



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Applicazioni per la prevenzione dei rischi negli ambienti di lavoro e utilizzo di tecnologie abilitanti e nanotecnologie

Facoltà di Ingegneria Civile e Industriale

**Dottorato di Ricerca in Ingegneria Elettrica, dei Materiali e delle
Nanotecnologie**

Dottorato in Ingegneria delle Nanotecnologie

XXXV Ciclo

Dottorando

Claudio Natale

Matricola 1385493

Supervisore

Prof. Maria Sabrina Sarto

Co-supervisore

Dr. Sergio Iavicoli

A.A. 2022-2023

Indice

Premessa.....	4
Introduzione.....	5
CAPITOLO 1: Materiali e strumenti utilizzati.....	15
1.1 Nanomateriali.....	15
1.1.1 Nanozeoliti	15
1.1.2 SiO ₂	17
1.1.3 TiO ₂	18
1.2 Strumenti utilizzati	20
1.2.1 Glove box	22
1.2.2 DiSCmini	23
1.2.3 FMPS	25
1.2.4 CPC	27
1.2.5 NSAM	29
1.2.6 ELPI.....	31
1.2.7 Microscopia elettronica.....	34
CAPITOLO 2: Risultati e discussioni	37
2.1 Nanozeoliti.....	37
2.2 SiO ₂	41
2.3 TiO ₂	54
2.4 SiO ₂ - TiO ₂	65
CAPITOLO 3: Caso studio	67
3.1 Simulazione in glove-box.....	69
3.2 Misure in ambiente di lavoro	72
3.3 Risultati e discussioni	75
Conclusioni.....	84

Bibliografia..... 87

Premessa

I nanomateriali sono sostanze di dimensioni estremamente ridotte comprese tra 1 e 100 nanometri (nm) e possono essere presenti in natura, come una conseguenza non intenzionale delle attività umane oppure essere prodotti artificialmente.

Le proprietà uniche dei materiali alla scala nanometrica permettono di realizzare applicazioni innovative in molti settori produttivi. Tuttavia, proprio per le loro caratteristiche, i nanomateriali possono rappresentare un rischio emergente per la salute e la sicurezza, che deve essere valutato e gestito tramite un approccio specifico, all'interno della complessità degli ambienti di lavoro.

La tematica dell'esposizione a nanomateriali riveste attualmente un ruolo rilevante all'interno della comunità scientifica, con l'obiettivo principale di individuare misure di prevenzione e protezione atte a ridurre gli impatti sulla salute e sicurezza dei lavoratori e contribuire all'implementazione della normativa del settore.

Gli sforzi in ambito internazionale sono indirizzati verso un'armonizzazione delle metodologie per la valutazione del rischio ed il monitoraggio dell'esposizione; in questa direzione si collocano i progetti NanoReg nell'ambito del 7° programma quadro e Horizon 2020 della commissione europea con l'obiettivo di sviluppare un approccio sicuro, integrato e responsabile per lo studio delle nanotecnologie.

Bisogna considerare che i rischi associati alla produzione dei nanomateriali e al loro utilizzo sono per lo più sconosciuti e le conoscenze degli impatti dei nanomateriali sulla salute umana sono ancora limitate.

Nonostante negli ultimi anni sia cresciuta l'attenzione della comunità scientifica verso i nanomateriali, ulteriori studi sono ancora necessari per garantire la tutela della salute dei lavoratori, con particolare riferimento all'implementazione di strumenti in grado di caratterizzare l'esposizione occupazionale a nanomateriali.

L'obiettivo del progetto di dottorato, quindi, ha riguardato la caratterizzazione e lo studio dei nanomateriali, utilizzando delle tecniche di simulazione in un ambiente controllato utili a sviluppare un modello sperimentale di diffusione al fine di ottenere informazioni importanti per la valutazione dell'esposizione occupazionale e di conseguenza mettere in atto delle misure di prevenzione e protezione negli ambienti di lavoro.

Introduzione

Negli ultimi anni, le nanotecnologie (NT) e i nanomateriali hanno visto un rapido sviluppo in una vasta gamma di settori dalla farmaceutica alla medicina, dall'energia alle costruzioni, ecc. [1] sfruttando le proprietà innovative e le enormi potenzialità mostrate dai materiali alla scala nanometrica. Infatti, grazie ad una maggiore superficie per unità di volume rispetto allo stesso materiale massivo (cosiddetto "in forma bulk"), i nanomateriali posseggono proprietà chimico-fisiche completamente diverse (maggiore conducibilità e resistenza elettrica) e una maggiore reattività superficiale [2].

I nanomateriali, quindi, consentono la produzione di prodotti più efficienti, più vantaggiosi da un punto di vista economico, più innovativi e all'avanguardia rispetto a quelli attualmente in uso. I principali settori industriali che traggono vantaggio dalle nanotecnologie sono quello chimico, dei trasporti e delle comunicazioni, elettronico, informatico, tessile, farmaceutico, biomedico, agroalimentare, aerospaziale.

In particolare, i nanomateriali sono utilizzati prevalentemente per la produzione di vernici e rivestimenti per pareti, fabbricazione di pneumatici, fabbricazione di alcuni componenti del computer, inchiostri e toner, produzione tessile, produzione di attrezzature sportive, creme solari e idratanti, inchiostri per tatuaggi, nella produzione di prodotti per la diagnosi e la cura delle malattie, fabbricazione di prodotti per l'imballaggio e la conservazione dei cibi e migliorare la purezza e la potabilità dell'acqua e la salubrità dei terreni [3].

Le NT sono state inserite tra le sei tecnologie abilitanti (KETs) considerate strumento fondamentale del programma Horizon 2020 della Commissione Europea [4]. In letteratura, sono state date diverse definizioni di nanomateriale. Secondo la Commissione Europea (CE) si intende "un materiale naturale, derivato o fabbricato contenente particelle, in stato libero o sotto forma di aggregato o di agglomerato e nel quale, almeno il 50% della distribuzione dimensionale numerica di tali particelle possiede una o più dimensioni esterne nella classe di grandezza 1-100 nm" [5]. L'Organizzazione Internazionale per la Standardizzazione (ISO), invece, definisce nanomateriale come un materiale con qualsiasi dimensione esterna nella nanoscala (dimensioni comprese tra 1 e 100 nanometri) [6].

I nanomateriali sono classificati in [7]:

- nanomateriali naturali, molto diffusi nell'ambiente, derivano da processi biologici e geologici, come ad esempio processi di combustione naturale o eruzioni vulcaniche;

- nanomateriali incidentali, sono prodotti involontariamente, ad esempio derivano dal traffico dei veicoli, dai motori diesel, dagli inceneritori delle industrie, da operazioni di saldatura e processi di stampa laser delle fotocopiatrici;
- nanomateriali ingegnerizzati, sono prodotti intenzionalmente a livello di laboratorio per scopi scientifici e industriali e hanno una composizione chimica ben definita.

Il mercato globale dei nanomateriali è stimato in circa 11 milioni di tonnellate per un valore che si aggira intorno ai 20 miliardi di euro, di cui quasi 9 miliardi nel solo mercato dell'UE. Il mercato europeo delle nanotecnologie si posiziona al secondo posto su scala mondiale, preceduto solo dagli Stati Uniti e l'occupazione diretta nel settore è stimata tra i 300.000 e i 400.000 addetti. Ad oggi oltre 3000 prodotti contenenti nanomateriali commercializzati sono registrati in un database tematico sviluppato dalla Technical University of Denmark e il numero dei prodotti a base di nanotecnologie è in costante aumento; nel 2017 il settore che ha maggiormente rappresentato il mercato è quello dei trasporti (494 prodotti), seguito dal settore sanitario (302 prodotti), dal manifatturiero (277 prodotti) e dall'energetico (269 prodotti) (figura 1) [8].



Figura 1 Fonte: Elaborazione MATTM da dati European Commission – “NanoData Impact Assessment Energy, Health, ICT, Manufacturing, Photonics” Synthesis Report (ottobre 2017).

Il ruolo delle nanotecnologie come fattore fondamentale di innovazione tecnologica e sviluppo è stato ampiamente riconosciuto anche in Italia [9] e ha ottenuto negli ultimi anni attenzione ed interesse crescenti da parte sia dei Centri di Ricerca pubblici e delle Università che da parte delle aziende private. Questo è testimoniato dalla

crescente produzione di lavori scientifici su riviste con indice ISI (International Scientific Indexing), passando dalle 600 pubblicazioni del 2000 alle oltre 4600 del 2019 (figura 2) [10].

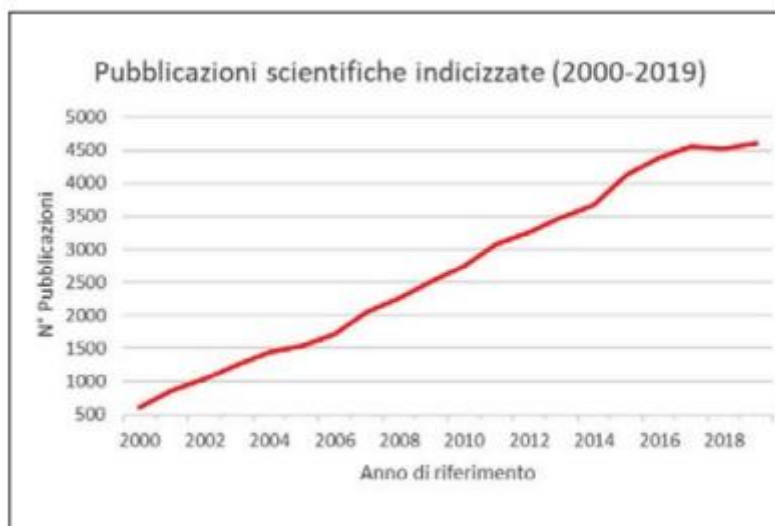


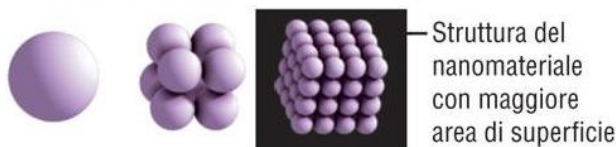
Figura 2 Pubblicazioni con indice ISI dal 2000 al 2019 in Italia su nanotecnologie.

L'ampio utilizzo delle nanotecnologie ha suscitato, da una parte, un grande interesse per gli evidenti vantaggi economici e sociali e, dall'altra parte, preoccupazioni circa i possibili effetti negativi di questi materiali sull'ambiente e sulla salute umana. Le proprietà innovative che possiedono sono anche proprietà intrinsecamente pericolose che possono dar luogo a tossicità e rappresentare un rischio emergente per i lavoratori che risultano essere i principali esposti durante l'intero ciclo di vita dei nanomateriali [11] (figura 3).

Salute e sicurezza nei nanomateriali

INAIL

Più piccole sono le particelle, **più ampia è l'area superficiale per unità di massa**. Questo aspetto dei nanomateriali li rende molto reattivi nei sistemi cellulari mettendo in pericolo la salute umana (effetti sulle cellule, infiammazioni e perfino tumori)



I SOGGETTI A RISCHIO

I lavoratori che producono, utilizzano, trasportano o manipolano nanoparticelle sono potenzialmente i primi soggetti esposti ai nanomateriali

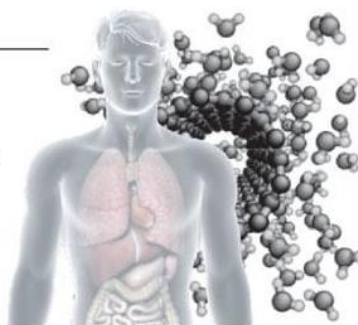


Figura 3 Salute e sicurezza nei nanomateriali.

L'attenzione della comunità scientifica si è quindi focalizzata sui loro potenziali effetti sulla salute umana [12-14], con particolare riguardo alla salute e sicurezza negli ambienti di lavoro in cui i nanomateriali si producono, si utilizzano, si trasportano o si manipolano [15]. In particolare, la manipolazione di nano polveri è stata riconosciuta come una delle fasi maggiormente critiche per i lavoratori esposti nei processi di produzione [16, 17]. Importante, quindi, è l'identificazione dei parametri che meglio possono rappresentare la tossicità dei nanomateriali, al fine di valutare correttamente l'esposizione occupazionale [18], come le dimensioni, la concentrazione in numero e in massa, l'area superficiale, la composizione chimica e morfologica [19].

La distribuzione dimensionale, in particolare, è un parametro essenziale da studiare, poiché la dimensione delle particelle determina la loro velocità di deposizione e quindi il loro tempo di permanenza in atmosfera, nonché la loro deposizione nell'apparato respiratorio.

La distinzione delle particelle in base alle loro dimensioni ha dato origine a due classificazioni: classificazione modale, basata sui meccanismi di formazione, e classificazione dosimetrica, basata sulla capacità di accesso alle differenti zone dell'apparato respiratorio. La distribuzione dimensionale delle particelle in aria è

caratterizzata da una natura multimodale che è descritta dal nucleation mode, dall'accumulation mode e dal coarse mode (figura 4). Il nucleation mode si riferisce alle particelle di dimensioni inferiori a circa $0,1\text{ }\mu\text{m}$ (100 nm , particelle ultrafini) e comprende composti metallici, composti organici, nitrati, solfati. Queste non sono presenti nelle emissioni di scarico primarie, ma si sono formate attraverso la nucleazione (conversione da gas a particella) nell'atmosfera dopo un rapido raffreddamento e diluizione delle emissioni quando il rapporto di saturazione dei composti gassosi a bassa volatilità raggiunge un massimo. In genere costituiscono tra l'1-20% della massa delle particelle e più del 90% del numero delle particelle. Queste si trovano in alte concentrazioni in prossimità delle sorgenti e una durata atmosferica relativamente breve: a causa delle loro piccole dimensioni e dell'elevata area superficiale, sono altamente reattive chimicamente andando in contro a collisioni tra loro e con le particelle nell'accumulation mode [20,21,22]. L'accumulation mode si riferisce alle particelle con diametro compreso tra $0,1$ e $2,5\text{ }\mu\text{m}$ che si originano da processi di coagulazione e condensazione delle particelle del modo di nucleazione e dalla combustione dei carburanti. Comprende agglomerati carboniosi e costituiscono la maggior parte della massa delle particelle. Queste particelle non vengono rimosse efficientemente per diffusione o sedimentazione, mentre i fenomeni di rainout e washout sono efficienti fenomeni di rimozione. Pertanto, tendono ad avere una vita atmosferica relativamente lunga e quindi possono viaggiare a distanze molto elevate. La frazione di particolato che appartiene al nucleation mode e all'accumulation mode viene anche detta frazione fine. Il materiale particellare con un diametro maggiore di $2,5\text{ }\mu\text{m}$ costituisce il coarse mode, di cui fanno parte quelle particelle che si sono formate da processi meccanici, come erosione e abrasione.

