

• *AFSSE - AFSSET - ANSES*

- **Président** du GT pérenne « Nanomatériaux et santé, alimentation, environnement, travail (2012 –2015)

- **Membre** de Droit de la **Commission Dialogue** « Nanomatériaux et Santé » de l'ANSES (2012 – 2016)

- **Président** du GE / AFSSET «NanoMatériaux et Sécurité au Travail» (2006 – 2008)

- **Président** du GE / AFSSET «NanoMatériaux : Effet sur la santé de l'homme & l'environnement» (2005 – 2006)

- **Membre** nommé Comité d'Experts Spécialisés « Agents Physiques» (2014 – 216 / 2011–2013 / 2005–2008 / 2007-2010)

- **Membre** du groupe d'experts AFSSA « Nanotechnologies et Alimentation » (2009 – 2011)

- **Rapporteur** AFSSET & Expert / GT Saisine NanoProduits & Cycle de Vie / Santé Consommateur (2008-2010)

- **Rapporteur** du groupe d'experts en charge du suivi des travaux HSE Génésis (Arkema-Nanotubes de Carbone)

• *AFSSAPS - ANSM*

- **Membre** Groupe de travail des Dispositifs Médicaux Implantables et Invasifs Thérapeutiques (2013 – 2015)

- **Expert** nommé auprès de la Commission Nationale de Sécurité Sanitaire des Dispositifs Médicaux (2011) (*Décision DG n° 2011-36 du 3 mars 2011*)

- **Membre** du groupe d'Experts « NanoCosmétiques » (2010 - 2011)

- **Membre** du groupe d'Experts « NanoDispositifs Médicaux (2010 - 2011)

• *Haut Conseil de Santé Publique*

Membre du Haut Conseil de Santé Publique (France)

Membre la CSRE / HCSP : commission spécialisée "risques liés à l'environnement" (2011 - 2016)

• *SGDSN/ Premier Ministre*

« Gouvernance des Usages Potentiels des Nanotechnologies dans le domaine de la Défense »

Expert, Membre du Groupe de Travail (2010 – 2011) SGDSN / Premier Ministre (confidentiel défense)

• *Commission Européenne*

SCENIHR (Membre) – Nanodéfinitions , NanoMédecine

SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety) - Membre 2016 – 2021

RIP oNI

• *OCDE*

Président - OCDE / WPMN - Physico – Chemical NanoCharacterisation Community of Practice

***"Nano 2030 - Les Nanomatériaux Manufacturés à l'Horizon 2030
Conséquences en santé – sécurité au travail dans les PME-TPE en France"***

Stéphane Binet, Nathalie Dedessus-Le Moustier, Aurélie Delemarle, Stéphane Devel, Eric Draï, Jean-Raymond Fontaine, François de Jouvenel, Michaël Koller, **Eric Gaffet**, Irina Guseva Canu, Cécile Oillic-Tissier, Martine Reynier, Myriam Ricaud, Nathalie Thieiriet, Olivier Witschger
Editeur INRS, Novembre 2015 (273 pages) - INRS – ISBN 978-2-7389-2216-8
www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-VEP-2/vep2.pdf

***"Évaluation des risques sanitaires et environnementaux liés à l'exposition aux nanoparticules d'argent :
Mise à jour des connaissances"***

E. Gaffet et al. - Editeur Agence Nationale de Sécurité Sanitaire, Mars 2015, 181 pages
<https://www.anses.fr/fr/documents/AP2011sa0224Ra.pdf>

***"Évaluation des risques sanitaires et environnementaux liés à l'exposition aux nanoparticules d'argent - Rapport
d'analyse bibliographique –***

Première étape de la mise à jour de l'expertise relative à l'évaluation des risques liés au nano-argent - Mars 2012 »

E. Gaffet, et al. - Editeur Agence Nationale de Sécurité Sanitaire, Février 2015, 62 pages
<https://www.anses.fr/fr/system/files/AP2011sa0224Ra-An01.pdf>

"Assessment of the risks associated with nanomaterials Issues and update of current knowledge"

E. Gaffet et al. - Editeur Agence Nationale de Sécurité Sanitaire, Février 2015, 191 pages
<https://www.anses.fr/sites/default/files/documents/AP2012sa0273RaEN.pdf>

"Evaluation des risques liés aux nanomatériaux (enjeux et mise à jour de connaissances)"

E. Gaffet et al. - Editeur Agence Nationale de Sécurité Sanitaire, Mai 2014, 196 pages
<http://www.anses.fr/sites/default/files/documents/AP2012sa0273Ra.pdf>

- **"Toxicité et écotoxicité des nanotube de carbone - Etat de l'art 2011-2012 »**

E. Gaffet et al. - ANSES, Note d'Actualité - Editeur ANSES – Nov. 2012

- **"NanoDM Report: Biological assessment of medical devices containing nanomaterials" - AFSSAPS – 18 Août 2011**

- **"Evaluation biologique des dispositifs médicaux contenant des nanomatériaux« - AFSSAPS – 22 Février 2011**

- **"Etat des connaissances relatif aux nanoparticules de dioxyde de titane et d'oxyde de zinc dans les produits cosmétiques en termes de pénétration cutanée, de génotoxicité et de cancérogénèse"**

AFSSAPS - Rapport adopté par la Commission de cosmétologie du 15 mars 2011

- **Final Version "Scientific Basis for the Definition of the Term 'Nanomaterial'"**

J. Bridges, K. Dawson, W. de Jong, T. Jung, A. Proykova, Q. Chaudhry, R. Duncan, **E. Gaffet**, K. A. Jensen, W. Kreyling, B. Quinn

Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks – SCENIHR / CE – Décembre 2010

- **"Fabrication et usinage des matériaux composites à base de fibres de carbone - Eléments pour l'évaluation des risques sanitaires des travailleurs en France" - Saisine n°2008/002**

M Avignon, A. El Khatib, **E. Gaffet**, M.-C. Jaurand, D. Marchal, A. Soyez - AFSSET, Juin 2010

- **"Les Nanomatériaux : Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et dans l'environnement - Saisine Afsset n° 2008/005"**

F. Nessler, M. Boize, J.-Y. Bottero, D. Chevalier, **E. Gaffet**, O. Le Bihan, C. Mouneyrac, M. Riediker, F. Tardif
Rapport Agence Française de Sécurité Sanitaire, de l'Environnement et du Travail, Mars 2010

- **"NanoMatériaux et Sécurité au Travail"**

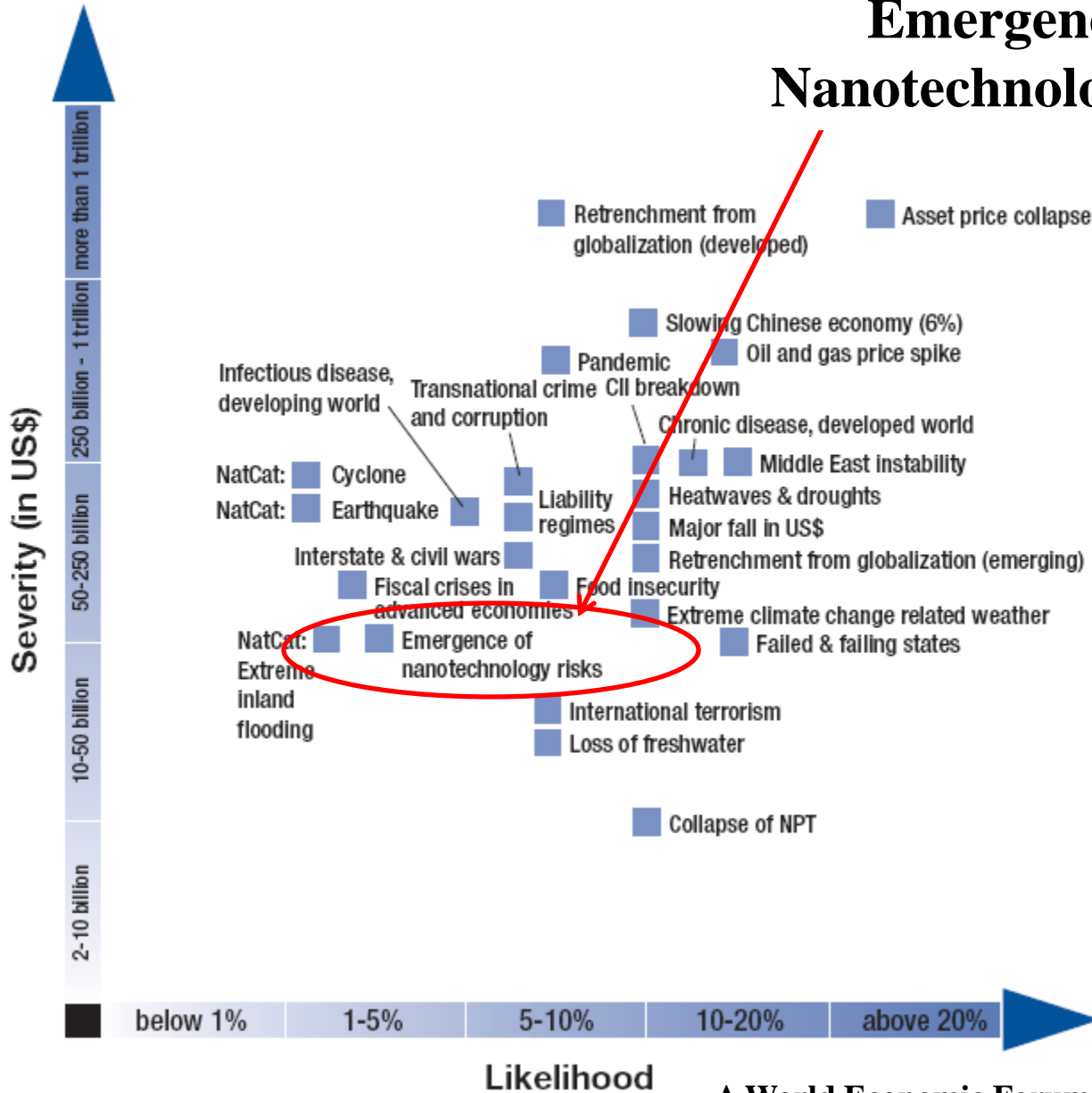
E. Gaffet et al., Rapport AFSSET – Président du Groupe d'Experts en charge de la rédaction - 250 Pages (2008)

- **"NanoMatériaux : Effets sur la santé de l'homme et sur l'Environnement"**

E. Gaffet et al., Rapport AFSSET – Président du Groupe d'Experts en charge de la rédaction - 248 Pages (2006)

2008

Emergence of Nanotechnology Risks

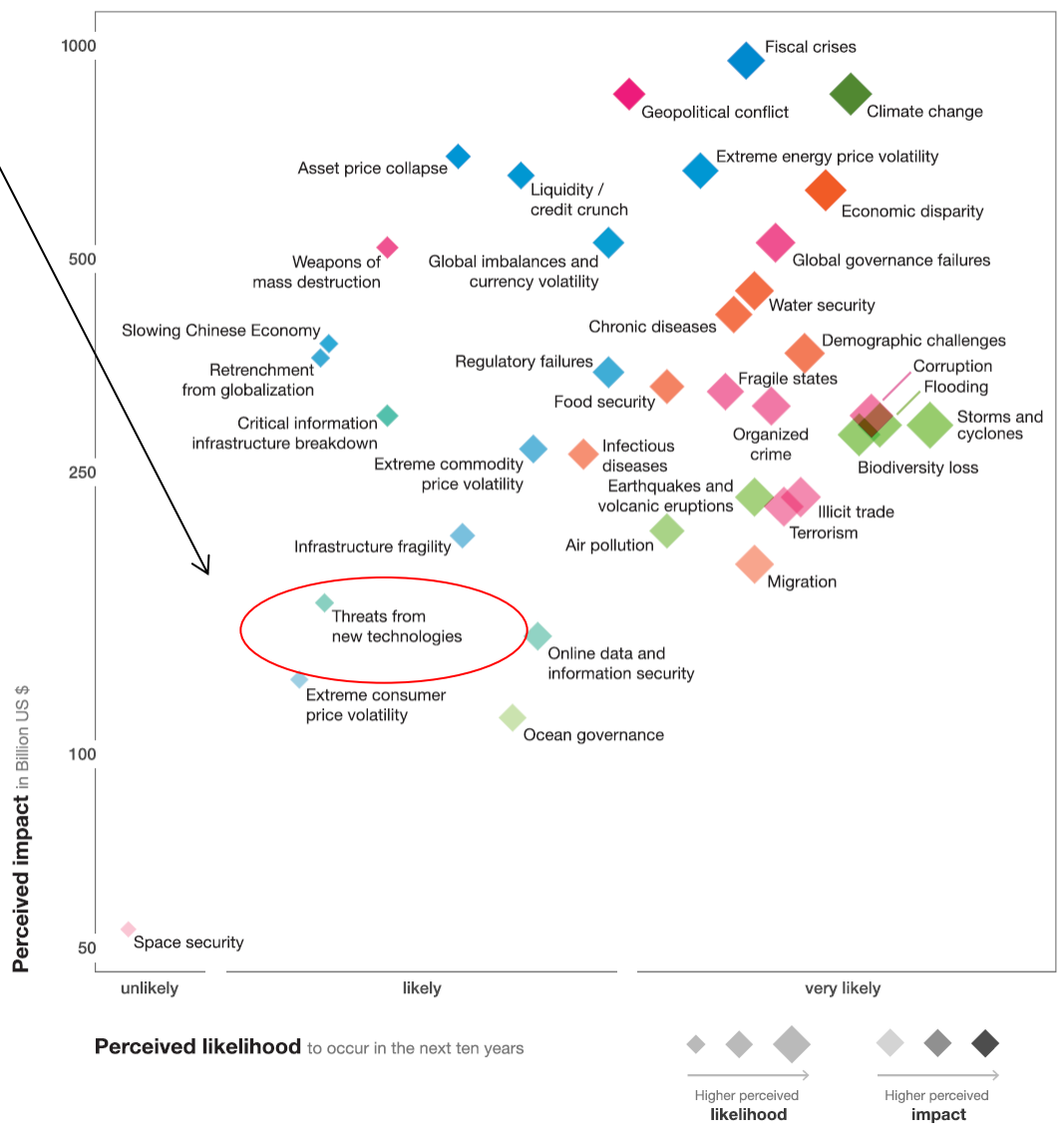


2011

Risks (2008)

A final outlier is **threats from new technologies** — unintended consequences for human, animal or plant life from the release of agents into the biosphere created by genetic engineering, synthetic biology or nanotechnology. Stakeholders rated this threat as of low impact and likelihood. However while experts interviewed concurred that numerous regulatory authorities in this area lower the risk's likelihood, it was being underestimated in terms of impact.

Figure 1 | Global Risks Landscape 2011: Perception data from the World Economic Forum's Global Risks Survey



Jun 9 2008 : Nanomaterials Mitsui temporarily stops MWNT shipments over perceptual EHS worries

<http://64.233.183.104/search?q=cache:1HepRVRPt2oJ:pv2.luxresearchinc.com/+mitsui+nanotube+lux+research&hl=fr&ct=clnk&cd=3&gl=fr>

Cancer linked to fibres in tennis racquets / Daily Telegraph (20 Mai 2008)

By Kate Devlin, Medical Correspondent

Last Updated: 11:14PM BST 20/05/2008

Tiny fibres used in tennis racquets, bicycle frames and some electronic equipment could be as dangerous to inhale as asbestos, experts warned on Tuesday.

A new study has linked the fibres, carbon nanotubes, with mesothelioma, a cancer of the lung lining.

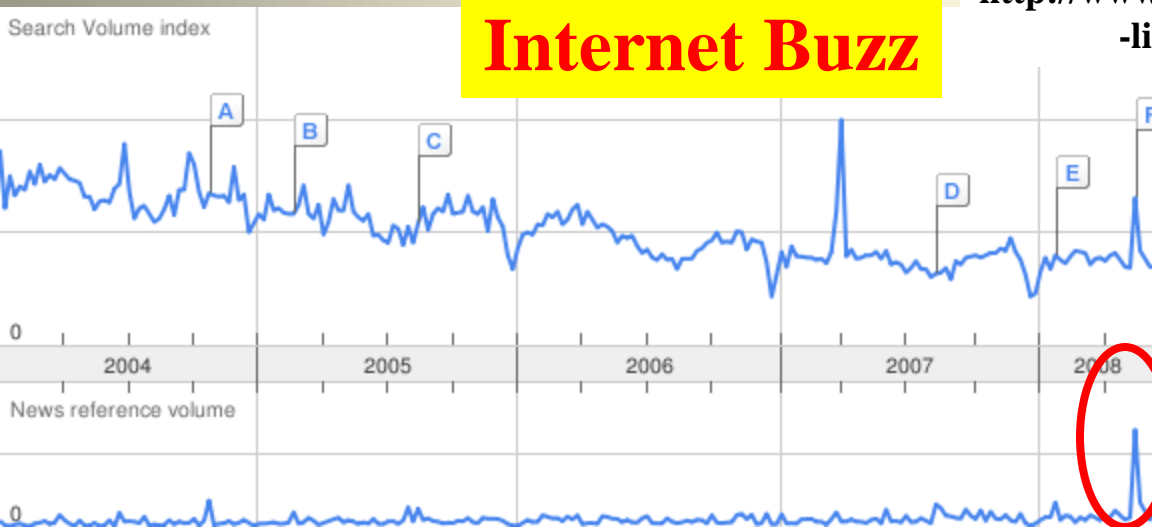
Thousands of Britons have died after contact with asbestos, which can trigger the disease.

Carbon nanotubes, which are about 1/50,000th the size of a human hair, are extremely strong and able to transmit electricity.

They have been used in around a dozen products including tennis racquets, baseball bats and electronics but experts predict their use will significantly increase in coming decades

<http://www.telegraph.co.uk/news/uknews/1996820/Cancer-linked-to-fibres-in-tennis-racquets.html>

Internet Buzz



Google Trends
◀ **Carbon nanotubes mimic asbestos in early study**

France : Rapport 2004 - OFFICE PARLEMENTAIRE D'ÉVALUATION DES CHOIX SCIENTIFIQUES & TECHNOLOGIQUES

2004

En résumé :

- plusieurs tests effectués avec des nanoparticules sur des souris et des rats ont fait naître chez des scientifiques des présomptions de toxicité, mais l'extrapolation à l'être humain n'est pas évidente.

- peu de tests ont été réalisés sur des êtres humains, à l'exception peut-être des études de Silvana FIORITO à l'Université de Montpellier sur des cellules humaines, et l'état de nos connaissances en ce domaine est donc extrêmement limité.

- une attention particulière doit être portée aux travailleurs des firmes de fabrication des nanoparticules car les conséquences de l'inhalation sont évidemment moins risquées que celles de l'ingestion. Or, dans la mesure où de nombreux nanomatériaux sont préparés dans des solutions liquides, les risques d'absorption orale ou dermatologique par les travailleurs doivent être étroitement contrôlés.

Toutefois, la majorité des scientifiques estime qu'il serait déraisonnable de ne pas continuer les recherches sur la toxicité éventuelle des nanostructures pour la santé tout en gardant à l'esprit la notion essentielle de détermination de la DOSE à partir de laquelle les nanoparticules pourraient être toxiques.

**OFFICE PARLEMENTAIRE D'ÉVALUATION
DES CHOIX SCIENTIFIQUES ET TECHNOLOGIQUES
RAPPORT Sur « Nanosciences et progrès médical »
par MM. Jean-Louis LORRAIN et Daniel RAOUL, Sénateurs
Enregistré à la Présidence de l'Assemblée nationale le 6 mai 2004**



Mmes et MM. les directeurs d'unité

CNPS/07.011

2007

CNPS : 07 . 011
Prévention des risques dans les unités mettant en œuvre des nanomatériaux
à l'attention de : Mmes et MM les directeurs d'Unité

28 Février 2007

Dpt Chimie – Dpt ST2I – Dpt MPPU – Secrétaire Général

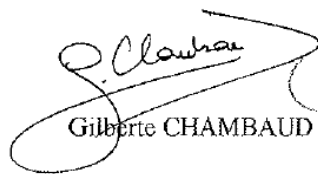
Le CNRS en tant que
innovations. Nombre de laboratoires sont
départements Chimie, ST2I et MPPU.

En outre, des études toxicologiques, chez l'animal et in vitro, mettent en évidence des effets de certains nanomatériaux sur le système respiratoire, le système cardiovasculaire et le système nerveux central. Le CNRS en tant qu'employeur a le devoir de prendre en compte le danger potentiel que présentent la fabrication, l'utilisation ou la mise en œuvre de nanomatériaux dans ses laboratoires. Il doit veiller à ce que l'exposition des personnels à ces matériaux soit maîtrisée.

Dans l'attente d'une réglementation établie, des recommandations ont été rédigées par un groupe de travail. Ces recommandations concernent le domaine de la fabrication et de l'utilisation de nanomatériaux dans le domaine de la chimie.

Ces recommandations ne prennent pas en compte ce sujet étant traité par le Dpt MPPU.

Elles participent à la mise en œuvre des partenariats avec les entreprises pour l'étude. Ils participent à la formation des personnes et de leur environnement et de leur maîtrise de ce sujet.


Gilberte CHAMBAUD

Directrice du
département Chimie


Pierre GULLON

Directeur du
département ST2I


Michel LANNOO

Directeur du
département MPPU



Alain RESPLANDY-
BERNARD
Secrétaire général



3.3.1. Rappel du contexte réglementaire

Dans la circulaire du 18 février 2008 concernant le milieu de travail contre les risques chimiques sous forme de nanoparticules, le travail indique que, en matière de dangers, il appartient à l'employeur d'appliquer, sous la responsabilité des

la réglementation relative à la prévention contre le risque chimique s'applique en tenant compte du classement des substances (ACD ou CMR de catégories 1 et 2) lorsqu'elles ne sont pas sous forme nanométrique (Code du Travail, articles R 4412-1 à R 4412-58 pour les ACD et articles R 4412-59 à R 4412-96 pour les CMR 1&2) :

« En outre, il appartient à l'employeur de procéder à une évaluation spécifique des risques prenant en compte la problématique de la taille des particules même si celle-ci peut être rendue difficile par le manque de connaissances sur les dangers de ces substances. »

« En conséquence, le chef d'établissement devra mettre en œuvre des mesures de protection techniques et organisationnelles les plus efficaces en fonction des risques avérées ou potentiels. Ces mesures doivent être adaptées à la rétention des nanoparticules. Ces mesures doivent être complétées par des mesures de protection individuelle pour supprimer les risques de contamination. En cas d'impossibilité de réduire l'exposition à un niveau acceptable, le chef d'établissement doit s'assurer que ces derniers sont adaptés à la rétention des nanoparticules ».

Un complément d'information sur l'évaluation et la prévention des risques professionnels liés aux agents Chimiques peut être trouvé dans le document DT 80.⁶

France
Direction Générale du Travail – Circulaire du 18 Février 2008

2008

Concernant les EPC et EPI, le Chef d'Etablissement doit s'assurer que ces derniers sont adaptés à la rétention des nanoparticules

Avis du Haut Conseil à la Santé Publique relatif à la sécurité des travailleurs lors de l'exposition aux nanotubes de carbone - 7 Janvier 2009

2009

En conséquence,

- le Haut Conseil de la santé publique recommande au Conseil européen afin que les nanotubes de carbone soient classés comme produits chimiques dangereux et, à ce titre, soumis à des restrictions d'usage dans les cas échéants.

**Principe de Précaution
Production & Utilisation**

**Confinement strict : aérosolisation et/ou dispersion
Application aux Laboratoires de Recherche**

... présente, en vertu du principe de précaution, que l'aérosolisation et leur utilisation pour la production de produits de consommation et produits de consommation doivent être évitées dans les conditions de confinement strict visant à protéger les travailleurs de l'exposition lorsque ces activités présentent un risque d'aérosolisation et de dispersion. Cette recommandation s'applique aux laboratoires de recherche utilisant les nanotubes de carbone.

Recommandation de vigilance relative à la sécurité des nanoparticules d'argent

Haut Conseil à la Santé Publique - 12 mars 2010

[...] sur le besoin de recherches portant en particulier sur (i) la mesure du nano Ag ainsi que son devenir dans les aliments, dans l'eau, dans l'air et (ii) une meilleure connaissance de ses effets sur

l'homme et l'environnement, notamment sur les conséquences des effets génotoxiques et pro-apoptotiques qu'il pourrait entraîner à long terme en lien avec les différentes structures chimiques que prend le nano Ag dans les produits de consommation

[...] sur l'importance d'une évaluation toxicologique et environnementale avant la mise sur le marché des nouveaux produits sans attendre l'évolution de la réglementation européenne que les autorités françaises sont invitées à impulser, selon les principes fondateurs des dispositifs REACH et biocides.

