCULAS GENERADAS EN PROCESOS INDUSTRIALES

Las nanopartículas generadas en procesos (PGNP) son nanomateriales liberados de manera inintencionada en ambientes de trabajo durante procesos de alta energía como la quema de combustibles, el corte por plasma, la soldadura, el pulido de metales o la cocción de productos cerámicos. Actualmente, no existen herramientas de evaluación de riesgos para la exposición a PGNP en ambientes industriales. Como consecuencia, no se puede evaluar la exposición de los trabajadores a este tipo de contaminantes. En este contexto, hay una necesidad de desarrollar modelos para simular las concentraciones de PGNP en espacios interiores. Debido al tamaño de las PGNP (<100 nm) su comportamiento es comparable al de las moléculas de gases ideales. Por ello, se podrían usar modelos reducidos actualmente usados para simular la concentración de CO₂ en espacios interiores, para simular las concentraciones de PGNP en dichos ambientes. El objetivo de este artículo es evaluar la posibilidad de crear modelos predictivos para un espacio interior usando modelos reducidos para estimar concentraciones futuras de PGNP. Primero se define el modelo, posteriormente usando la literatura se determinarán los parámetros y finalmente, el modelo se validará usando datos obtenidos de una ubicación industrial. Este trabajo está financiando por el programa LIFE (LIFE20 ENV/ES/000187).

Palabras clave: nanopartículas; calidad del aire interior; modelos reducidos

Correspondencia: Marcel Macarulla Martí. Correo: marcel.macarulla@upc.edu

Agradecimientos: La investigación presentada en este artículo esta financiada por el programa LIFE (LIFE20 ENV/ES/000187).



©2022 by the authors. Licensee AEIPRO, Spain. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introducción

Las nanopartículas generadas en procesos (PGNP) son nanomateriales liberados de manera inintencionada en ambientes de trabajo durante procesos de alta energía como la quema de combustibles, el corte por plasma, la soldadura, el pulido de metales o la cocción de productos cerámicos.

Actualmente la evaluación de la exposición a PGNP tiene varias limitaciones. La primera es la falta de legislación específica. Actualmente, solamente existen una serie de recomendaciones no normativas. La segunda limitación es la falta de herramientas de análisis. No existen herramientas de evaluación de riesgos para la exposición a PGNP en ambientes industriales. Como consecuencia, no se puede evaluar la exposición de los trabajadores a este tipo de contaminantes. En este contexto, hay una necesidad de desarrollar modelos para simular las concentraciones de PGNP en espacios interiores. La tercera y última limitación es la falta de medidas específicas para la gestión de riesgos.

El proyecto LIFE NANOHEALTH pretende abordar los puntos anteriores para minimizar la exposición a PGNP en ambientes industriales. Esta ponencia presenta los fundamentos teóricos de la herramienta de evaluación de riesgos para la exposición a PGNP. La importancia de la herramienta se debe a la dificultad de poder medir de manera fácil y un coste asumible para las empresas.

Actualmente existen muchos sensores de bajo coste que miden gases. Estos sensores que tienen un coste de decenas o centenares de euros, pueden llegar a ser integrados a un sistema de gestión energética. De esta manera, cuando se supera el umbral marcado, el sistema de gestión energética activa la ventilación para mantener una calidad del aire idónea. De esta manera se pueden diseñar sistemas de ventilación que funcionan bajo demanda. Existen otras soluciones todavía de más bajo coste que consisten en avisar al trabajador con luces o alarmas sonoras cuando se superan determinados límites de contaminantes. En el caso de las nanopartículas, actualmente no existen sensores de bajo coste. Los sensores que miden nanopartículas tienen un coste de miles o decenas de miles de euros. Aun así, estos sensores tienen errores en la medida de cerca del 30%. Incluso dependiendo de la tecnología usada por el sensor, los valores pueden variar sensiblemente. Hay estudios que comparan distintos sensores que reportan diferencias de hasta el 58,53% para una misma situación (Marval y Tronville, 2021). El proyecto LIFE NANOHEALTH propone modelizar las nanopartículas en espacios interiores para poder realizar análisis de riesgos de exposición de PGNP. De esta manera se podrían realizar estimaciones de riesgos y los técnicos de riesgos laborales podrían realizar modificaciones en el layout de la planta para poder reducir las exposiciones a PGNP, o simplemente dictar que medidas de protección deben usar los trabajadores al realizar determinadas actividades. Incluso, se podría llegar a estimar la exposición a PGNP en tiempo real de los trabajadores de una planta en función de las máquinas que estuviesen en funcionamiento y la ventilación en cada instante.