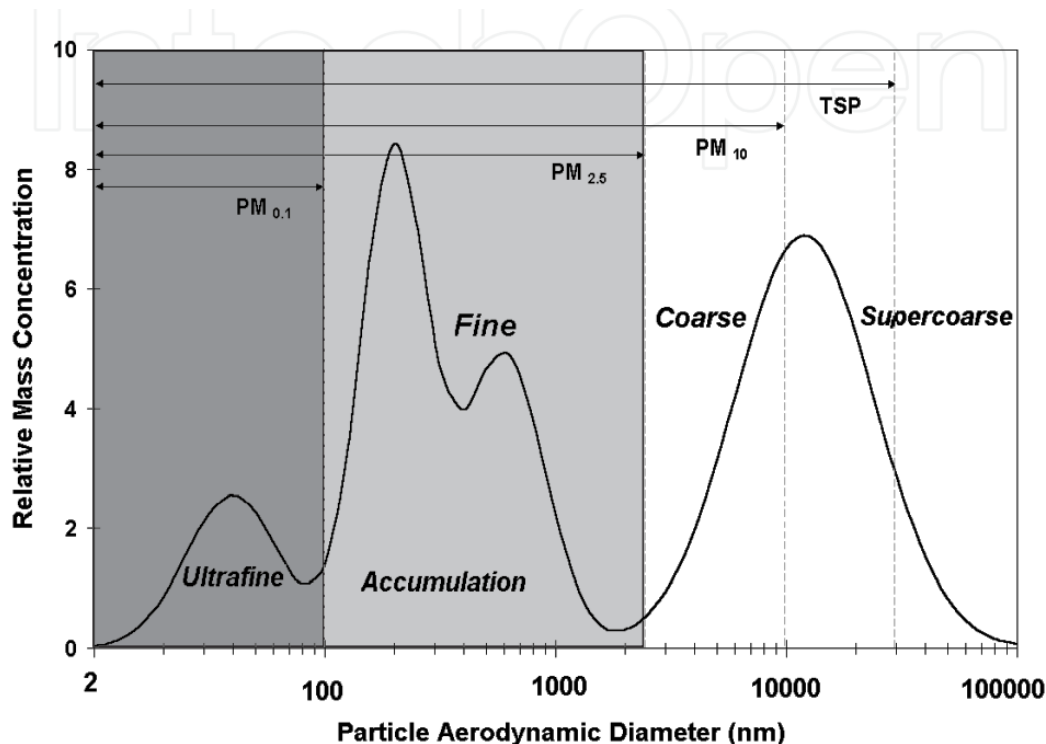


Figura 4 Rappresentazione schematica della distribuzione dimensionale delle particelle atmosferiche.

La classificazione dosimetrica si basa sulla capacità del particolato atmosferico di arrivare in zone dell'apparato respiratorio (figura 5). Particelle con diametro compreso tra 10 e 5 μm si depositano soprattutto nelle vie aeree più alte come le narici e la gola e possono causare disturbi di tipo allergico come l'asma. Le particelle tra 5 e 1 μm riescono a raggiungere i polmoni depositandosi nei bronchioli. Le dimensioni di questa frazione sono sufficientemente grandi da permettere, alle ciglia che rivestono la superficie dei tessuti polmonari, la rimozione di esse. Le particelle con diametro minore di 1 μm penetrano negli alveoli e rappresentano il pericolo maggiore perché sono in grado di raggiungere le zone periferiche dei polmoni, dove i processi di rimozione sono ridotti.

In base a questa classificazione le particelle possono essere suddivise in tre frazioni (figura 6) [23]: frazione inalabile, alla quale appartiene la totalità delle particelle che entrano nelle vie respiratorie; frazione toracica, costituita da particelle che penetrano oltre la laringe; frazione respirabile, rappresentata da particelle che penetrano nelle vie respiratorie non ciliate.

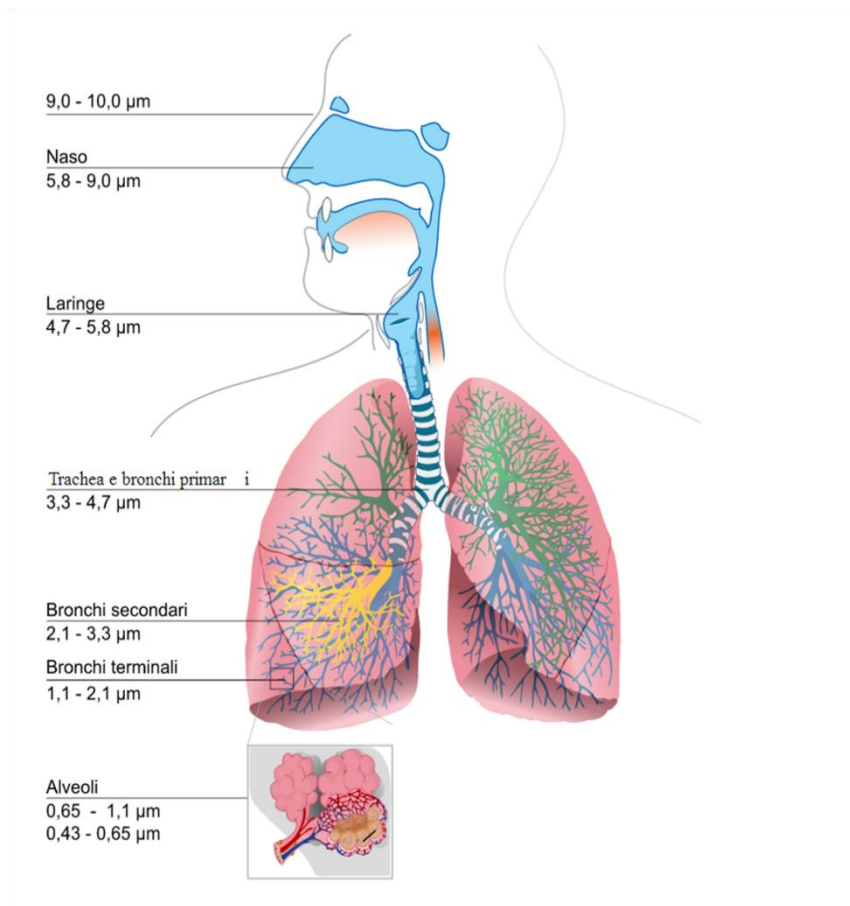


Figura 5 Principali livelli di deposizione polmonare a seconda del diametro delle particelle.

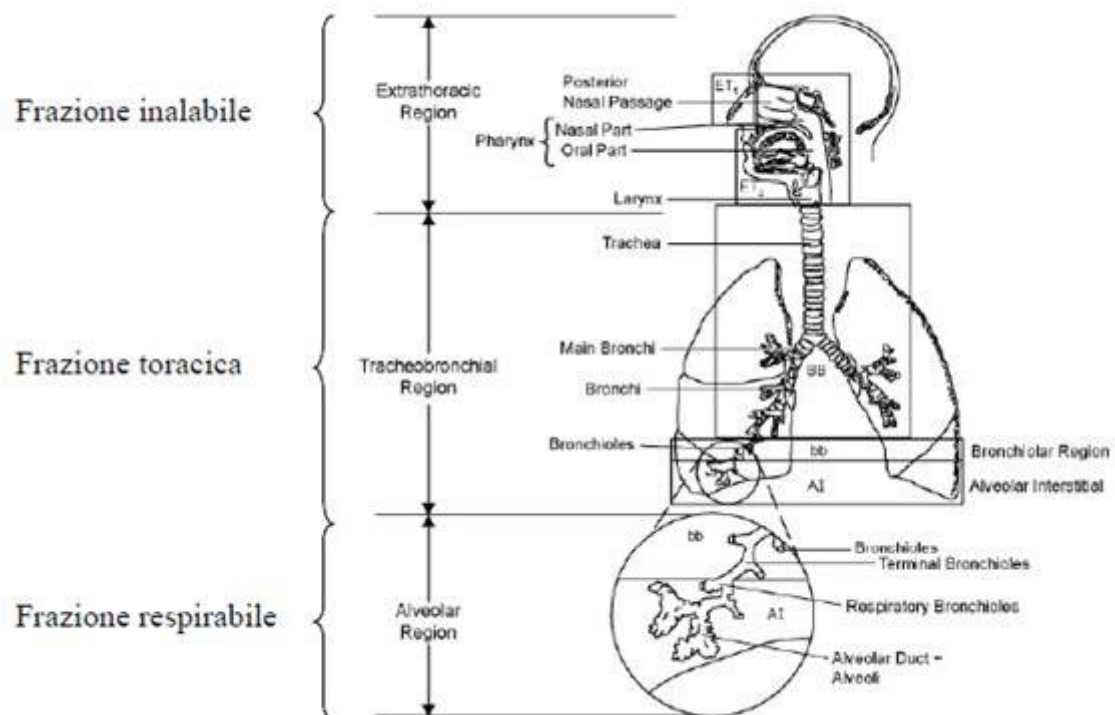


Figura 6 Capacità di penetrazione delle particelle in base al loro diametro aerodinamico.

Le tecniche di monitoraggio negli ambienti di lavoro rivestono un ruolo chiave nel quantificare i diversi parametri. In questo quadro l'Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD) ha pubblicato un documento intitolato "Harmonized tiered approach to measure and assess the potential exposure to airborne emissions of engineered nano-objects and their agglomerates and aggregates at workplaces", nel quale raccomanda un approccio multi-metrico che prevede tre livelli successivi di indagine [24,25] (figura 7) per misurare e valutare l'esposizione a nanomateriali ingegnerizzati negli ambienti di lavoro.

I tre livelli di indagine sono descritti di seguito:

- *Livello 1*: Raccolta di informazioni sull'attività lavorativa, sulle proprietà fisico – chimiche dei materiali utilizzati e sullo scenario espositivo mediante la compilazione di un questionario. Questo livello è generalmente uno studio cartaceo, ma può includere anche una visita sul posto di lavoro per ispezionare i potenziali luoghi di rilascio dei nanomateriali nell'ambiente lavorativo. Una volta raccolte le informazioni, i dati vengono elaborati per determinare se è presente un pericolo di rilascio di nanomateriali nell'ambiente lavorativo e in caso sia presente è richiesto il secondo livello di indagine.
- *Livello 2*: Il processo di valutazione del livello 2 è progettato per essere relativamente semplice da implementare. L'obiettivo è condurre una valutazione di base dell'esposizione. Vengono utilizzati strumenti real-time. Questo livello prevede:
 - Misure in continuo delle concentrazioni delle particelle di fondo in termini di concentrazione di numero e di massa durante i periodi in cui il processo di interesse non è in funzione (background).
 - Misure in continuo delle concentrazioni delle particelle in termini di concentrazione di numero e di massa per individuare i potenziali punti di emissione.

In questo livello si può collocare la fase opzionale costituita dalle simulazioni in laboratorio. Queste permettono di riprodurre le attività di lavoro critiche in un ambiente controllato e di ottenere quindi informazioni sulla caratterizzazione dei nanomateriali aerodispersi utili alla loro individuazione nel livello successivo di indagine.

Sulla base dei risultati ottenuti in questo livello, se la differenza di concentrazione tra l'ambiente di lavoro e i valori di fondo (background) è maggiore di tre volte la

deviazione standard della concentrazione di fondo, è raccomandato il successivo livello di indagine.

- **Livello 3:** L'ultimo livello è caratterizzato da una vera e propria campagna di studio per la caratterizzazione e identificazione del nanomateriale aerodisperso. Le strumentazioni impiegate sono selezionate anche in base alle informazioni raccolte nei livelli precedenti e consistono sia in strumentazioni real-time che di integration-time al fine di monitorare in tempo reale, nei diversi parametri metrici quali concentrazione in numero e in massa, distribuzione dimensionale, area superficiale, ecc., le possibili emissioni durante la fase di produzione ritenuta a rischio e di raccogliere le polveri aerodisperse per le successive analisi off-line (analisi chimico-fisiche e morfologiche).

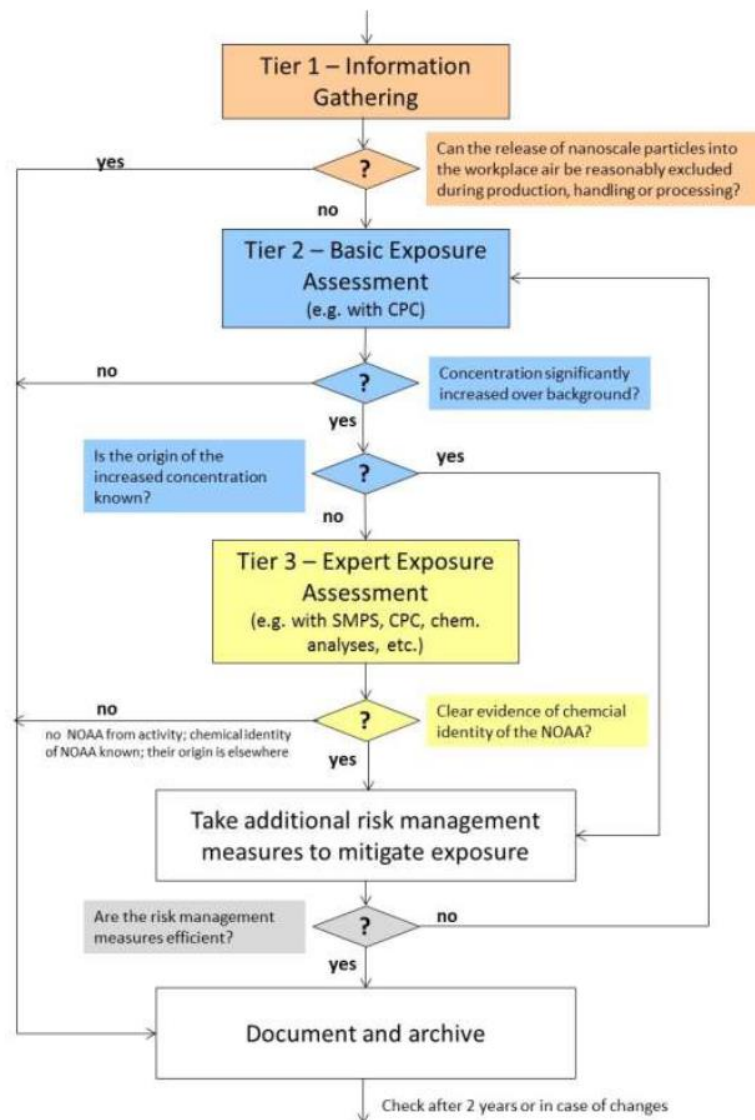


Figura 7 Lo standard OECD per la valutazione dell'esposizione dei nanomateriali in campo occupazionale.

L'obiettivo della tesi di dottorato è stato quello di caratterizzare i nanomateriali e sviluppare un modello sperimentale che permetta di determinare la diffusione delle particelle all'interno di un ambiente. A tal fine sono state utilizzate tecniche di simulazioni in un ambiente controllato: per la caratterizzazione dei nanomateriali, in modo da poter determinare alcuni parametri tipici dei materiali utilizzati creando un'impronta digitale che permetta successivamente il loro riconoscimento all'interno di un ambiente di lavoro non confondendolo con le altre fonti emissive presenti; per il modello sperimentale, per poterlo mettere a punto senza l'influenza di fattori esterni e con bassi valori di fondo (background). La distinzione del background da fonti emissive esterne riveste un ruolo chiave nell'analisi dell'esposizione occupazionale. Infatti, il background può essere influenzato da sorgenti di nanoparticelle provenienti dall'ambiente esterno o da altre attività indoor (es. idrocarburi policiclici aromatici, inquinanti generati dal traffico veicolare, attività antropiche, smog fotochimico, uso di agenti chimici, umidità o vapore) creando difficoltà nell'identificare l'emissione dei nanomateriali prodotti.