Environmental Impacts of Nanosilver

An ICON Backgrounder - M. Kulinowski

Published November 2008

2010

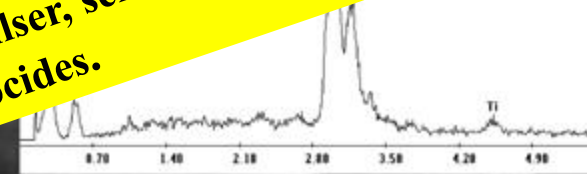
Environmental Contamination

Recommandation de vigilance relative à la sécurité des nanoparticules d'argent

Haut Conseil à la Santé Publique - 12 mars 2010

[...] sur le besoin de recherches portant en particulier sur (i) la mesure du nano Ag ainsi que son devenir dans les aliments, dans l'eau, dans l'air et (ii) une meilleure connaissance de ses effets sur l'homme et l'environnement, notamment sur les conséquences des effets génotoxiques et pro-apoptotiques qu'il pourrait entraîner à long terme en lien avec les différentes structures chimiques que prend le nano Ag dans les produits de consommation [...] sur l'importance d'une évaluation toxicologique et environnementale avant la mise sur le marché des nouveaux produits sans attendre l'évolution de la réglementation européenne que les autorités françaises sont invitées à impulser, selon les principes fondateurs des dispositifs REACH et biocides.

nanoparticle available



Acc.V Spot Magn Det WD | 1 μm
11.00 kV 3.0 25000x SE 9.8 Arizona State University

Image of nanosilver particles from socks. Inset demonstrates the particles contain silver

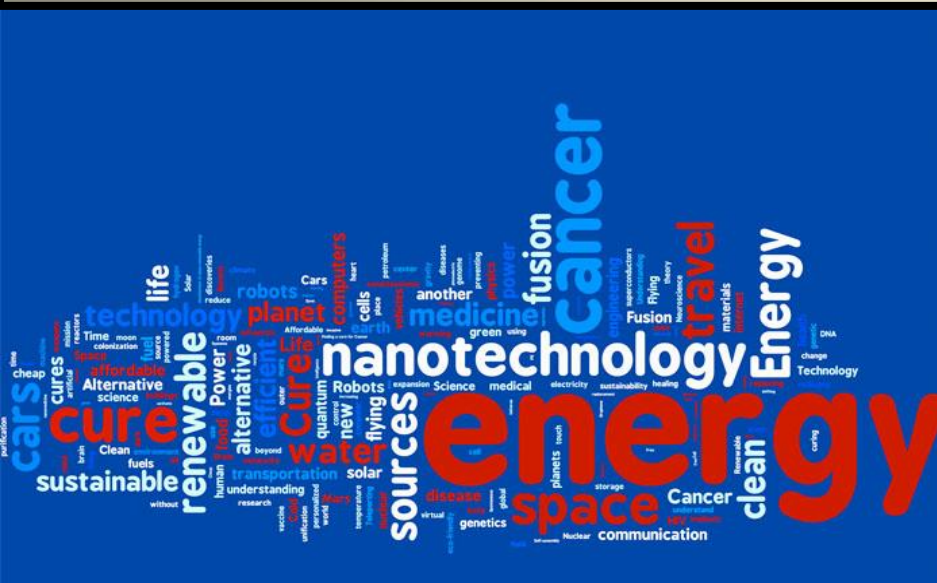
i) Définitions, Markets, Properties, Applications
 Définitions, Prospectives, Propriétés, Applications

ii) Real Risks, Perceptual Risks, Regulations
 Risques réels, perçus, réglementation

iii) NP Hazard (Eco/Toxicity)
 Nanotoxicité – Maîtrise des Risques



iv) Benefits / Risks analyses

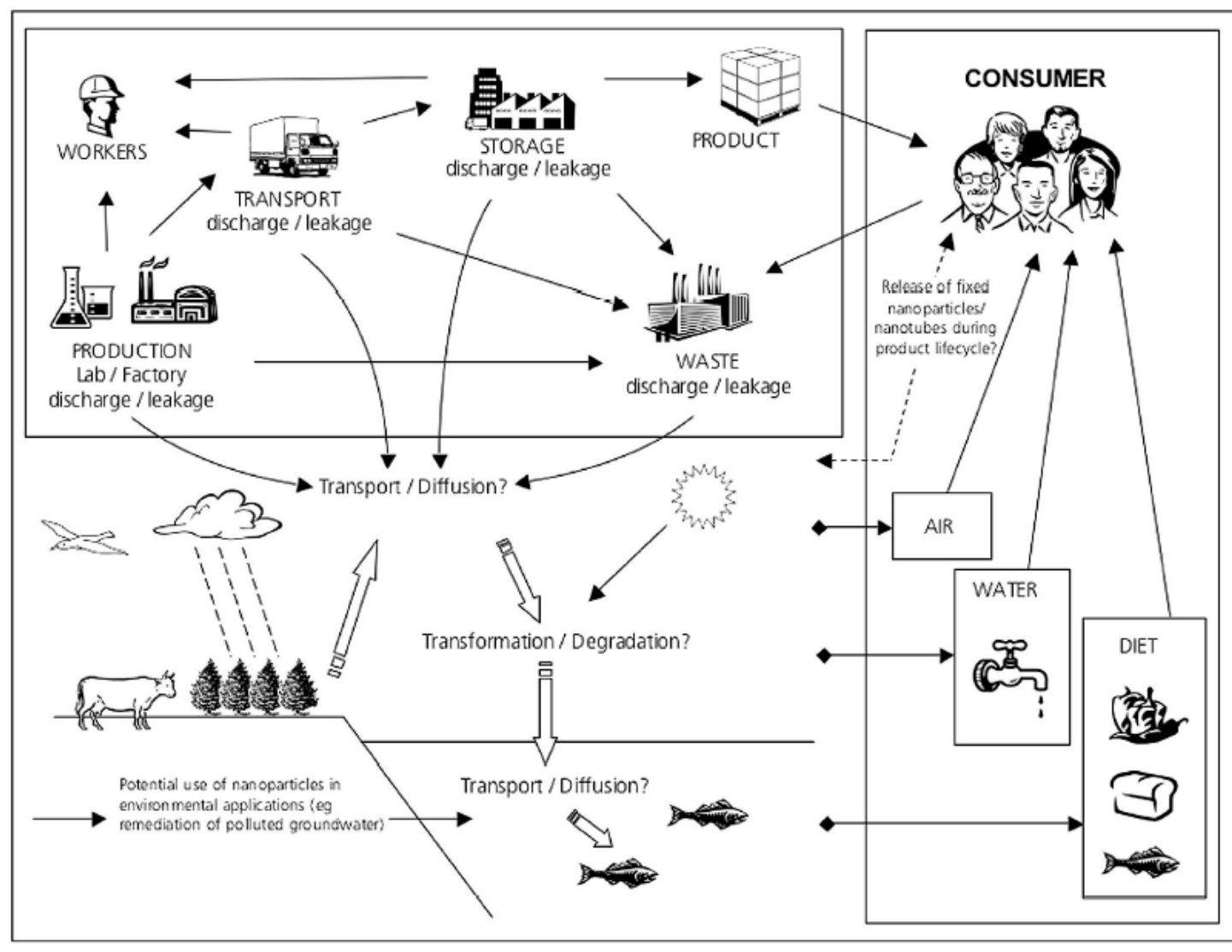


1898	UK Factory Inspector Lucy Deane warns of harmful and "evil" effects of asbestos dust.
1906	French factory report of 50 deaths in female asbestos textile workers and recommendation of controls.
1911	"Reasonable grounds" for suspicion, from experiments with rats, that asbestos dust is harmful.
1911 and 1917	UK Factory Department finds insufficient evidence to justify further actions.
1918	US insurers refuse to cover asbestos workers, leading to questions about injurious conditions in the industry.
1930	UK Merewether Report finds 66% of workers at Rochdale factory with asbestosis.
1931	UK Asbestos Regulations restrict asbestos in manufacturing only and compensation for workers is poorly implemented.
1935-49	Lung cancer rises among asbestos manufacturing workers.
1955	Doctors identify cancer risk in Rochdale asbestos workers.
1959-60	Mesothelioma in workers and public identified in South Africa.
1962/64	Mesothelioma cancer identified in asbestos workers, in neighbourhood "bystanders" and in relatives in the United Kingdom and the United States, among others.
1969	UK Asbestos Regulations improve controls, but ignore users and cancers.
1982-89	UK media, trade union and other pressure provokes tightening of asbestos controls on users and producers and stimulates substitutes.
1998-99	EU and France ban all forms of asbestos.
2000-01	WTO upholds EU/French bans against Canadian appeal.

**1898 – 1998 : Un siècle d'indécision
Antériorité : Amiante**

Source: David Gee and Morris Greenberg, "Asbestos: from 'Magic' to Malevolent Mineral". *Late Lessons from Early Warnings: The Precautionary Principle 1896-2000*. EEA Environmental Issue Report, no. 22, 2001, p. 61.

De la Particule Primaire à l'Environnement (Japon)



Some possible exposure routes for nanoparticles and nanotubes based on current and potential future applications. Very little is known about exposure routes for nanoparticles and nanotubes and this figure should be considered with this in mind (Adapted from National Institute for Resources and Environment, Japan http://www.nire.go.jp/eco_tec_e/hyouka_e.htm).

L'air viennois très pollué

<http://www.lefigaro.fr/flash-actu/2010/04/20/97001-20100420FILWWW00518-1-air-viennois-tres-pollue.php>
AFP - 20/04/2010 |

Un taux de nano-particules trois fois supérieur à la moyenne a été relevé dans l'air de Vienne samedi et dimanche par des physiciens de l'université de la capitale autrichienne, alors que le nuage de cendres du volcan islandais Eyjafjöll traversait le pays.



Vienna – Volcano -> 3 x nanoparticle level

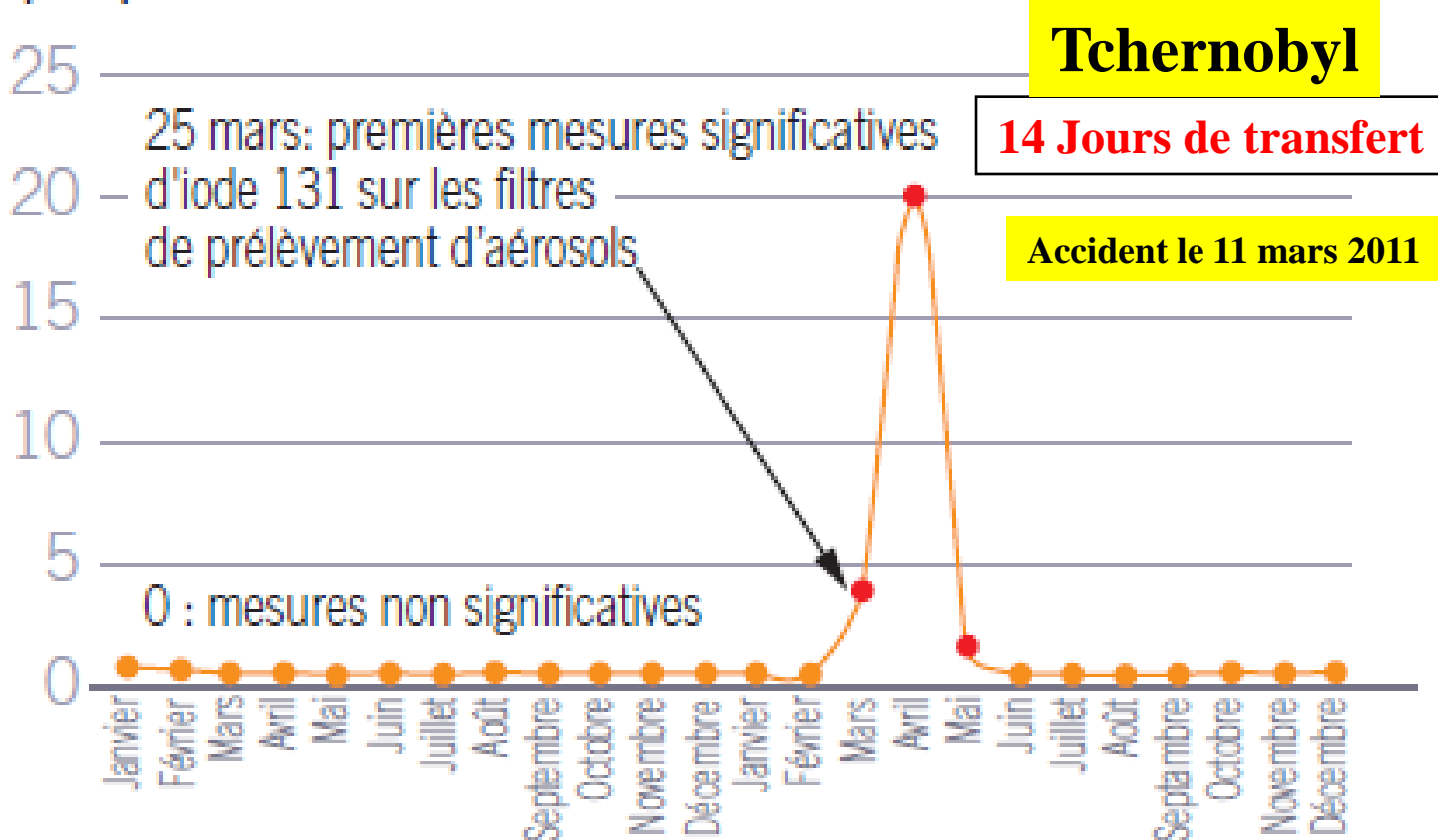
Steam, rocks and ash are thrown out of an erupting volcano near Eyjafjallajökull, Iceland April 19, 2010.

Credit: Reuters/Lucas Jackson

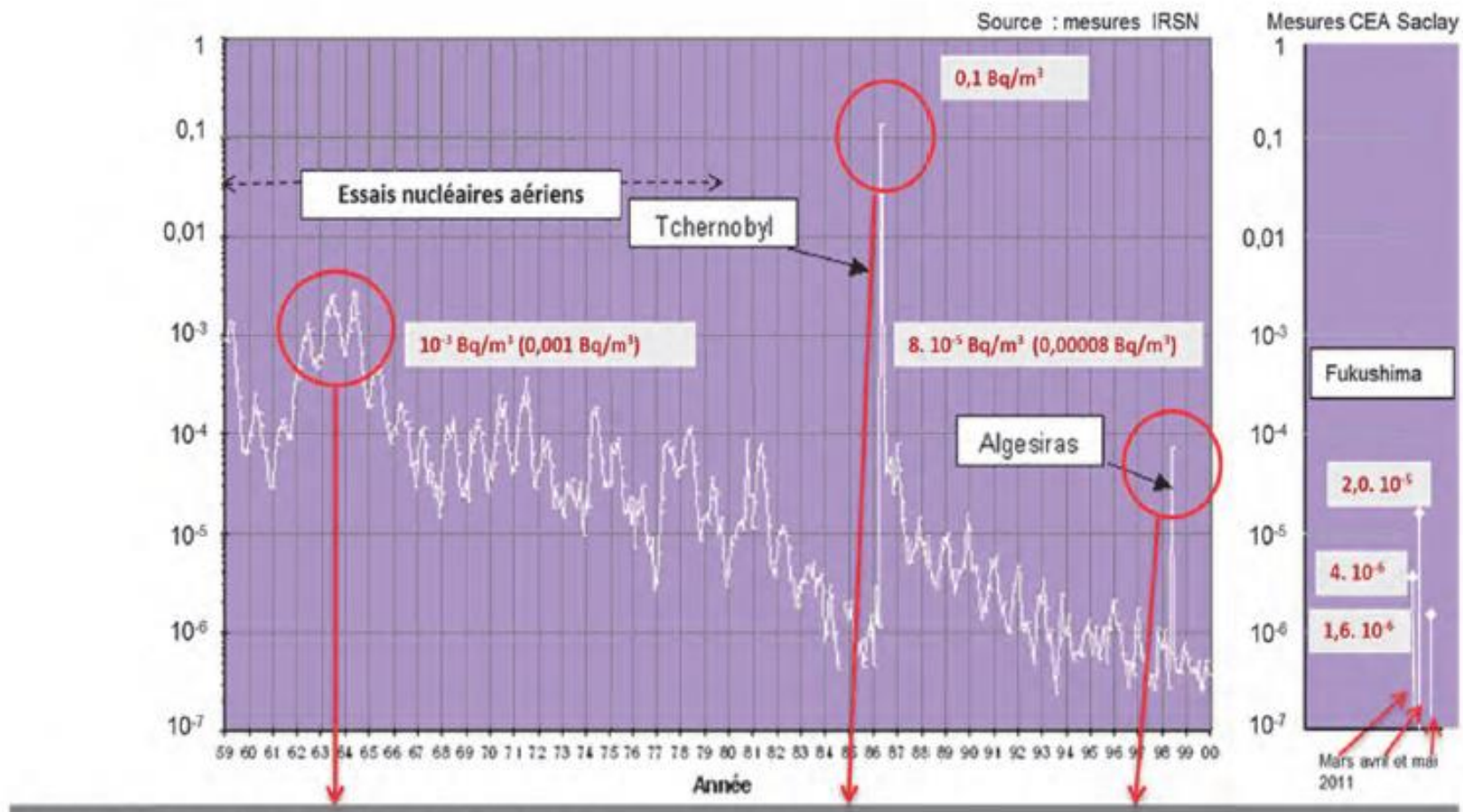
Mother Nature has a way of reminding us who is in charge!

Suivi de la radioactivité atmosphérique dans l'environnement du CEA-Saclay de janvier 2010 à décembre 2011

Concentrations moyennes mensuelles en Cs-137 ($\mu\text{Bq}/\text{m}^3$)

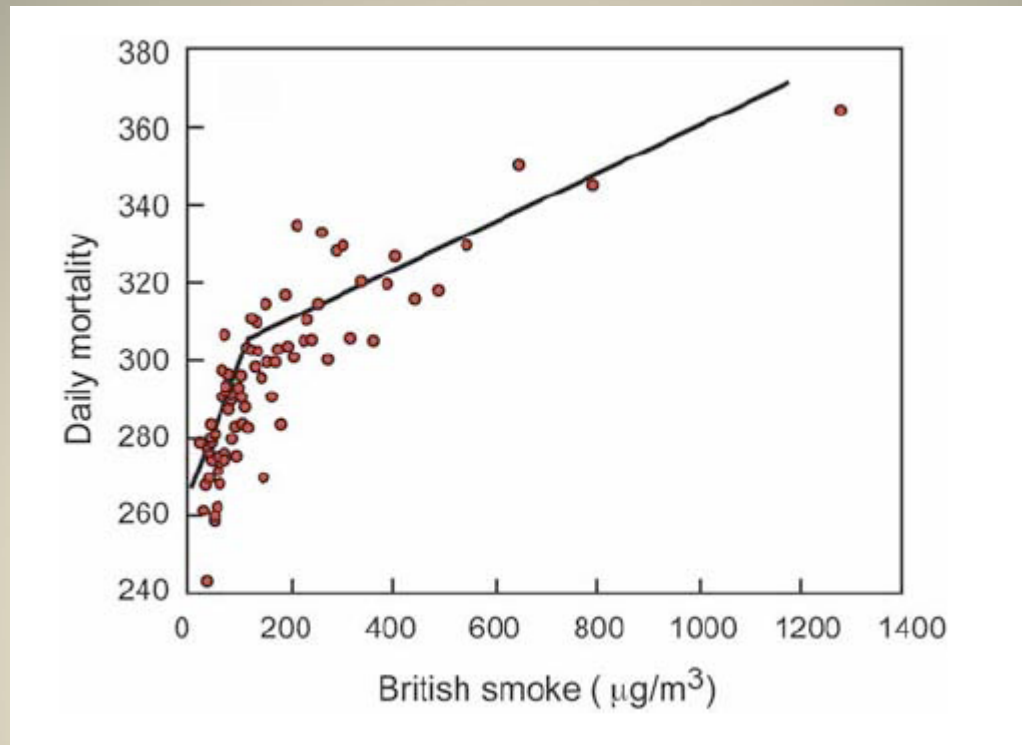


Activités volumiques mensuelles de l'air en césium 137 (Bq/m³) depuis 1959



Evolution de l'activité volumique de l'air (Saclay) en césium 137 due aux retombées atmosphériques des essais nucléaires aériens (maximales au début des années 60), et aux accidents de Tchernobyl (Ukraine), d'Algeriras (Espagne) suite à l'incinération d'une source de radiothérapie (césium 137) et enfin de Fukushima

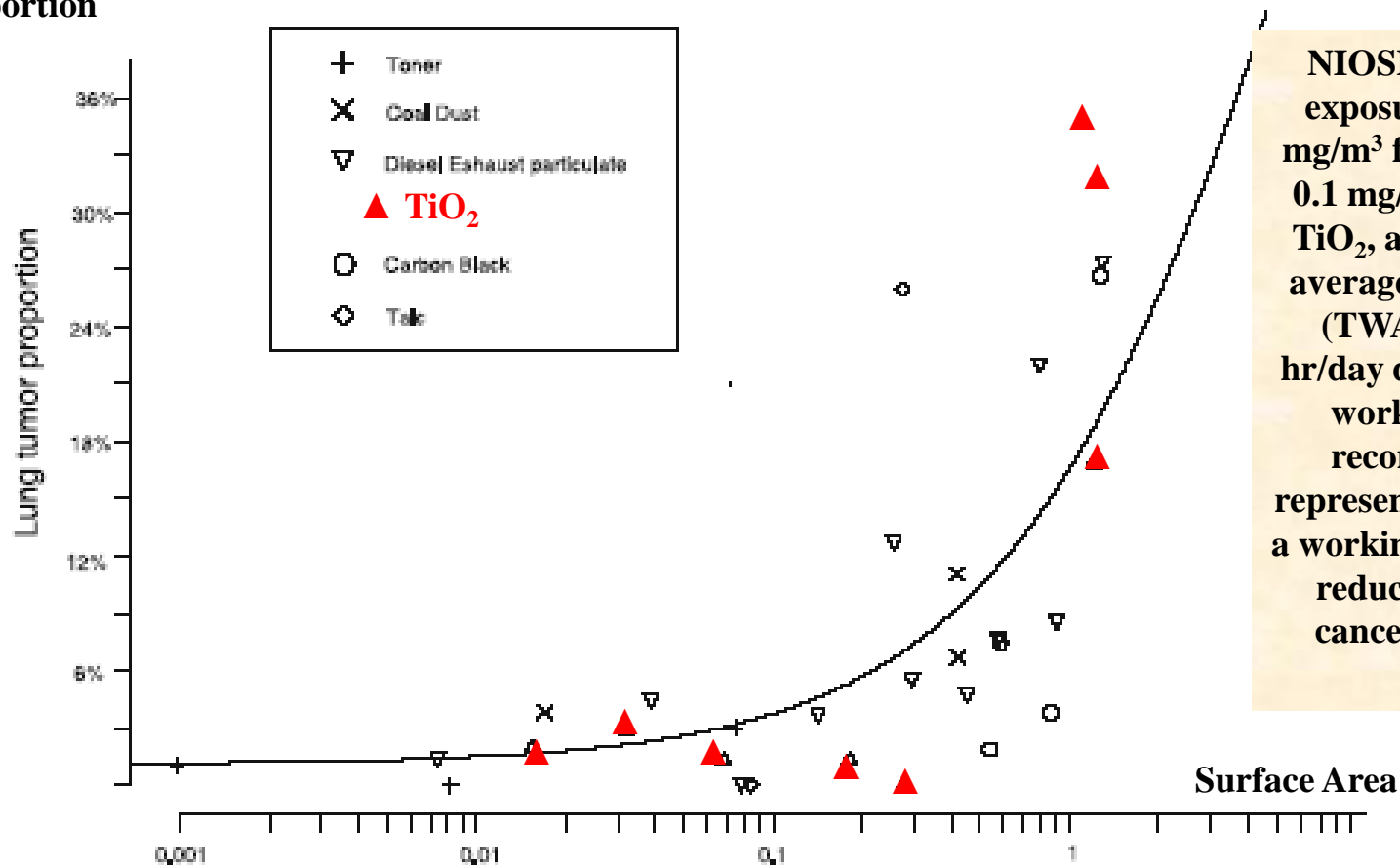
en 1964, 1965, 1969



Correlation between daily mortality rate and urban particle concentrations during the London smog episodes in the winters of 1958-1972 (data from [198]). Also shown are the regression lines for the steep and shallow slopes together with the inflection point at $\sim 125 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Airborne nanostructured particles and occupational health

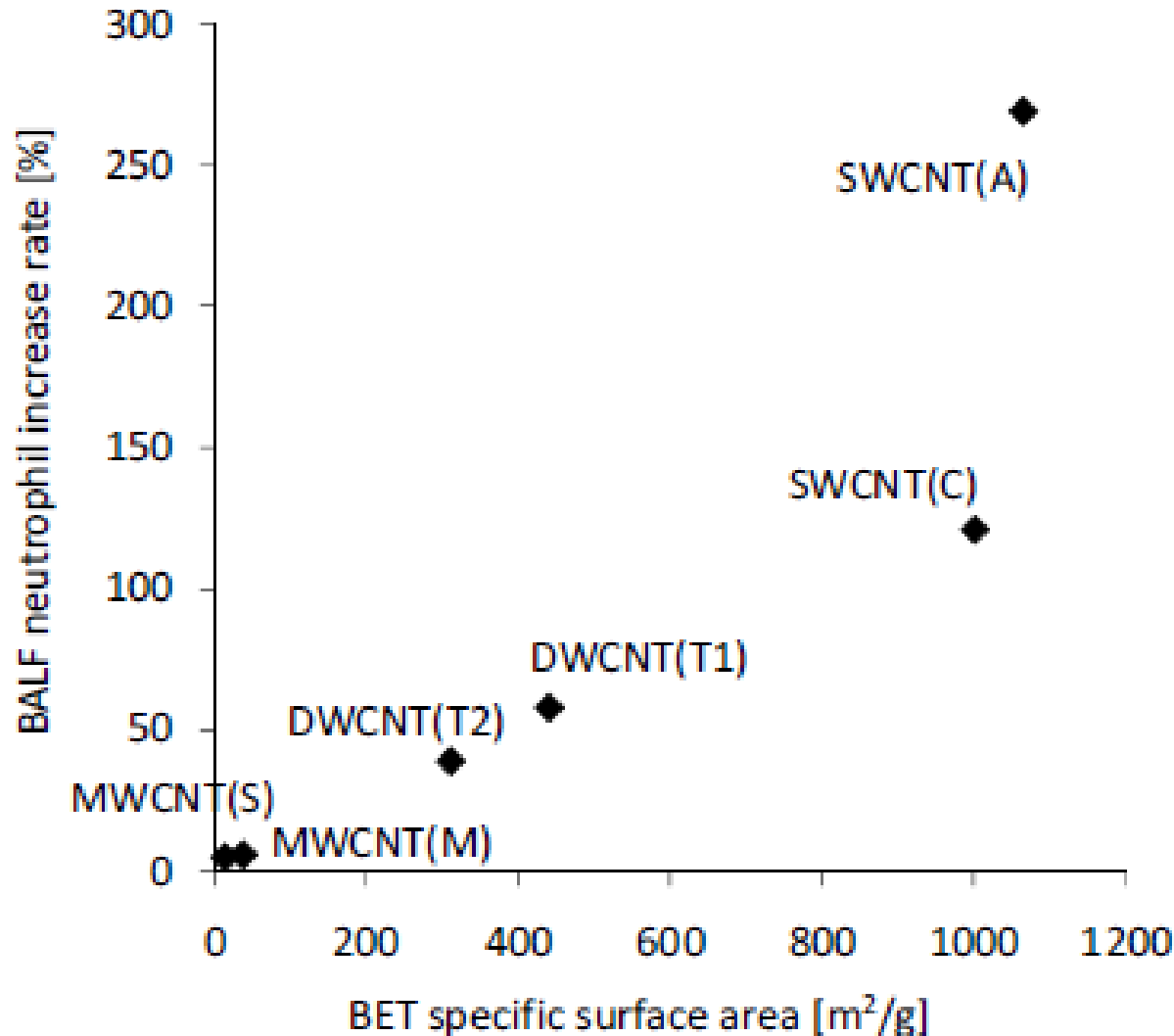
Lung Tumor Proportion



NIOSH recommends exposure limits of 1.5 mg/m³ for fine TiO₂ and 0.1 mg/m³ for ultrafine TiO₂, as time-weighted average concentrations (TWA) for up to 10 hr/day during a 40-hour work week. These recommendations represent levels that over a working lifetime should reduce risks of lung cancer to below 1 in 1000.

Figure 3. Relationship between TiO₂ surface area dose in the lungs of rats after chronic inhalation to various types of poorly soluble low toxicity (PSLT) particles and tumor proportion (all tumors including keratinizing squamous cell cysts). Data from: Toner (Muhle et al., 1991); coal dust (Martin et al., 1977); diesel exhaust particulate (Mauderly et al., 1987; Lewis et al., 1989; Heinrich et al., 1995; Nikula et al., 1995); titanium dioxide (TiO₂) (Lee et al., 1985; Muhle et al., 1991; Heinrich et al., 1995); carbon black (Heinrich et al., 1995; Nikula et al., 1995); talc (NTP, 1993). Similar plots have been published by Oberdo"rster and Yu (1990), Driscoll (1996) and Miller (1999).

BET Specific Surface Area and Inflammatory Activity (Intratracheal Inhalation)



BALF neutrophil increase rate =

$$\frac{\text{CNT administered group BALF neutrophil count}^* - \text{negative control group BALF neutrophil count}}{\text{positive control group BALF neutrophil count}^{**} - \text{negative control group BALF neutrophil count}} \times 100 [\%]$$

* BALF neutrophil count 1 month after intratracheal instillation of 1 mg/kg of CNT

** BALF neutrophil count 1 month after administration of 5 mg/kg of Min-U-Sil 5

Figure V.2 Specific surface area of CNT and inflammatory activity (BALF neutrophil increase rate)

Particules fines : deux millions de décès chaque année dans le monde, selon l'OMS

Air | 26 Septembre 2011 | Chaque année, plus de deux millions de personnes meurent d'une exposition aux particules fines présentes dans l'air intérieur et extérieur, estime l'Organisation mondiale de la Santé (OMS), dans **une étude publiée le 26 septembre (2011)**. "Les particules PM10, d'une taille égale ou inférieure à 10 micromètres, peuvent pénétrer dans les poumons, entrer dans la circulation sanguine et provoquer des cardiopathies, des cancers du poumon, des cas d'asthme et des infections des voies respiratoires inférieures", précise l'organisation.

Après avoir compilé les données de pollution de quelque **1.100 villes de plus de 100.000 habitants dans 91 pays**, l'OMS **indique que seules neuf villes respecteraient le seuil de 20 microgrammes par mètre cube qu'elle a fixé pour la concentration moyenne annuelle des PM10**. Dans certaines villes, cette concentration atteint jusqu'à 300 µg/m³. Principaux responsables de cette pollution : les moyens de transport motorisés, les industries, l'utilisation de biomasse et de charbon pour la cuisine et le chauffage, ainsi que les centrales électriques au charbon.

"Pour l'année 2008, on estime à 1,34 million le nombre de décès prématurés attribuables à la pollution atmosphérique en ville. Si les valeurs avaient été partout conformes aux lignes directrices de l'OMS, 1,09 million de vies auraient pu être sauvées cette année-là", estime l'OMS. Selon elle, une réduction de la concentration annuelle moyenne de particules PM10 de 70 µg/m³ à 20 µg/m³ devrait entraîner une baisse de 15 % de la mortalité.

La France n'échappe pas à cette tendance.

Seize zones seraient particulièrement touchées par une pollution aux PM10 : Marseille, Toulon, Avignon, Paris, Valenciennes, Dunkerque, Lille, le territoire du Nord Pas-de-Calais, Grenoble, Montbéliard/Belfort, Lyon, le reste de la région Rhône-Alpes, la zone côtière urbanisée des Alpes-Maritimes, Bordeaux, la Réunion et Strasbourg.

Bilan : 40.000 morts chaque année, selon les estimations.

Le 19 mai dernier, la Commission européenne a d'ailleurs saisi la Cour de justice de l'UE pour non respect des valeurs limites applicables aux PM10.