La estructura de esta ponencia es la siguiente. Primero se describen las peculiaridades de las nanopartículas y se presenta un posible modelo matemático y sus asunciones. Posteriormente, se presenta el experimento para validar las hipótesis, se presentan los resultados y se estudian distintas alternativas de modelización.

2. Peculiaridades de las nanopartículas

Las nanopartículas son partículas con tamaños de entre 1 a 100 nm (Marval y Tronville, 2021). Debido a su tamaño, estas partículas entran por el tracto respiratorio y pueden llegar a órganos esenciales (Ribalta et al., 2019), causando múltiples problemas de salud como por ejemplo enfermedades respiratorias o cardiovasculares (Landrigan et al., 2018).

Las nanopartículas coagulan rápidamente cuando entran en contacto con otras partículas

(Zhao, Wang, & Zhao, 2015). El proceso de aglomeración, también llamado aglomeración resulta en clústeres de partículas (Hinds, 1999). Este proceso influye en la reducción del número de partículas, ya que las partículas se agrupan, y al ser de mayor tamaño con más masa se depositan.

La medida de la concentración de nanopartículas se mide por número de partículas por centímetro cúbico. La medida de la concentración de nanopartículas no es trivial. Algunos estudios que comparan distintos equipos de medidas muestran disparidades entre las medidas que van desde el 0,12% al 58,53% (Marval y Tronville, 2021). Esto implica que son necesarios protocolos de medida estandarizados para medir correctamente la concentración de nanopartículas.

Las variables para simular o predecir nanopartículas en espacios interiores son la concentración de nanopartículas del flujo de aire que entra en la sala, la ratio de ventilación, la ratio de deposición, las características geométricas y constructivas de los espacios (como por ejemplo el volumen del espacio y las características constructivas de la superficie), y las actividades que se realizan en el interior.

Generalmente los modelos de aerosoles o partículas consideran que el aire interior está correctamente mezclado. Esta suposición puede no ser cierta en el caso de que la frecuencia de medida sea muy alta, ya que no se daría tiempo a que se dispersase el contaminante de forma homogénea por todo el espacio. Los modelos también suponen que el caudal de aire y la concentración de partículas del aire que entra en el espacio interior son constantes. Esta asunción es realista si las condiciones de ventilación están controladas. La emisión de nanopartículas es constante a lo largo del tiempo. Finalmente, los modelos consideran despreciables los procesos de re-suspensión, condensación/evaporación y coagulación (Hussein & Kulmala, 2008). La formulación matemática se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{dN_{int}}{dt} V_r = G + N_{ven} \cdot Q_{ven} - N_{int} \cdot Q_{ven} - N_{int} \cdot K_{dep} \quad (1)$$

Donde N_{int} es la concentración interior de nanopartículas ($\#/cm^3$), N_{ven} es la concentración exterior de partículas ($\#/cm^3$), Q_{ven} es el caudal de ventilación (m^3/h), V_r el volumen de la habitación (m^3), G la generación de nanopartículas por unidad de tiempo ($\#/h$), y K_{dep} el factor de deposición ($1/h$).

En el caso de las nanopartículas se puede considerar que el factor de deposición es prácticamente 0 debido al tamaño de las partículas:

$$\frac{dN_{int}}{dt} = \frac{G}{V_r} + \frac{Q_{ven}}{V_r} (N_{ven} - N_{int}) \quad (2)$$

En este caso la resolución analítica de la ecuación (2) es la siguiente:

$$N_{int\ t+1} = \frac{G}{Q_{ven}} (1 - e^{-Q_{ven}\Delta t}) + (C_{CO_2\ int\ t} - C_{CO_2\ ext}) e^{-Q_{ven}\Delta t} + N_{ext} \quad (3)$$

3. Metodología

En esta ponencia se ha evaluado la modelización matemática presentada en el apartado anterior quemado un incienso en una sala de 3x3x3 m, con una extracción localizada. Uno de los lados de la sala tiene unos filtros EPA que aseguran que el aire de entrada está libre de partículas. La sala está perfectamente sellada y las puertecitas tienen un buen ajuste que aseguran que no haya infiltraciones no controladas.