Questo è testimoniato da diversi studi scientifici [26,27,28] che per esempio hanno valutato l'emissione di nanoparticelle da prodotti spray e da stampanti laser, dimostrando l'efficacia di tali simulazioni nell'analisi del rischio professionale e da Gomez et al [29] che ha evidenziato l'importanza di utilizzare un ambiente controllato al fine di determinare la fonte di emissione.

In questo lavoro, quindi, è stato possibile caratterizzare i nanomateriali studiati e mettere a punto un modello di diffusione delle particelle inizialmente all'interno di un ambiente controllato e successivamente applicato in un reale ambiente di lavoro per valutarne l'attendibilità. Questo permette di identificare le zone lavorative a maggior rischio di esposizione all'interno delle aree monitorate e di conseguenza gli interventi necessari per la tutela dei lavoratori ed inoltre la possibilità di integrazione con gli attuali modelli di fluidodinamica computazionale (CFD) fornendo dati determinati sperimentalmente.

CAPITOLO 1: Materiali e strumenti utilizzati

1.1 Nanomateriali

I nanomateriali che sono stati utilizzati sono le nanozeoliti che hanno rappresentato il materiale di prova con cui è stato messo a punto un protocollo di misura, le nanoparticelle di silice (SiO_2) e di titanio (TiO_2). Il principio su cui si basano la maggior parte delle strumentazioni real-time utilizzate considerano la forma delle particelle equivalente ad una sfera e per questo motivo sono stati scelti nanomateriali che avessero con buona approssimazione una tale forma. Mentre per le particelle sferiche il diametro corrisponde inequivocabilmente alle loro dimensioni, per quelle non sferiche come aggregati/agglomerati, fibre e materiali bidimensionali è più difficile definire una dimensione caratteristica universale. In questo contesto si introduce il concetto di diametro equivalente, sul quale si basano i principi di funzionamento della maggior parte delle strumentazioni utilizzate; questo è definito come il diametro di una ipotetica particella sferica avente lo stesso valore di una specifica proprietà fisica della particella in esame. Per esempio, il diametro aerodinamico equivalente, definito come il diametro di una sfera a densità standard avente la stessa velocità terminale quando si deposita per gravità della particella in esame, è il principio sul quale si basano gli impattori dove domina il comportamento inerziale. Per particelle di dimensioni estremamente ridotte (pochi nm), invece, viene utilizzato il diametro equivalente di mobilità, cioè il diametro di una particella sferica con la stessa mobilità della particella in esame [30].

SiO_2 e TiO_2 sono tra i nanomateriali più prodotti a livello globale e circa il 25% dei nanomateriali presenti sul mercato contengono nanoparticelle di titanio e silice [31]. Per cui, ciò potrebbe comportare un'esposizione potenziale di un gran numero di lavoratori durante il processo di sintesi di tali nanomateriali. Ne consegue quindi la necessità di approfondire tale tematica in ottica di prevenzione del rischio in ambito occupazionale.

1.1.1 Nanozeoliti

Le zeoliti sono materiali nano-porosi con pori di dimensioni comprese tra 0,3 nm a 1 nm [32]; sono materiali cristallini naturali o sintetici e le loro strutture atomiche sono basate su strutture tridimensionali di tetraedri di silice e alluminio: cristalli di AlO_4 e SiO_4 , con ioni di silicio o alluminio legati da quattro ioni di ossigeno in una configurazione tetraedrica. Ogni ossigeno è legato a due ioni di silicio o alluminio adiacenti, collegandoli tra loro [33]. A questi materiali viene assegnato, dipendentemente dalla loro morfologia (es. cilindrica, sferica, cubica), un codice di tre

lettere [34]: ad esempio, le zeoliti Linde di tipo A sono rappresentate dal codice LTA e presentano una forma cubica. Attualmente sono state sintetizzate nanoforme di alcuni tipi di zeoliti: queste nanozeoliti (NZs) mostrano potenziali vantaggi rispetto alle analoghe microforme, grazie alla maggiore superficie esterna e alla riduzione dei percorsi di diffusione delle molecole all'interno dei singoli cristalli [35]. Nella nanomedicina, le NZs sono sfruttate per le loro elevate capacità di assorbimento e di immobilizzazione grazie alle loro caratteristiche superficiali [36,37]. Nell'agricoltura indoor, grazie alla loro capacità di trattenere l'acqua, agiscono come fonte d'acqua a lento rilascio, contribuendo a ridurre al minimo gli sprechi idrici [38].

Le caratteristiche chimico-fisiche delle NZs utilizzate sono riportate nella tabella seguente.

Technical name	Submicrometer LTA Zeolite
Physical state	Powder, dispersion in organic matrix
Chemical composition and surface coating	$\text{Na}_8 \text{Al}_8 \text{Si}_8 \text{O}_{32}$ with surface aromatic silanes coating based
Crystalline structure	Orderly crystalline structure
Physical shape/aspect	Cubic shape
Dimensions	60% $n/n < 100 \text{ nm}$ determined by dynamic light scattering (DLS) analysis
Surface area	$819.6 \text{ m}^2/\text{g}$ determined by Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis
Density	$1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$
Porosity	$0.4352 \text{ cm}^3/\text{g}$ Total pore volume determined by BET analysis

Tabella 1 Caratteristiche chimico-fisiche delle NZs.

La polvere polidispersa di NZs è composta per il 71% da particelle con dimensioni inferiori a 100 nm, misurata tramite Dynamic Light Scattering (DLS) (figura 8).

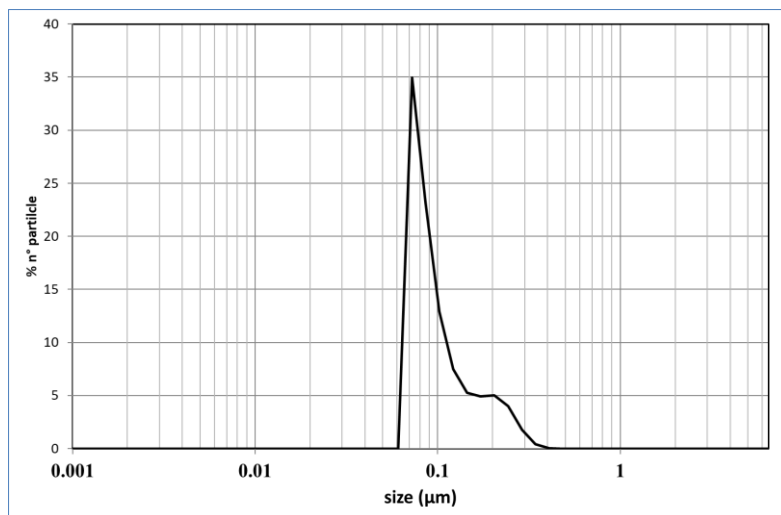


Figura 8 Distribuzione dimensionale delle nanozeoliti, misurata tramite Dynamic Light Scattering (DLS).

1.1.2 SiO₂

Le nanoparticelle di silice sono diventate uno dei nanomateriali più prodotti al mondo nel 2013 e sono utilizzati in un'ampia gamma di settori, tra cui agricoltura, alimenti, cosmetici e pigmenti [39]. Tuttavia, questo grande utilizzo negli ultimi anni ha comportato un aumento del rischio di esposizione nei luoghi di lavoro [40,41] sollevando una preoccupazione globale per quanto riguarda la sicurezza e i potenziali effetti negativi sulla salute di tali nanoparticelle.

Le proprietà chimico-fisiche delle nanoparticelle di SiO₂ utilizzate sono riportate nella tabella seguente.

Technical name	Silica nanoparticles (SiO ₂ NPs)
Crystal structure	Silica
Chemical composition	Silicon dioxide
Physical form and shape	Zero-dimensional (0-D) amorphous nanoparticles
Common form	Water solution or powder (white)
Density	Average bulk density : 2,648 g/cm ³
Size	25 ±1 nm
Surface area	1962,5 nm ²

Tabella 2 Caratteristiche chimico-fisiche delle nanoparticelle di SiO₂.

1.1.3 TiO₂

I nanomateriali di biossido di titanio (TiO₂) sono noti per le loro numerose e diverse applicazioni, che vanno da prodotti comuni, come le creme solari, inchiostri per tatuaggi, produzione di vernici, a dispositivi avanzati, come le celle fotovoltaiche e comprendono, tra l'altro, una serie di applicazioni ambientali e biomediche, come la degradazione fotocatalitica degli inquinanti, la purificazione dell'acqua, il biosensing e la somministrazione di farmaci. L'importanza e la varietà di queste applicazioni hanno stimolato un enorme interesse e sostanziali progressi nella fabbricazione, caratterizzazione e comprensione dei nanomateriali di TiO₂ negli ultimi decenni [42].

Le proprietà chimico-fisiche delle nanoparticelle di TiO₂ utilizzate sono riportate nella tabella seguente.

Nome tecnico	TR92
Struttura cristallina	Rutilo
Composizione chimica	TiO ₂
Forma comune	Polvere
Densità	0,80 g/ml
Dimensioni	0,28-0,30 µm
Area superficiale	14 m ² /g

Tabella 3 Caratteristiche chimico-fisiche delle nanoparticelle di TiO₂.

In figura 9 è riportata la distribuzione dimensionale in media percentuale dichiarata dal produttore, delle particelle di TiO₂ utilizzate. Le dimensioni sono comprese tra 142 nm a 712 nm, con una moda a 295 nm.

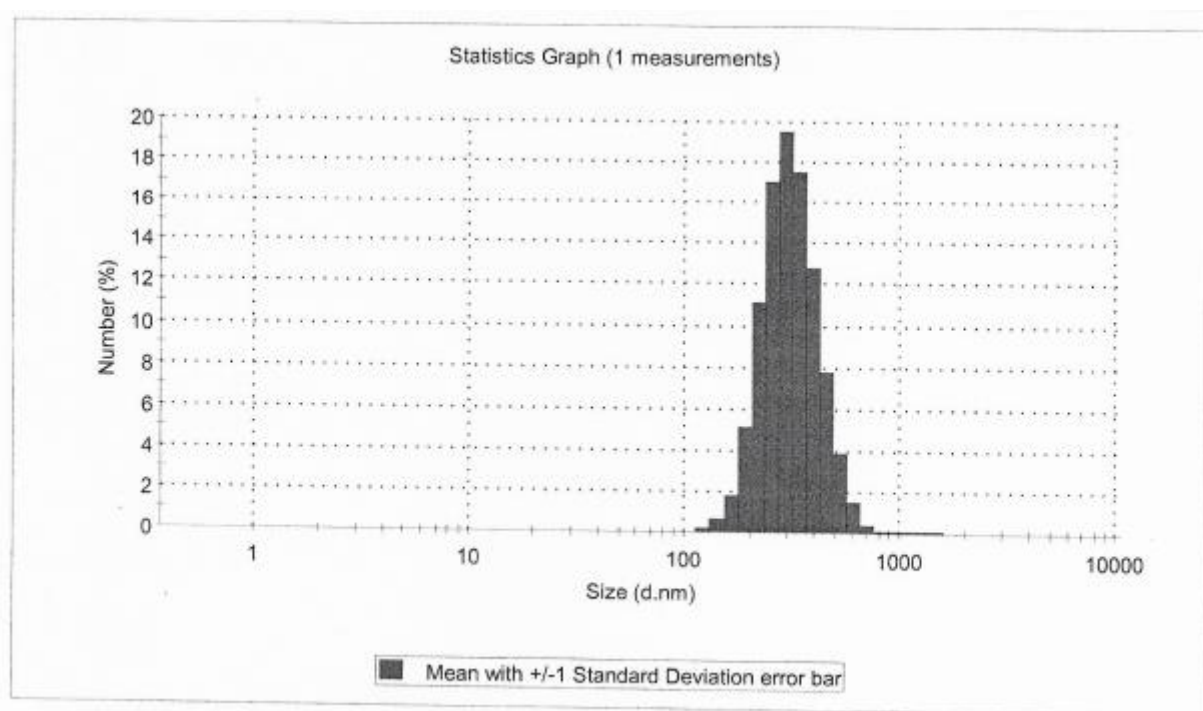


Figura 9 Distribuzione dimensionale in media percentuale delle particelle di TiO₂

1.2 Strumenti utilizzati

Le simulazioni per lo sviluppo di un modello sperimentale di diffusione si sono svolte secondo le seguenti modalità:

gli strumenti sono stati posizionati all'interno di una glove-box isolata da possibili fonti emissive esterne che possano inficiare le misure. L'ambiente di prova, isolato tramite filtri HEPA, ha consentito di mantenere un equilibrio isobarico all'interno della camera e di abbattere il background, permettendo una diminuzione del rapporto segnale rumore e di conseguenza aumentando la sensibilità delle misure. Le prove si sono svolte collocando le strumentazioni in diverse posizioni come rappresentato nella figura 10. Tali posizioni sono state scelte per ricoprire approssimativamente l'intera area della camera ed ottenere indicazioni sia sulla diffusione in profondità che in larghezza. La sorgente, posizionata a un estremo della camera, era costituita da un agitatore meccanico con tempo e frequenza di agitazione programmabile sul quale è stato collocato un contenitore con il nanomateriale oggetto dello studio (SiO_2 e TiO_2). Sono state effettuate tre repliche per ognuna delle situazioni rappresentate, con lo scopo di valutare la riproducibilità delle misure analitiche.

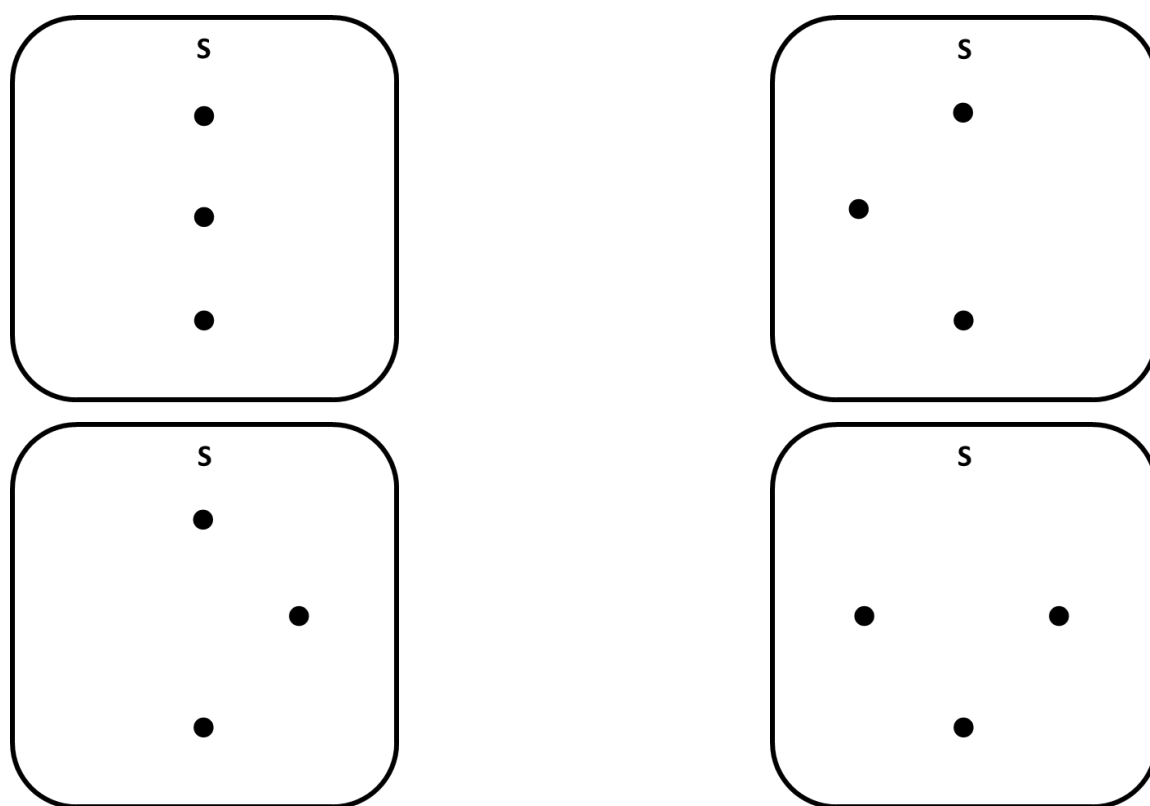


Figura 10 Disposizione delle strumentazioni all'interno della glove box vista in pianta dall'alto. S= sorgente • = strumentazioni.