<http://www.actu-environnement.com/ae/news/pollution-air-particules-fines-pm10-impacts-sanitaires-deces-13640.php4>

http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2011/air_pollution_20110926/fr/index.html

Les poussières du World Trade Center toujours cause de problèmes de santé

La destruction du World Trade Center (WTC) le 11 septembre 2001 a eu des répercussions sur la santé physique des résidents locaux et des travailleurs chargés du «ménage» des lieux. C'est ce qu'indique une étude parue en mai dernier dans le Journal of Occupational & Environmental Medicine (1).

Entre septembre 2005 et mai 2008, les chercheurs ont analysé les symptômes de 1.888 personnes ayant été exposées aux poussières, gaz et fumées libérés par la destruction du WTC, et ayant participé au programme de suivi de santé. **L'étude montre que les symptômes respiratoires, 5 ans après l'accident, sont plus fréquents dans la population exposée. De plus, 31% des personnes étudiées présentent en particulier une ventilation pulmonaire inférieure à la normale.**

La «toux du WTC» est donc un mal persistant. Depuis 2001, de nombreuses équipes scientifiques en étudient les causes et s'attachent notamment à la composition des poussières en suspension.

Les très fines fibres de verre, mélangées aux particules de béton ou de kérosène, sont particulièrement mises en cause.

(1) *“Characteristics of a Residential and Working Community With Diverse Exposure to World Trade Center Dust, Gas, and Fumes” Journal of Occupational & Environmental, mai 2009*

A Moscou les feux de forêt ont tué

Le 31 décembre 2010 par Valéry Laramée de Tannenber

Air, Air urbain, Risques & Santé, Santé publique - Rétrospective 2010

Cette année, la Russie a connu la pire période de sécheresse depuis 130 ans. Chaleur extrême et mauvaise gestion de la forêt ont posé les jalons d'une remarquable saison d'incendies entre le printemps et l'été.

Selon le centre global de contrôle du feu, de l'université de Fribourg (Allemagne), plus de 16 millions d'hectares ont brûlé sur le territoire de la fédération de Russie au cours des 7 premiers mois de l'année.

Selon des chiffres diffusés le 17 septembre dernier par les services de l'état civil de Moscou, qui compte plus de 10 millions d'habitants, les incendies ont indirectement provoqué 11.000 décès supplémentaires à Moscou, soit une hausse de 60 % en juillet-août par rapport à la normale.

En août, 15.016 décès ont été enregistrés dans la capitale russe contre 8.905 au même mois de l'année dernière ; soit 6.111 décès excédentaires, qu'il faut ajouter aux 4.824 décès excédentaires enregistrés en juillet par rapport à 2009.

Après avoir tenté de minimiser les impacts sanitaires des chaleurs, le gouvernement russe avait admis, le 30 août, 50 % de décès en plus à Moscou pour juillet, et 15.000 décès excédentaires dans le pays pour ce mois.

$$\text{Risk} = \text{Hazard (Toxicity - ????)} \times \text{Exposition}$$

- La notion de risque repose sur deux éléments : le danger et l'exposition



et



=



- La connaissance de ces deux éléments est essentielle pour évaluer et maîtriser le risque.

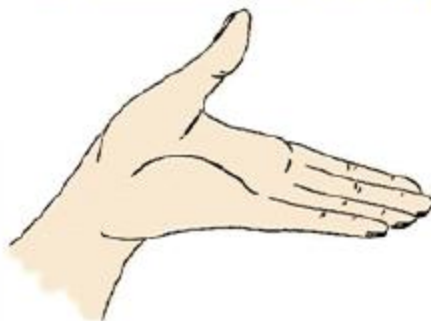


Human Exposure Routes

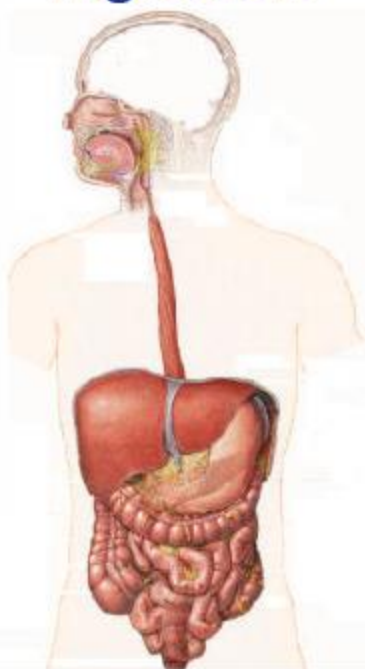
Inhalation



Dermal absorption



Ingestion



Injection
(circulation)



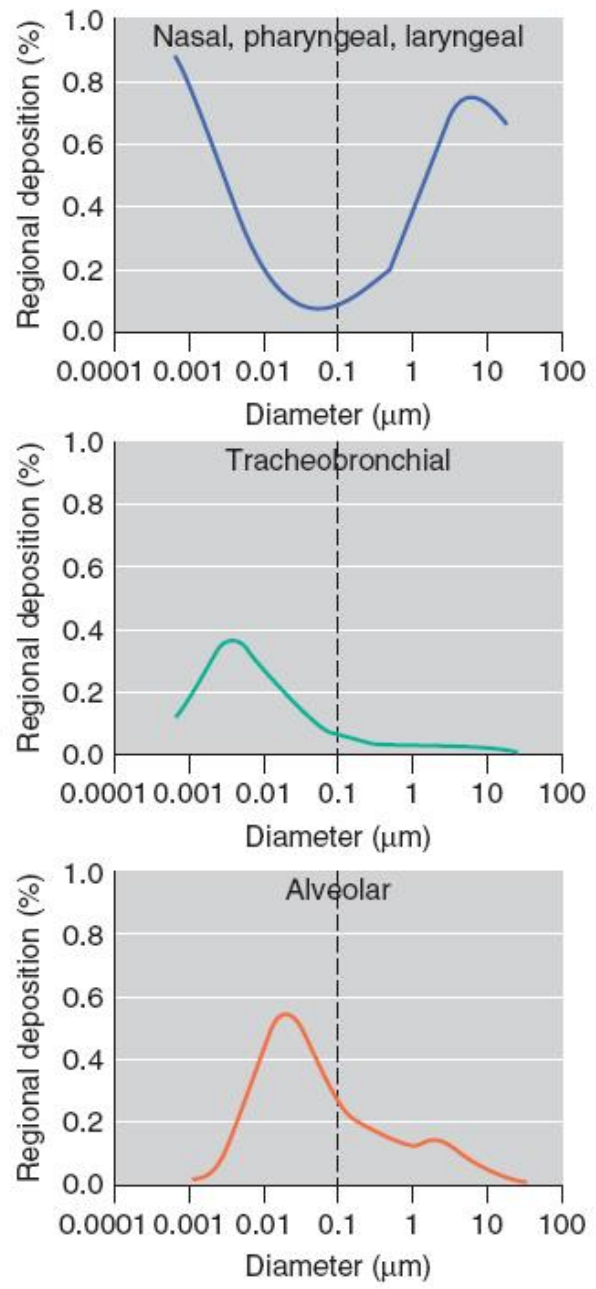
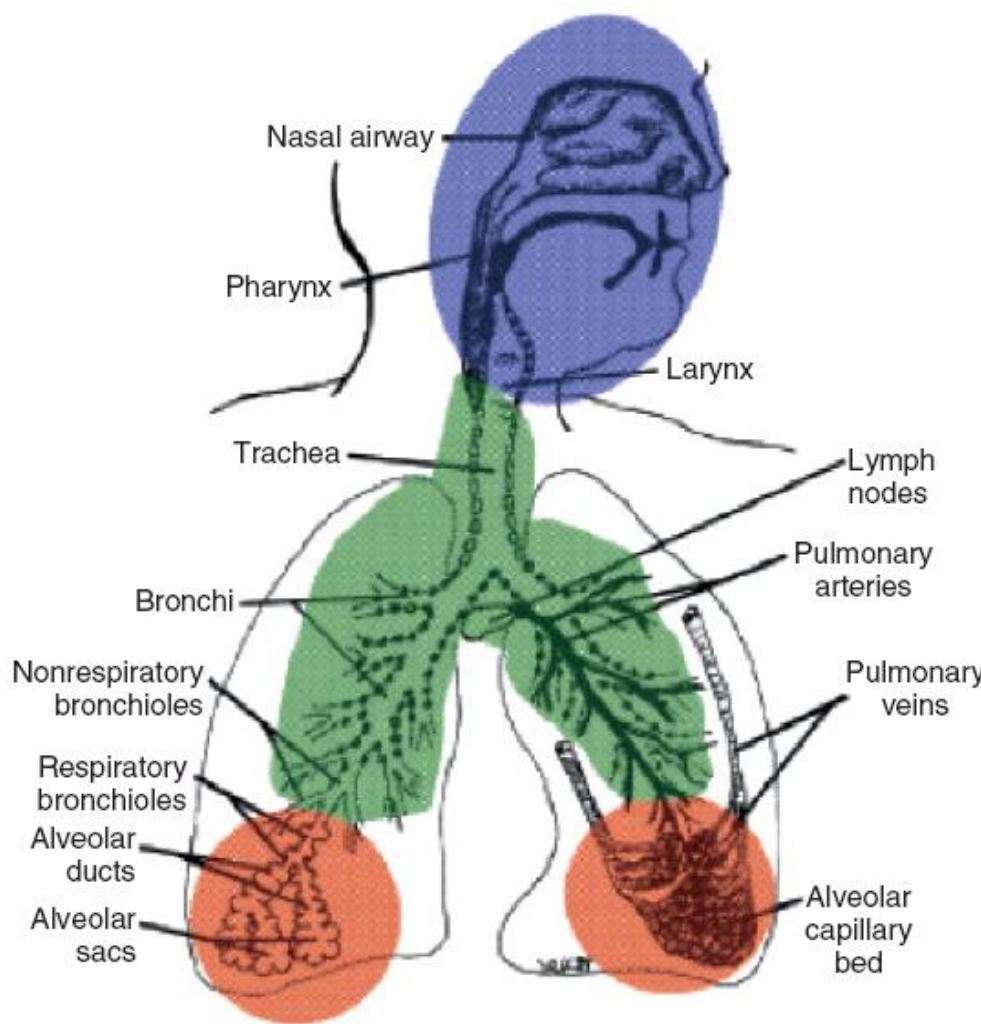


FIGURE 3 | Relationship between aerodynamic diameters of particles and lung deposition. (Reprinted with permission from Ref 28. Copyright 2005 National Institute of Environmental Health Sciences).

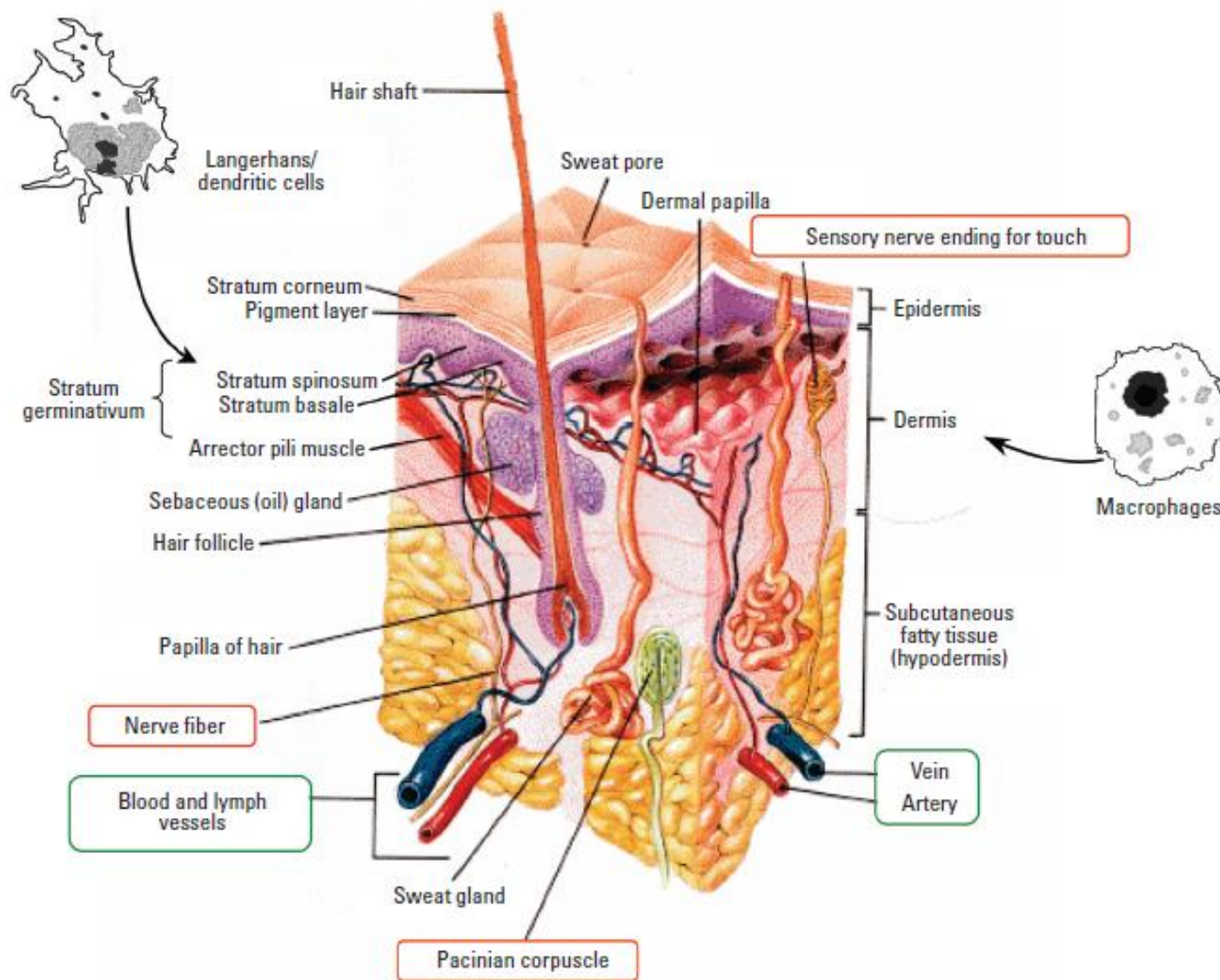
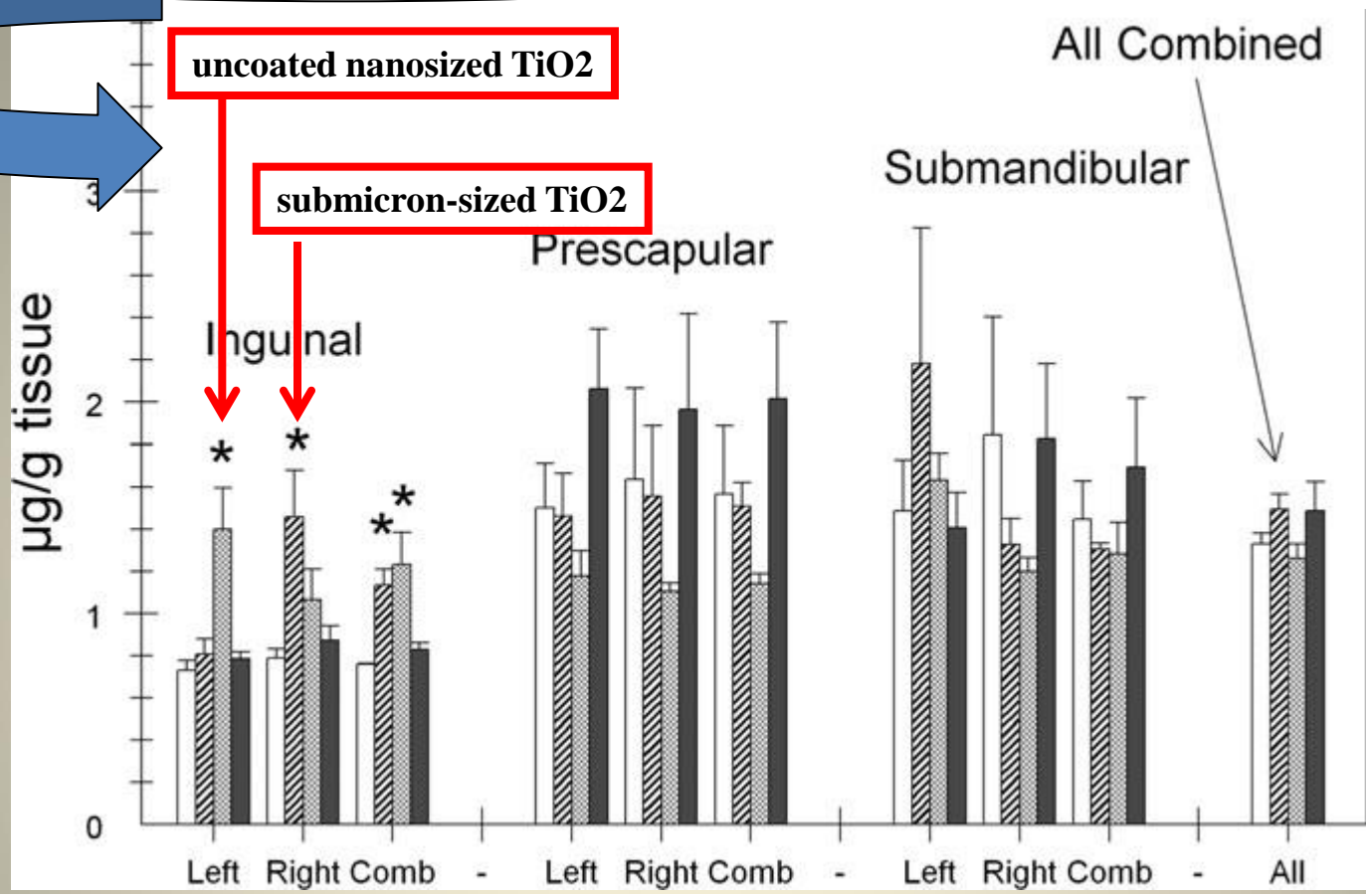
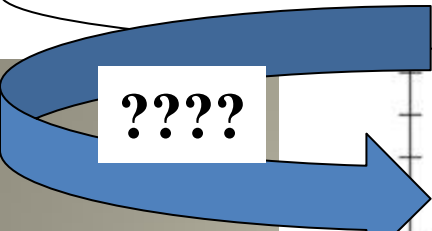


Figure 14. The epidermis represents a tight barrier against NSP penetration. Quantitatively, dermal translocation will therefore be minimal or nonexistent under normal conditions but increases in areas of skin flexing (Tinkle et al. 2003) and broken skin. Once in the dermis, lymphatic uptake is a major translocation route, likely facilitated by uptake in dendritic cells (epidermis) and macrophages; other potential pathways may include the dense networks of blood circulation and sensory nerves in the dermis. Adapted from Essential Day Spa (2005) with permission from www.essentialdayspa.com.

Lack of Significant Dermal Penetration of Titanium Dioxide from 5 Sunscreen Formulations Containing Nano- and Submicron-Size TiO₂ Particles



Levels of titanium in left, right, and combined (Comb) inguinal, prescapular, and submandibular lymph nodes taken from minipigs treated with sunscreen formulations evaluated via ICP-MS: control, no TiO₂ (open bar); submicron-sized TiO₂ (gray bar); uncoated nanosized TiO₂ (hashed bar); and coated nanosized TiO₂ (filled bar). The “all combined” group represents the average of all lymph nodes for animals in the indicated treatment groups. Data are presented as mean ± SE for each group (three minipigs per group). *statistically significant difference from the control value for each group (p 0.05)

Une étude récente de la FDA (*Food and Drug Administration ; Sadrieh et al., 2010*) reste à ce jour l'étude pertinente retenue par l'AFSSAPS pour l'analyse de la pénétration cutanée des NPs de TiO₂.

En effet, cette étude :

- est menée *in vivo* ;

- met en jeu l'évaluation de la pénétration cutanée de NPs de TiO₂ représentatives de celles commercialisées pour les produits cosmétiques ;
- est menée sur le mini-porc, espèce qui constitue un modèle approprié pour l'extrapolation des résultats à l'homme en raison des fortes similarités de la peau entre ces deux espèces en termes de perméabilité et de structure cutanées ;
- est menée sur une durée relativement longue avec des applications répétées (application de produits 4 fois par jour, 5 jours par semaine durant 22 jours) comparativement aux autres études issues de la littérature scientifique qui se déroulent sur des temps courts (maximum 72 heures).

Ainsi, Sadrieh *et al.* (2010) concluent à une présence de fortes quantités de NPs de TiO₂ (enrobées et non enrobées) et de particules de TiO₂ submicroniques (300-500 nm) dans le *stratum corneum* et à la présence de quelques particules isolées de TiO₂ dans le derme pour les animaux traités avec les trois types de particules. Par ailleurs, cette étude révèle des quantités statistiquement significatives de TiO₂ dans le ganglion inguinal gauche du groupe traité par des NPs de TiO₂ non enrobées et dans le ganglion inguinal droit du groupe traité par des particules de TiO₂ submicroniques (300-500 nm).

Ces résultats ne permettent pas de conclure de façon définitive à une absence d'absorption systémique chez le mini-porc du fait de la présence de NPs de TiO₂ non enrobées et de particules de TiO₂ submicroniques (300-500 nm) dans les ganglions inguinaux. Il conviendrait donc de quantifier la quantité disponible dans les ganglions inguinaux et de clarifier les mécanismes de pénétration. Il est néanmoins important de rappeler que les NPs de TiO₂ utilisées dans les produits cosmétiques, sont généralement enrobées.

AFSSAPS : Etat des connaissances relatif aux nanoparticules de dioxyde de titane et d'oxyde de zinc dans les produits cosmétiques en termes de pénétration cutanée, de génotoxicité et de cancérogenèse Rapport adopté par la Commission de cosmétologie du 15 mars 2011

Eléments de controverse entre Agences Sanitaires France

Bulletin de veille ANSES – Juin 2011

Les premiers travaux de l'évaluation de la toxicité par contact cutanée se sont axés sur l'étude de composés utilisés en cosmétologie: TiO₂ (1) et ZnO(2). Actuellement, on ne peut avec certitude conclure sur la sécurité de ces nanoparticules du fait d'un manque de méthodologie adaptée, notamment pour les expositions au long terme. Les deux études présentées montrent néanmoins l'influence sur la toxicité de certains facteurs : structure (anatase ou rutile), durée d'exposition et UV (3) . Elles apportent des connaissances mais à l'échelle cellulaire (kératinocytes ou fibroblastes) et non sur la peau dans son ensemble. Ces effets toxiques ne peuvent se produire que si les nanoparticules pénètrent les premières couches cutanées, notamment pour les atteintes au niveau des fibroblastes. **Il faut souligner que les études antérieures semblent plutôt indiquer que les nanoparticules notamment de TiO₂ (1) restent en surface ou dans la couche cornée.** Au cours de l'évaluation, l'état général de la peau est également un paramètre à prendre en compte car il joue sur l'efficacité de la barrière cutanée et donc sur la pénétration des nanoparticules.

Autres pub. identif.

http://www.anses.fr/ET/DocumentsET/Anses_bulletin_veille_scientifique_14_BVS_14_web.pdf

Sadrieh n, Wokovich AM, gopee nV et al. Lack of significant dermal penetration of titanium dioxide from sunscreen formulations containing nano- and submicron-size TiO₂ particles.

Toxicol sci. 2010; 115: 156-166. Comparaison de la pénétration pour des formes micro- et nanométrique de titane.

AFSSAPS - COMMISSION DE COSMETOLOGIE
REUNION DU 15 MARS 2011

http://www.afssaps.fr/var/ansm_site/storage/original/application/474488216d1d020f354e7af6b02ad034.pdf

Ainsi, l'étude de la Food & Drug Administration (FDA) (Sadrieh et al., 2010) a été jugée pertinente par l'Afssaps, pour plusieurs raisons [...]

[...] - quantités statistiquement significatives de TiO₂ dans les ganglions inguinaux des groupes traités par les particules submicroniques et les NPs non enrobées versus le groupe témoin. Les NPs enrobées ne montrent pas de différence par rapport aux témoins [...]



Stage 1: List of Endpoints

- ▶ Nanomaterial Information/Identification (9 endpoints)
- ▶ Physical-Chemical Properties and Material Characterization (16 endpoints)
- ▶ Environmental Fate (14 endpoints)
- ▶ Environmental Toxicology (5 endpoints)
- ▶ Mammalian Toxicology (8 endpoints)
- ▶ Material Safety (3 endpoints)

Nanomaterial Information/Identification (9)

- Nanomaterial name (from list)
 - CAS Numl
- Structural formula/mol
- Composition of nanomaterial being tested (including degree of purity, known impurities or additives)
 - Basic morphology
- Description of surface chemistry (e.g., coating or modification)
 - Major commercial uses
 - Known catalytic activity
 - Metho (e.g., preci

Endpoints (OCDE) 1/2

ENY/JM/MONO(2008)13/REV (Jul 2008)

Physical-Chemical Properties and Material Characterization (16+)

- Agglomeration/aggregation
 - Water solubility
 - Crystalline phase
 - Dustiness
 - Crystallite size
- Representative TEM picture(s)
 - Particle size distribution
 - Specific surface area
- Zeta potential (surface charge)
- Surface chemistry (where appropriate)
 - Photocatalytic activity
 - Pour density
 - Porosity
- Octanol-water partition coefficient, where relevant
 - Redox potential
 - Radical formation potential
- Other relevant information (where available)

[http://www.olis.oecd.org/olis/2008doc.nsf/LinkTo/NT000034C6/\\$FILE/JT03248749.PDF](http://www.olis.oecd.org/olis/2008doc.nsf/LinkTo/NT000034C6/$FILE/JT03248749.PDF)

Environmental Fate (15+)

- Dispersion stability in water
 - Biotic degradability
 - Ready biodegradability
- Simulation testing on ultimate degradation in surface water
 - Soil simulation testing
 - Sediment simulation testing
- Sewage treatment simulation testing
- Identification of degradation product(s)
- Further testing of degradation product(s) as required
 - Abiotic degradability and fate
- Hydrolysis, for surface modified nanomaterials
 - Adsorption- desorption
 - Adsorption to soil or sediment
 - Bioaccumulation potential
- Other relevant information (when available)

[http://www.olis.oecd.org/olis/2008doc.nsf/LinkTo/NT000034C6/\\$FILE/JT03248749.PDF](http://www.olis.oecd.org/olis/2008doc.nsf/LinkTo/NT000034C6/$FILE/JT03248749.PDF)

Endpoints (OCDE) 2/2

ENV/JM/MONO(2008)13/REV (Jul 2008)

Environmental Toxicology (5+)

- Effects on pelagic species (short term/long term)
- Effects on sediment species (short term/long term)
 - Effects on soil species (short term/long term)
 - Effects on terrestrial species
 - Effects on microorganisms
- Other relevant information (when available)

Mammalian Toxicology (8+)

- Pharmacokinetics (ADME)
 - Acute toxicity
 - Repeated dose toxicity
 - If available:
 - Chronic toxicity
 - Reproductive toxicity
 - Developmental toxicity
 - Genetic toxicity
- Experience with human exposure
 - Other relevant test data

Material Safety (3)

Where available:

- Flammability
- Explosivity
- Incompatibility

- Surface Modification
- Untreated (production process)
 - Coated (e.g. polymer)
 - Grafted

- Origin
- Natural
 - Unintentionally released
 - manufactured

- i) Agglomeration State/Aggregation
- ii) Composition

- iii) Particle Size/Distribution
- v) Solubility /Dispersibility

- iv) Shape (including length to diameter ratio for nanofibers and nanotubes)
- vi) Surface Area
- vii) Surface Chemistry
- viii) Surface Charge Density

ISO / Nanotechnologies — Guidance on physico-chemical characterization for the detailed identification of manufactured nanomaterials subjected to toxicological testing - ISO/PDTR 13014

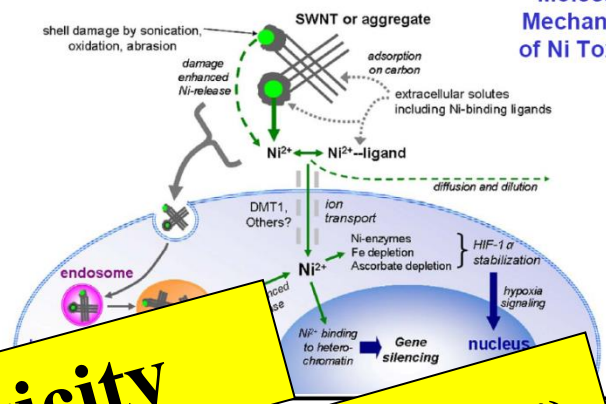
- Platelets
- Tubes

- Conductors
- Biomolecules
- Compounds

Unstabilised Knowledge !!