El protocolo del experimento consistió en encender una barra de incienso y dejar que se consumiese. Una vez consumido, se dejó 10 minutos la cámara cerrada sin ventilación. Finalmente se encendió la ventilación con un caudal de extracción de 4250 m³/h para ventilar el espacio. La duración del experimento fue de una hora y diez minutos.

Las medidas de la concentración de nanopartículas se realizaron con un DiSCmini que tiene un error $\pm 30\%$ común para el tamaño y la cantidad ± 100 Partículas/cm³ absoluto en cantidad.

En este trabajo se calibró el modelo matemático presentado en el apartado anterior haciendo sucesivas aproximaciones hasta encontrar el valor que generaba un error medio cuadrado más bajo.

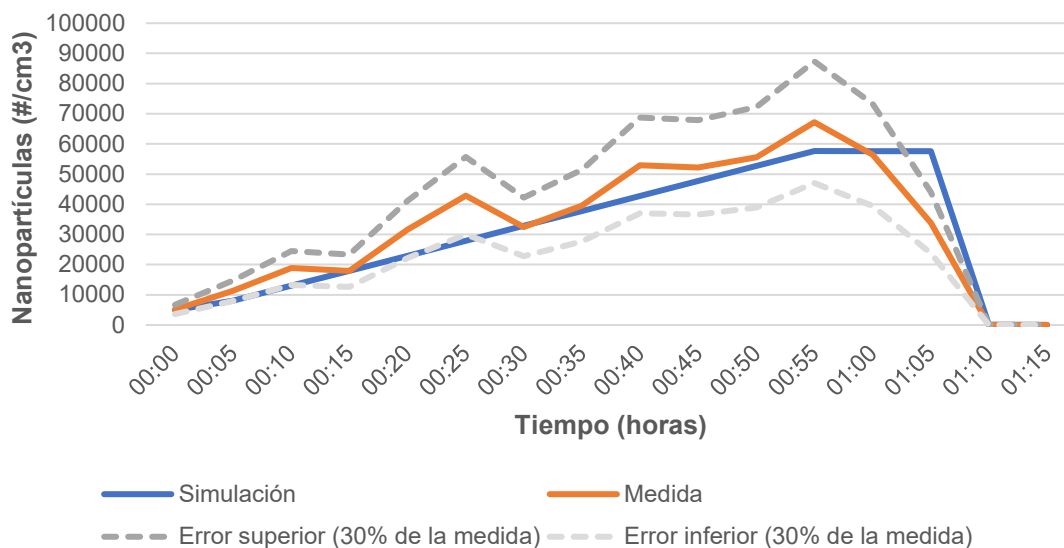
4. Discusión y resultados

El experimento se desarrolló durante una hora y diez minutos. El incienso estuvo encendido durante cerca de una hora. Posteriormente, durante 7 minutos se mantuvo la sala cerrada y sin ventilación. Pasados esos minutos se encendió la ventilación con un caudal de 4250 m³/h (Figura 1).

La calibración del modelo se realizó mediante una minimización del error medio cuadrático. El valor obtenido de generación de partículas fue de 2.5×10^{12} #/h. Este valor se encuentra dentro de un rango físicamente posible. Algunos estudios indican que la generación de nanopartículas en procesos de combustión está entre 4.20×10^{10} #/h y 5.30×10^{13} #/h (Wallace & Ott, 2011; Afshari, Matson & Ekberg, 2005; He et al. 2004; Hussein et al., 2006). El error medio cuadrático obtenido fue de 8434 #/cm³. Este valor puede parecer muy elevado, pero hay que destacar el error del equipo de medida ($\pm 30\%$ de la medida ± 100 Partículas/cm³). Con este nivel de precisión de los equipos, es difícil poder realizar estimaciones con un ajuste mejor.