Il design sperimentale ha previsto l'utilizzo di strumentazioni di misura real-time, le quali hanno permesso di determinare diversi parametri, quali la concentrazione, la distribuzione dimensionale, la morfologia e l'area superficiale (LDSA) delle particelle. Inoltre, la morfologia è stata determinata tramite il microscopio elettronico a scansione (SEM) e trasmissione (TEM).

Tra i parametri indagati, l'LDSA (lung-deposited surface area) rappresenta un importante parametro occupazionale e corrisponde all'area superficiale attiva calcolata come il prodotto dell'area delle particelle per la densità di probabilità di deposizione in diverse zone dell'apparato respiratorio (alveolare o tracheobronchiale), secondo il modello pubblicato dall'ICRP (International Commission on Radiological Protection) [43]. La deposizione delle particelle inalate nelle varie regioni del sistema respiratorio è importante per valutarne il rischio potenziale. Generalmente, la deposizione nelle prime vie respiratorie e nella regione tracheobronchiale serve a proteggere la regione alveolare del polmone. La figura 11 mostra sia la deposizione regione per regione (zona delle alte vie aeree, tracheobronchiale e alveolare) che quella totale in funzione della dimensione delle particelle nel range 10 – 1000 nm. Si può notare come la maggior deposizione totale avvenga al di sotto dei 100 nm ed in particolare nella regione alveolare, che raggiunge il suo massimo per le particelle di dimensione 20-30 nm. Questo evidenzia come la maggior parte delle particelle che si depositano nel sistema respiratorio siano quelle nanometriche, che oltrepassano sia le alte vie aeree e sia la regione tracheobronchiale raggiungendo gli alveoli.

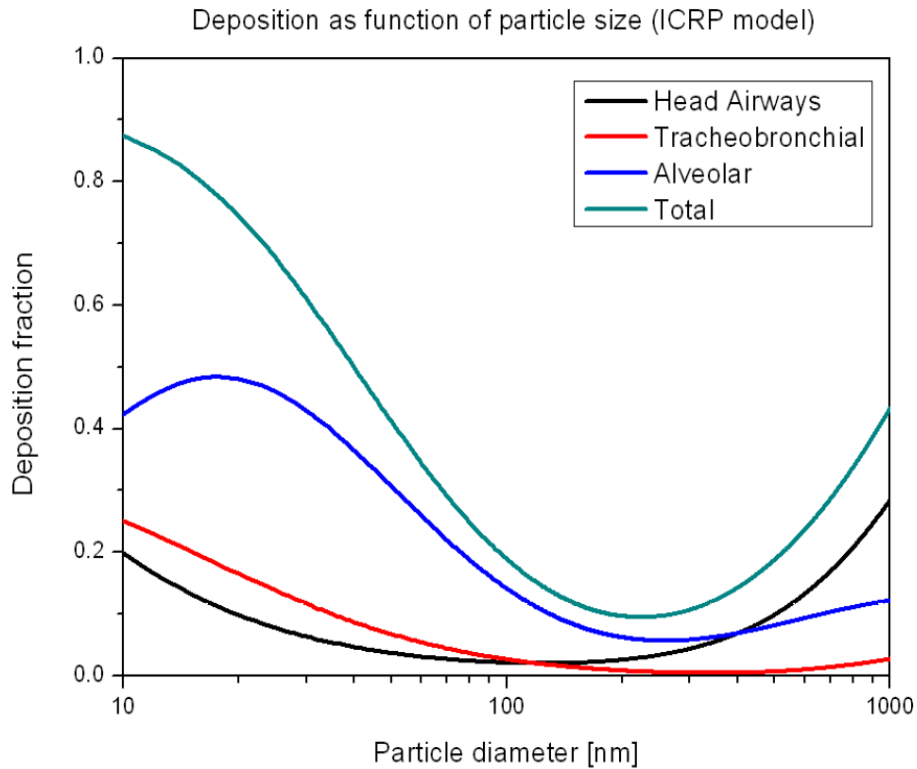


Figura 11 Deposizione in funzione del diametro delle particelle.

1.2.1 Glove box

La glove box (mod. 14302, ITECO Engineering Srl, Castebolognese (RA), Italy), all'interno della quale si sono svolte le simulazioni, è una camera isolata dall'ambiente esterno da un filtro HEPA, ha un volume di 0,5 m³ e 8 passaggi per collegare le strumentazioni ed effettuare misure all'interno (figura 12).



Figura 12 Glove box.

1.2.2 DiSCmini

Il Diffusion Size Classifier (DiSCmini) (figura 13) è uno strumento portatile per la misurazione del numero di particelle, diametro medio e della LDSA, con una risoluzione temporale fino a 1 secondo (1 Hz). Le specifiche tecniche dello strumento sono riportate nella tabella 4.



Figura 13 DiSCmini.

Mean particle size	10 to 300 nm (modal diameter)
Particles counted	10 to 700 nm
Accuracy	±30% in size and number typical; ±5E2/ccm absolute in number
Flow rate	1,0 L/min ±0,1 L/min
Pressure	800 to 1100 mbar abs ambient; Δp max. at inlet: ±20 mbar
Temperature	10 to 30°C; relative humidity <90% RH
Time resolution	1 second
Dimensions	120 x 80 x 40 mm
Weight	0,7 kg

Tabella 4 Specifiche tecniche del DiSCmini.

Il suo principio di misurazione si basa sulla carica diffusa. L'aerosol viene caricato in un caricatore a diffusione unipolare e passa attraverso un filtro di diffusione dove le

particelle più piccole avendo un coefficiente di diffusione maggiore, vengono depositate, mentre quelle più grandi finiscono nella fase di filtraggio. La corrente elettrica che ne deriva viene misurata con un elettrometro sensibile (figura 14).

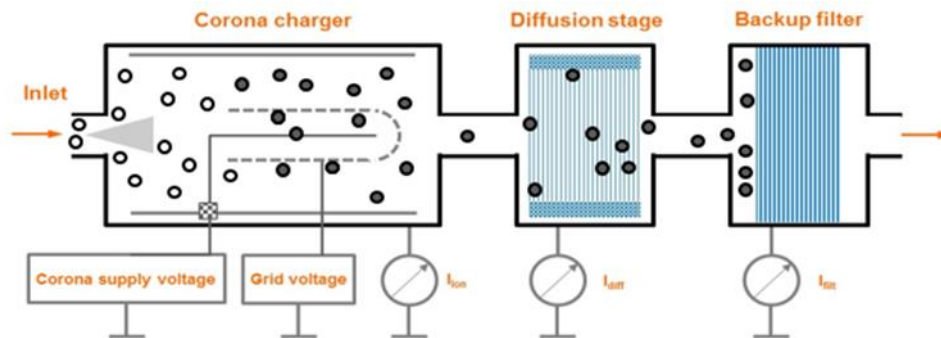


Figura 14 Principio di funzionamento del DiSCmini.

1.2.3 FMPS

Il Fast Mobility Particle Sizer (FMPS mod. 3091, TSI Inc., Shoreview, MN, USA) (figura 15) misura le particelle di aerosol nell'intervallo da 5,6 a 560 nanometri dividendole in 32 canali dimensionali. Effettua misurazioni in tempo reale con risoluzione di una misura per secondo. Le specifiche tecniche dello strumento sono riportate nella tabella 5.



Figura 15 FMPS (Fast Mobility Particle Sizer).

Particle size range	5.6 to 560 nm
Particle size resolution	16 channels per decade (32 total)
Electrometer Channels	22
Charger Operating Mode	Unipolar diffusion charging
Inlet Cyclone 50% Cutpoint	1 μ m
Time Resolution	1 size distribution/sec
Aerosol	10 L/min

Tabella 5 Specifiche tecniche dell'FMPS.

Il suo principio di funzionamento (figura 16) si basa sulla mobilità elettrica. Le particelle vengono caricate attraverso una scarica corona e vengono introdotte nella regione di misura e trasportate lungo una colonna di elettrodi ad alta tensione, dove colpiscono i rispettivi elettrometri determinando la concentrazione.

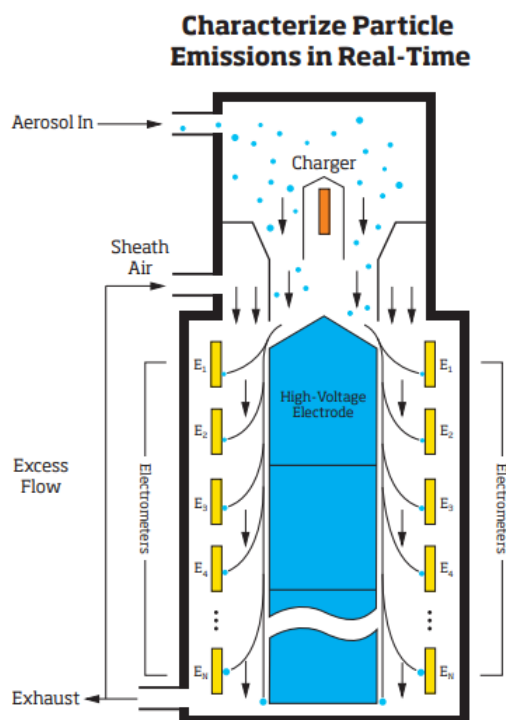


Figura 16 Principio di funzionamento dell'FMPS.

1.2.4 CPC

Il Condensation Particle Counter (CPC; Model 3007, TSI Inc., Shoreview, MN, USA) (figura 17), è un contatore di particelle portatile che permette l'acquisizione della concentrazione di particelle con un intervallo dimensionale compreso tra 10 nm e 1 μm , in tempi rapidi (Risoluzione temporale 1 Hz), con un'accuratezza sulla concentrazione di $\pm 20\%$. Le specifiche tecniche dello strumento sono riportate nella tabella 6.



Figura 17 CPC (Condensation Particle Counter).

Min. Detectable Particle (D_{50})	10 nm
Max. Detectable Particle	>1 μm
Concentration Accuracy	$\pm 20\%$
Detected aerosol	100 cm^3/min
Inlet	700 cm^3/min
Type	99.5% + reagent-grade isopropyl alcohol
Hours Per Fill	6 hours at 21°C
Ambient Temperature	10 to 35°C
Storage Temperature	40 to 70°C

Tabella 6 Specifiche tecniche del CPC.

Il principio di funzionamento si basa sull'utilizzo delle particelle come centri di nucleazione per creare gocce in un gas supersaturo (isopropanolo). Le particelle, quindi, aumentano di dimensioni grazie ad un processo di condensazione. La misura viene effettuata mediante il principio del "light scattering" secondo il quale il conteggio delle particelle è effettuato in funzione della quantità di luce riflessa misurata da un rilevatore (figura 18).

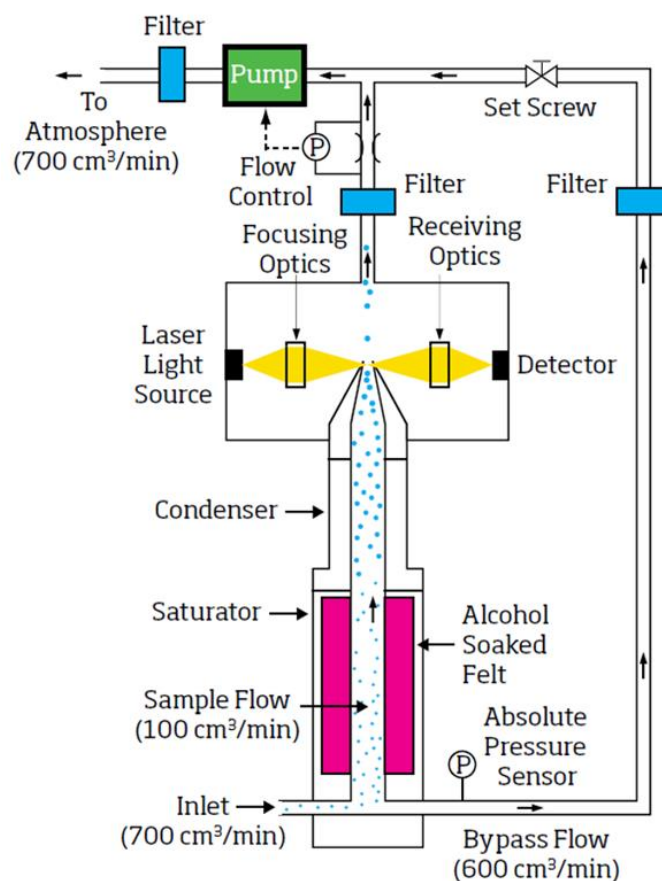


Figura 18 Principio di funzionamento del CPC.

1.2.5 NSAM

Il Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM mod. 3550, TSI Inc, Shoreview, MN, USA) (figura 19) misura la lung deposition surface area (LDSA) delle particelle.

Le specifiche tecniche dello strumento sono riportate nella tabella 7.



Figura 19 NSAM (Nanoparticle surface area monitor).

Particle size range	10 to 1000 nm
Measurement accuracy	TB $\pm 20\%$ or $0.1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ A $\pm 20\%$ or $0.5 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$
Concentration Range	TB 0 to $2500 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ A 0 to $10000 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$
Maximum Data Rate	1 reading/sec
Temperature Range	10 to 35°C
Pressure Range	70 to 120 kPa
Relative Humidity Range	0 to 80%

Tabella 7 Specifiche tecniche dell'NSAM.

L'NSAM si basa sul principio della carica diffusa. Caricando le particelle di aerosol inferiori a $1 \mu\text{m}$ con un controflusso di ioni, generato da una scarica corona, raccoglie le particelle su un filtro conduttivo elettricamente isolato collegato all'ingresso di un elettrometro. La corrente misurata dall'elettrometro fornisce l'area superficiale attiva delle particelle campionate (figura 20).