- ### Surface Modification
- Untreated (production process)
 - Coated (conjugated)
 - Core/shell particles (spheres, capsules)

- ### Origin
- Natural
 - Unintentionally released
 - manufactured



Nano Toxicity ≠ Micro Toxicity

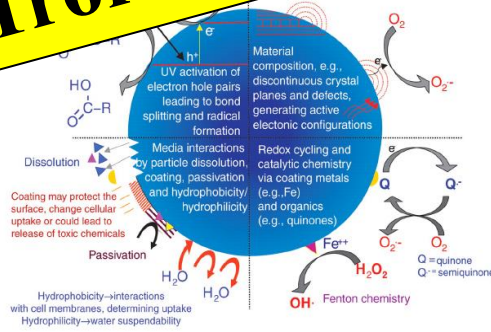
Specific Toxicity of THE nanoparticle (protocole also !)

Troian Horse « Key – Lock (clé – Serrure) »

- ### Chemical Composition
- Metals/ metal oxides
 - Polymers, carbon
 - Semiconductors
 - Biomolecules
 - Compounds

- ### Shape/Structure
- Spheres
 - Needles
 - Platelets
 - Tubes

- Basic material properties relevant to toxicity:
- > Dose
 - > Size and shape
 - > Biopersistence
 - > Surface chemistry



Surface Reactivity of Nanoparticles
Nel et al. Science 311: 622-627, 2006

New research demonstrates that TiO₂ nanoparticles can damage brain cells (18/11/2008)

For the first time, researchers have demonstrated that titanium dioxide nanoparticles can directly enter the brain and lead to cell damage. Although the mechanisms involved in this process are still under investigation, these new findings raise concerns regarding the potential risk of occupational exposure to these particles during their application.

In the study, which was conducted in mice, titanium dioxide nanoparticles were intranasally instilled into the nasal cavity of pregnant mice. The mice were monitored for 30 days – a typical gestation period for mice – and their offspring were assessed to determine the effects of the nanoparticles on the developing fetus.

Placenta Barrier Transfert

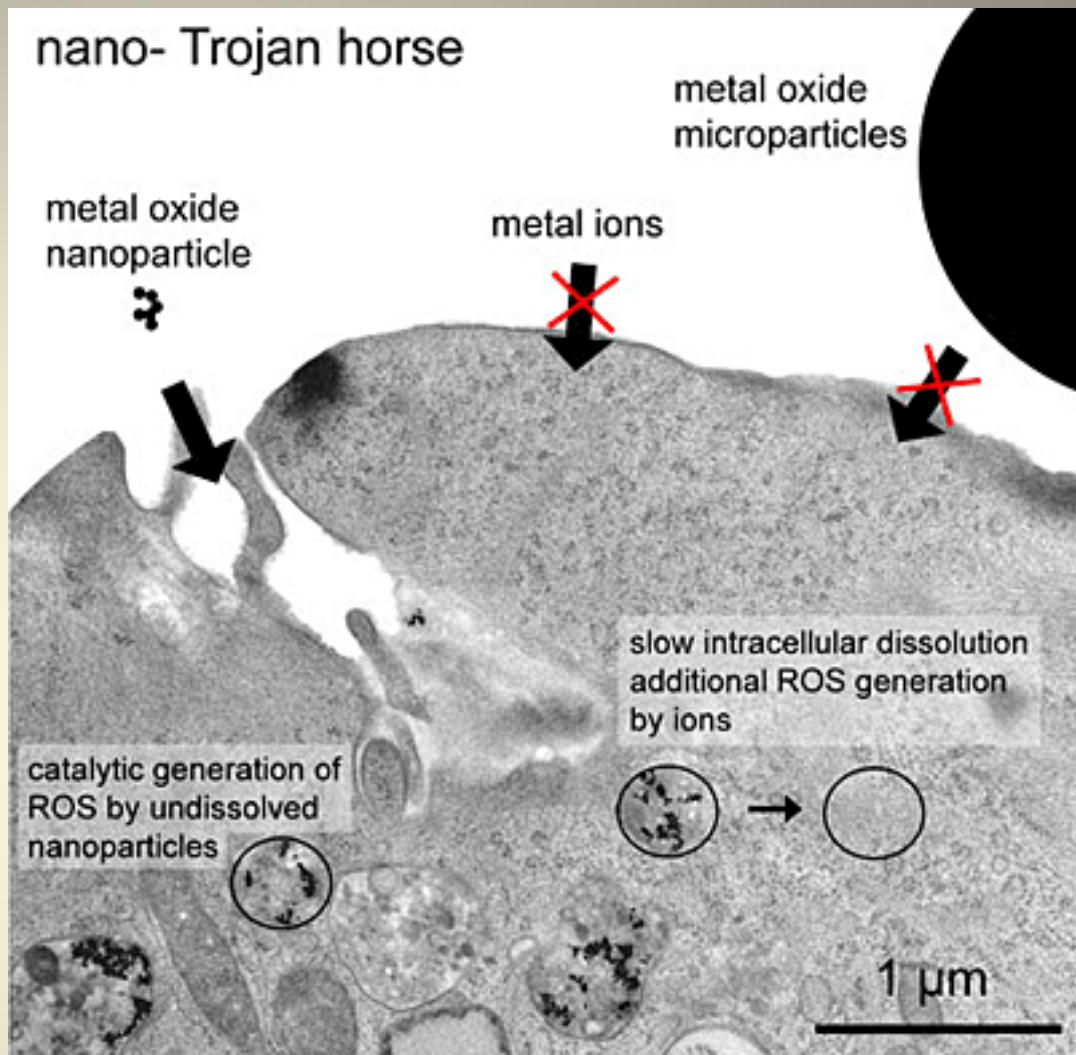
Nanoparticles Transferred from Pregnant Mice to Their Offspring Can Damage the Genital and Cranial Nerve Systems

K. Takeda, K. Suzuki, Aki Ishihara, Miyoko Kubo-Irie, Rie Fujimoto, Masako Tabata, Shigeru Oshio, Yoshimasa Nihei, Tomomi Ihara, and Masao Sugamata - J. Health Sci., 55(1), 95-102, 2009

Nanomaterials are being used increasingly for commercial purposes, yet little is known about the potential health hazards such materials may pose to consumers and workers. Here we show that nano-sized titanium dioxide (TiO₂), which is used widely as a photo-catalyst and in consumer products, administered subcutaneously to pregnant mice is transferred to the offspring and affects the genital and cranial nerve systems of the male offspring. Nanoparticles identified as TiO₂ by energy-dispersive X-ray spectroscopy were found in testis and brain of exposed 6-week-old male mice. In the offspring of TiO₂-injected mice, various functional and pathologic disorders, such as reduced daily sperm production and numerous caspase-3 (a biomarker of apoptosis) positive cells in the olfactory bulb of the brain, were observed. Our findings suggest the need for great caution to handle the nanomaterials for workers and consumers

And !! Brain Barrier Transfert also

A nano Trojan horse



Nanoparticles do not exist as single particle entity, they adsorb things, e.g. proteins

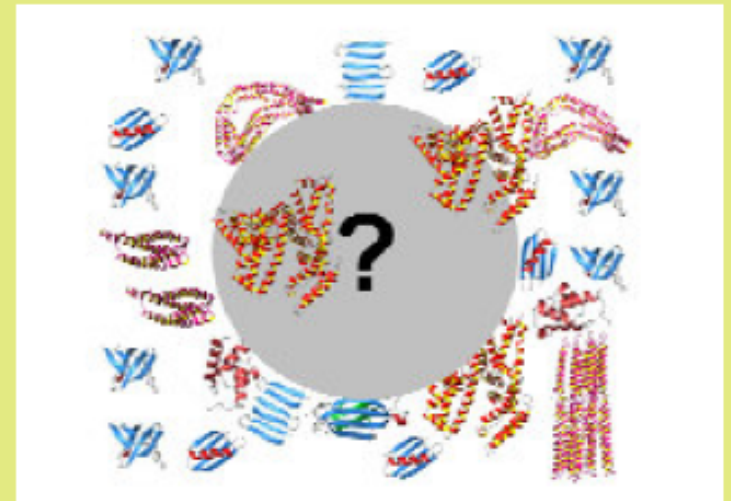
What do we know

- Protein corona is important for biological interactions and cellular recognition
- Corona is not static, proteins get on and off

What do we not know

- Dependence on nanomaterial?
- Dependence on size?
- Dependence on ...?

Implications for interpretation of testing



EU FP6 project NanoInteract,

courtesy of Prof Kenneth Dawson, UCD, Dublin, Ireland

8 Parameters (ISO)

i) Agglomeration State/Aggregation

ii) Composition

iii) Particle Size/Distribution

iv) Shape

(including length to diameter ratio for nanowires and nanotubes)

v) Solubility

vi) Chemistry

vii) Surface Charge Density

« Cocktail » Effect



Eric.Gaffet@utbm.fr

NanoMatériaux & Développement Responsable
Concilier Recherche, Innovation, Sécurité Sanitaire

**n_A non toxic, n_B non toxic
but n_A + n_B toxic !**

The research teams of Professor Ilpo Vattulainen (Department of Physics, Tampere University of Technology, Finland) and academy researcher Emppu Salonen (Department of Applied Physics, Helsinki University of Technology, Finland) have together with Professor Pu-Chun Ke's (Clemson University, SC, USA) team researched how carbon-based nanoparticles interact with cells. The results provided strong biophysical evidence that nanoparticles may alter cell structure and pose health risks.

It emerged from the research that certain cell cultures are not affected when exposed to fullerenes, i.e. nano-sized molecules that consist of spherical, ellipsoid, or cylindrical arrangement of carbon atoms. Cells are also not affected when exposed to gallic acid, an organic acid that is found in almost all plants and, for instance, in tea. However, when fullerenes and gallic acid are present in the cell culture at the same time, they interact to form structures that bind to the cell surface and cause cell death.

**E. Salonen, S. Lin, M. L. Reid, M. Allegood, X. Wang, A. M. Rao, I. Vattulainen,
P.-C. Ke. Real-time translocation of fullerene reveals cell contraction. Small,
4, 1986-1992 (2008)**

Commentaire de Science Daily

<http://www.sciencedaily.com/releases/2008/11/081113100710.htm>

The research demonstrates how difficult it is to map out the health effects of nanoparticles. Even if a certain nanoparticle does not appear toxic, the interaction between this nanoparticle and other compounds in the human body may cause serious problems to cell functions. Since the number of possible combinations of nanoparticles and various biomolecules is immense, it is practically impossible to research them systematically

Medical surveillance, exposure registries, and epidemiologic research for workers exposed to nanomaterials

There is a growing and coalescing level of concern about the potential health effects of nanomaterials

Nano : à considérer comme potentiellement (!!) Dangereux
to treat engineered nanoparticles
“as if” they are hazardous
Risk Control = Exposition Control

Scientific evidence of the potential health effects of ultrafine aerosols, air pollution, and nanomaterials is growing from an increasing number of animal studies with engineered nanoparticles providing mechanistic insights into potential human health effects.

Etude au «cas par cas»
«Case by Case» Study

This evidence has been reviewed by numerous organizations that have concluded that there is enough preliminary information

to treat engineered nanoparticles “as if” they are hazardous

(ASCC 2006-IRSSST 2006-AFSSET 2006-DOE 2007-BSI 2007-AFSSET 2008,-HCSP 2009-NIOSH 2009)

Clearly, prudent controls should be implemented and more research is needed but at present, there also is sufficient evidence and concern to consider whether there is need for occupational health surveillance of nanomaterials workers and whether formation of exposure registries and conduct of epidemiologic research is appropriate

Risks = Hazard (Toxicity) x **Exposition** (↓ ↓)

- La notion de risque repose sur deux éléments : le danger et l'exposition



et



=



- La connaissance de ces deux éléments est essentielle pour évaluer et maîtriser le risque.



Do Not Forget the Accident Event



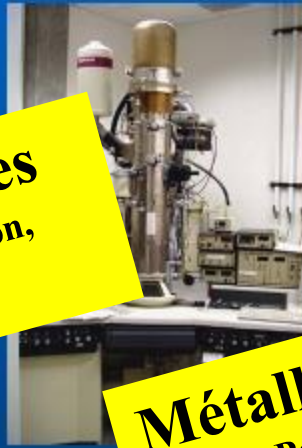
The Many Faces of Nanotechnology



Nano – Electronique
Ordinateurs, mobiles, jeux



Nano – Dispositifs / Systèmes
(capteurs, actionneurs, nanobots, vectorisation, prothèses)



Métallurgie des NanoPoudres
Poudres, Composites, Revêtements



Potential sources of nano-aerosol in occupational field

Heat processes

Metal refining; casting of steel, iron, aluminium; welding; metal cut; hot wax application; coatings deposited via thermal spray



Combustions

Diesel engines;
Petrol engines;
Gas engines;
Gas heating;
incinerators (power plant, heating system)



Nanotechnologies

Production of carbon nanotubes;
Production of engineered nanoparticles (ENP) in the gas-phase;
Spraying from suspensions and solutions of ENP;
handling and use of ENP dusts?



Mechanical processes

High energy and high speed metal grinding



Dusts production

carbon black production; TiO₂ ultrafine production; fumed silica production; fumed alumina production



Handling

Handling of non-processed nanoparticles' dusts;
Dry-handling of Colloidal deposits



Fonte: ISO/TR 12885:2008

Assessment of exposure and health status in workers handling titanium dioxide



Co Présentation Chine / Japon – NanoSafe II – Grenoble Nov. 2008

Weihua Li¹, Ying Liu¹, Qiangyi Wang², Gaku Ichihara³ Takahiro Kobayashi⁴, Yu Fujitani⁵, Uka Cui³, Natsumi Hata³, Sahoko Ichihara⁶, Xuncheng Ding¹

Monitoring Multiwalled Carbon Nanotube Exposure in Carbon Nanotube Research Facility

With the increased production and widespread use of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), human and environmental exposure to MWCNTs is inevitably increasing. Therefore, this study investigated the possible exposure to MWCNT release in a carbon nanotube research laboratory. To estimate the exposure, personal and area monitoring were conducted in a laboratory where MWCNTs are handled and unrefined materials. The number, composition, and morphology of MWCNTs were analyzed using transmission electron microscopy with energy-dispersive X-ray analysis. The number of MWCNTs per cc of total dust before any control measures was 194 fibres/cc, which is significantly higher than the current fibre TLVs (asbestos 0.1/cc).

High airborne concentrations of fibres were found in the blending activity (maximum 194 fibres/cc) well over the current fibre TLVs (asbestos 0.1/cc).

Concentrations of MWCNTs/cc before the control measures, and MWCNTs/cc after the protective improvements.

The results of the aerosol particles provided a signature of the MWCNTs released from the blending equipment. In particular, the number size response of an aerodynamic particle sizer with a relatively high concentration in the range of 2 to 3 μm in aerodynamic diameter revealed the evidence of MWCNT exposure. The black carbon mass concentration also increased significantly during the MWCNT release process. Therefore, the present study suggests that the conventional industrial hygiene measures can significantly reduce exposure to airborne MWCNTs and other particulate materials in a nano research facility.

Study of Nanoparticle Emission from Production of Multi Walled Carbon Nanotubes

Su-Jung (Candace) Tsai, Mario Hofmann, Marilyn Hallock , Earl Ada , Jing Kong , Michael Ellenbecker
NanoManufacturing Series – May 2009

Emissions were measured for the production of multi-walled carbon nanotubes under varying operating conditions. The study was designed to investigate nanoparticle emissions from the production of carbon nanotube at a laboratory. The furnace was located in a laboratory fume hood, and the emissions were measured at the laboratory and at the researcher's breathing zone. Significant nanoparticle release was found under certain operating conditions. Carbon nanotubes were found in the exhaust as well. During the study, no particles were found in the researcher's breathing zone.

In January 2009 the state of California asked all manufacturing facilities to measure and release from their facilities, including fate and transport. This information has not been extensively characterized. The laboratory production of carbon nanotubes and deposition was studied to evaluate and characterize the nanoparticles. Particle sizes from 5 nm to 20 μm were measured using the Fast Mobility Sizer (FMS). The particles released from the furnace were found to be spherical. The elemental composition of the released nanoparticles were characterized using scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy.

Different operating conditions were studied to determine the number and morphology of aerosol particles, and the number of particles in clusters were measured in the exhaust and CNT particles in clusters were found.

The increase in concentration compared to the background exceeded 10^6 particle/cm³ and mostly the particle diameters were generally less than 100 nm.

Different operating conditions were studied to determine the morphology of aerosol particles formed during production of multi-walled carbon nanotubes. The use of a lower injector temperature during production results in the mutual benefits of increased production yield and reduced filament formation during production.

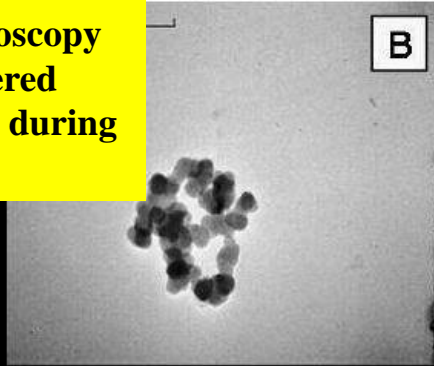
This study demonstrated that large quantities of spherical carbon nanoparticles can be found in the exhaust from carbon nanotube furnaces. That results in the potential for significant exposure to production personnel and the general public. It is essential that steps be taken to control these exposures.

Transmission electron microscopy (TEM) images of engineered carbonaceous nanomaterials during laboratory processes



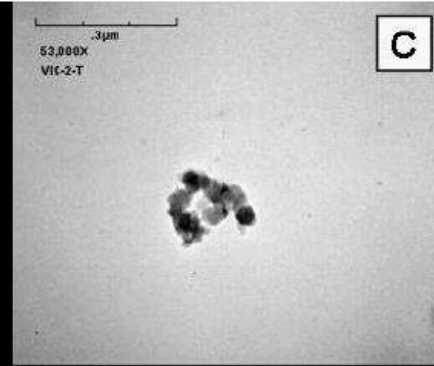
Background

114
2:10:2008:0:5:4:29 AM



Weighing C60

181
4:12:2008:3:4:13 PM



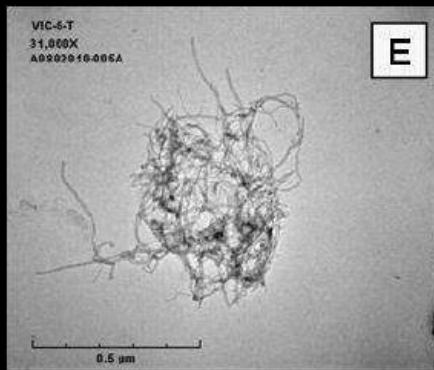
Sonicated C60 in DI water

183
4:12:2008:0:42:36 PM



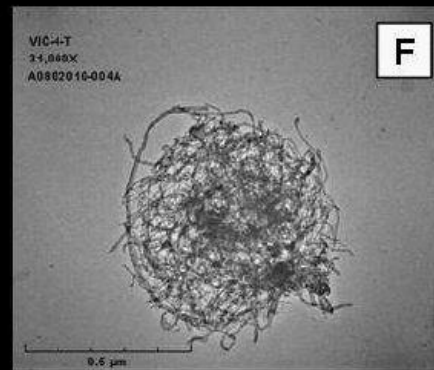
Weighing raw MWCNT

185
4:12:2008:0:50:59 PM



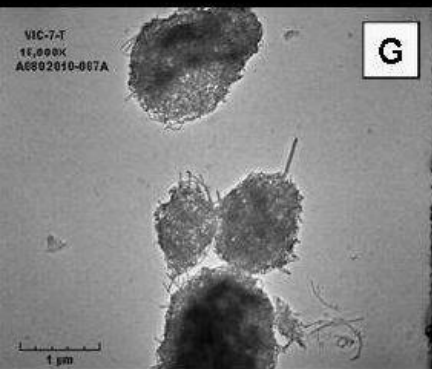
Sonicated raw MWCNT in DI water

145
2:18:2008:3:32:06 PM



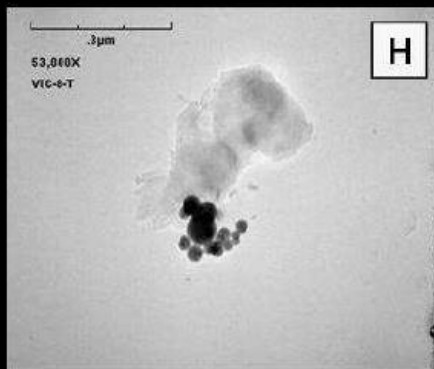
Sonicated raw MWCNT in water with NOM

183
4:12:2008:0:42:36 PM



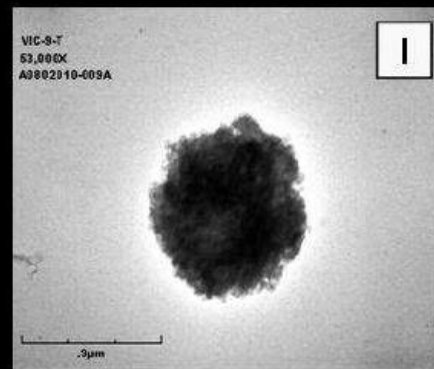
Weighing MWCNT-OH

117
2:10:2008:1:23:43 AM



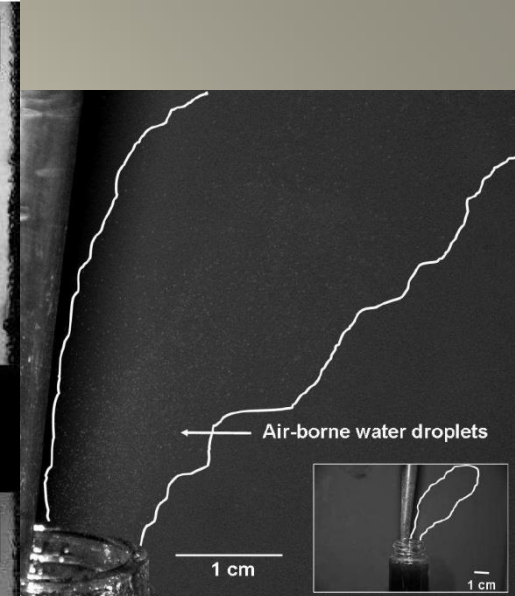
Weighing CB

216
4:12:2008:1:18:16 PM

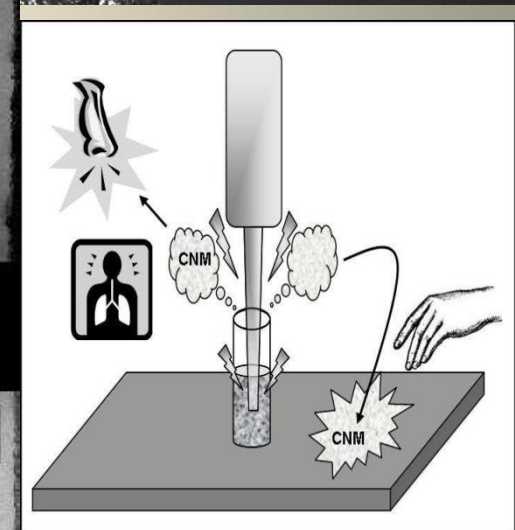


Sonicated CB in DI water

120
2:10:2008:1:59:21 AM



Air-borne water droplets



D. R. Johnson, M. M. Methner, A. J. Kennedy, J. A. Steevens
Envir. Health Persp. , 118(1), January 2010, pp 49 - 54

Carbon Based Nanomaterials - Environmental Laboratory Studies

Task/Sample Location Range (nm) Measure Concentration Concentration Concentration °

1) Hydrophobic C60 and raw MWCNT

Handling

300 nm size : 53,119 particles/L - 123,403 particles/L

500 nm size (3,884 particles/L - 34,446 particles/L

10-1,000 nm scale : ~1,500 particles/cc

Sonication

300 nm Range : 23,856 particles/L for C60 and 42,796 particles/L for raw MWCNT

10-1,000 nm size range : 2,176 / C60 and 2,776 particles/cc

2) MWCNT-OH and CB, two functionalized, water soluble forms of CNMs

weighing and transferring

300 nm : no change

500 nm range : 3,065 particles/L - 1,428 particles/L

10-1,000 nm size range as well : 676 - 0 particles/cc

Sonication

300 nm size range : 144,623 particles/L - 156,336 particles/L

500 nm range : 65,402 particles/L - 54,242 particles/L

10-1,000 nm size range, no change - an increase CB : 1057 particles/cc

53,119
3,884
162
3
0
0
1,476
23,856
6,501
891
53
0
0
2,176
123,403 †
34,446
4,338
50
0
0
1,576
42,796
23,777
2,184
86
0
0
2,776
0
3,065
1,699
280
4
0
676
144,623 †
65,402
6,205
0
0
0

	(10-1,000) °	P/cc	1,450	724	726
	300 ^a	P/liter	9,775	9,204	571
	500 ^a	P/liter	2,012	584	1,428
Weighing Carbon Black	1,000 ^a	P/liter	1,169	144	1,025
and transfer to mixing	3,000 ^a	P/liter	445	52	393
beaker inside hood with	5,000 ^a	P/liter	86	3	83
ventilation off ^(d)	10,000 ^a	P/liter	50	0	50
	(10-1,000) °	P/cc	660	1,250	0
	300 ^a	P/liter	165,540 †	9,204	156,336 †
	500 ^a	P/liter	54,826	584	54,242
	1,000 ^a	P/liter	7,121	144	6,977
Sonication of Carbon Black	3,000 ^a	P/liter	336	52	284
water ^(d)	5,000 ^a	P/liter	1	3	0
	10,000 ^a	P/liter	0	0	0
	(10-1,000) °	P/cc	2,307	1,250	1,057

Activity	Number of 300-nm particles/liter of air
Weighing & transferring fullerenes	53,119
Sonicating fullerenes in distilled water	23,856
Weighing & transferring MWCNTs	123,403
Sonicating MWCNTs in water with organic matter	42,796
Weighing & transferring functionalized MWCNTs	0
Sonicating functionalized MWCNTs in water with organic matter	144,623

D. R. Johnson, M. M. Methner, A. J. Kennedy, J. A. Steevens *Envir. Health Persp.* , 118(1), January 2010, 49 - 54

Some of the results are not surprising: weighing and transferring both carbon fullerenes and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) **in dry form released significant concentrations of nanoparticles into the air.** Larger particles were also measured, but at lower concentrations.

The more surprising news was **that sonication of fullerenes in distilled water,** or MWCNTs in water containing natural organic acids, also **led to significant airborne dispersion,** with airborne concentrations not much lower than the activities involving handling of the materials in dry form !

Even more interesting:

MWCNTs that have been modified to make them **more water-soluble** yield, in comparison to unmodified MWCNTs, **far fewer airborne particles during weighing and transferring — but higher airborne concentrations during sonication!**

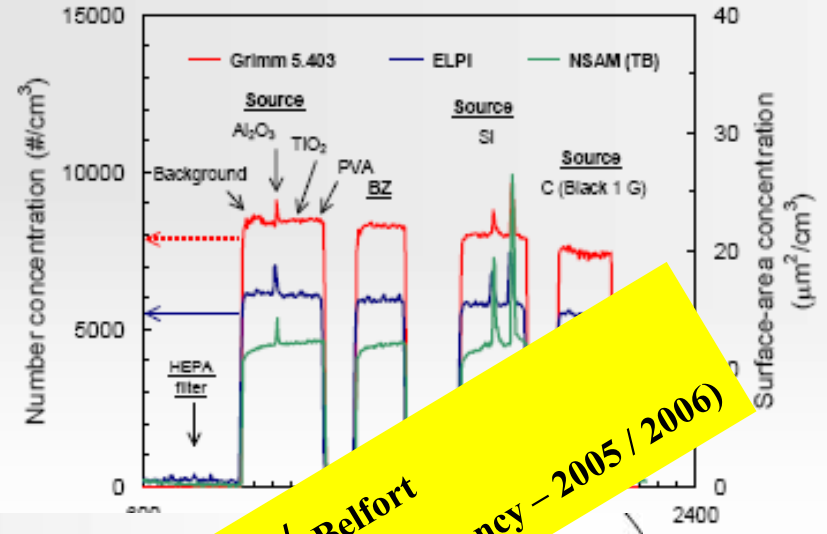


Manual filling of vials



Time series of concentrations during filling operations.