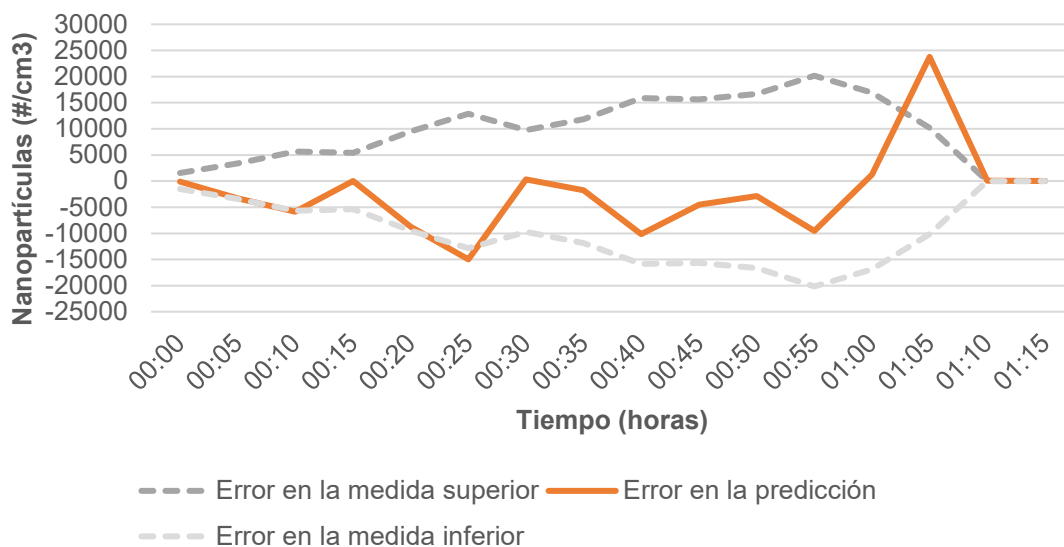
La figura 1 muestra el modelo de la ecuación 3 con una generación de partículas de 2.5×10^{12} . Como se puede apreciar en la figura 1, la simulación se encuentra dentro del rango de error de las medidas. Solamente en dos puntos los valores de la simulación sobrepasan el margen de error de la medida.

Figura 1: Simulación vs medidas



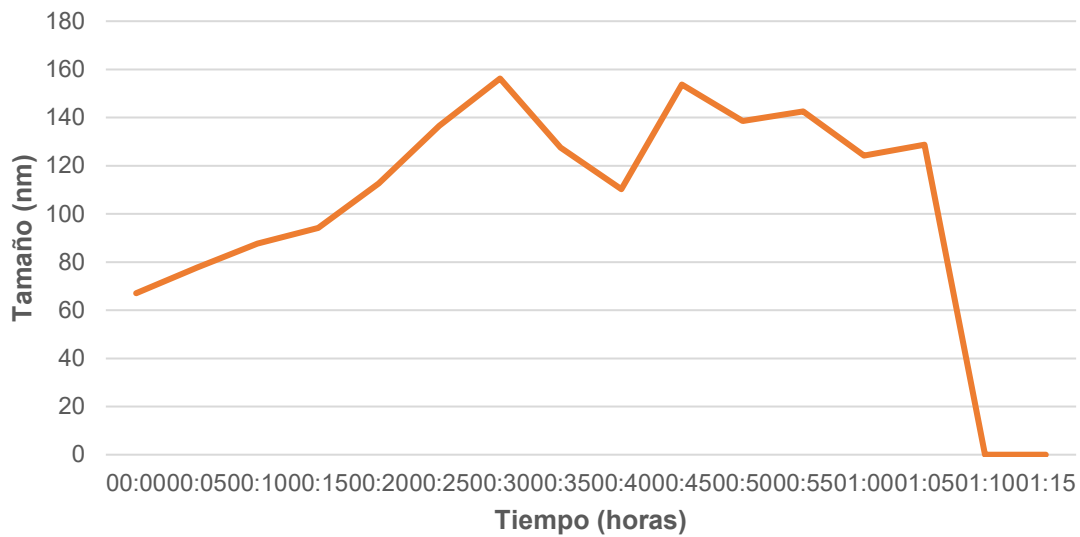
La figura 2 muestra los errores del modelo comparados con el error de la medida en cada instante de tiempo. Como se aprecia, únicamente en dos instantes el error del modelo es superior al del instrumento.