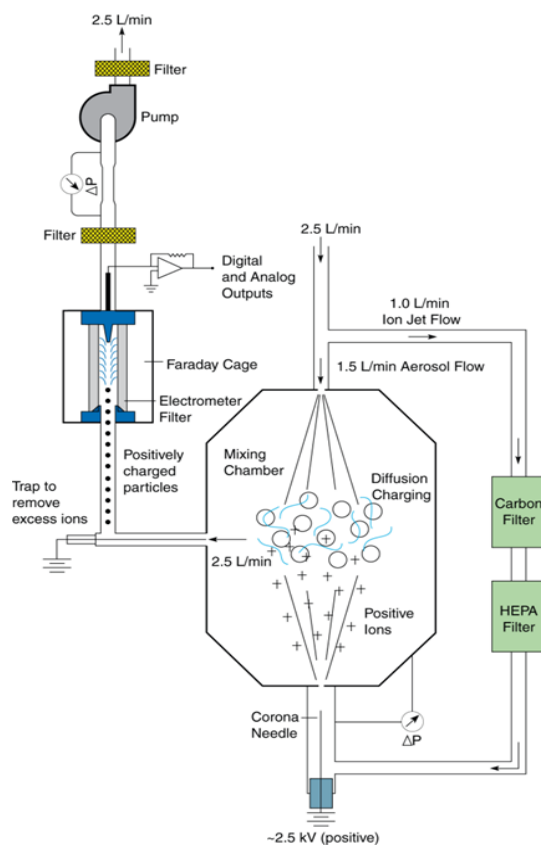


Figura 20 Principio di funzionamento dell'NSAM.

1.2.6 ELPI

L'electrical Low Pressure Impactor (ELPI mod. Dekati Ltd, Finland) (figura 21) misura la concentrazione e la distribuzione dimensionale delle particelle nel range 6 nm – 10 µm. Permette inoltre di raccogliere le polveri aerodisperse su 14 diversi intervalli dimensionali (tabella 8) compresi tra 16 e 10000 nm tramite un impattore a cascata. Le specifiche tecniche dello strumento sono riportate nella tabella 9.



Figura 21 ELPI (Electrical Low Pressure Impactor).

Stage	D50%[μm]	Di [μm]	Number min [1/cm ³]	Number max [1/cm ³]
15	10			
14	5,3	7,3	0,1	1,70E+04
13	3,6	4,4	0,1	3,00E+04
12	2,5	3	0,16	5,20E+04
11	1,6	2	0,3	9,70E+04
10	0,94	1,2	0,6	2,00E+05
9	0,6	0,75	1,2	3,90E+05
8	0,38	0,48	2	6,80E+05
7	0,25	0,31	4	1,20E+06
6	0,15	0,19	6	2,00E+06
5	0,094	0,12	12	3,70E+06
4	0,054	0,071	21	7,00E+06
3	0,03	0,04	42	1,40E+07
2	0,016	0,022	90	3,00E+07
1	0,006	0,01	240	7,90E+07

Tabella 8 Intervalli dimensionali dell'ELPI.

Particle Size Range	0.006 - 10 μm
Number of Size Classes	14
Sample Flow Rate	10 lpm
Elpi Dimensions	H407 x W454 x D242 mm
Collection Plate Diameter	25 mm
Unit Weight	15 kg without impactor 22 kg with impactor
Sample Temperature	10 - 50 $^{\circ}\text{C}$
Sample Humidity	0 - 90% RH
Sampling Rate	10 Hz

Tabella 9 Specifiche tecniche dell'ELPI.

Il principio di funzionamento si basa sul diametro aerodinamico equivalente. Le particelle vengono caricate tramite una scarica corona. Successivamente vengono separate in un impattore a cascata a bassa pressione in base al loro diametro aerodinamico. I piatti dell'impattore sono isolati elettricamente e collegati a degli elettrometri. Le particelle cariche raccolte in uno specifico piatto producono una corrente elettrica che viene registrata dal rispettivo elettrometro. Questa corrente è direttamente proporzionale alla concentrazione delle particelle in quello specifico piatto (figura 22).

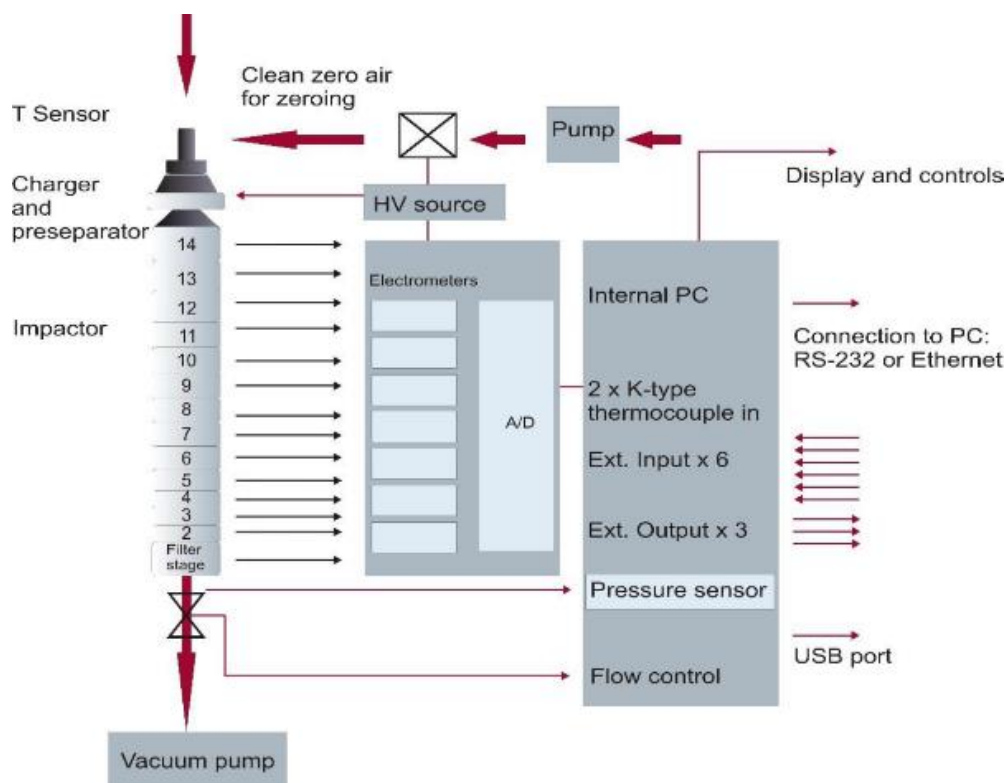


Figura 22 Principio di funzionamento dell'ELPI.

1.2.7 Microscopia elettronica

I microscopi elettronici a scansione (Scanning Electron Microscope, SEM) e a trasmissione (Transmission electron microscope, TEM) sono strumenti che permettono di ottenere immagini del campione con ingrandimento, risoluzione e profondità di campo nettamente superiori a quelle del microscopio ottico. In un microscopio ottico, anche usando luce di piccola lunghezza d'onda ed obiettivi di grande luminosità, la risoluzione non riesce a scendere sotto i $0,2 \mu\text{m}$. In un microscopio elettronico, aumentando l'energia dell'elettrone, si può ridurre la lunghezza d'onda della radiazione associata a valori molto inferiori di quelli della luce visibile. Si possono anche ottenere risoluzioni del decimo di nanometro come avviene nei microscopi elettronici a trasmissione (TEM) considerando anche le difficoltà operative di realizzare delle lenti magnetiche con le conseguenti aberrazioni.

Il SEM è costituito da una camera sottovuoto che comprende un cannone elettronico, delle lenti collimatrici, due rilevatori e il porta campione. Il cannone elettronico è costituito o da un filamento (W) o da un cristallo (LaB6) che emettono per effetto termoionico o si può utilizzare una sorgente per esempio di W che emetta elettroni per effetto di campo (FEG); le lenti poi collimano il fascio elettronico e permettono di effettuare una scansione della superficie del campione: l'interazione elettrone-materia genera segnale di tipo radiativo (raggi X) e non radiativo (elettroni secondari e retrodiffusi).

Gli elettroni retrodiffusi sono gli elettroni del fascio primario che, in seguito ad un urto con gli atomi del campione, sono diffusi all'indietro. Con questi elettroni è possibile ottenere un'immagine del campione legata alla composizione, ovvero un'immagine che presenta tonalità di grigio diverse a seconda del numero atomico degli elementi.

Gli elettroni secondari sono elettroni emessi dagli atomi del campione dopo aver interagito con gli elettroni primari. Gli elettroni secondari sono emessi con una energia cinetica molto piccola (~ 5 eV) e quindi solo quelli emessi in prossimità della superficie (profondità < 10 nm) da cui riescono ad uscire dal campione ed essere esaminati. La rilevazione degli elettroni secondari permette invece di creare un'immagine legata alla morfologia del campione conseguenza dei diversi angoli di incidenza del fascio elettronico in presenza di zone concave e convesse.

Quando il fascio incidente riesce a strappare degli elettroni dai livelli energetici più interni degli atomi, gli elettroni più esterni fanno un salto energetico andando ad occupare la vacanza formatasi ed avviene l'emissione di un fotone X (diseccitamento radiativo) per bilanciare la differenza di energia tra gli stati dei due elettroni. Il detector EDS rileva i raggi X emessi dal campione e li discrimina in base alla loro energia. Siccome ogni elemento emette radiazioni con un'energia caratteristica è possibile associare ad ogni valore di energia dello spettro un particolare elemento e verificarne così la presenza nel campione. Confrontando poi l'intensità dei picchi con quelle di uno standard può essere effettuata anche un'analisi semi-quantitativa ricavando le concentrazioni dei vari elementi presenti.

Nel TEM gli elettroni che costituiscono il fascio attraversano una sezione nella quale, in precedenza, è stato creato il vuoto, per poi passare completamente attraverso il campione. Il campione deve avere uno spessore estremamente ridotto, compreso tra 50 e 500 nm.

Analogamente al SEM la colonna è formata da lenti elettromagnetiche e fenditure che sfruttando l'azione di campi elettrici e magnetici, sono in grado di pilotare gli

elettroni per farli interagire con il campione acquisire di conseguenza il segnale in trasmissione.

Il TEM in questa tesi è stato utilizzato per sfruttare il suo alto potere risolutivo pari a qualche decimo di nm per caratterizzare nella fase sperimentale la struttura interplanare dei nanotubi di carbonio multi parete.

CAPITOLO 2: Risultati e discussioni

2.1 Nanozeoliti

Per la messa a punto del modello sperimentale, è stata utilizzata, come test, la polvere polidispersa di nanozeoliti, in quanto, come dichiarato dal produttore, presenta una dimensione intermedia rispetto alle nanoparticelle di SiO_2 e di TiO_2 utilizzate successivamente nello studio. Il campione tal quale è stato sonicato in alcool isopropilico e posto su un filtro di policarbonato. L'immagine SEM in figura 23a mostra un aggregato di nanozeoliti, queste ultime riconoscibili dalla loro caratteristica forma cubica di lato di circa 100 nm in accordo con le specifiche fornite dal produttore. Il materiale raccolto durante la simulazione all'interno della glove box è rappresentato in figura 23b. Si può notare anche in questo caso la loro caratteristica forma cubica e la distribuzione dei diametri misurati su 100 particelle è mostrata dall'istogramma in figura 23c. Le caratteristiche di tale distribuzione sono: moda a 96 nm, media a 195 nm, valore del diametro minimo a 32 nm e valore del diametro massimo a 295 nm.

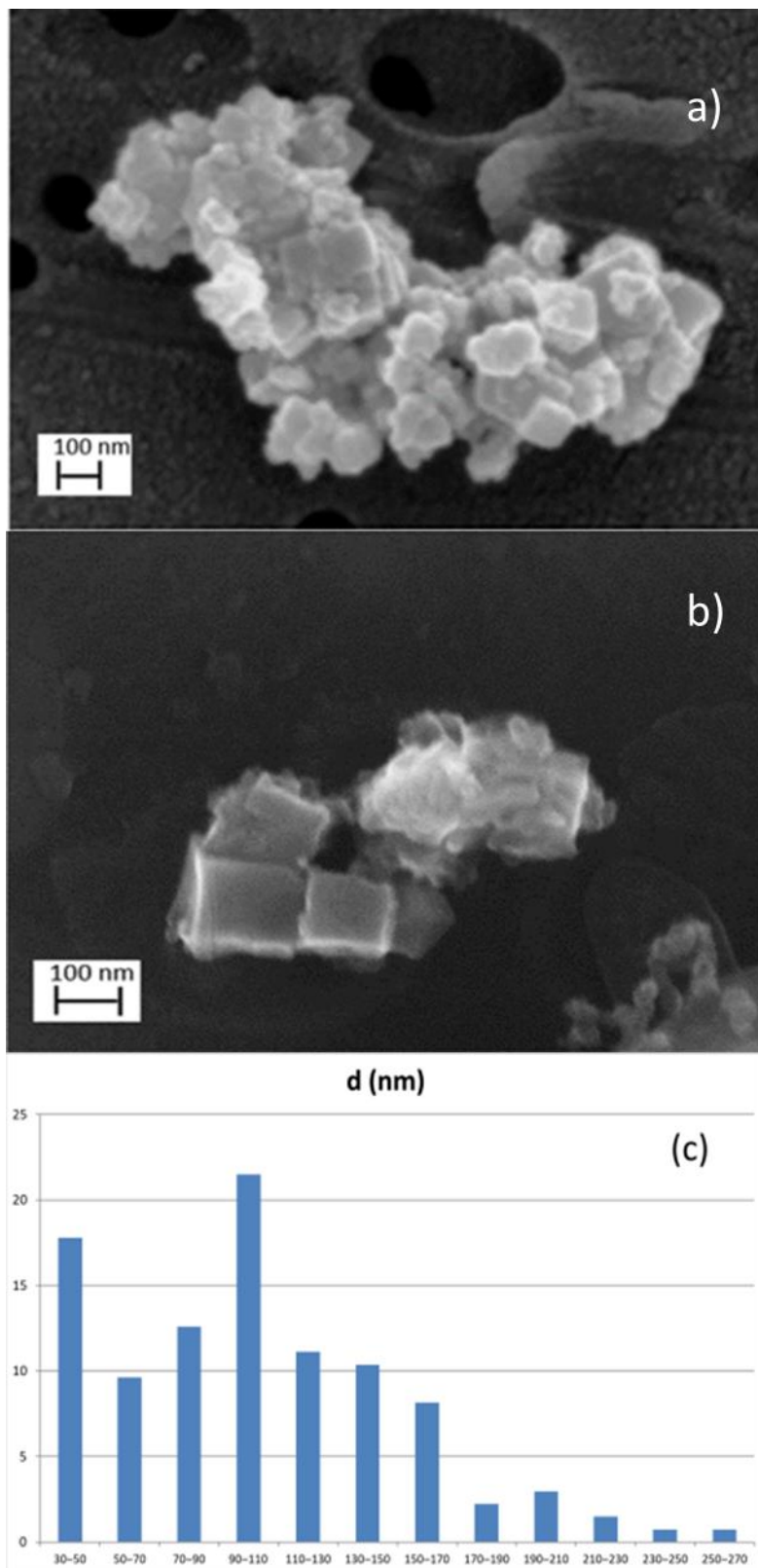


Figura 23 Immagine SEM delle nanozeoliti del campione tal quale (a), del campione raccolto durante la simulazione all'interno della glove box (b) e istogramma del diametro delle 100 particelle misurate (c).

È stata valutata la diffusione delle particelle sia in profondità che in larghezza, con le strumentazioni posizionate come mostrato nella figura 24.