(Measurements were made at source and breathing zone BZ level)

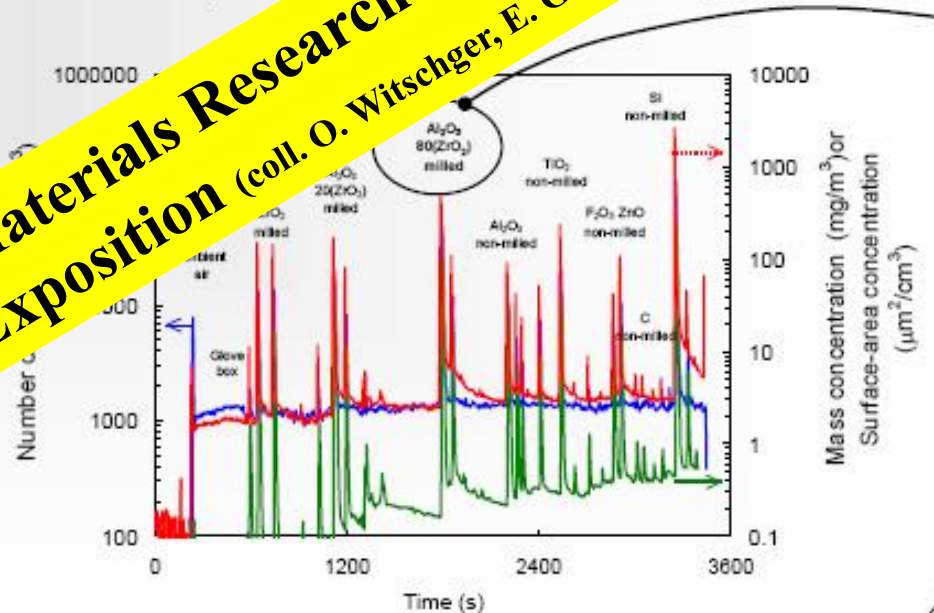


Manual transfer

(glove box)



Time series of concentrations during transfer (mass concentration in mg/m³)



NanoMaterials Research Group / Belfort
Evaluation de l'Exposition (coll. O. Witschger, E. Gaffet / INRS Nancy - 2005 / 2006)

**« Safe by Process »
Reduction of
Workplace Exposure**

Many (!!!) WorkPlace Guidelines



**Direction Générale du Travail
Circulaire du 18 Février 2008**

**Les nanomatériaux, sécurité au travail
AFSSET juillet 2008**

**Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des
risques reliés aux nanoparticules de synthèse
IRSST Québec (Canada) – Novembre 2008**

**Avis du Haut Conseil à la Santé Publique
relatif à la sécurité des travailleurs lors de l'exposition
aux nanotubes de carbone - 7 Janvier 2009**

**Guide de bonnes pratiques - Nanomatériaux et HSE
Union des Industries Chimiques – Mars 2009**

- **Reviews of Nano Health & Safety Protocols and Good Practices (13)**
 - **Universities & research center protocols (19)**
 - **Companies protocols & practices (17)**
 - **Governmental Perspectives (21)**
 - **Union Perspectives (4)**

« Safe by Process »
Reduction of
Workplace Exposure

Survey Shows Confusion on Protecting Nano Workers

by the New Haven Independent (Septembre 2011) - Author: Gwyneth Shaw

Researchers at the University of California, Santa Barbara, United States, recently conducted a survey of international companies in order to better understand how such companies were dealing with po

Still (!!) a long way
to nanotechnology workplace Safety

The data collected show there is plenty of confusion about the best way to protect those handling the materials, and how to properly dispose of it.

Of the 78 companies participating, 87 % had a basic program dealing with environmental health and safety issues, and nearly half had a program that was nano-specific.

Still, 13 % had no program at all, and of the 60 % of companies that were monitoring work areas for nanoparticles, many said they were sweeping and vacuuming those areas – a method that is more likely to disperse nanoparticles, rather than clean them up.

Cassandra Engeman, a doctoral student in sociology, said the survey shows there is still a long way to go when it comes to workplace safety and nanotechnology, adding that the views of workers are “missing from the discussion,” and questions remain about the

http://www.newhavenindependent.org/index.php/archives/entry/survey_shows_confusion_on_protecting_nano_workers/id_39859

Hazard Categories in BSI PD6699-2:2007

Nanomaterial Category	Benchmark Exposure Level
Fibrous <i>high aspect ratio insoluble NMs (ratio > 3:1 and length > 5000 nm)</i>	0.01 fiber/cm ³ <i>(1/10 of asbestos PEL)</i>
CMAR <i>NMs classified in its larger particle form as carcinogenic, mutagenic, asthmagenic or reproductive toxin</i>	0.1 x OEL (bulk) <i>(increased solubility)</i>
Insoluble	0.066 x OEL (bulk) <i>(based on NIOSH CIB on TiO₂)</i>
Soluble	0.5 x OEL

Nanotubes

www.bsi-global.com/en/Standards-and-Publications/Industry-Sectors/Nanotechnologies/

Occupational Exposure to Carbon Nanotubes & Nanofibers

NIOSH Current Intelligence Bulletin - Novembre 2010

The **currently proposed OELs for CNT** range from **2.5 to 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$** (8-hr TWA concentration) [Nanocyl 2009; Kobayashi et al. 2009; Pauluhn 2010b], including the NIOSH REL of 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

These CNT OELs are considerably lower than the current U.S. OELs for graphite or carbon black (approximately 2.5 to 5 mg/m^3), by a factor of 100 to 1000.

This is relevant because in the absence of OELs for CNT, graphite and carbon black are sometimes used on Material Safety Data Sheets (MSDS) as surrogates for CNT. Each of these CNT risk assessments is based on the assumption that the OEL for the workplace to lower the risk of adverse health effects is 100 to 1000 times lower than the current U.S. OELs for graphite or carbon black (approximately 2.5 to 5 mg/m^3) to protect workers' health, and to reduce the risk of adverse health effects from airborne concentrations of CNT.

**current U.S. OELs for graphite or carbon black
approximately 2.5 to 5 mg/m^3)
OEL Graphite = 100 – 1000 x OEL Nanotubes & Nanofibres**

OEL : Occupational Exposure Limit

Occupational Exposure Limit (OEL) for Baytubes defined by Bayer Material Science (Décembre 2009)

http://www.baytubes.com/news_and_services/news_0011

Bayer MaterialScience (BMS) has recently... stewardship program to ensure the safe use of its... multi-wall carbon nanotubes, have also been part... results of sub-chronic inhalation studies support... Baytubes act like poorly soluble particles. Based... recent repeated inhalation studies BMS just der... Occupational Exposure Limit (OEL). **The OEL was set at 0.05 mg/m³.** All relevant information are now included in the updated Safety Data Sheet and will further ensure that our customers work safely with our Baytubes.

The detailed results of the inhalation studies have been recently published in the peer-reviewed journals “Inhalation Toxicology”, “Toxicological Sciences” and “Toxicology”.

Bayer :
Nanotubes : 50 µg / m³
&
Nanocyl :
Nanotubes : 2.5 µg / m³

**« Safe by Process »
Reduction of
Workplace Exposure**

Recommended Exposure Limit for Inhalation of Carbon Nanotubes Proposed by NIOSH

Source: The Bureau of National Affairs' Daily Environment Report

Author: Greg Hellman (7/27/10) (c. 2010)

**NIOSH (December 2010)
Nanotubes & Nanofibres 7 µg / m³**

**Occupational Exposure Level
Recommendation : Incertitude !!**

**Bayer (2009) :
Nanotubes : 50 µg / m³
&
Nanocyl :
Nanotubes : 2.5 µg / m³**

The United States National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) has recommended an exposure limit of seven micrograms per cubic meter of air for carbon nanotubes, which is the lowest concentration that can be reliably measured in many industries, including electronics, solar cell manufacturing, and nanotechnology. NIOSH has observed pulmonary inflammation and fibrosis in animals exposed to certain nanoparticles. John Howard, NIOSH Director, said "[A]s nanotechnology becomes more widely used and as public awareness grows, employers, workers, and health and safety professionals all increasingly need measures for controlling occupational exposures. These diverse stakeholders need to work together to ensure the safe use of nanotechnology." NIOSH will accept public comments on its proposal until February 18, 2011, and will hold a public meeting on February 3, 2011, in Cincinnati, Ohio.

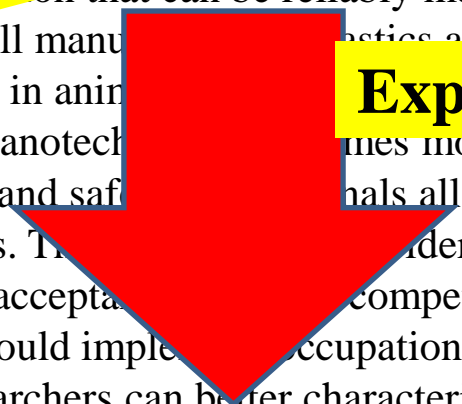
Recommended Exposure Limit for Inhalation of Carbon Nanotubes Proposed by NIOSH

Source: The Bureau of National Affairs' Daily Environment Report

Author: Greg Hellman (7 Dec. 2010)

**NIOSH (December 2010)
Nanotubes & Nanofibres $7 \mu\text{g} / \text{m}^3$**

Exposure Limit : 1/7



NIOSH (2013) : $1 \mu\text{g} / \text{m}^3$

Therefore, NIOSH recommends that exposures to CNT and CNF be kept below the recommended exposure limit (REL) of $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ of respirable elemental carbon as an 8-hr TWA

Soit 7 fois plus faible que la proposition précédente par le NIOSH...

« Safe by Process »
Reduction of
Workplace Exposure



NIOSH: Nano-Titanium Dioxide “A Potential Occupational Carcinogen”

the National Institute for Occupational Safety and Health has concluded that airborne super-small particles of titanium dioxide “should be considered a potential occupational carcinogen.”

Occupational Exposure Level
Recommendation : Incertitude !!

airborne titanium dioxide, NIOSH’s recommendation is a limit of **2.4** milligrams per cubic meter of air for large particles, and **0.3** milligrams per cubic meter for air for “ultrafine” or **resuspended particles**, defined as under 100 nanometers in size (the traditional threshold for a substance to be considered a nanoparticle). Those exposures are predicated on a 10-hour day during a 40-hour workweek, according to the recommendations

April 2011

<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2011-160/pdfs/2011-160.pdf>

2011

NIOSH recommends exposure limits of **1.5** mg/m³ for fine TiO₂ and **0.1** mg/m³ for ultrafine TiO₂, as time-weighted average concentrations (TWA) for up to 10 hr/day during a 40-hour work week. These recommendations represent levels that over a working lifetime should reduce risks of lung cancer to below 1 in 1000.

2005

Andrew D. Maynard, Eileen D. Kuempel Journal of Nanoparticle Research (2005) 7: 587–614

OSHA Publishes Fact Sheet on Working Safely with Nanomaterials

Posted on **February 5, 2013** by Lynn L. Bergeson

The Occupational Safety and Health Administration (OSHA) recently published a fact sheet entitled *Working Safely with Nanomaterials*. OSHA notes that workers who use nanotechnology in research or production processes may be exposed to nanomaterials through inhalation, skin contact, or ingestion. OSHA intends the fact sheet to provide “basic information to workers and employers on the most current understanding of potential hazards associated with this rapidly-developing technology and highlight[] measures to control exposure to nanomaterials in the workplace.” According to the fact sheet, information and training provided to workers should include:

Identification of nanomaterials the employer uses and the processes in which they are used;

Results from any exposure assessments conducted at the work site;

Identification of engineering and administrative controls and personal protective equipment (PPE) to reduce exposure to nanomaterials;

The use and limitations of PPE; and

Emergency measures to take in the event of a nanomaterial spill or release.

OSHA states that there are few occupational exposure limits specific to nanomaterials. According to OSHA, because certain nanoparticles may be more hazardous than larger particles of the same substance, existing occupational exposure limits for a substance may not provide adequate protection from nanoparticles of the same substance.

OSHA notes the following specific exposure limits:

- **OSHA recommends that worker exposure to respirable carbon nanotubes and carbon nanofibers not exceed 7.0 micrograms per cubic meter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) as an 8-hour time-weighted average, based on the National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) proposed Recommended Exposure Limit (REL);**
 - **OSHA recommends that worker exposure to nanoscale particles of titanium dioxide (TiO_2) not exceed NIOSH's 0.3 milligrams per cubic meter (mg/m^3) REL.**
- By contrast, NIOSH's REL for fine-sized TiO_2 (particle size greater than 100 nm) is 2.4 mg/m^3 .**

OSHA suggests that, because exposure limits for other nanomaterials do not exist yet, employers should minimize worker exposure by using the hazard control measures and best practices identified in the fact sheet and in the references noted. -

Rapport Nanomatériaux et sécurité au travail, Afsset, 2008

Stratégie de sécurité (STOP)

Mesurage de l'exposition

Suivi médical et formation

Nano-Sécurité

Transferts

us

Nano_Risks by Exposure Control
Confinement (Glove Box) & Control / Checking

Formation (Etudiants) – Edition Guide de Bonnes Pratiques !!!
≠ Guides AFSSET (2008) - UIC (2009) - IRSST (2008) - INRS (2009)

Recensement, archivage

évaluation du risque « Nano-objet »

- Fort
- Faible

Risque d'aérosolisation et/ou dispersion

6. Aspects réglementaires et recommandations de bonnes pratiques

6.1. Aspects réglementaires et juridiques

6.2. Principes de Prévention du Risque et Analyse de risques (NanoSécurité)/ **6.3. Nano-Sécurité**

6.3.1. **Principe STOP** (Appliquer les stratégies de contrôles hiérarchiques)

Les mesures de protection doivent être définies et si nécessaire adaptées aux résultats de l'évaluation des risques.

La stratégie de contrôle des mesures doit suivre le principe "STOP"

**Substitution,
Technologies,
Organisation,
Protection individuelle.**

STOP indique l'ordre de priorité pour ces quatre axes de contrôle. Le premier choix est la substitution, suivie par les mesures technologiques et organisationnelles. La nécessité d'une protection individuelle doit être évitée autant que possible. Elle s'applique uniquement comme mesure complémentaire aux trois autres stratégies pour réduire le risque.

6.3.1.1. Substitution

La substitution (ou élimination) est l'approche préférée, car très efficace pour réduire les risques professionnels. Il s'agit de remplacer les substances, phases ou quantités dangereuses par quelque chose qui permet d'atteindre le but (p.ex. une propriété désirée d'un produit) avec un risque plus faible.

- ❑ **Remplacer** les substances toxiques (matériau de base ainsi que les produits finis) par des substances moins toxiques. Dans le cas des nanomatériaux, utilisés du fait des propriétés particulières, privilégier les matériaux où ils sont incorporés, la substitution est très souvent réalisée pour les matériaux tels que l'alumine ou nanoargile pour les propriétés anti-feux). Il est par conséquent possible de passer d'un matériau à une autre échelle de toxicité des matériaux.
- ❑ **Changer la nature physique du matériel.** Par exemple, passer d'une poudre à une suspension, une pâte ou des granulés. Cette opération doit être envisagée pour les matériaux dangereux, afin de minimiser les risques de dispersion lors de la manipulation, du stockage et transport.
- ❑ **Changer le type d'application** (par exemple, passer d'une pulvérisation (formation d'aérosols) par une application par brosse ou rouleau).
- ❑ **Éliminer les nanoparticules** dès que possible, par exemple, éviter les déchets liquides et solides de façon à ne pas générer de nanoparticules.
- ❑ **Optimiser** les équipements et procédés pour utiliser de plus petites quantités et moins de matériaux dangereux, potentiellement dangereux.
- ❑ Chaque fois que cela sera possible, les **formes non dispersables** dans l'air seront privilégiées, notamment : suspensions en milieu liquide, mélanges – maîtres.

STOP
Substitution

6.3.1.1. Substitution

La substitution (ou élimination) est l'approche préférée, car très efficace, pour réduire les risques professionnels. Il s'agit de remplacer les substances, phases ou quantités dangereuses par quelque chose qui permet d'atteindre le but (p.ex. une propriété désirée d'un produit) avec un risque plus faible.

- **Remplacer** les substances toxiques (matériau de base ainsi que particule) par des substances moins toxiques. Dans le cas des nanomatériaux, utilisés du fait des propriétés nouvelles qu'ils développent dans les matériaux où ils sont incorporés, la substitution est très souvent réalisée pour le même composé chimique initial (ex alumine ou nanoargile pour les propriétés anti-feux). Il est par conséquent très important de considérer la substitution au travers d'une échelle de toxicité des matériaux (de l'échelle micro à l'échelle nano) entre eux.
- **Changer la nature physique du matériel.** Par exemple ; remplacer une poudre par une dispersion, une pâte ou des granulés. Cette opération doit être envisagée le plus en amont possible chez le producteur, afin de minimiser les risques de dispersion lors des opérations de chargement, déchargement et transport
- **Changer le type d'application :** Remplacer une application en poudre ou spray (formation d'aérosols) par une application en phase liquide.
- **Éliminer les nanoparticules** dès qu'elles ne sont plus nécessaires, p.ex. traiter les déchets liquides et solides de façon à inactiver les nanoparticules.
- **Optimiser** les équipements et procédés pour une production utilisant de plus petites quantités et moins de matériaux potentiellement dangereux.
 - Chaque fois que cela sera possible, les **formes non dispersables** dans l'air seront privilégiées, notamment : suspensions en milieu liquide, mélanges – maîtres.

Etablir une barrière entre le travailleur et les substances dangereuses. On élimine ainsi

efficac

Les app

□ **Utiliser des systèmes fermés.** Il est préférable d'utiliser des systèmes fermés sur la mise en place de barrière conduiront à la réduction du contact entre

□ **Utiliser des récipients adaptés au transport.**

□ **Éviter la génération de poussières.** Éviter le nettoyage à sec, le sablage, l'agitation d'une suspension, l'usinage de matériaux, la découpe ou la pyrolyse, la remise en

□ **Aspirer les poussières.** L'aspiration peut produire des aérosols (Travailler sous capot aspirant) ne pas des aérosols à l'extérieur,

□ **Séparer l'installation du reste du bâtiment**

par une solution ultime peut être de réaliser des locaux séparés où les substances sont manipulées et dans les locaux mitoyens.

Dans les locaux mitoyens, une dépression stable (6 mm de colonne d'eau) est maintenue dans les locaux manipulés et dans les locaux mitoyens. Nettoyer des

contaminés et dans les locaux mitoyens. Nettoyer des locaux par aspiration.

□ **Nettoyer les locaux contaminés et les locaux où l'on travaille avec des nanoparticules.** Proscrire les soufflettes sur les sites de manipulation de nanoparticules

□ **Installer des couvercles pour les matériels contaminés par des nanoparticules.** Le concept de la manipulation des déchets contaminés. Il conviendra de prévoir un marquage spécifique de ces sacs.

manipulation des déchets contaminés. Il conviendra de prévoir un marquage spécifique de ces sacs.

STOP Technologies Collective Protection

6.3.1.2. Technologies

Etablir une barrière entre le travailleur et les substances ou les procédés potentiellement dangereux. On élimine ainsi efficacement l'exposition au danger.

Les approches suivantes doivent être évaluées :

- **Utiliser des systèmes fermés.** Il conviendra de s'assurer que les dispositions de confinement fondées sur la mise en place de barrière conduiront à la non – dissémination de la source du danger ainsi que l'absence de contact entre l'opérateur et celle – ci.
- **Utiliser des récipients incassables** ou des doubles conteneurs pour le stockage et le transport.
- **Éviter la génération de poussières ou d'aérosols.** (manipulation de nanoparticules, broyage, Agitation d'une suspension, Usinage de matériaux (a fortiori de nanomatériaux) massifs, Combustions diverses ou pyrolyse, Remise en suspension de contamination de surface, Manipulation de déchets.
- **Aspirer les poussières ou les aérosols** directement à la source lorsque le travail peut produire des aérosols (Travailler sous hotte ou sorbonne ventilée , S'assurer que les appareils ne libèrent pas des aérosols à l'extérieur, Interdire le recyclage de l'air sans filtration)
- **Prévoir une filtration** à haute efficacité de l'air extrait
- **Séparer les locaux de travail** et adapter la ventilation des locaux : Séparer l'installation du reste du bâtiment par une zone d'accès contrôlée avec un sas. En cas de risques majeurs et avérés, une solution ultime peut être de réaliser une dépression stable dans les installations où les nanoparticules sont manipulées et dans les locaux mitoyens. Dans le cas de situation à fort risque d'aérosolisation, le principe d'une dépression stable (6 mm de colonne d'eau) est préconisé dans les installations où les nanoparticules sont manipulées et dans les locaux mitoyens. Nettoyer des objets (appareils, conteneurs, documents, etc.) si possible avant leur sortie d'une zone contrôlée, et pour cela prévoir une station de nettoyage par aspiration.
- **Nettoyer** les machines, surfaces potentiellement contaminées et les locaux où l'on travaille avec des nanomatériaux par aspiration filtrée ou par voie humide. Proscrire les soufflettes sur les sites de manipulation de nanoparticules
- **Installer des sacs spéciaux et poubelles** à couvercle pour les matériels contaminés par des nanoparticules. Le concept de la double enveloppe (par exemple ; sac plastique et conteneur) est également préconisé pour la manipulation des déchets et/ou matériels contaminés. Il conviendra de prévoir un marquage spécifique de ces sacs.

EXPOSURE MITIGATION

Engineering controls

Control Technology

Anticipated Performance

Open handling with engineered local exhaust ventilation

$< 1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Directional laminar flow with LEV and Vacuum conveying

$10 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Closed systems

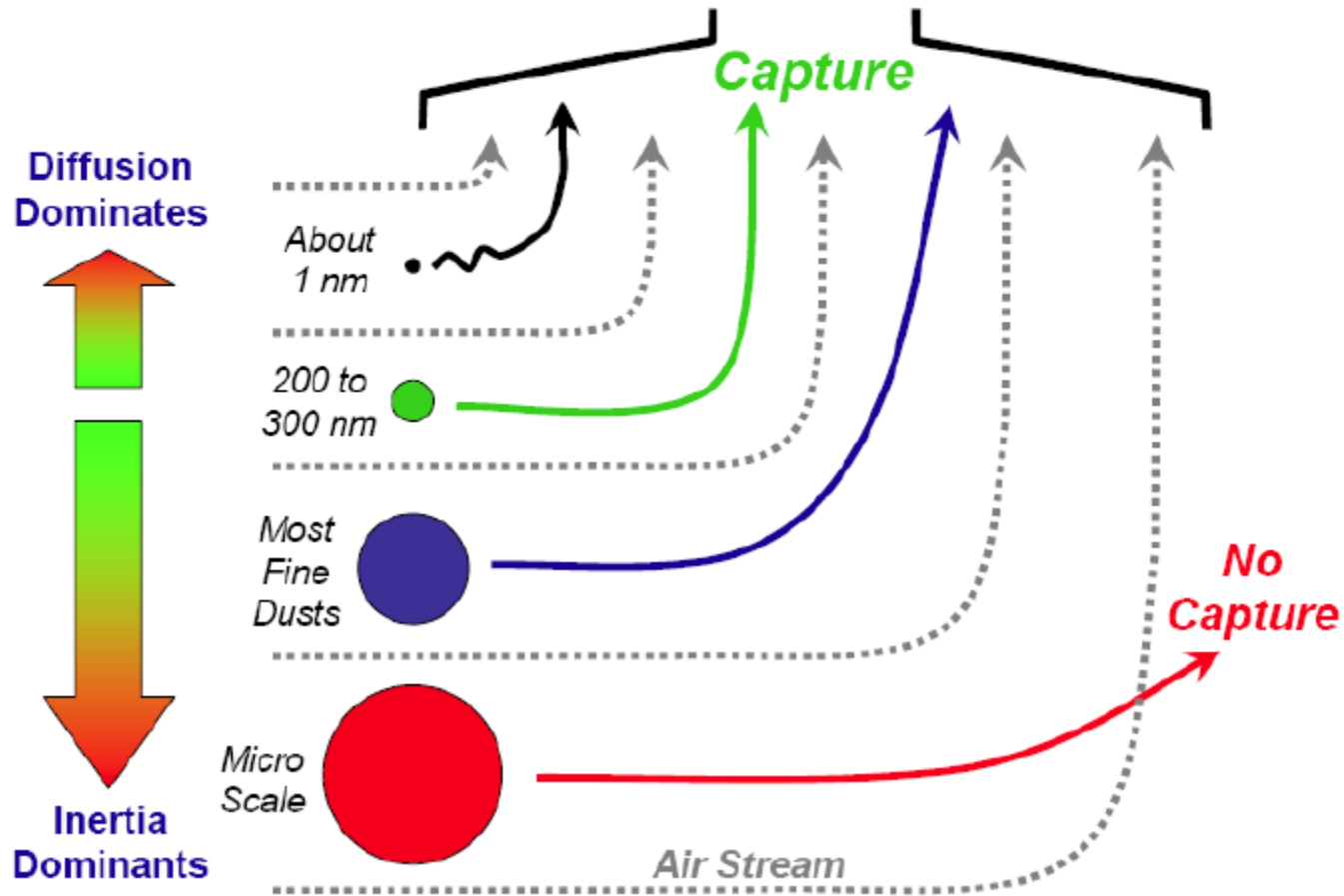
$1 - 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$

High-containment

$< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$

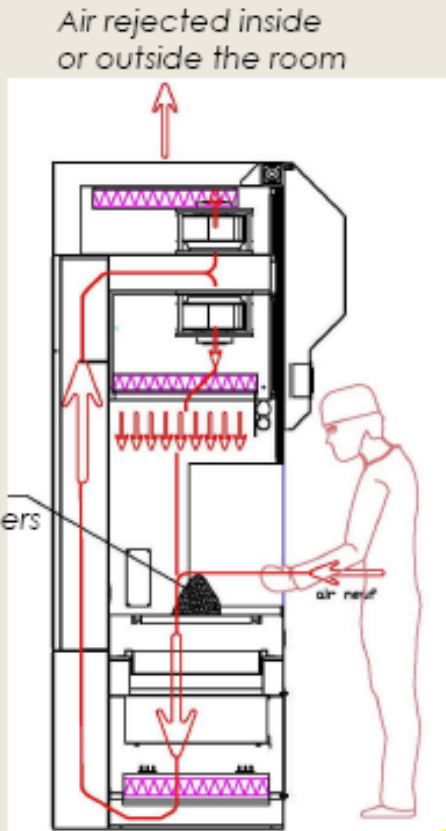


Exhaust Ventilation



The impact of particle size on exhaust ventilation effectiveness – indicating that conventional controls should work (from Geraci, 2008).

Development of a confinement solution for laboratories and small industrial applications



Presentation
of FAURE Ingénierie's
safety cabinet
for nanostructured
particles : The PSPN

P. BOMBARDIER / J.M. REINWALT



Poste de Sécurité pour Particules Nanostructurées



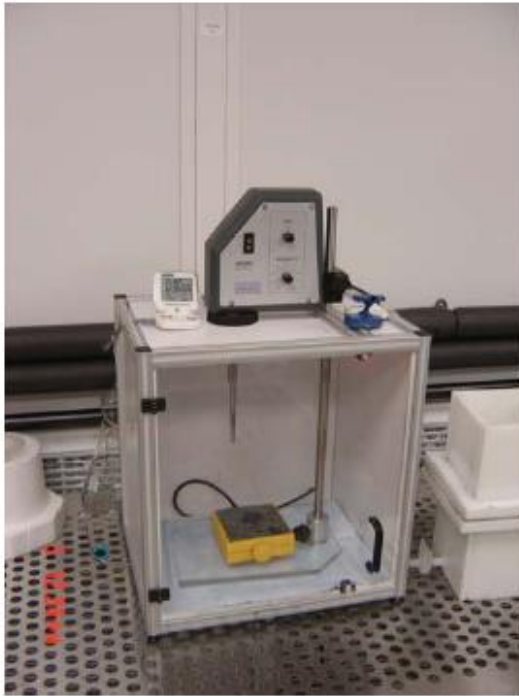
**Enclosures:
Proven Performance**

**Hood: Being
Evaluated**

Open Bench – No control, not recommended

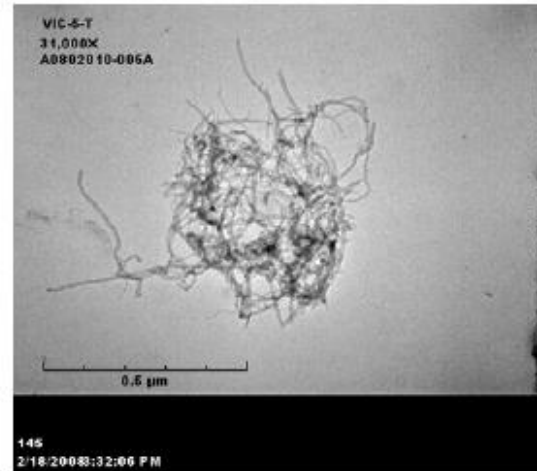
**C.L. Geraci - Professional
Conference on Industrial Hygiene
– 11 Nov 2008**

Small Tasks



Sonicator: enclosure for noise and splash protection and placed on a **ventilated bench top** (100 fpm).