Figura 2: Errores de la simulación



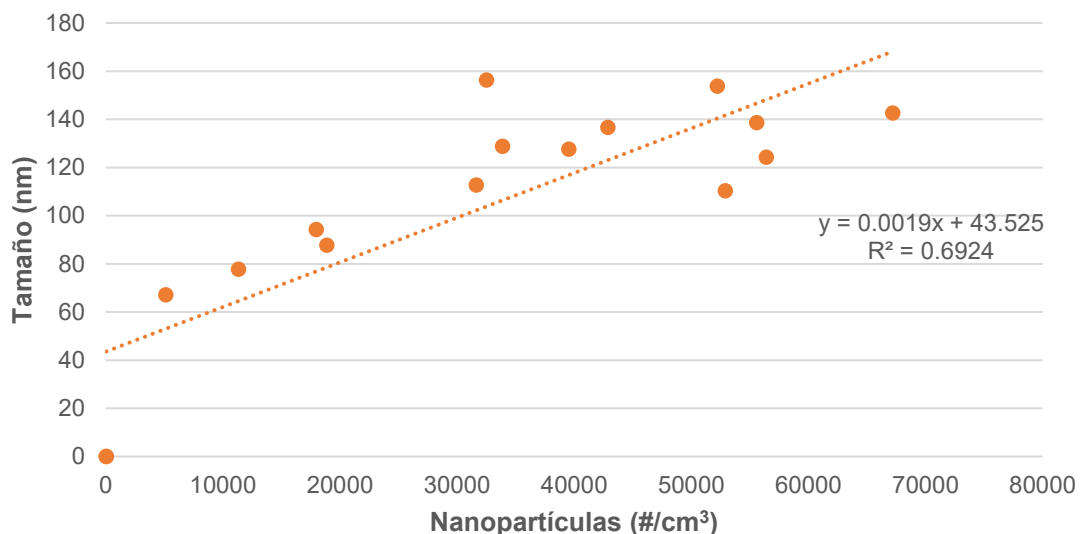
La figura 3 muestra la evolución del tamaño de las nanopartículas durante todo el experimento. Como se puede apreciar el tamaño de las partículas crece hasta su estabilización entorno a los 130 nm. Finalmente cae abruptamente cuando se enciende la ventilación. Durante los primeros instantes de la combustión la figura 3 muestra cómo va creciendo el tamaño de las partículas, pero parece que la tasa de emisión se mantiene constante (Figura 2).

Figura 3: Tamaño de las partículas



La figura 4 muestra la relación entre el tamaño de las partículas y la concentración. El gráfico, aunque no es concluyente, parece indicar que a menor concentración menor tamaño de las nanopartículas. Para poder realizar dicha afirmación se debería realizar el experimento con una mayor duración y con varios ciclos para poder concluir que existe una relación entre el tamaño de las nanopartículas y su concentración. Analizando los resultados de manera global, la hipótesis más plausible es que inicialmente se generan partículas más pequeñas que conforme va pasando el tiempo van siendo más grandes. Otra opción sería que se produjese un fenómeno de aglomeración. De todas formas, esta hipótesis es poco probable ya que parece que el tamaño de las partículas se llega a estabilizar en torno a les 130 nm. Otra hipótesis sería el tiempo de respuesta del equipo. Para poder confirmar alguna hipótesis de las comentadas anteriormente se debería repetir el experimento con tiempos más largos y distintos equipos de medida.

Figura 4: Relación entre las nanopartículas y su tamaño



La calibración del modelo se ha realizado de manera determinística. Al tener el modelo significado físico, se ha podido calcular la generación de partículas por unidad temporal. El uso de una metodología determinística implica que no se ha podido introducir en la calibración errores de la medida, ni perturbaciones que entran en el sistema, como la influencia de entradas no identificadas. Una posible solución a este tipo de modelización sería una modelización estocástica.