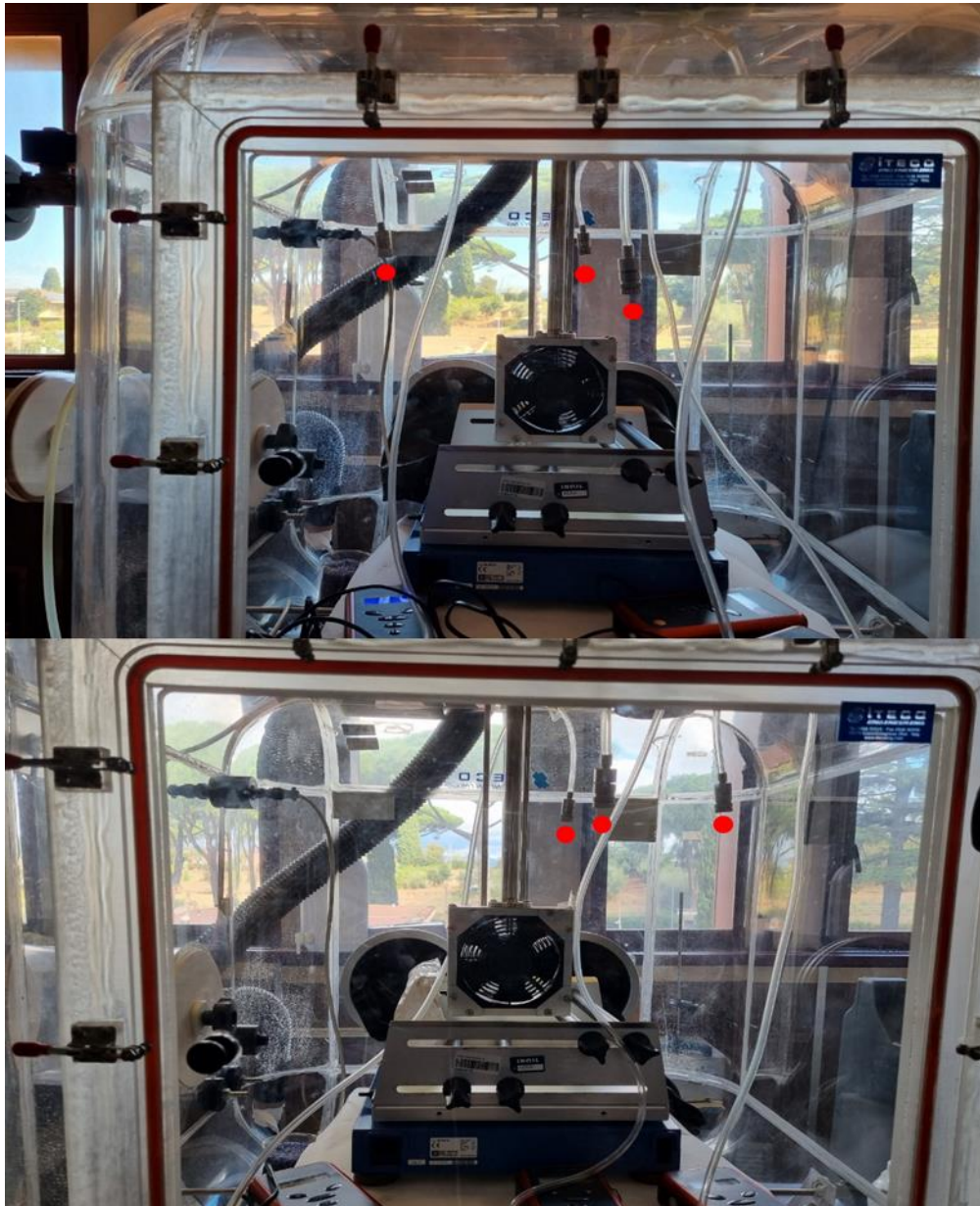


Figura 24 Disposizione delle strumentazioni all'interno della glove box per la misura della diffusione in profondità e in larghezza delle particelle.

I risultati riportati nelle figure 25 e 26 hanno mostrato come, in entrambe le situazioni, le particelle arrivino in un primo momento nel punto in prossimità della sorgente, successivamente ai lati della camera e in ultimo nel punto posto più in profondità.

Da questa prima analisi si nota come le strumentazioni reagiscano in tempi diversi, indicando un flusso direzionale ben preciso che consente al modello sperimentale, oggetto dello studio, di determinare le diverse zone di diffusione nei diversi tempi di

avanzamento e che quindi il modello può considerarsi valido per l'utilizzo dei nanomateriali oggetto dello studio.

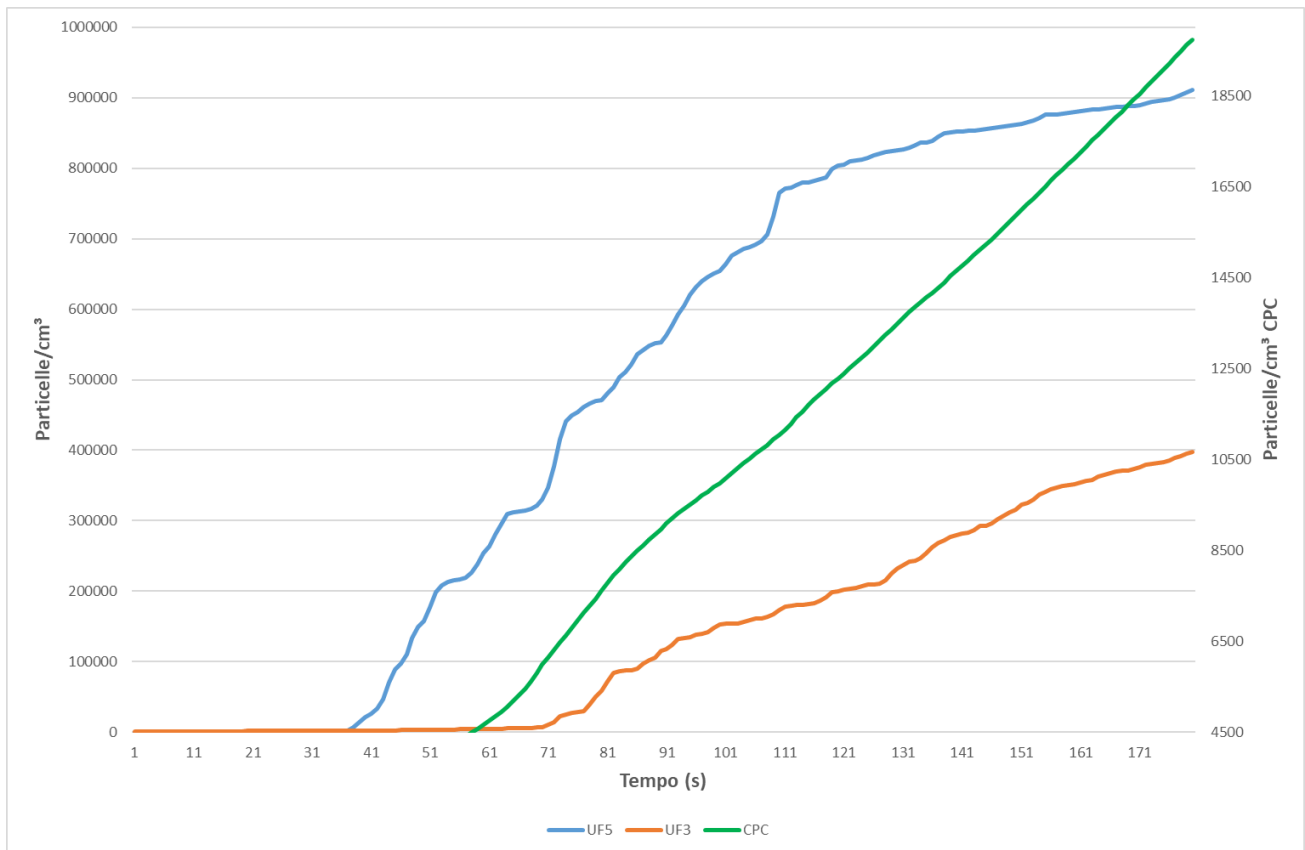


Figura 25 Andamento della diffusione delle particelle in profondità e in larghezza nella Glove-Box. UF5= in prossimità della sorgente, UF3= posizione opposta a UF5, CPC= lato sinistro

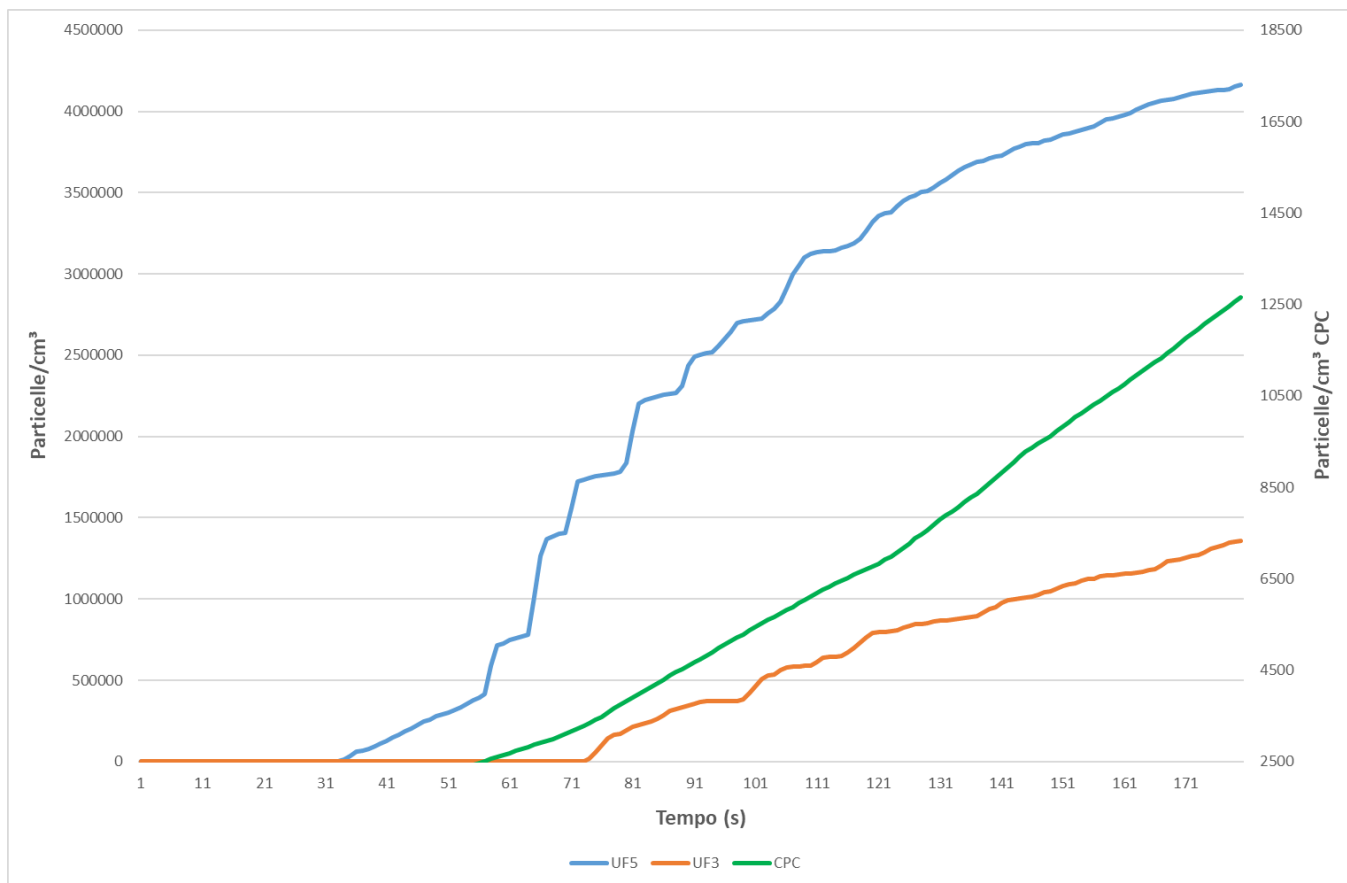


Figura 26 Andamento della diffusione delle particelle in profondità e in larghezza nella Glove-Box. UF5= in prossimità della sorgente, UF3= posizione opposta a UF5, CPC= lato destro

2.2 SiO₂

Per determinare la diffusione delle nanoparticelle di silice, le strumentazioni sono state collocate nelle quattro situazioni rappresentate di seguito.

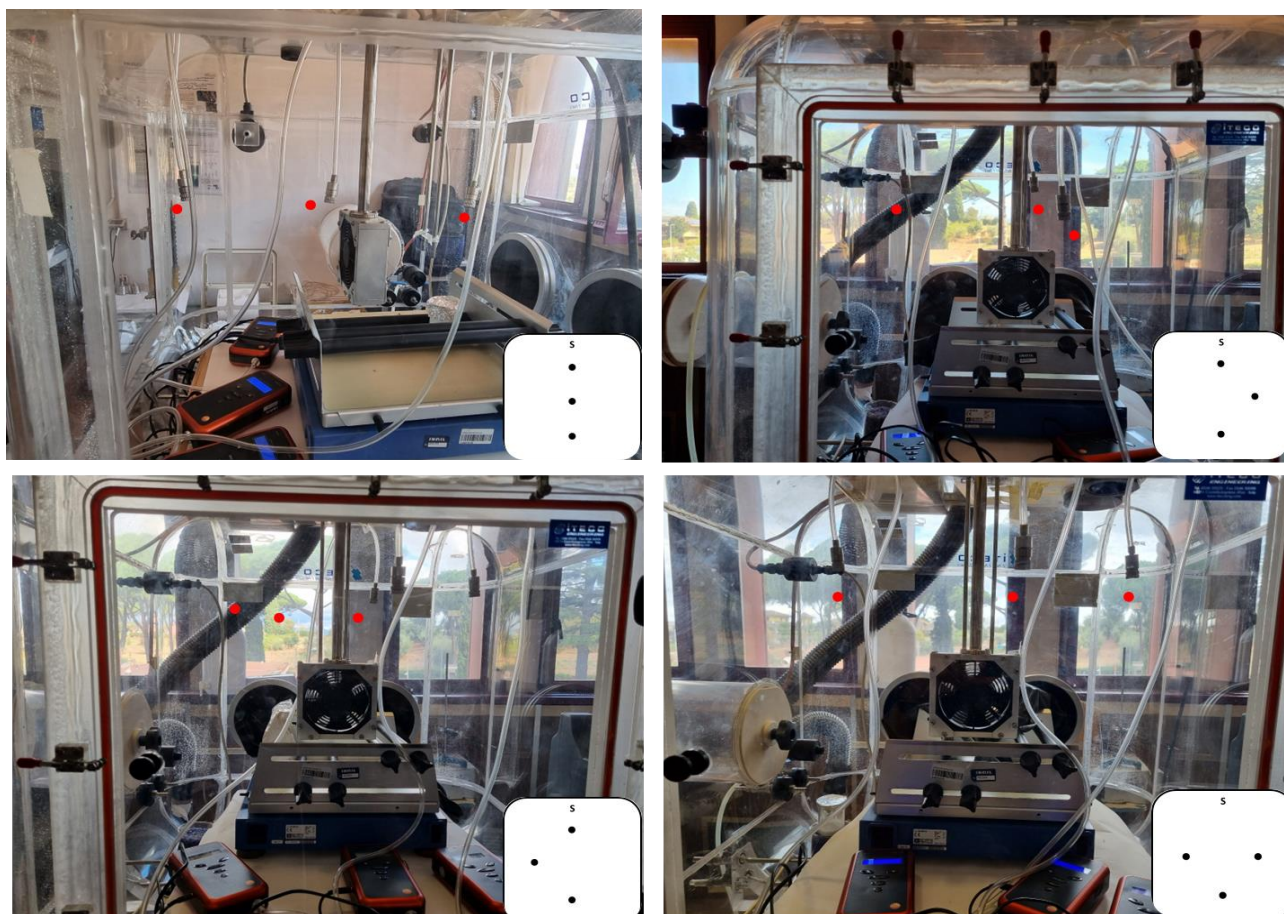


Figura 27 Disposizione delle strumentazioni all'interno della glove box per la misura della diffusione in profondità e in larghezza delle particelle. Nei riquadri sono rappresentate le disposizioni in pianta.