Earlier measurements for a similar task before controls revealed airborne CNT bundles. None detected after control.



Success!

MWCNT's Collected During Sonication without controls in place

Small Task – Basic Control



Ventilated enclosure used to control potential emissions during destructive sample testing of electrospun nanofiber on a cellulose substrate



Particle counts used to measure possible releases during testing. Counts outside enclosure were not significantly above background.

Larger Scale



Mixing of CNF's inside ventilated enclosure (face of opening is covered in plastic strips for easy access). Air is drawn underneath plastic strips and up to ceiling exhaust vents.

WORK PLACE PROTECTION : EXAMPLE

MELT BLENDING : STATIC MIXER

BEFORE



AFTER





Conventional Controls Should Work

Local Exhaust Ventilation:

- Portable fume hood extractor exhausted through a HEPA filter (welding fume extractor) reduced exposure levels:
 - 96 +/- 6% (particle count)
 - 88 +/- 12% (mass)

**Local Exhaust Ventilation
Directly at the nanoparticle emission source !!**



Flanged fume extractor: exhaust flow rate of 1,000 cfm
Methner. JOEH. 2008

Effectiveness of a Custom-fitted Flange and Local Exhaust Ventilation (LEV) System in Controlling the Release of Nanoscale Metal Oxide Particulates During Reactor Cleanout Operations

REACTOR PROCESS AND CLEANOUT OPERATIONS

The facility evaluated during this study is engaged in the production of nanoscale elemental and metal oxide catalytic materials such as silver, copper, cobalt, nickel, iron, and manganese via gas-phase condensation. These materials are used in the production of energy-efficient batteries, fuel cells, and photovoltaic devices, to name a few. The process used for creating the ENMs is in the pilot-scale process development phase, with a long-term goal of large-scale commercialization of both the process and the equipment. The principle of operation of the gas-phase condensation vapor deposition reactor is as follows. Elemental metal in bulk powder form (approximately 150 micrometers [μm] in diameter) is loaded into a hopper. The hopper feeds material to a ceramic tray that is electrically heated inside a stainless steel vacuum reactor, containing a mixture of an inert gas (argon) and oxygen. The metal becomes molten, then gaseous, and slowly condenses to produce nanoscale elemental and metal oxide spheres. The spheres are generated as the gaseous metal condenses and deposits onto the walls of the reactor. A motorized, mechanical scraper removes the deposited material from the reactor wall, which is collected via gravity in a sealed polycarbonate jar at the bottom of the reactor. The time needed to fill a jar with approximately 200 grams of material is two hours.

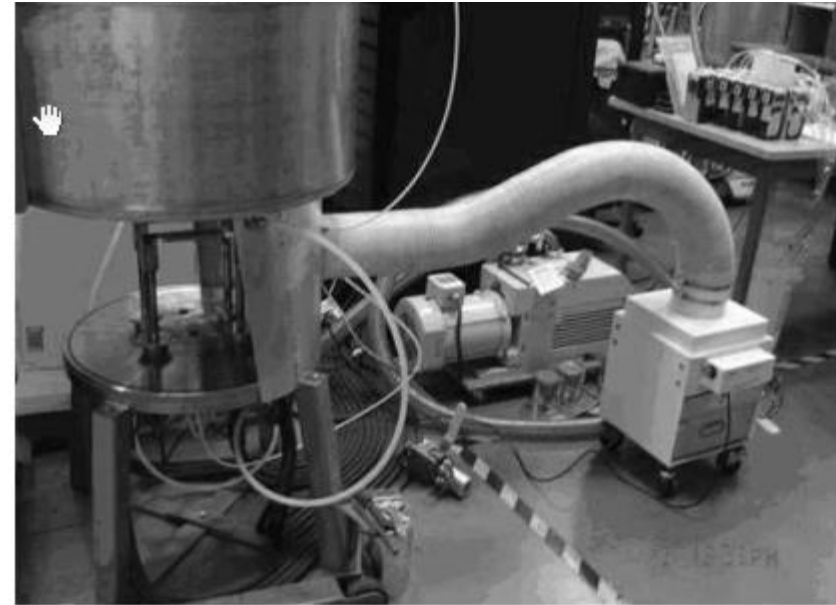


Figure 1—Photo of LEV used during procedure.

6.3.1.3. Organisation

Réduire autant que possible les interactions du personnel avec des nanomatériaux.

□ **Minimiser** le nombre de personnes entrant dans des zones avec des expositions probables

□ **Limiter** l'accès : Seul le personnel qui a suivi une formation de sécurité peut entrer, Seul le personnel nécessaire pour la tâche actuelle doit entrer, Contrôle de l'accès du personnel par un système de badge ou similaire, Les personnes travaillant dans des zones à hauts risques doivent être surveillées (par exemple équipement « Homme mort »). Le maintien au poste des femmes enceintes ou allaitant ainsi que des stagiaires devrait être explicitement autorisé par le service médical, en fonction de l'analyse du risque d'exposition aux nanomatériaux au poste de travail.

□ **Élaboration des plans d'opérations pour le quotidien** (Stockage, livraisons internes, entreposages des matériaux : Qui fait quoi, où, avec quels moyens, signalisations des risques. Il conviendra de prendre des précautions particulières de prévention et de protection lorsque l'on stocke certaines nanoparticules (par exemple des nanoparticules de carbone ou d'aluminium) présentant un risque d'inflammation et/ou d'explosivité particulier, Signalisation des mesures de protection nécessaires selon le danger de la zone, Définition des nettoyages : qui, quand, avec quelle méthode et quel outil, Définir le traitement et l'entreposage des déchets : où déposer, qui ramasse, qui transporte, quand, comment, par où, Définir la formation nécessaire pour ces différentes tâches du quotidien)

□ **Élaboration des plans d'opérations pour des incidents ou accidents éventuels** (Identification des zones affectées par des incidents/accidents. En cas de renversement de nanoparticules, la zone affectée sera fermée. Toute personne entrant dans la zone affectée doit avoir une protection individuelle adaptée aux circonstances. La disponibilité de cet équipement en cas d'incident/accident doit être planifiée. Les accidents seront rapportés immédiatement à la personne en charge de la sécurité, qui prendra les initiatives appropriées, p. ex. appeler un médecin. La décontamination sera effectuée avec des outils adaptés à la substance et à la quantité. La zone sera ouverte pour utilisation par un responsable défini dans le plan d'opération. Tester et faire des exercices avec les plans d'incident/accident. Définir les intervalles pour évaluer si les plans sont encore adaptés à la situation (par exemple une fois par an).

□ **Informer, former et contrôler** le personnel sur Les risques (généraux et spécifiques pour les nanomatériaux). Les mesures de protection (consignes internes), Les plans d'opération pour le quotidien et en cas d'accident, Les documentations récoltées sur les expositions individuelles (si effectuées).

6.3.1.4. Protection individuelle (1/5)

Dernière ligne de défense contre les dangers professionnels. Ils ne seront appliqués que si toutes les autres mesures ne suffisent pas à atteindre un niveau de risque acceptable - un complément et non un remplacement des autres mesures

Les plans pour la formation et l'utilisation des équipements de protection individuelle doivent prendre en compte le fait que Ces équipements sont souvent source d'inconfort voire de charge physique importante. Ils sont parfois difficiles à appliquer ou à porter correctement. Le port obligatoire de ces équipements de protection individuelle dépend beaucoup de l'importance accordée par l'employé et ses supérieurs hiérarchiques.

- **Vêtement de travail en général** : Ne seront portés que des vêtements destinés à l'installation concernée. Ils seront enlevés en quittant la zone de travail et rangés dans un endroit séparé des vêtements de ville.
- **Protection contre l'inhalation** : Le port des masques est recommandé pour toute susceptible d'émettre des nanoparticules dans l'air (par exemple : travail ouvert avec poudres ou aérosols). Le type de masque se définit par le niveau et le type d'exposition attendus selon l'analyse de risque effectuée préalablement. Par défaut, les vêtements de protection qui sont portés dans une zone de protection respiratoire doivent être enlevés quand on quitte la zone (avant d'enlever le masque). La sortie d'une zone avec des concentrations inacceptables de particules (selon analyse de risque) se fait via un sas avec douche.
- **Protection cutanée** : Le port de gants et d'autre vêtement de protection de la peau est recommandé pour tout travail où un contact avec la peau ne peut pas être exclu. Le type de matériel est défini selon les applications et les substances chimiques utilisées. Le double-port des gants est recommandé pour tout contact direct avec des substances critiques (par exemple : poudres, liquides, surfaces ou objets nanostructurés non inertés par un traitement de passivation).
L'efficacité de cette protection est actuellement en cours de test pour validation.
- **Protection des yeux** : Le port des lunettes de protection est recommandé pour tout travail avec des nanomatériaux s'il y a un risque d'exposition. Le port d'un masque complet est recommandé si l'analyse de risque propose la présence d'une combinaison de risque respiratoire et des yeux.
- **Protection contre ingestion** : Une protection cutanée efficace et des règles d'hygiène simples (contact main-bouche) ainsi que l'interdiction de manger, de boire et de fumer dans les lieux de travail sont des mesures non spécifiques mais efficaces pour prévenir les risques d'ingestion involontaire.

Efficiency of Protecting Devices

▶ Respiratory Protection

Warning !!!

Médias Filtrants \neq Masques

Respiratory protection against airborne nanoparticles: a review

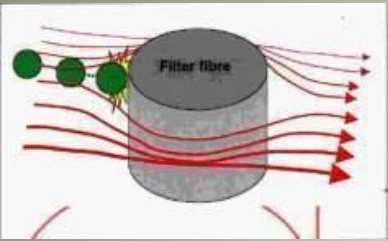
Table 2 Summary of recent respirator recommendations from consensus standards organizations, safety organizations, and government agencies to reduce nanoparticle inhalation exposure

Organization	Chemical(s)	Recommendation
NIOSH (2005c)	Ultrafine titanium dioxide	For most job tasks involving only TiO ₂ exposure a properly fit-tested half-facepiece particulate respirator will provide protection up to 10 times the respective REL ^a
NIOSH (2006)	General	States “NIOSH-certified respirators should provide the expected levels of protection”
ASTM (2007)	General	Refers to the U.S. NIOSH Approaches to Safe Nanotechnology (NIOSH 2006) for most current guidance on respirator protection for nanomaterials
FIOSH (2007)	General	Where technical protection measures are not sufficient or cannot be put into place, personal protection measures—such a respiratory protection (e.g. filters of protection levels P2, FFP2, P3 or FFP3, to be selected in the hazard assessment)—are a suitable step
IRSST (2007)	General	Wearing a full-face mask with high performance filters (over 99.97% efficient) is recommended
BSI (2008)	General	High efficiency filters (P3 and FFP3 type) should always be used
ISO (2008)	General	The choice of respirator type will depend upon the specific task and the materials being handled
MIT's EHS Office (2008)	General	Recommends disposable P100 respirators
U.S. DOE (2008)	General	If respirators are to be used for protections against engineered nanoparticles, select and use half-mask, P100 cartridge-type respirators or respirators that provide a higher level of protection
U.S. EPA (2008)	Siloxane-modified alumina nanoparticles	Recommends NIOSH-approved respirator with an OSHA Assigned protection factor of at least 10
U.S. EPA (2008)	Siloxane-modified silica nanoparticles	Recommends NIOSH-approved respirator with an OSHA assigned protection factor of at least 10

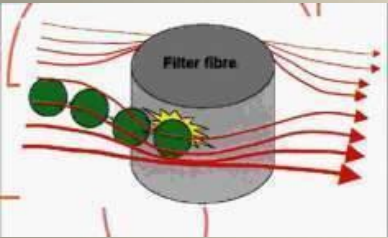
^a REL is recommended exposure limit

5. Protection des travailleurs exposés (2/5)

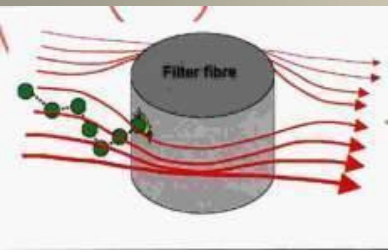
5.1. Synthèse des guides de bonnes pratiques/ 5.2. Performances des moyens de protection



Dépôt par inertie



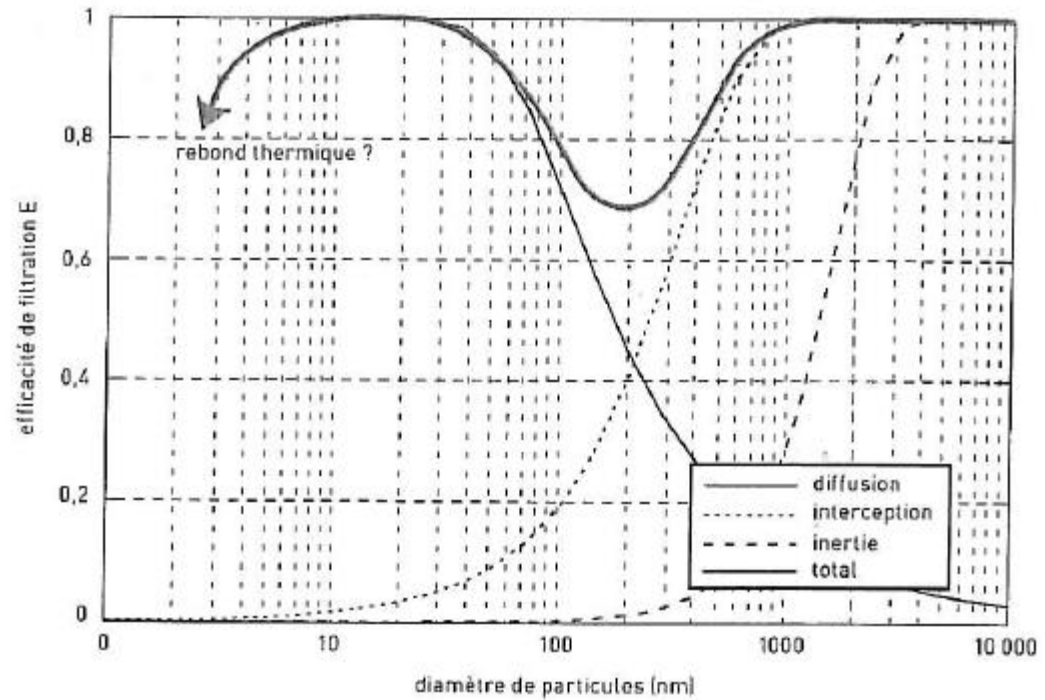
Dépôt par interception

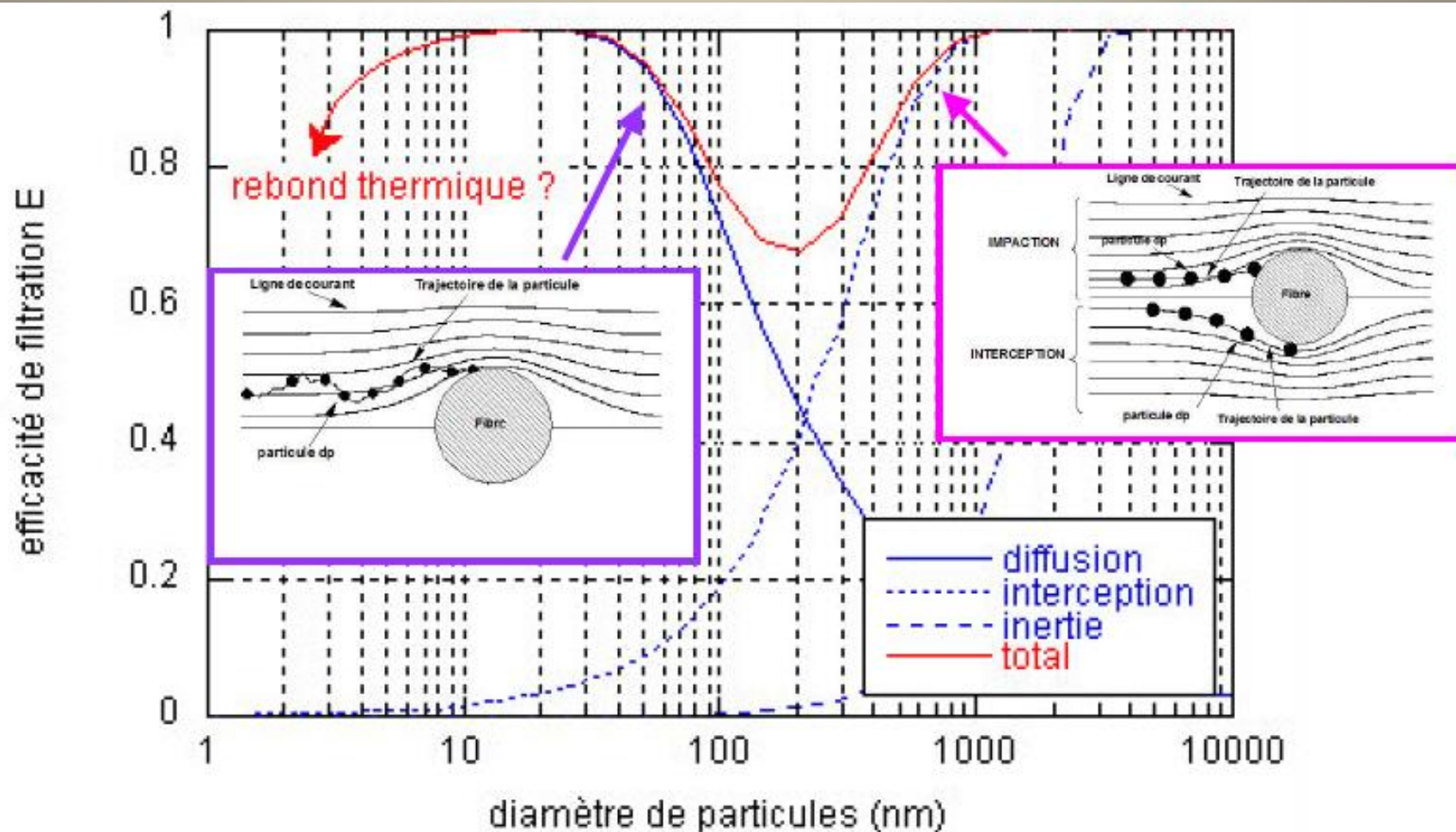


Dépôt par diffusion

FIGURE 1

Efficacité d'un filtre à fibres
Fibrous filter efficiency





THOMAS D. et coll., *Filtration des nanoparticules : un problème de taille*. HST, INRS, 211, pp. 13-19 (2008).
 THOMAS D., *Étude de la filtration des aérosols par des filtres à fibres*, HDR, Université Henri Poincaré (2001).

Preventica
 LYON 2000

FIGURE 5

Efficacités des grilles inox testées entre 4 et 30 nm, à 5 cm/s
Efficiencies of stainless steel grids tested between 4 and 30 nm at 5 cm/s

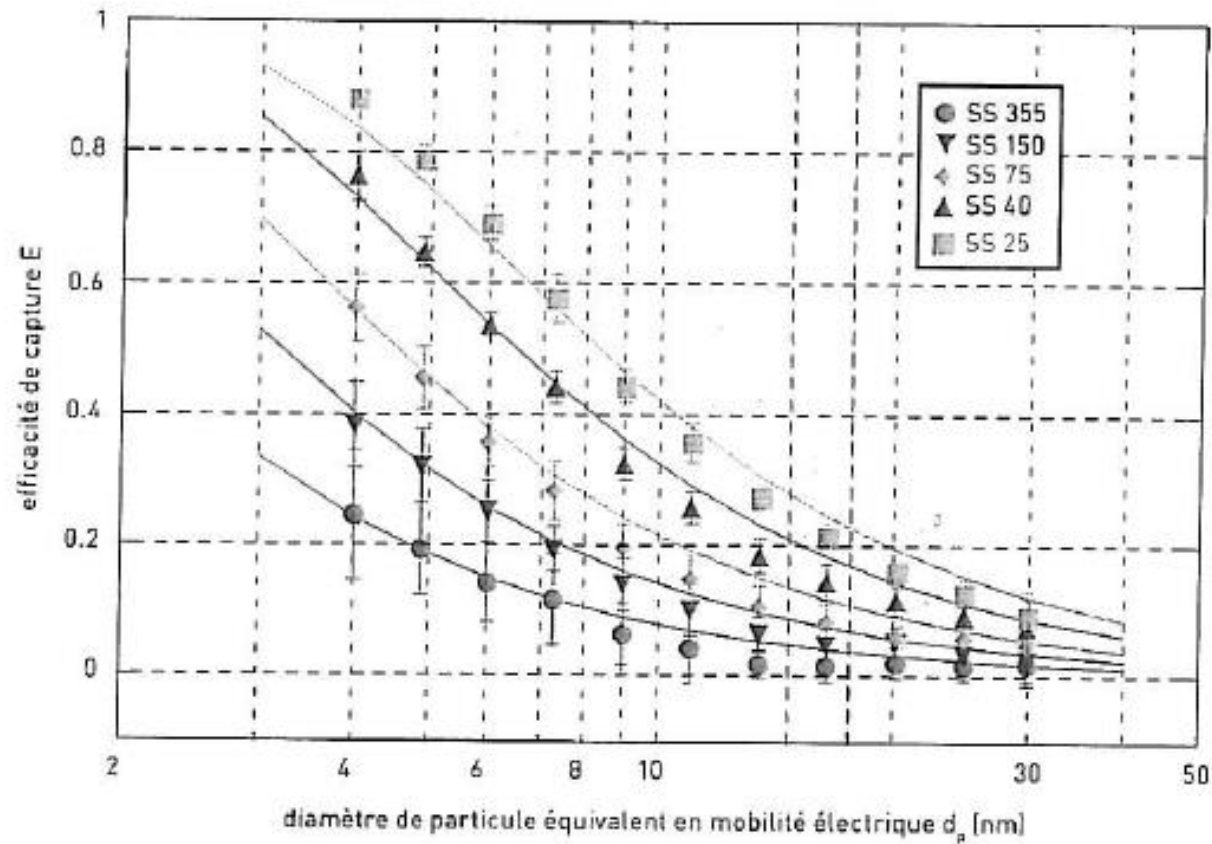
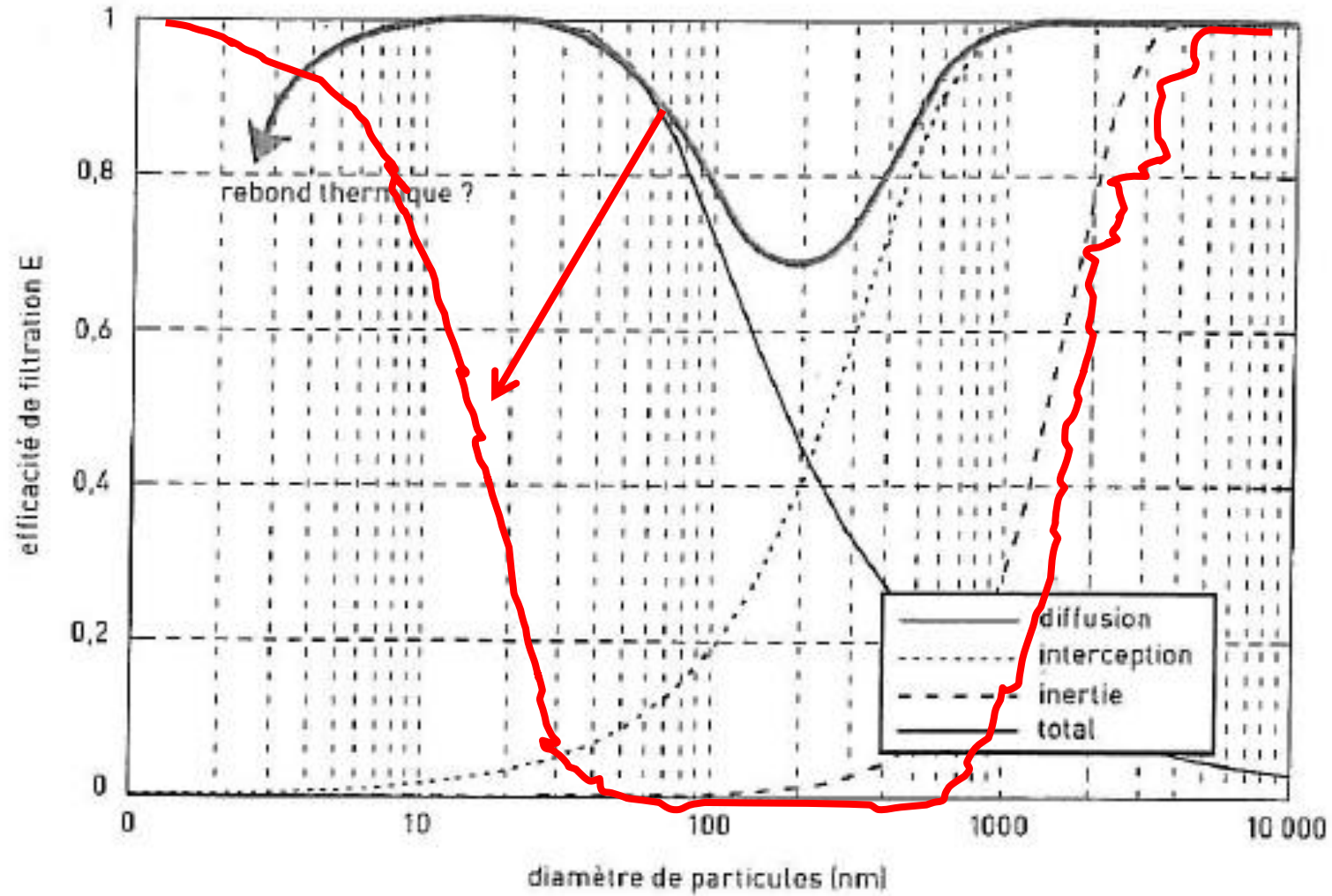


FIGURE 1

Effacité d'un filtre à fibres
Fibrous filter efficiency



5. Protection des travailleurs exposés (3/5)

5.1. Synthèse des guides de bonnes pratiques/ 5.2. Performances des moyens de protection

Des essais réalisés sur des média filtrants électrostatiques utilisés pour la confection de certains demi-masques montrent que la fraction la plus pénétrante se situe dans le domaine des nanoparticules, vers 30 nm. La Figure 20 donne des résultats obtenus avec un média électrostatique d'une grande marque de masque. La pénétration des nanoparticules diminue avec le temps en condition de laboratoire (essais dit "synthétiques"). Par contre, en condition d'utilisation réelle (humidité apportée par la respiration), la pénétration des nanoparticules à travers le média électrostatique augmente, sans toutefois excéder dans le cas testé la valeur seuil définie pour les masques de type FPP3 (NF EN149) jusqu'à 2h d'utilisation. Cet effet spécifique des médias filtrants électrostatiques est déjà connu pour les particules microniques. Il se vérifie donc également pour les particules nanométriques. La fraction la plus pénétrante se situant dans le domaine des nanoparticules, il est important de vérifier pour cette taille, les performances des masques à média électrostatique en utilisation réelle

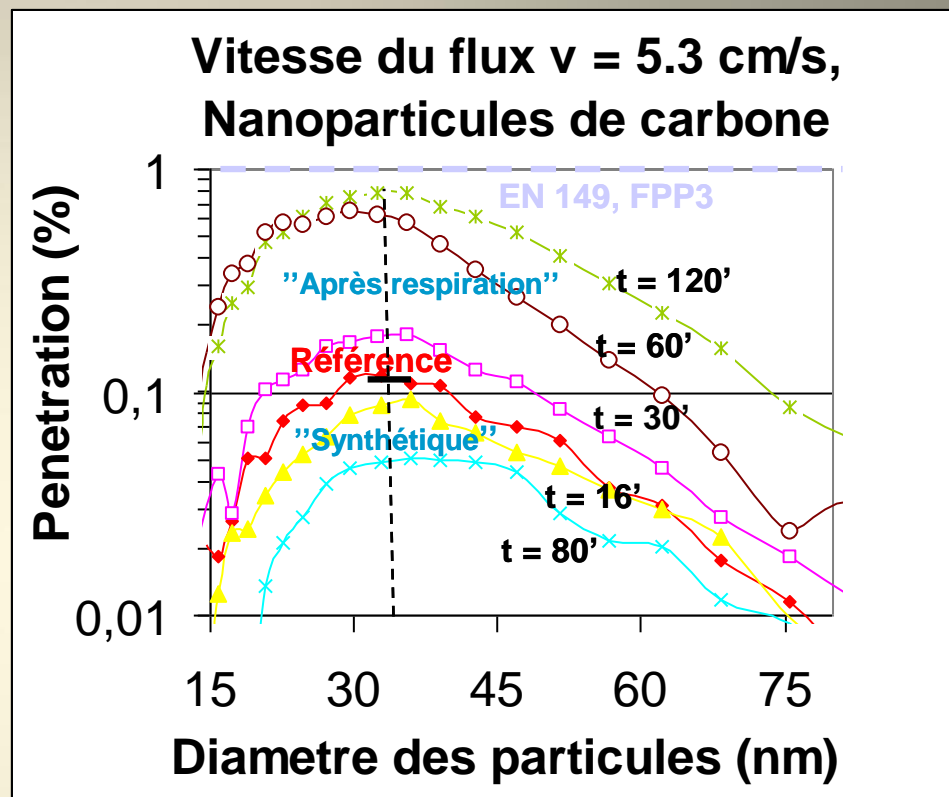


Figure 20 - Performances d'un média filtrant électrostatique d'une grande marque à différents temps de test, vis-à-vis de nanoparticules de graphite Tests réalisés en mode "Synthétique" et en mode réel : "Respirant" (source : CEA).