El uso de enfoques estocásticos permite considerar las perturbaciones que pueden afectar al sistema, ya sean debidas a entradas no identificadas o modeladas, o debidas al ruido de las medidas (Andersen, Madsen, & Hansen, 2000; Thavlov & Madsen, 2015). Los modelos basados en ecuaciones diferenciales estocásticas (EDE), o modelos “grey-box”, combinan el conocimiento del sistema físico con la información intrínseca de los datos de monitorización (Bacher & Madsen, 2011). Este tipo de modelos se caracterizan por tener una ecuación que describe el comportamiento de una variable X_t a lo largo del tiempo y unas observaciones discretas. La ecuación que describe el comportamiento de la variable X_t está compuesta por un término de deriva, y un término de difusión. El término de difusión representa las aproximaciones y el ruido introducido en el sistema debido a perturbaciones no conocidas o no modeladas. El término de difusión consta de una función que representa la perturbación y un proceso estándar de Weiner. Por otro lado, las observaciones discretas incluyen un error en la medida que se considera que se distribuye con una distribución Gaussiana. Finalmente, las entradas del sistema (U_t) y los parámetros del sistema (θ) completan el sistema de ecuaciones. Para calibrar el sistema se usa generalmente el método de máximo de probabilidad (Andersen et al., 2000).

$$dX_t = f(X_t, U_t, \theta, t)dt + G(\theta, t)dW_t \quad (3)$$

$$Y_{t_k} = h(X_t, U_t, \theta, t) + e_t \quad (4)$$

Otra ventaja del uso de los modelos “grey box” es que, al separar el error residual entre el término de difusión y el ruido de la medida, se puede validar el modelo con los mismos datos con los que se ha calibrado. Si el modelo es suficientemente detallado para describir la dinámica del sistema, los residuos no deben estar correlacionados (Duun-Henriksen et al., 2013). Además, la inclusión del término de difusión ayuda a identificar como puede mejorarse un modelo insuficiente (Kristensen, Madsen, & Jørgensen, 2004).

El uso de la modelización “grey box” se ha reportado anteriormente con éxito para modelizar CO₂ en espacios interiores (Macarulla et al., 2017; Wolf et al., 2019). Se podría usar como ecuación que describe el comportamiento de la concentración interior de partículas la ecuación (2). A esa ecuación, se le debería añadir el término de difusión y su correspondiente proceso de Weiner. El sistema de ecuaciones diferenciales resultante sería el siguiente:

$$dN_{int} = \frac{G}{V_r} dt + \frac{Q_{ven}}{V_r} (N_{ven} - N_{int})dt + \sigma \cdot dW \quad (5)$$

$$Y_{t_k} = N_{int,t_k} + e_k \quad (6)$$

De todas formas, al tener los sensores un error tan elevado, es probable que el proceso de convergencia se vea afectado y se necesite una serie temporal larga y con variabilidad para poder obtener resultados positivos. En el caso de que la serie no fuese suficientemente larga, se puede reducir el número de parámetros a estimar. Una posibilidad sería que, si se conoce el volumen de la sala con exactitud, o el caudal de ventilación, se fijasen esos valores.

La misma aproximación podría servir para partículas de tamaño superior, como por ejemplo las PM_{2.5}. De todas formas, en este último caso se debería añadir el factor de deposición ya que la suposición de que no se produce deposición sería en casos en que hubiese flujos de aire dominantes que mitigasen el efecto de la deposición.

5. Conclusiones

La presente ponencia presenta el modelo matemático que podría ser utilizado para modelar las nanopartículas en espacios interiores. El modelo matemático se ha validado con un experimento basado en la quema de incienso en un espacio controlado.

Los resultados de la validación son positivos. Aunque el error medio cuadrado es alto, los equipos de medida de nanopartículas tienen un error de entorno el 30%. Incluso dependiendo de la tecnología que se use, los valores obtenidos pueden ser sensiblemente diferentes.

Para poder validar el concepto de modelización, se deben realizar campañas experimentales en entornos controlados de mayor duración y con variabilidad en las entradas del sistema. Para la calibración del modelo se ha propuesto usar modelos “grey box” que permitirían considerar el ruido en la medida, así como otros tipos de perturbaciones no conocidas o no modeladas.

Finalmente, en un futuro también se debe estudiar este tipo de modelización para otros tipos de partículas como las PM_{2.5}. Además, también se debe estudiar las posibles interacciones entre los distintos tipos de partículas y ver como este tipo de interacciones se pueden introducir en el modelo.