La prima prova (figura 27a) ha riguardato la misura della diffusione in profondità delle particelle all'interno della camera. I risultati (figura 28) hanno mostrato una diffusione in profondità, con le particelle che arrivano inizialmente nel punto in prossimità della sorgente, poi in quello in posizione centrale ed infine nel punto opposto alla sorgente. Le figure 27b e 27c riportano le posizioni dei punti di prelievo per la misura della diffusione in larghezza, rispettivamente per il lato sinistro e destro della camera. La figura 29 mostra come le particelle arrivino prima in prossimità della sorgente, poi sul lato sinistro e successivamente in profondità. Anche i risultati della figura 30 evidenziano un andamento simile, con le particelle che arrivano prima sul lato destro della camera e poi in profondità verso la parete opposta alla sorgente. Per avere un'ulteriore conferma dei risultati precedentemente ottenuti, sono stati monitorati contemporaneamente entrambi i lati della glove box e il punto posto più in profondità (figura 31). I risultati hanno confermato quanto osservato in precedenza, con le particelle che si diffondono prima su entrambi i lati e poi verso lo strumento posto in profondità.

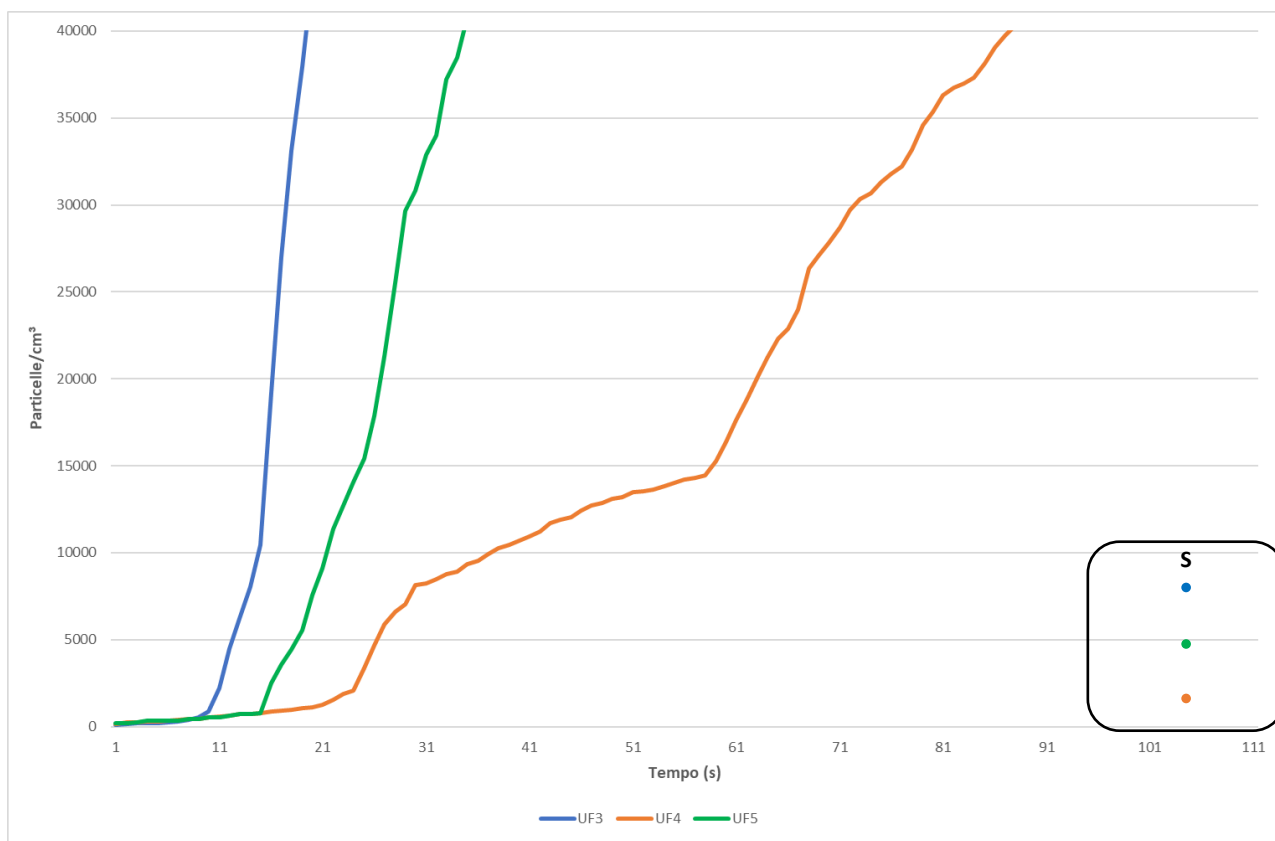


Figura 28 Andamento della diffusione delle particelle in profondità all'interno della glove-box. UF3= in prossimità della sorgente, UF4= posizione opposta a UF3, UF5= posizione centrale. Nel riquadro è riportata la disposizione in pianta delle strumentazioni.

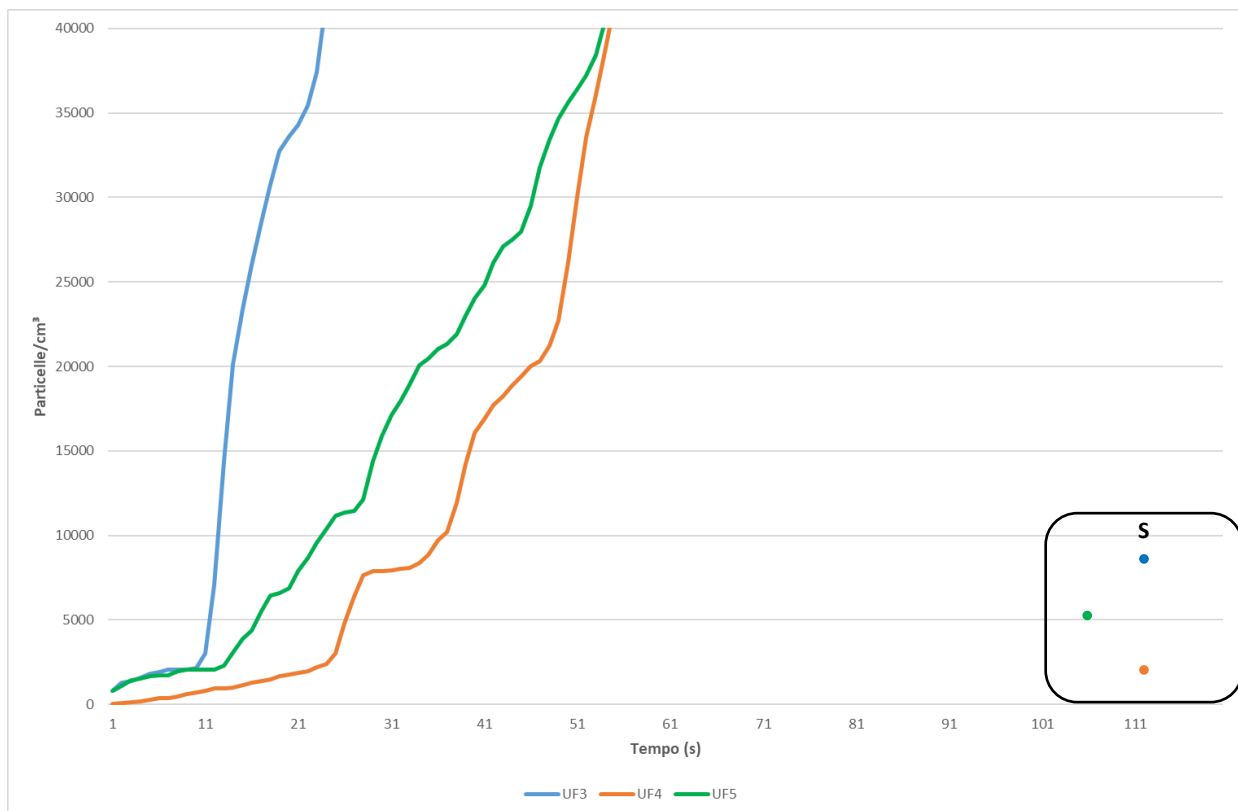


Figura 29 Andamento della diffusione delle particelle in profondità e in larghezza nella glove-box. UF3= in prossimità della sorgente, UF4= posizione opposta a UF3, UF5= lato sinistro.

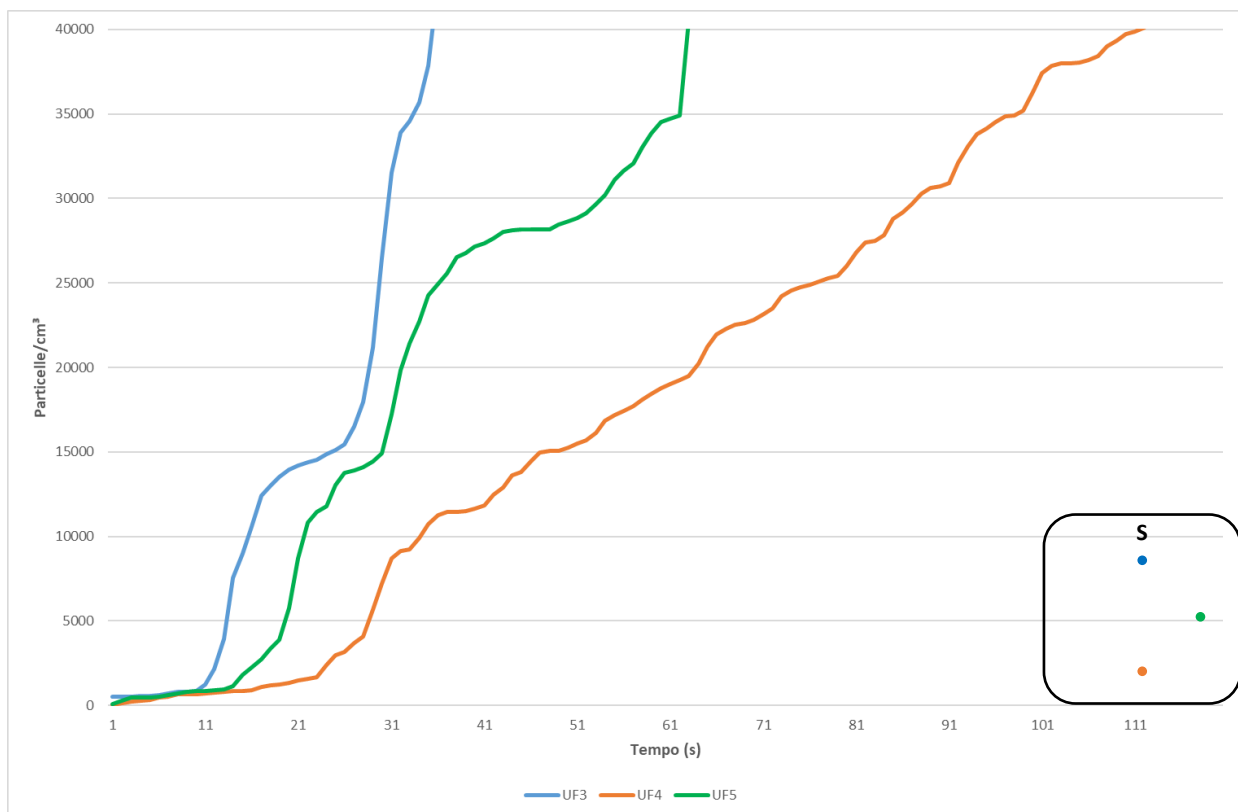


Figura 30 Andamento della diffusione delle particelle in profondità e in larghezza nella glove-box. UF3= in prossimità della sorgente, UF4= posizione opposta a UF3, UF5= lato destro.

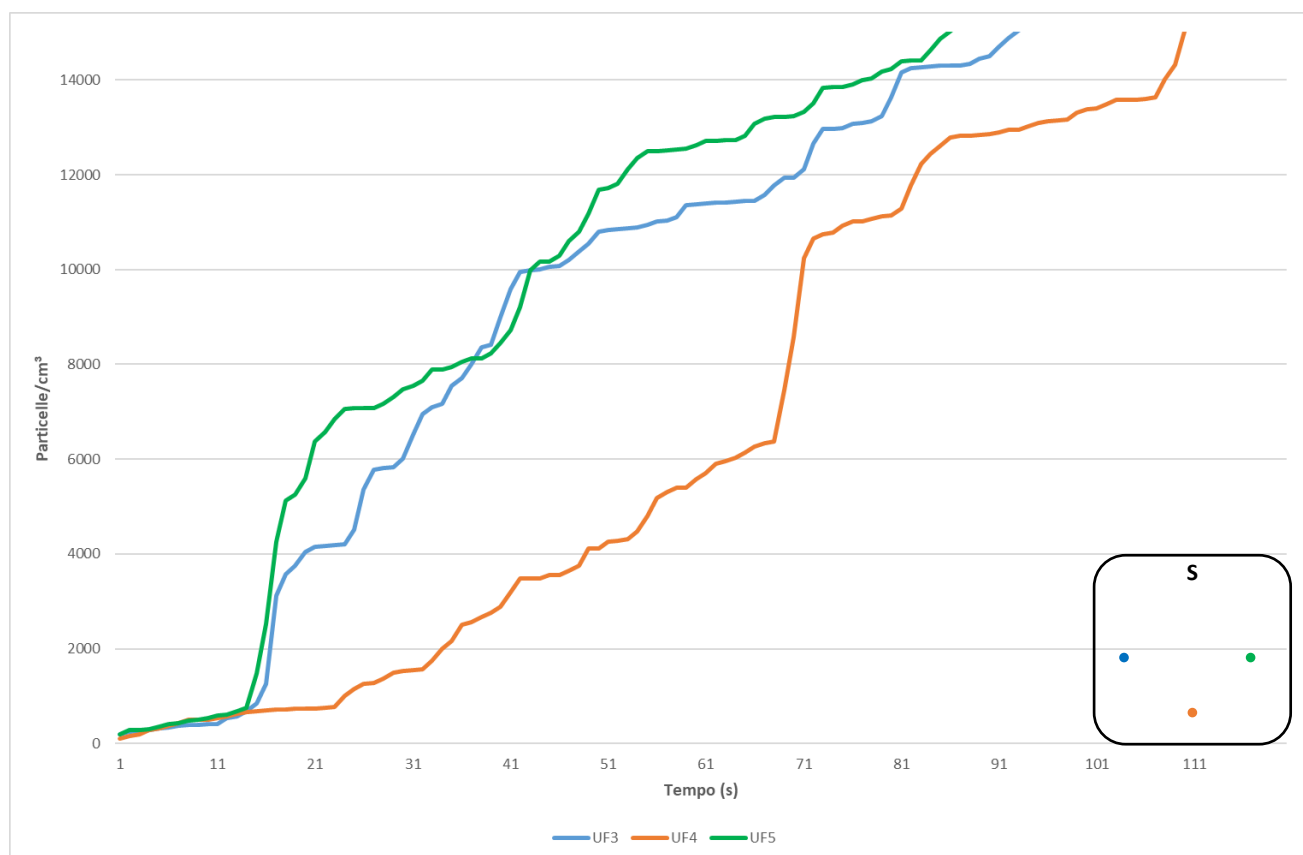


Figura 31 Andamento della diffusione delle particelle. UF5= lato destro, UF3= lato sinistro, UF4= in profondità.