LA PROTECTION INDIVIDUELLE : LA PROTECTION RESPIRATOIRE

- o Travaux peu exposants (maintenance après décontamination...) : **appareil filtrant anti-aérosols** → appareil à ventilation libre (travaux de courte durée) ou assistée (travaux > 1 heure) muni d'un filtre de classe 3,
- o Travaux exposants (fabrication, manipulation...) : **appareil isolant** → appareil à adduction d'air comprimé.

Pénétration de nanoparticules (NaCl, 14-100 nm) au travers de différents médias filtrants*

	Pénétration	
	Nombre (%)	Masse (%)
Fibres de verre Classe 2	0,654	1,354
Fibres de verre Classe 3	0,007	0,018
Électrostatique Classe 1	1,477	2,109
Électrostatique Classe 2	0,290	0,543



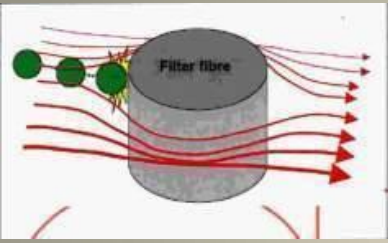
* MOHLMANN C. et coll., 3rd International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, Taipei (2007).

!!!! Les nanoparticules sont susceptibles de passer par la moindre fuite !!!!

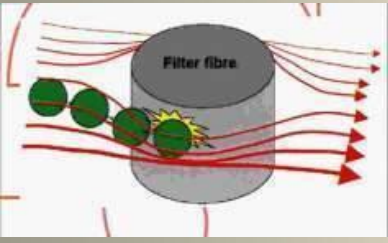
Préventica

5. Protection des travailleurs exposés (2/5)

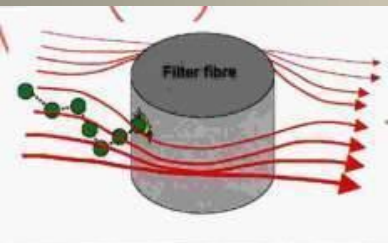
5.1. Synthèse des guides de bonnes pratiques/ **5.2. Performances des moyens de protection**



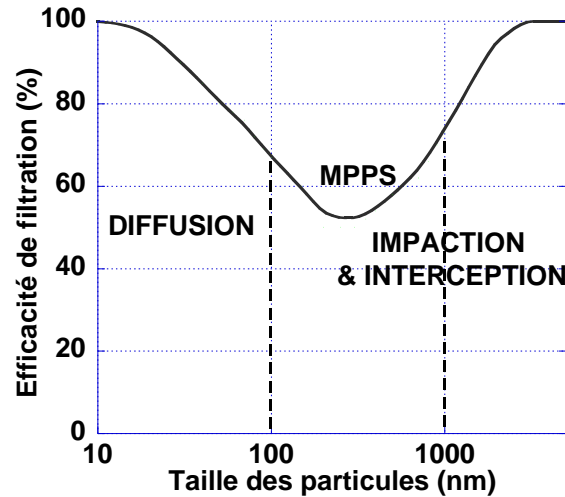
Dépôt par inertie



Dépôt par interception



Dépôt par diffusion



Donc dans la pratique, l'efficacité des filtres fibreux augmente dans le domaine des nanoparticules : de 100 nm (formellement en dessous de la MPPS) jusqu'à au moins quelques nm. Le modèle du filtre "écumoire" est faux pour les filtres papiers.

La Figure 19 donne un exemple des performances de différents filtres vis-à-vis de particules de graphite en dessous de 100 nm (exprimée en fraction de particules pénétrantes = 1- rendement de filtration)

Face Velocity = 9.6 cm/s, Graphite Nanoparticles

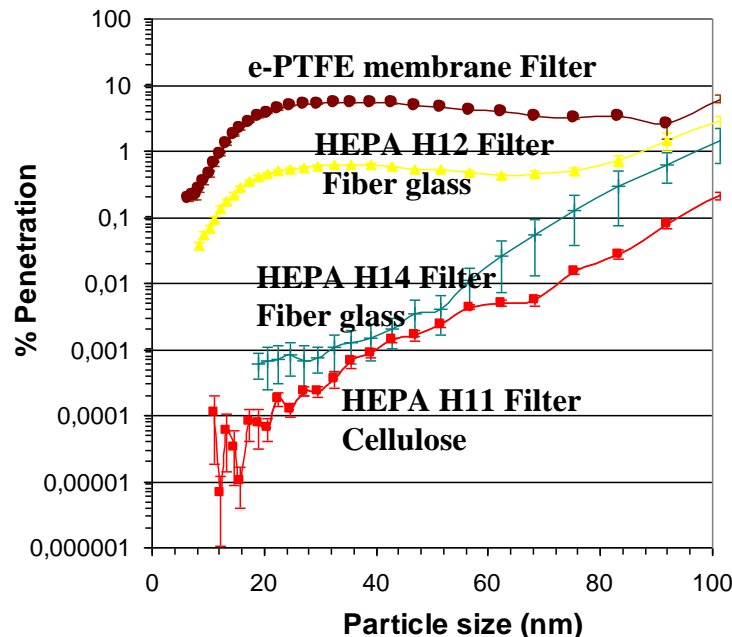
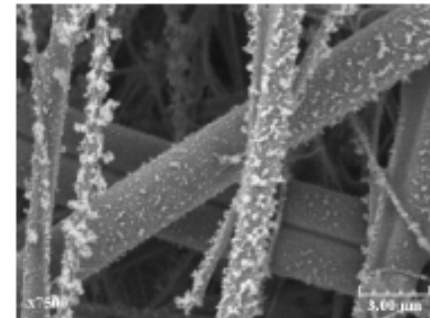


Figure 19 - Performances de différents média filtrants du commerce vis-à-vis de nanoparticules de graphite (source : Nanosafe 2 - CEA).

- L'efficacité des filtres à fibres augmente lorsque la taille des particules diminue.
- **Théorie du rebond thermique** (Wang & Kasper, 1991) : les particules de taille $< 0,1 \mu\text{m}$ seraient susceptibles de ne pas adhérer aux fibres du filtre en raison d'une vitesse d'impact trop importante ?
 - Baisse d'efficacité rapportée que dans un faible nombre d'études.
 - Études expérimentales récentes* indiquent une absence de rebond thermique pour des particules de taille $> 3 \text{ nm}$.

*ICHITSUBO et coll., (1996) ; ALONSO et coll., (1997) ; HEIM et coll., (2005) ; KILM et coll., (2007) ; HUANG et coll., (2007).



Nanoparticules de carbone récoltées sur un filtre HEPA

Dès lors que la taille des particules, des agrégats ou des agglomérats est supérieure à 3 nm, leur capture par des médias fibreux est réalisable :

➔ Utilisation de filtres à fibres à air à très haute efficacité supérieure à H 13.

Filter challenges

Not every manufacturer is as far along as Unidym or Entegris in its ability to create and control nanoscale materials at a commercial level, notes Glen Fricano, vice president of business development for Infotonics, a non-profit organization promoting commercial-scale MEMS/NEMS microsystems development, fabrication, and packaging in Canandaigua, NY.

“The biggest challenge a lot of manufacturers face is around filtration systems,” he says. “Existing filtration technology doesn’t stop nanoparticles from getting through. The pore size is simply not small enough.”

This is particularly true of water filtration systems. If nanoparticles of silicon can’t be filtered out, manufacturers face barriers to recycling and disposal of process water, as well as risks to delicate nano-based electronics that can become contaminated by rogue particulates.

Fricano notes that many filter companies are working to develop better filters for nanomaterials that can screen out nano-scale particles.

Entegris, for example, just introduced a filter membrane that features filtration nodes to 5 nm, providing retention of hard particles and gels for advanced processing nodes. The asymmetric ultra-high polyethylene (UPE) membrane design places larger pores upstream in the filter with progressively tighter pores downstream, which lowers the device resistance (pressure drop) to maintain high flow rates for point-of-use and bulk filtration. It is the first 5-nm-rated filter for point-of-use chemical filtration.

However, this is only one solution, and Fricano notes that many filtration companies have struggled in creating nanoscale filters that don’t slough off additional contaminants and can maintain flow and pressure rates through extremely small pore sizes.

The data from this study confirms that NIOSH-approved N95 and P100 FFRs provide filtration performance of greater than 95% and 99.97%, respectively, against particulates between 4 and 30 nm sizes.

Adequacy of Respirators

If breathing zone conc. is 200,000 particles/cc,

- N95 respirator (95% efficiency) - 10,000 particles/cc pass through
- N99 respirator (99% efficiency) - 2,000 particles/cc pass through
- N100 respirator (99.97% efficiency) - 60 particles/cc pass through
- Are these enough?
- Asbestos TLV – 0.1 f/cc TWA

En conclusion

Filtres et Masques

En accord avec la théorie conventionnelle de filtration dans les matériaux fibreux, les filtres dits papiers utilisés pour la filtration de l'air des locaux, les cartouches de masque généralement qualifiés vers 150 nm (correspondant à la fraction la plus pénétrante) sont les plus efficaces pour les nanoparticules.

Pour les demi-masques à filtrant électrostatique, la fraction la plus pénétrante est celle des nanoparticules (30 nm), il est donc nécessaire de les requalifier pour cette taille de particules et en condition d'utilisation réelle (humidité apportée par la respiration).

Assigned Performance Factor / APF

Comme pour les particules plus grosses, **l'efficacité des masques vis - à - vis des nanoparticules est également tributaire de l'étanchéité masque-visage**. Un équipement de protection respiratoire efficace pour se protéger des nanoparticules est l'appareil filtrant à ventilation assisté avec masque complet disposant d'un filtre de type P3 selon la norme NF EN 12942.

Vêtements de Protection

Pour les vêtements de protection, de grandes différences d'efficacité envers les nanoparticules ont été mesurées. Les vêtements en coton sont à proscrire alors que les matériaux non tissés, étanches à l'air semblent donner des meilleurs résultats.

Gants

Les quantités de nanoparticules qui traversent les gants restent très faibles (mais non négligeables)

Table 1. Assigned protection factors for respirators.¹¹

Type of Respirator	OSHA 29 CFR 1910.134 (2006)	NIOSH Decision Logic (2004)	ANSI Z88.2 (1992) ^b	EN 529 (2005)	BS 4275 (1997)
APR - quarter mask	5	5	10	4-30	4-20
APR - filtering facepiece	10	10	10	4-30	4-20
APR - tight fitting half mask	10	10	10		
APR-tight fitting full face (if part. filter ≠ N-P-R 100)	50	10	100		
APR-tight fitting full face (if part. filter = N-P-R 100)	50	50	100		
PAPR - tight fitting half mask	50				
PAPR - tight fitting full facepiece	1000				
PAPR - helmet/hood					
PAPR - loose fitting					
SAR - dem...					

The U. S. NIOSH assigned protection factor (APF) is defined as the minimum anticipated protection provided by a properly functioning respirator or class of respirators to a given percentage of properly fitted and trained users. The APF values developed by U. S. NIOSH are based in part on laboratory studies and take into consideration a variety of factors including the inward leakage caused by penetration through the filter and leakage around the face seal of the respirator. Numerically, an APF of 10 for a respirator means that a user could expect to inhale no more than 10% of the airborne contaminant present, whilst an APF of 100 means user could expect to inhale no more than 1% of the airborne contaminant. APR – Air Purifying Respirator; PAPR – powered APR; SAR – Supplied Air Respirator; SCBA – Self-Contained Breathing Apparatus. The UK approach to derive APF is based on so called ‘as is’ designed WPF studies

^aRescinded in 2003.
^bFor HEPA filter if used for particulate protection; if less than HEPA, APF=100.
^cFor emergency planning purposes only.

The data from this study confirms that NIOSH-approved N95 and P100 FFRs provide filtration performance of greater than 95% and 99.97%, respectively, against particulates between 4 and 30 nm sizes.

In addition to filtration, particle leakage around face/mask interface is an important component of respiratory protection. Occupational Safety and Health Administration (OSHA) has set the assigned protection factor (APF) at 10 for disposable FFRs regardless of filter designation when used in the context of a complete respiratory program, including proper FFR selection and fit testing.(29)

This suggests that up to 10% of airborne particles, including particles in the 4–400 nm range, could still reach the breathing zone of a respirator wearer even after properly sized, fitted, and worn in a workplace.

Research on whether nanoparticles are more or less likely than larger particles to penetrate through the face/mask interface is lacking.

**► Respiratory protection
Warning !!!
Filtrating Medias ≠ Respiratory Masks**

Efficiency of Protecting Devices

- ▶ **Cutaneous Protection
Clothes and Gloves
(Vêtements et Gants)**

The U.S. DOE (2007) guidance recommends for laboratory settings to:

1) **use protective clothing** that would typically be required for a wet-chemistry laboratory would be appropriate and could include but not limited to:

- closed-toe shoes made of a low permeability material (disposable over-the-shoe booties may be necessary to prevent tracking nanomaterials from the laboratory);
- long pants without cuffs;
- a long-sleeved shirt;
- laboratory coats;

2) **wear polymer (e.g. nitrile rubber) gauntlet-type gloves or nitrile gloves** with extended sleeves when handling engineered nanomaterials and particulates in liquids. Choose gloves only after considering the resistance of the glove to the chemical attack by both the nanomaterial and, if suspended in liquids, the liquid;

- recognizing that exposure to nanomaterials is not known to have “good warning properties,” change gloves routinely to minimize potential exposure hazards.

Alternatively, double glove;

- keep contaminated gloves in a plastic bag or other sealed container in a hood until disposed;
- dispose of contaminated gloves in accordance with Section 6 of the document;
- wash hands and forearms after wearing gloves;

3) **wear eye protection**, e.g., (spectacle type) safety glasses, face shields, chemical hazard splash goggle, or other safety eyewear appropriate to the type and level of hazard. Do not consider face shields or safety glasses to provide sufficient protection against unbound, dry materials that could become airborne.

En conclusion

Filtres et Masques

En accord avec la théorie conventionnelle de filtration dans les matériaux fibreux, les filtres dits papiers utilisés pour la filtration de l'air des locaux, les cartouches de masque généralement qualifiés vers 150 nm (correspondant à la fraction la plus pénétrante), sont encore plus efficaces pour les nanoparticules au moins jusqu'au niveau 2 nm.

Pour les demi-masques confectionnés avec du média filtrant électrostatique, la fraction la plus pénétrante se situant dans le domaine des nanoparticules (30 nm), il est donc nécessaire de les requalifier pour cette taille de particules et en condition d'utilisation réelle (humidité apportée par la respiration).

Comme pour les particules plus grosses, **l'efficacité des masques vis - à - vis des nanoparticules est également tributaire de l'étanchéité masque-visage**. Un équipement de protection respiratoire efficace pour se protéger des nanoparticules est l'appareil filtrant à ventilation assisté avec masque complet disposant d'un filtre de type P3 selon la norme NF EN 12942.

Vêtements de Protection

Pour les vêtements de protection, de grandes différences d'efficacité envers les nanoparticules ont été mesurées. Les vêtements en coton sont à proscrire alors que les matériaux non tissés, étanches à l'air semblent donner des meilleurs résultats.

Gants

Les quantités de nanoparticules qui traversent les gants restent **très faibles (mais non négligeables)**

5. Protection des travailleurs exposés (4/5)

5.1. Synthèse des guides de bonnes pratiques/ 5.2. Performances des moyens de protection

Les résultats obtenus avec un flux d'air à travers les tissus confirment également les bonnes performances des matériaux non tissés.

Pour les nanoparticules, les combinaisons en matériau relativement étanches à l'air type Tyvec® présentent les meilleures performances de protection. Malheureusement ce type de matériaux est moins agréable à porter que le coton ou le nylon.

Résultats obtenus sans flux d'air, dans une cellule de diffusion dont la cavité amont est soumise à une concentration constante de nanoparticules.

Le flux de particules qui diffuse dans la cellule aval permet de constater que les meilleurs résultats sont obtenus avec les matériaux non tissés, malgré leur faible épaisseur

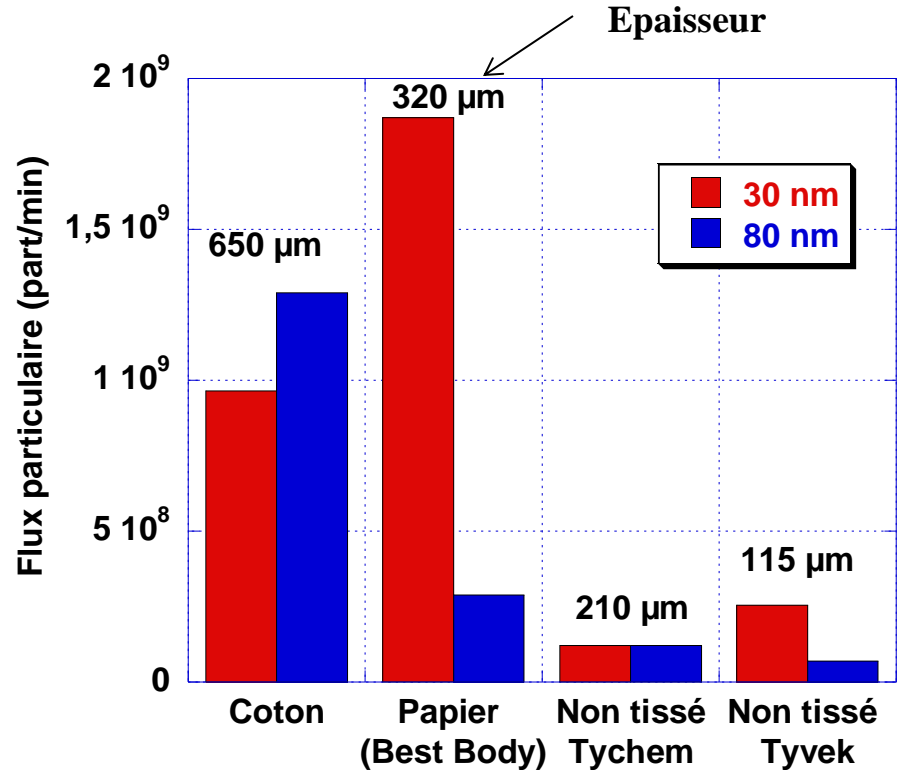


Figure 22 - Performances de différents types de tissus vis-à-vis de la diffusion de nanoparticules de graphite centrées à 30 et 80 nm.

La concentration dans la cavité aval de diffusion est d'environ 10⁷ part/ml et la surface d'échantillon est d'environ 100 cm².

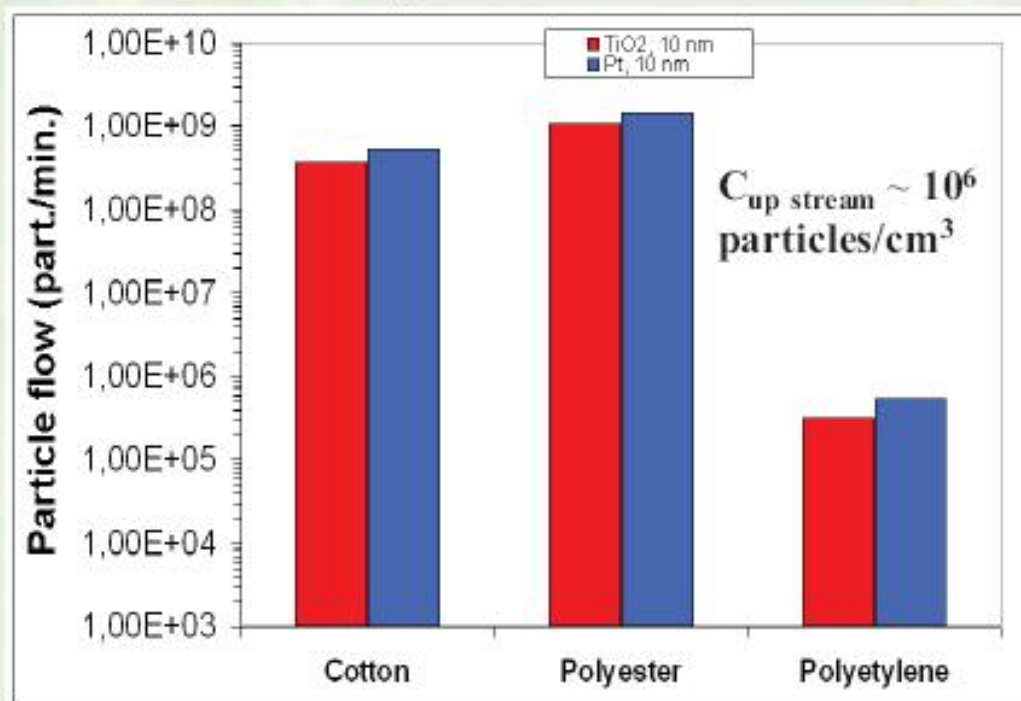
Les marques commerciales indiquées sont données à titre indicatif et ne constituent en aucun cas une recommandation de la part de l'Afsset



Protective clothing

Thickness (µm)	Type	Material
650	Woven	Cotton
115	Non-woven	Polyethylene Tyvek®
160	Woven	Polyester

Clothing efficiency measured by through diffusion technique

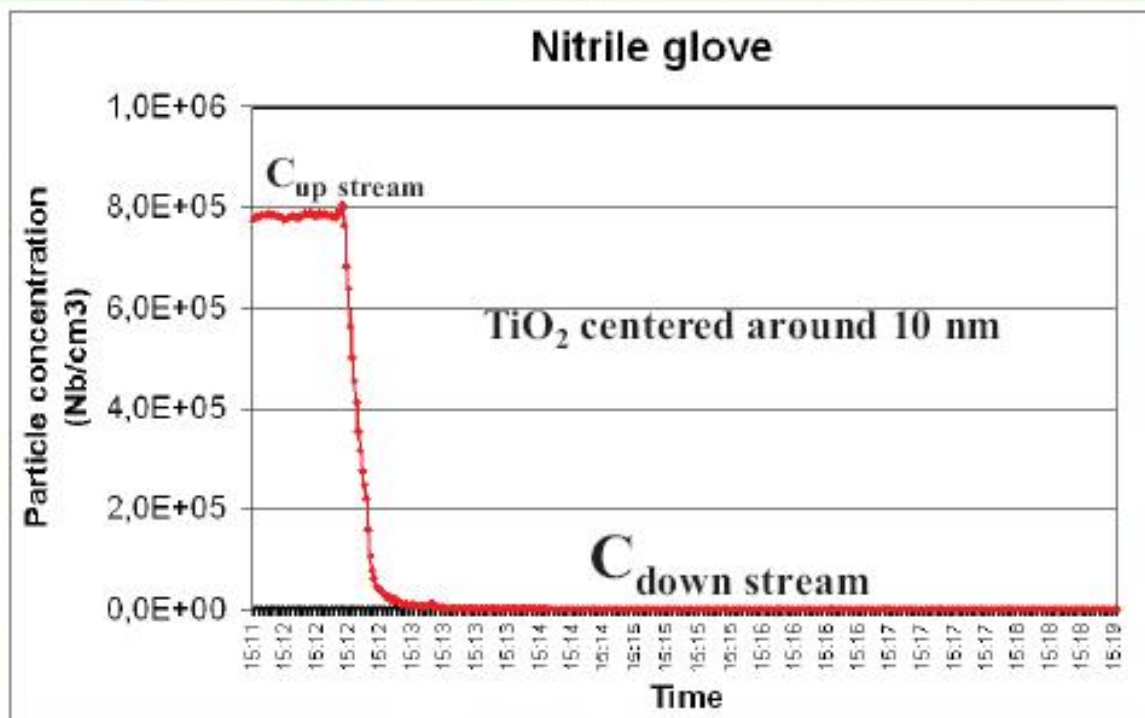


- Protective clothing efficiency is close to same for TiO₂ and Pt
- Non-woven (Tyvek ®) fabrics are more efficient than woven cotton and polyester



Commercial gloves

Product	Thickness
Nitrile	100 μm
Latex	150 μm
Neoprene	700 μm



- No TiO_2 penetration through nitrile glove (exposed during 5 minutes)
- Moreover no TiO_2 and Pt penetration (centered around 10 nm) when exposing the glove during few minutes at a concentration around 10^6 particles/ cm^3 .



Hazard Categories in BSI PD6699-2:2007

Practical Consequences:

Nanomaterial Category	Benchmark Exposure Level
Fibrous <i>high aspect ratio insoluble NMs (ratio > 3:1 and length > 5000 nm)</i>	0.01 fiber/cm ³ <i>(1/10 of asbestos PEL)</i>
CMAR <i>NMs classified in its larger particle form as carcinogenic, mutagenic, asthmagenic or reproductive toxin</i>	0.1 x OEL (bulk) <i>(increased solubility)</i>
Insoluble	0.066 x OEL (bulk) <i>(based on NIOSH CIB on TiO₂)</i>
Soluble	0.5 x OEL

Nanotubes

www.bsi-global.com/en/Standards-and-Publications/Industry-Sectors/Nanotechnologies/

Exposition / Dispersion de Nanotubes de C

un calcul « simplifié »

Hyp. 1 : 1 g de nanotubes : 1.000 m² de surface spécifique ramené à une longueur équivalente (L) d'un unique nanotube de rayon r :

$$2 \times \pi \times r \times L = 1000 \text{ m}^2 \text{ (externe)}$$

Hyp. 2 : rayon (r) du nanotube égal à 15 nm

$$L = 1000 / (2 \times 3.14 \times 15 \times 10^{-9}) = 1000 / (100 \times 10^{-9}) = 1000 / (10^{-7}) = 10^{10} \text{ m}$$

(L = soit 10 millions de km).

Hyp. 3 : longueur d'un nanotube 100 nm

$$10^{10} / (100 \times 10^{-9}) = 10^{17} \text{ nanotubes par gramme.}$$

Une pièce de 10 m x 4 m x 2.5 m = 100 m³ soit 100 x (10⁶ cm³) soit 10⁸ cm³

Dispersion d'1 microgramme

cela fait donc 10¹⁷ / 10⁶ = 10¹¹ nanotubes dans la pièce.

10¹¹ nanotubes pour 10⁸ cm³ cela donne donc 1.000 nanotubes par cm³...

Dispersion 1 nanogramme (au lieu du microgramme) :

1 nanotube par cm³,

soit 10 fois au dessus du seuil pour l'amiante (0.1 / cm³)

et toujours 100 fois au dessus de la norme proposée par le BSI (0.01 / cm³)...

(La Seule ??) Solution technique :
Confinement & double barrière

“Monitoring Multiwalled Carbon Nanotube Exposure in a Carbon Nanotube Research Facility “ from a team led by Prof Il Je Yu :

200 nanotubes / cm³

Filtre 95 % efficacité : 10 ntc / cm³

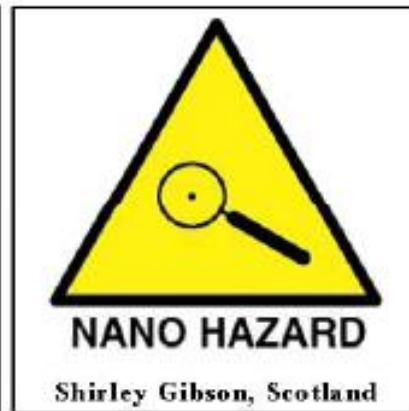
Filtre 99.5 : 1 ntc / cm³

Filtre 99.97 % (0.03 % x 200 = 6/100 = 0.06 NTC / cm³ > BSI (0.01 ntc / cm³))

Et si AFP 10 (assigned protection factor) pris en compte

20 ntc / cm³

Métrologie, , Formation, Signalétique Traçabilité, Suivi Médical, Transport



6.3.2. Métrologie - Mesurage

Afin d'évaluer l'exposition résiduelle des opérateurs aux nanomatériaux et dans la mesure des moyens de métrologie disponibles, il sera effectué des **mesurages de l'ambiance des locaux ou du personnel** en fonction de l'analyse de risque.

