

COSA È UN NANOMATERIALE

È un materiale avente almeno una dimensione inferiore a 100 nanometri (un nanometro, simbolo nm, è un miliardesimo di metro: $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

Più precisamente, con *“nanomateriale”* s'intende un materiale naturale, derivato o fabbricato contenente particelle allo stato libero, aggregato o agglomerato, e in cui, per almeno il 50% delle particelle nella distribuzione dimensionale numerica, una o più dimensioni esterne siano comprese fra 1 nm e 100 nm (Raccomandazione della Commissione Europea del 18/10/2011, 2011/696/UE, G.U. dell'Unione Europea L 275/38 del 20/10/2011).

I materiali con queste dimensioni hanno proprietà diverse rispetto ai materiali di analoga composizione ma di dimensioni maggiori: di qui il loro interesse tecnologico, ma anche il timore per possibili effetti nocivi sulla salute.

ESEMPI DI NANOMATERIALI E LORO APPLICAZIONI

Esistono innumerevoli tipi di nanomateriali. La forma, la struttura e la composizione determinano le loro proprietà chimiche e fisiche, quindi anche le applicazioni tecnologiche e i possibili effetti sulla salute: non si può parlare in generale di proprietà e di effetti dei nanomateriali, ma occorre specificare caso per caso a quale particolare tipo ci si sta riferendo.

Dalla scoperta nel 1985 del fullerene, la terza forma allotropica del carbonio cristallino, ad oggi sono stati scoperti, inventati, sintetizzati ed utilizzati un numero smisurato di nanomateriali, e la tendenza è in aumento a causa delle loro straordinarie proprietà: già oggi sono migliaia i prodotti commerciali di ampio consumo che li contengono.

Ad esempio, con i nanotubi di carbonio si possono realizzare materiali compositi ad alte prestazioni, diodi, transistor, LED, laser a ultravioletti, celle fotovoltaiche, cannoni elettronici per la produzione di schermi al plasma ad altissima definizione, celle a combustibile e molto altro ancora. Le nanoparticelle di oro e d'argento sono comunemente impiegate per le loro proprietà antimicrobiche, per eliminare odori sgradevoli in impianti di climatizzazione o nei prodotti dell'industria dell'abbigliamento. L'ossido di zinco ed il biossido di titanio sono ampiamente utilizzati nell'industria cosmetica, ad esempio nelle creme solari schermanti. Il biossido di titanio viene anche utilizzato nelle vernici, per le pitture e negli intonaci. Il silicio nanoparticellare trova ampio uso nell'igiene personale, ad esempio nelle paste dentifriche, e nell'industria agro alimentare.

EFFETTI SULLA SALUTE DEI NANOMATERIALI

Le stesse caratteristiche che rendono i nanomateriali così attraenti da un punto di vista tecnologico inducono a porsi il quesito se non siano dannosi per la salute dei soggetti esposti, che possono assorbirli per contatto dermico, ingestione e inalazione.

Come per la maggior parte degli argomenti che riguardano i nanomateriali, sono poche le certezze sugli effetti biologici e sui danni alla salute. Gli studi effettuati cominciano a fornire qualche informazione, ma molto deve essere ancora compreso. Un dato che sembra emergere in maniera inequivocabile è che gli effetti dipendono dal tipo di nanomateriale preso in considerazione, di qui l'importanza di caratterizzare nella maniera più completa possibile i nanomateriali oggetti di studio.

Le ricerche svolte finora suggeriscono che la massa e la struttura chimica del materiale sono parametri meno importanti rispetto ad altri quali la dimensione, la forma geometrica, l'area della superficie, la chimica di superficie. In particolare è emerso: dagli studi epidemiologici sugli esseri umani, che vi è un'associazione tra la concentrazione del numero di particelle e gli effetti negativi sulla salute dovuti all'inquinamento dell'aria; dagli studi di tossicologia, che l'area della superficie delle particelle è un indicatore della potenziale pericolosità del nanomateriale migliore rispetto ad altri parametri quali il numero delle particelle o la massa.

CARATTERIZZAZIONE DEI NANOMATERIALI

Per caratterizzare in maniera esaustiva un nanomateriale occorre definire un insieme di parametri, tra i più importanti dei quali vi sono: la forma, la distribuzione dimensionale, lo stato di aggregazione o agglomerazione, la composizione chimica, la fase cristallina, la solubilità, l'impurezza, l'area superficiale, la porosità, la composizione superficiale, la carica superficiale, la reattività. Non esiste nessuno strumento e nessuna metodica in grado di fornire tutte queste informazioni contemporaneamente, ma è necessario ricorrere ad un insieme di dispositivi e di tecniche abbastanza esteso, tra cui i più importanti sono: la diffusione dinamica della luce (DLS), l'impattore inerziale (elettrico) a bassa pressione (LPI e ELPI), il selezionatore a scansione di mobilità (SMPS e DMA), l'area di superficie specifica (BET), i microscopi a scansione di sonda (AFM e STM), i microscopi elettronici a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM).