6. Agradecimientos

Este trabajo está financiando por el programa LIFE (LIFE20 ENV/ES/000187).

7. Bibliografía

- Afshari, A., Matson, U. and Ekberg, L.E. (2005). Characterization of indoor sources of fine and ultrafine particles: a study conducted in a full-scale chamber. *Indoor Air*, 15: 141-150.
- Andersen, K. K., Madsen, H., & Hansen, L. H. (2000). Modelling the heat dynamics of a building using stochastic differential equations. *Energy and Buildings*, 31(1), 13–24.
- Bacher, P., & Madsen, H. (2011). Identifying suitable models for the heat dynamics of buildings. *Energy and Buildings*, 43(7), 1511–1522.
- Duun-Henriksen, A. K., Schmidt, S., Røge, R. M., Møller, J. B., Nørgaard, K., Jørgensen, J. B., & Madsen, H. (2013). Model Identification Using Stochastic Differential Equation Grey-Box Models in Diabetes. *Journal of Diabetes Science and Technology*, 7(2), 431–440.
- He, C., Morawska, L., Hitchins, J., Gilbert, D., (2004). Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses. *Atmospheric Environment*, 38(21), 3405-3415.
- Hinds, W. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles* (second ed.), Wiley, Cambridge.
- Hussein, T., Glytsos, T., Ondráček, J., Dohányosová, P., Ždímal, V., Hämeri, K., Lazaridis, M., Smolík, J. & Kulmala, M. (2006). Particle size characterization and emission rates during indoor activities in a house. *Atmospheric Environment*, 40 (23):4285-4307.
- Fuller, P.J., Acosta, R., Adeyi, N.J.R., Arnold, O., Basu, R., Baldé, N., Bertollini, A.B., Bose-O'Reilly, R., Boufford, S., et al. (2018). The Lancet Commission on pollution and health. *Lancet*, 391, 462–512.
- Hussein, T., Kulmala, M. (2008). Indoor Aerosol Modeling: Basic Principles and Practical Applications. *Water Air Soil Pollution: Focus*, 8, 23–34.
- Kristensen, N. R., Madsen, H., & Jørgensen, S. B. (2004). A method for systematic improvement of stochastic grey-box models. *Computers & Chemical Engineering*, 28(8), 1431–1449.
- Landrigan, P.J., Fuller, R., Acosta, N.J.R., Adeyi, O., Arnold, R., Basu, N., Baldé, A.B., Bertollini, R., Bose-O'Reilly, S., Boufford, J.I., et al. (2018). The Lancet Commission on

- pollution and health. *Lancet*, 391, 462–512.
- Macarulla, M., Casals, M., Carnevali, M., Forcada, N., & Gangolells, M. (2017). Modelling indoor air carbon dioxide concentration using grey-box models. *Building and Environment*, 117, 146–153.
- Marval, J. & Tronville, P. (2022). Ultrafine particles: A review about their health effects, presence, generation, and measurement in indoor environments. *Building and Environment*, 216, 108992.
- Ribalta, C., Koivisto, A. J., Salmatonidis, A., López-Lilao, A., Monfort, E., & Viana, M. (2019). Modeling of High Nanoparticle Exposure in an Indoor Industrial Scenario with a One-Box Model. *International journal of environmental research and public health*, 16(10), 1695.
- Thavlov, A., & Madsen, H. (2015). A non-linear stochastic model for an office building with air infiltration. *International Journal of Sustainable Energy Planning and Management*, 7(0), 55–66.
- Wallace, L., Ott, W. (2011). Personal exposure to ultrafine particles. *journal of exposure science & environmental epidemiology*, 21, 20–30.
- Wolf, S., Calì, D., Krogstie, J., & Madsen, H. (2019) Carbon dioxide-based occupancy estimation using stochastic differential equations. *Applied Energy*, 236,32–41.
- Zhao, Y., Wang, F., & Zhao, J. (2015). Size-Resolved Ultrafine Particle Deposition and Brownian Coagulation from Gasoline Vehicle Exhaust in an Environmental Test Chamber. *Environmental Science & Technology*, 49 (20), 12153-12160

Comunicación alineada con los Objetivos de Desarrollo Sostenible