Ces mesurages viseront à bien distinguer les nanomatériaux manufacturés et le bruit de fond ambiant et à caractériser aussi précisément que possible les atmosphères de travail du personnel.

Dans les cas où certaines caractérisations se révéleraient techniquement impossibles, des **prélèvements pourront être effectués** suivant des **protocoles déterminés, pour être conservés à disposition** si des techniques seront disponibles.

6.3.3. Formation à la sécurité

Il convient de rappeler que la formation au poste de travail doit inclure des risques. Dans le cas du risque nano, la formation doit inclure :

- Une formation et/ou sensibilisation spécifique
- Une formation au port de l'appareil de protection individuelle

de la prévention des risques. Le minimum par : « nanomatériau ». Une formation individuelle est utilisée

En l'absence de normes spécifiques, la formation doit être effectuée en fonction des deux

• sites

de dispersion, de dispersion.

La signalisation de ces risques n'est actuellement

pas standardisée. Différents pictogrammes sont utilisés mais aucun n'a été accepté définitivement.



$$\text{Risk} = \text{Hazard (Toxicity - (\downarrow \downarrow \downarrow))} \times \text{Exposition}$$

- La notion de risque repose sur deux éléments : le danger et l'exposition



et



=



**« Safer by Design »
Reduction of
Reactivity / Toxicity**

- La connaissance de ces deux éléments est essentielle pour évaluer et maîtriser le risque.



The 5 principles of “Design for Safer Nanotechnology”

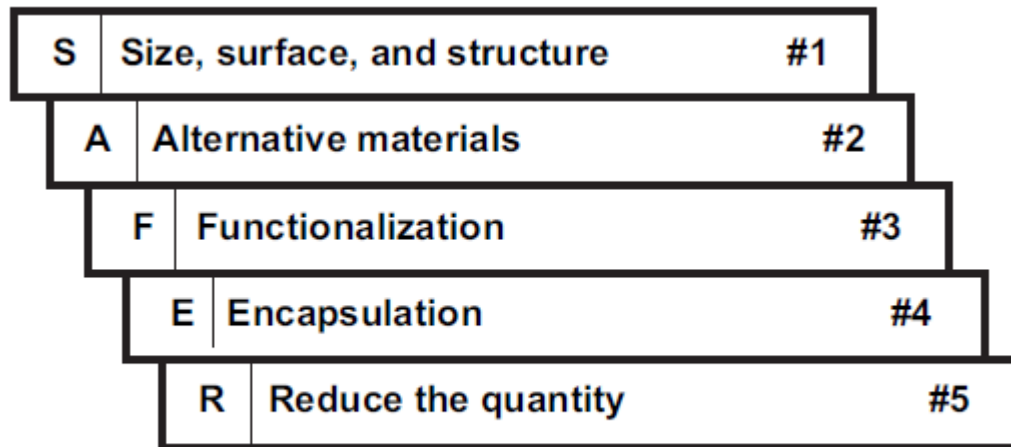


Fig. 2. The five principles of safer nanotechnology.

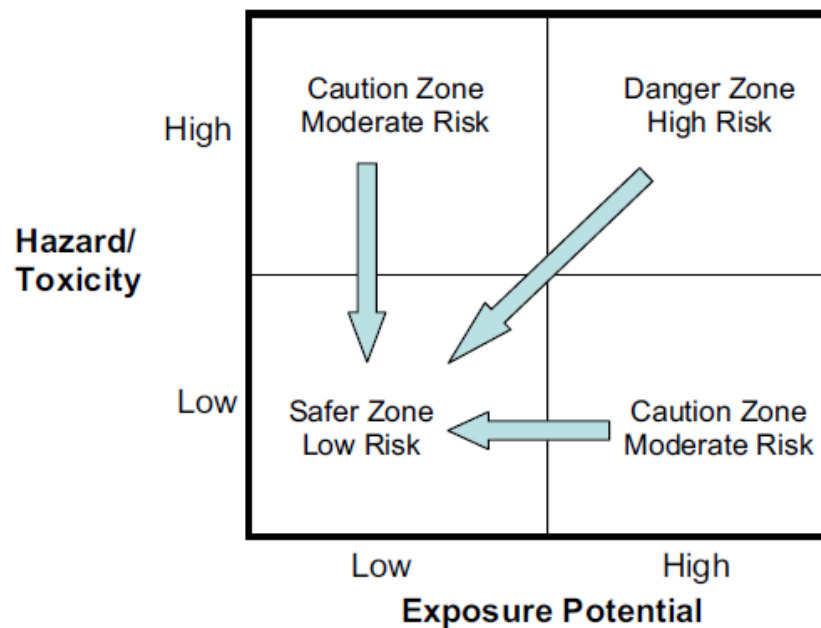


Fig. 1. Nanotechnology risk mitigation matrix.

Surface Treatment – TiO₂ Nanoparticle

TiO₂
 « Safe by Design »
 Toxicity Control



Pigment type (primary particle size)	Treatment	Rate *
Pigmentary TiO ₂ (410 nm)	None	4.76
	2% Methicone	< 0.01
Attenuation grade TiO ₂ (30 - 50 nm)	Alumina	0.13
	3% Lecithin	0.033
Attenuation grade ZnO (15 - 35 nm)	None	1.83
	3% Methicone	< 0.01

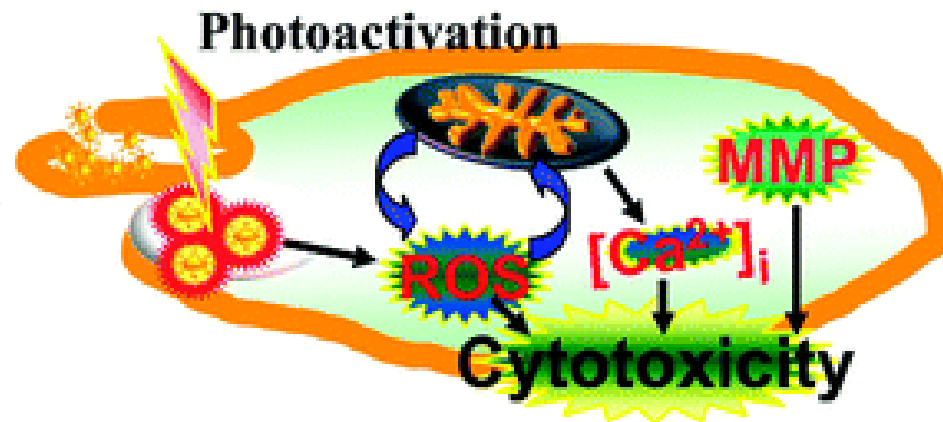
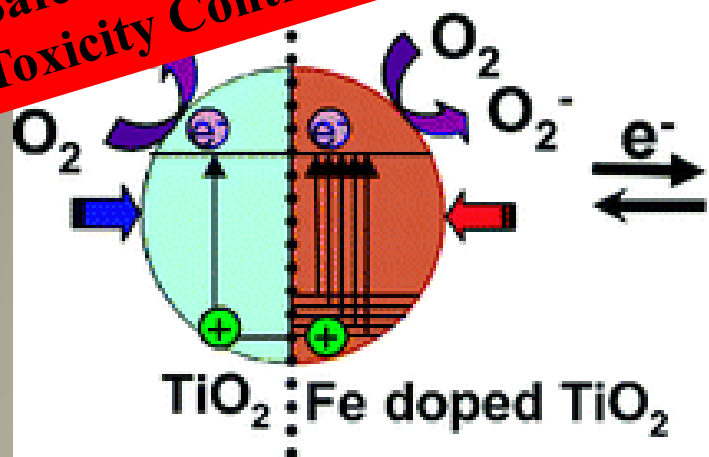
M. Kobayashi and al., Cosm & Toil., Vol. 112, No. 6, p83, 1997

*** Rate constant of the first order reaction of oxydation of acetalydehyde**

It is common industry practice to use surface treated inorganic UV filters when formulating sunscreens.

Role of Fe Doping in Tuning the Band Gap of TiO₂ for the Photo-Oxidation-Induced Cytotoxicity Paradigm

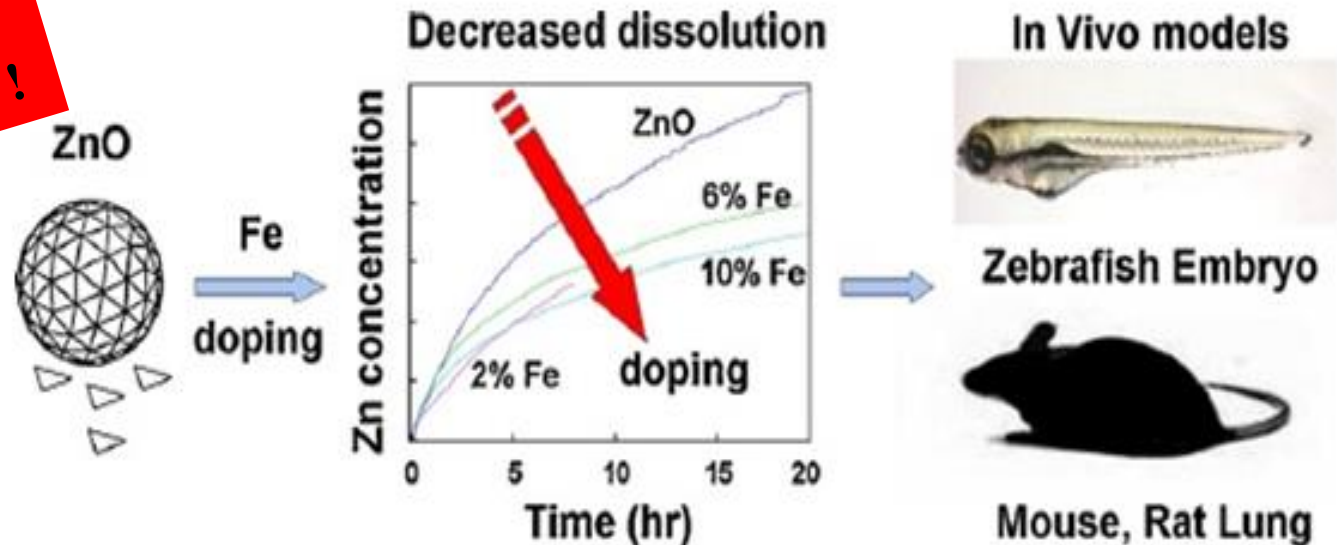
TiO₂
« Safe by Design »
Toxicity Control



UV-light-induced electron–hole (e^-/h^+) pair generation with free radical production in TiO₂-based nanoparticles is a major conceptual paradigm for biological injury. However, to date, this hypothesis has been difficult to experimentally verify due to the high energy of UV light that is intrinsically highly toxic to biological systems. Here, a versatile flame spray pyrolysis (FSP) synthetic process has been exploited to synthesize a library of iron-doped (0–10 wt%) TiO₂ nanoparticles. These particles have been tested for photoactivation-mediated cytotoxicity using near-visible light exposure. **The reduction in TiO₂ band gap energy with incremental levels of Fe loading maintained the nanoparticle crystalline structure in spite of homogeneous Fe distribution** (demonstrated by XRD, HRTEM, SAED, EFTEM, and EELS). Photochemical studies showed that band gap energy was reciprocally tuned proportional to the Fe content. **The photo-oxidation capability of Fe-doped TiO₂ was found to increase during near-visible light exposure.** Use of a macrophage cell line to evaluate cytotoxic and ROS production showed increased oxidant injury and cell death in parallel with a decrease in band gap energy. These findings demonstrate the importance of band gap energy in the phototoxic response of the cell to TiO₂ nanoparticles and reflect the potential of this material to generate adverse effects in humans and the environment during high-intensity light exposure.

“Safe by Design” nanoparticles show reduced toxicity

ZnO
« Safe by Design »
Exposure /
Dispersion control !



The effects of Fe doping on ZnO dissolution and the screening of its toxicity effects with in vivo models

pulmonary inflammation in rodents in line with doping levels.

“The decreased rate of dissolution of the doped particles is associated with decreased acute pulmonary inflammation, as well as an improved hatching rate of [zebrafish] embryos,” says Nel.

The results demonstrate that it is possible to design and synthesize a widely used nanomaterial as a less toxic nanoparticle, he adds. However, Nel admits that the results need to be analyzed further in the context of performance characteristics and whether a decreased dissolution rate could in fact lead to increased dissemination in the environment, which could ultimately lead to more rather than less toxicity, if bioaccumulation comes into play.

“An understanding of hazardous nanomaterial properties is essential for safe design from both the lifecycle as well as the biological perspective,” says Nel.

The researchers are now trying the approach with other nanoparticles, exploiting the tendency of <http://journals.elsevier.com/17480132/nano-today/1/36-news/162-safe-by-design-nanoparticles-show-reduced-toxicity/>

Eric.Gaffet@univ-lorraine.fr

Sandy nanoparticles for safer-by-design sunscreens

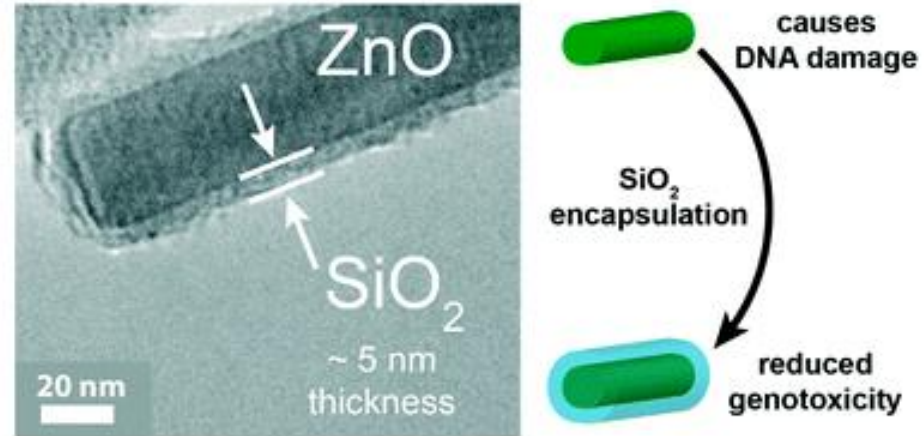
ZnO
« Safe by Design »
Toxicity Control !

A thin layer of silica could be used in cosmetics to reduce the toxicity of these increasingly indispensable materials, new research shows.

In recent years, zinc oxide nanoparticles have been used in sunscreen because of their ability to block ultraviolet radiation and produce less opaque products that are attractive to consumers. This isn't the only application where nanoparticles are making an impact, being found in everything from cancer drugs to batteries.

However, the potential adverse health effects of nanoparticles have not been fully explored and there is mounting evidence that they display toxicity inside the human body, potentially even causing DNA damage.

'The toxicological effects of nanomaterials are often neglected,' says Philip Demokritou who led the study at the Harvard School of Public Health in Boston, US. He stresses that developing nanoparticles that cause less damage to the environment is crucial to the sustainability of the nanotechnology industry. '30 years ago we put materials out there with very good properties and years later we've spent billions of dollars to clean up the environmental mess with lots of lives lost. We don't want to replicate the 20th century.

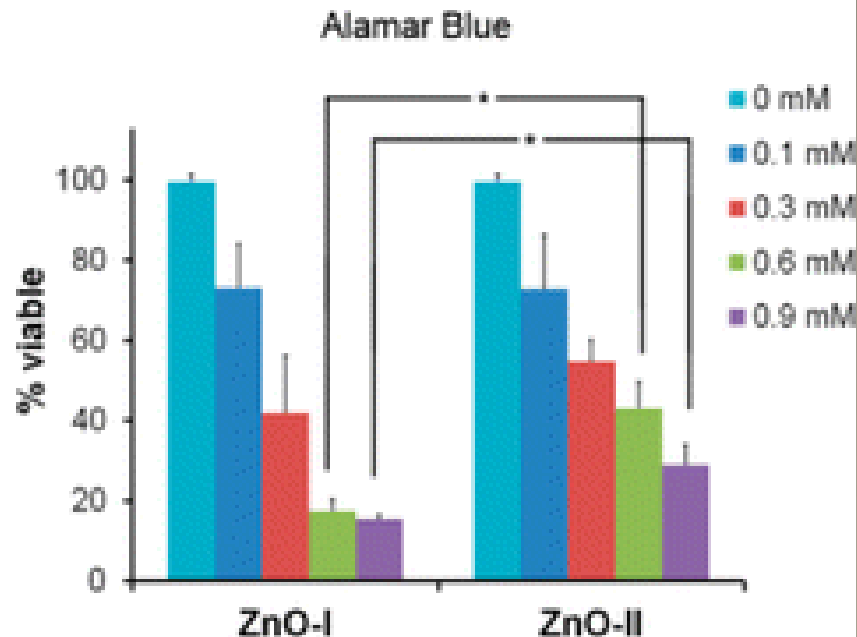
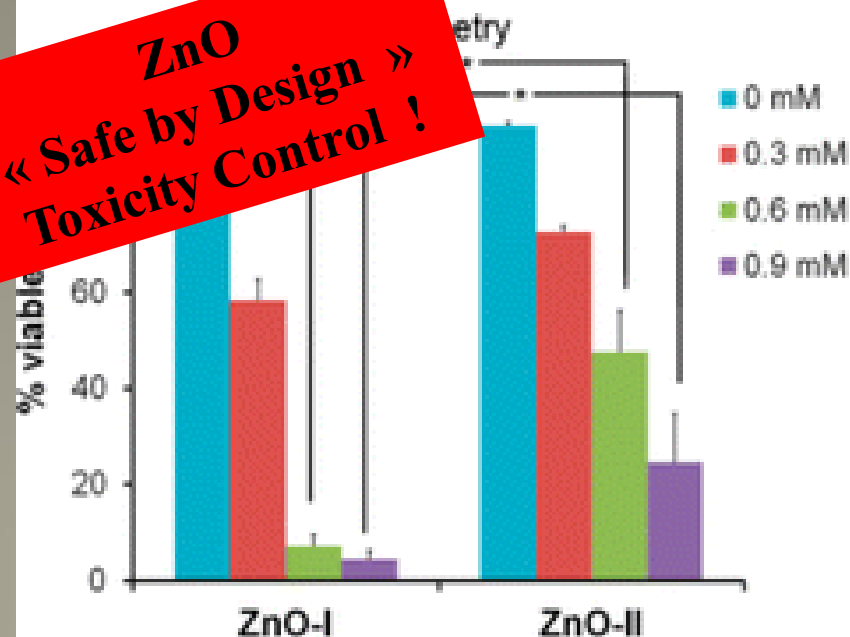


To this end, Demokritou and co-workers have devised a method that generates nanomaterials described as 'safer-by-design'. Their technique involves the encapsulation of flame-generated nanorods with a thin layer of silica in a large scale reactor. The major advantage of this approach is that it effectively kills two birds with one stone; **the particles still possess desirable UV blocking properties, but DNA damage is reduced, all thanks to their transparent inert shell**

G Sotiriou *et al*, *Environ. Sci.: Nano*, 2014, DOI:
10.1039/c3en00062a
<http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/02/sunscreen-silicon-dioxide-zinc-oxide-safer-design>

Effects of ZnO NP on cell viability

ZnO
« Safe by Design »
Toxicity Control !

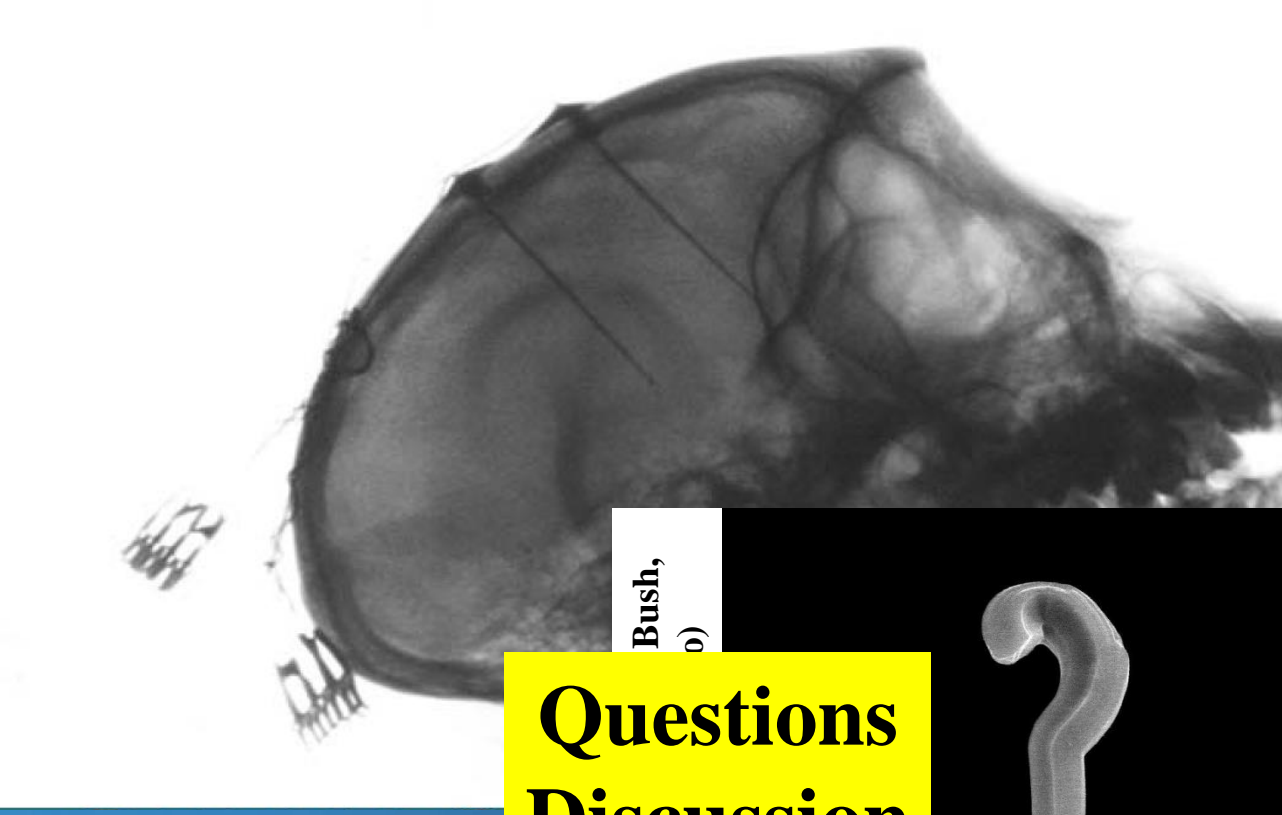
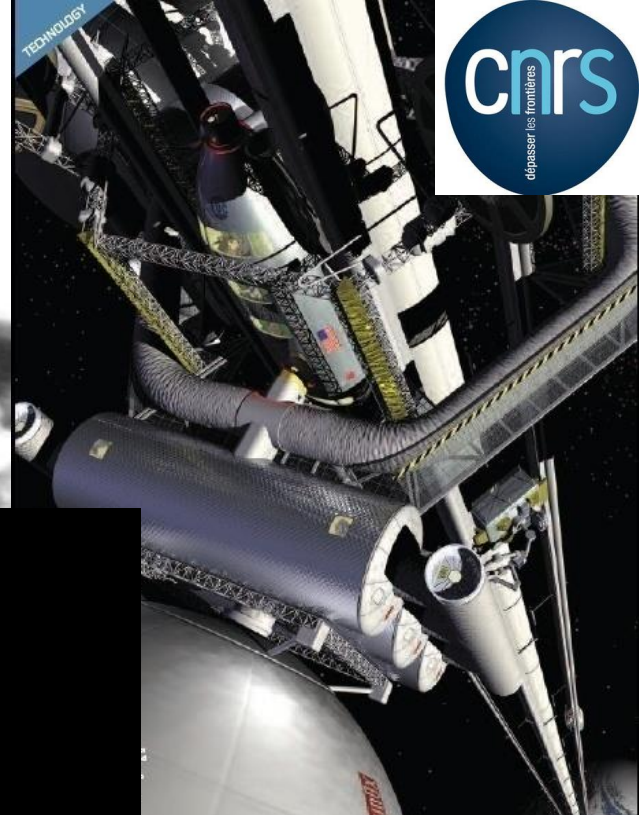


In this work, we demonstrate that **the cytotoxicity of ZnO NP can be tailored by modifying their surface-bound chemical groups, while maintaining the core ZnO structure and related properties**. Two equally sized (9.26 ± 0.11 nm) ZnO NP samples were synthesized from the same zinc acetate precursor using a forced hydrolysis process, and their surface chemical structures were modified by using different reaction solvents. X-ray diffraction and optical studies showed **that the lattice parameters, optical properties, and band gap (3.44 eV) of the two ZnO NP samples were similar**. However, FTIR spectroscopy showed significant differences in the surface structures and surface-bound chemical groups. This led to major differences in the zeta potential, hydrodynamic size, photocatalytic rate constant, and more importantly, their cytotoxic effects on Hut-78 cancer cells. **The ZnO NP sample with the higher zeta potential and catalytic activity displayed a 1.5-fold stronger cytotoxic effect on cancer cells.**

These results suggest that by modifying the synthesis parameters/conditions and the surface chemical structures of the nanocrystals, their surface charge density, catalytic activity, and cytotoxicity can be tailored.

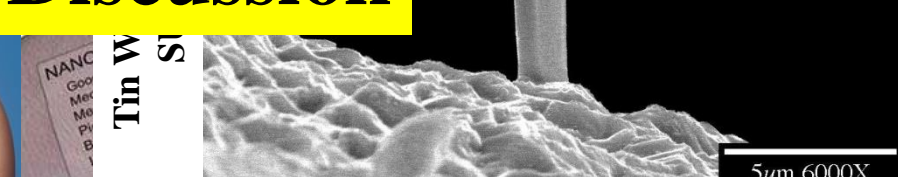
This provides a green chemistry approach to produce safer ZnO NP.

“Cytotoxicity of ZnO Nanoparticles Can Be Tailored by Modifying Their Surface Structure: A Green Chemistry Approach for Safer Nanomaterials” - Alex Punnoose, Kelsey Dodge, John W. Rasmussen, Jordan Chess, Denise Wingett, and Catherine Anders - ACS Sustainable Chem. Eng., 2014, 2 (7), pp 1666–1673

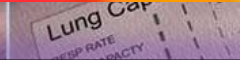
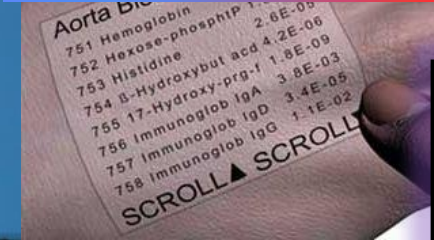
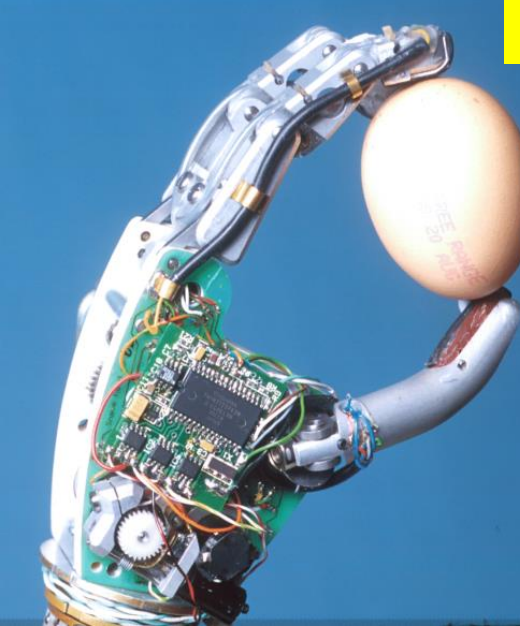


Bush,
o)

**Questions
Discussion**



*Thank you for your Attention
E. Gaffet*



Eric.Gaffet@univ-lorraine.fr
NanoMatériaux & Développement Responsable
Concilier Recherche, Innovation, Sécurité Sanitaire