MICROSCOPIA ELETTRONICA A TRASMISSIONE

L'analisi dei nanomateriali tramite il microscopio elettronico analitico a trasmissione permette di ottenere dettagliate informazioni morfologiche, strutturali e sulla composizione chimica dei nanomateriali. L'analisi di immagine, convenzionale (figura 1) e ad alta risoluzione (figura 2), consente di misurare i principali parametri dimensionali dei nanomateriali, analizzare lo stato di aggregazione, la cristallinità, la presenza di difetti strutturali e di contaminanti. Il microscopio consente anche di acquisire spettri a dispersione di energia dei raggi X e spettri a perdita di energia degli elettroni (figura 3), con cui si ottengono infor-

mazioni non solo sulla composizione chimica dei nanomateriali, ma anche sui legami chimici degli elementi e sulla disposizione nel reticolo degli atomi. Infine la diffrazione degli elettroni permette di studiare il reticolo cristallino, quando presente, dei nanomateriali; in particolare la variante della nanodiffrazione (figura 4) consente di ottenere informazioni con una estrema localizzazione spaziale.

NANOMATERIALI AERODISPERSI

Oltre ai nanomateriali ingegnerizzati, prodotti volontariamente dall'uomo per applicazioni specifiche, ve ne sono altri di origine antropica (motori a combustione interna,

riscaldamento domestico, usura del manto stradale, freni, gomme delle vetture, lavorazioni meccaniche, fumi di saldatura, cementifici, inceneritori, centrali elettriche, fumo di tabacco, ...) o naturale (incendi, sale marino, erosione di rocce, eruzioni vulcaniche, ...). La microscopia elettronica può essere impiegata per caratterizzare non solo i nanomateriali ingegnerizzati, prodotti di sintesi, ma il particolato nanometrico comunque presente negli ambienti di vita e di lavoro, con particolare attenzione per quello aerodisperso, che costituisce la principale fonte di esposizione per gli esseri umani, analizzando ad esempio il particolato raccolto sulle membrane filtranti dei campionatori multistadio.

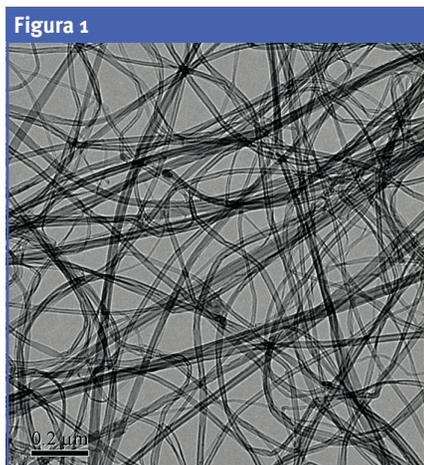


Immagine TEM di nanotubi di carbonio a parete multipla prodotti con la deposizione da fase vapore

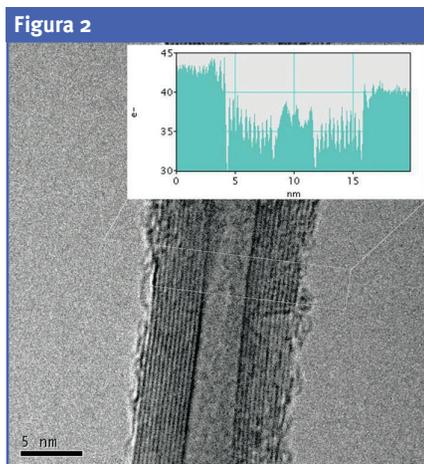
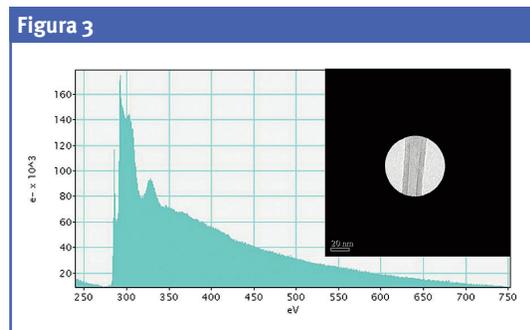
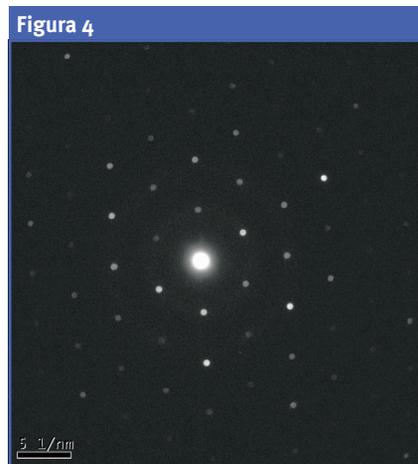


Immagine TEM ad alta risoluzione di un nanotubo di carbonio a parete multipla. Nell'inserto è mostrato il profilo elettronico (numero di elettroni in funzione della posizione) della porzione di nanotubo indicata



Spettro a perdita di energia degli elettroni della soglia K del carbonio della porzione di nanotubo selezionata da un diaframma del filtro dell'energia



Nanodiffrazione di una scaglia di grafene ottenuta dall'apertura di nanotubi di carbonio tramite processo chimico

PER ULTERIORI INFORMAZIONI

Contatti: s.casciardi@inail.it

BIBLIOGRAFIA ESSENZIALE

- WILLIAMS, DB, CARTER, CB. *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. 2nd ed. new york (ny): plenum press; 1996
- AA.VV., *Approaches to safe nanotechnology - managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials*. Department of health and human services, centers for disease control and prevention.
- National Institute for Occupational Safety and Health. Publication no. 2009-125.
- AA.VV., *Libro Bianco, Esposizione a nanomateriali ingegnerizzati ed effetti sulla salute e sicurezza nei luoghi di lavoro*. Roma: INAIL, 2011

PAROLE CHIAVE

Nanomateriali, microscopia elettronica, TEM, caratterizzazione