È stata effettuata anche una caratterizzazione delle nanoparticelle di silice, determinandone il fingerprints, molto importante per ottenere un profilo caratteristico da confrontare con quello del luogo di lavoro. È stata riprodotta all'interno della glove box la fase della pesata, una delle fasi critiche che prevede la movimentazione di polveri. Grazie ai valori molto bassi di background presenti all'interno della camera, è stato possibile isolare il profilo di emissione delle SiO_2 durante questa fase, determinando diversi parametri caratteristici del nanomateriale utilizzato, quali la concentrazione, la distribuzione dimensionale e l'LDSA. Le strumentazioni che sono state utilizzate e collegate alla glove-box sono il Condensation Particle Counter (CPC), il Fast Mobility Particle Sizer (FMPS), il Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM) e l'Electrical Low Pressure Impactor (ELPI) per la raccolta delle particelle per le successive analisi con la microscopia elettronica a scansione (SEM).

I valori in real time del background sono stati misurati usando il CPC per 15 minuti prima dell'inizio della simulazione. I risultati mostrano che la concentrazione delle particelle è molto bassa (media $38 \text{ \#/cm}^3$ e dev.standard $6 \text{ \#/cm}^3$) (figura 32).

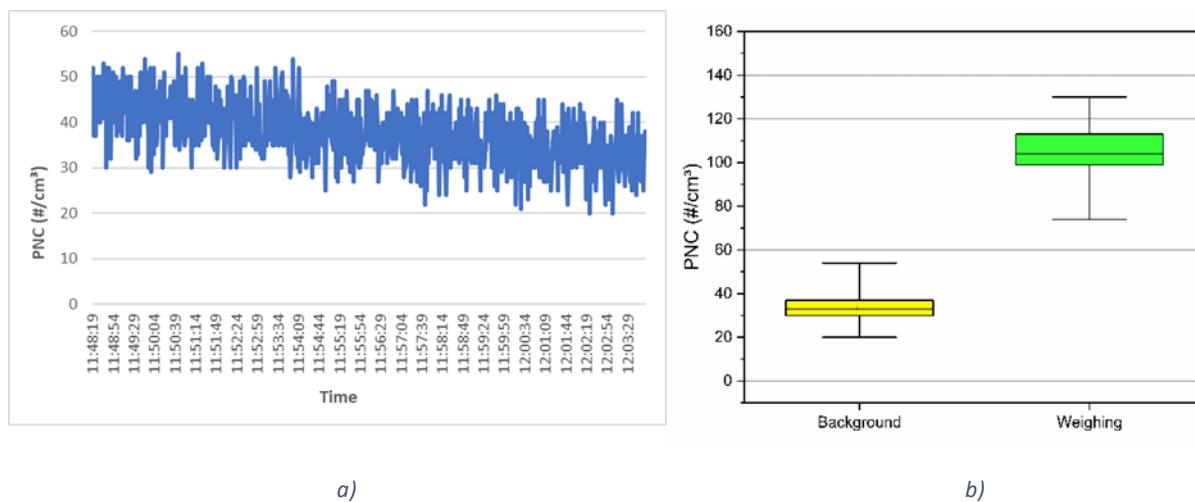


Figura 32 Concentrazione delle particelle del campionamento riferito al background (a) e box plot della concentrazione delle particelle determinate per il background (giallo) e per la fase di pesata (verde) (b).

Durante la simulazione della fase della pesata, le tre strumentazioni utilizzate hanno registrato simultaneamente, grazie alla loro alta frequenza di acquisizione (1Hz), un evento ben evidente di breve durata (figura 33).

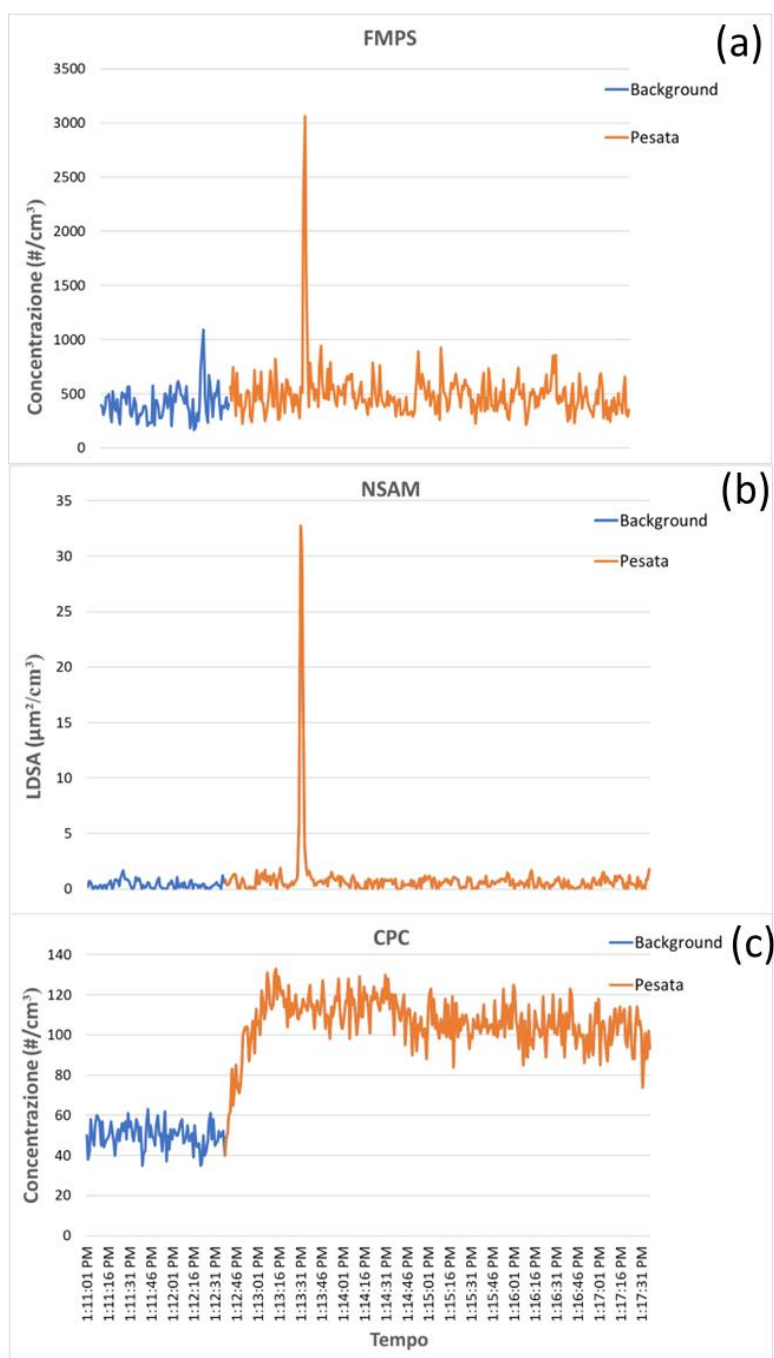


Figura 33 Concentrazione delle particelle misurate dall'FMPS e CPC (a,c) e l'LDSA misurata dall'NSAM (b) durante la simulazione.

La posizione dei punti di prelievo all'interno della glove-box è stata determinante sia nei tempi che nell'intensità del segnale di acquisizione. Infatti, mentre l'FMPS e l'NSAM sono stati posizionati al di sopra della bilancia e centrali rispetto la glove box, la posizione del CPC era laterale e vicino al piano di lavoro dove poggiava la bilancia. Questo probabilmente ha determinato un delay temporale (circa 1 minuto) delle due strumentazioni posizionate al centro della camera di prova e più distanti dalla fonte emissiva, ma un'intensità maggiore del segnale dovuto all'estrema volatilità delle

particelle utilizzate nella simulazione (25 nm), le quali tendono in maggioranza a diffondere verso l'alto piuttosto che in basso (conc. picco FMPS 3060 $\text{\#/cm}^3$ -conc. picco CPC 133 $\text{\#/cm}^3$).

In figura 32b è riportato il confronto dei dati di concentrazione rappresentati tramite box plot tra il background e la fase della pesata: il bordo inferiore del riquadro indica il 25° percentile, la linea all'interno del riquadro rappresenta la mediana e la parte superiore del riquadro indica il 75° percentile. I baffi sopra e sotto indicano i valori minimi e massimi. Le medie sono rispettivamente 33 $\text{\#/cm}^3$ e 105 $\text{\#/cm}^3$ per il background e la fase della pesata. L'altezza del box plot è 7 $\text{\#/cm}^3$ per il background e 14 $\text{\#/cm}^3$ per la pesata. Questi risultati mostrano una maggiore variabilità e un valore medio più alto durante l'attività della pesata e ciò è dovuto alla mancanza di omogeneità della diffusione del plume all'interno della glove-box.

Per l'identificazione dei profili caratteristici di emissione, la distribuzione dimensionale è rappresentata come percentuale relativa (%REL) cioè il contributo percentuale di ogni singolo canale dimensionale rispetto alla concentrazione totale acquisita durante la simulazione. Questo consente di identificare chiaramente a quale range dimensionale è possibile attribuire il contributo maggiore nell'intero periodo di monitoraggio. In figura 34 sono state confrontate le percentuali relative riguardanti rispettivamente il background e la fase di pesatura. Le due distribuzioni dimensionali sono rappresentate da due contributi principali che evidenziano una distribuzione sostanzialmente bimodale. Il primo contributo, comune a entrambe le distribuzioni è nel range 6-10 nm, noto in letteratura come frazione di nucleation mode caratteristico delle reazioni chimiche tra elementi come NO_x , SO_2 , O_3 , NH_3 , VOC [44] presenti nell'atmosfera, mentre il secondo contributo si distingue tra le due distribuzioni dimensionali appartenenti al campionamento del background e a quello durante la fase di pesatura. Per quanto riguarda il background, la seconda popolazione di particelle cade nel range 60-100 nm e viene attribuito alle emissioni dovute al traffico veicolare e in particolare alla frazione riguardante l'accumulation mode [45]. Caratteristico invece è quello che si evidenzia nella fase di pesatura che cade nel range 25-34 nm. In questo caso l'emissione è nel range dimensionale caratteristico del materiale di prova (25 + 1 nm) e ci conferma la possibile esposizione accidentale dell'operatore durante la fase del ciclo produttivo studiato. Nella pesatura, il contributo percentuale inferiore nel range 6-8 nm (8-19%) rispetto al background (13-23%), evidenzia come l'emissione nelle dimensioni 25-34 nm abbia un peso notevolmente superiore rispetto a quello del background, nel quale le particelle sono principalmente distribuite nel range 60-100 nm. Inoltre, nella fase di pesata, il contributo compreso tra i 9 e 22 nm evidenzia la presenza nel materiale di prova di frazioni dimensionali inferiori rispetto a quelle dichiarate dal produttore.

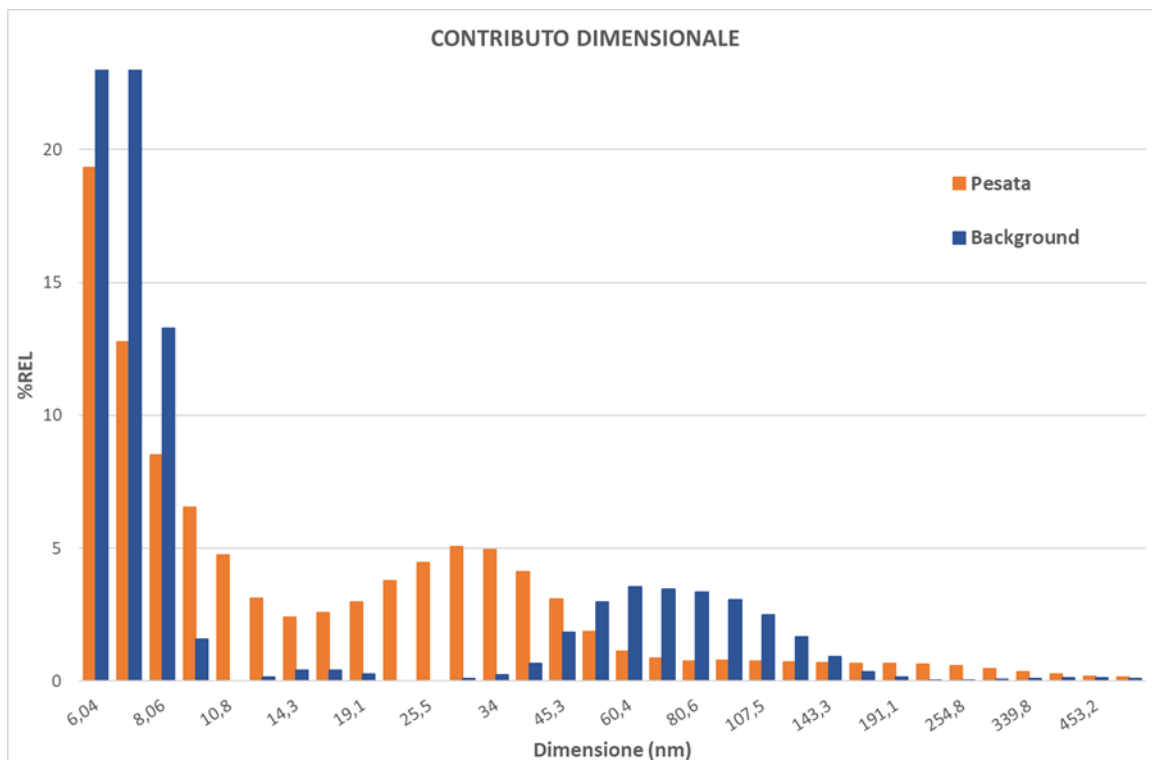


Figura 34 Percentuali relative della distribuzione dimensionale durante il background e l'attività della pesata.

Infine, è stata identificata l'LDSA che rappresenta l'area superficiale attiva delle particelle aeree disperse, ovvero l'area superficiale alveolare delle particelle inalate dall'operatore che si depositano nel polmone (ICRP 1994). Costituisce un parametro occupazionale che identifica una metrica di dose biologicamente rilevante per i nano-oggetti sferici che spiega circa l'80% della variabilità osservata nella tossicità polmonare acuta [46]. Nella Figura 35 viene rappresentato il segnale rilevato dall'NSAM durante la fase di pesatura; si può vedere come durante tale attività l'area superficiale totale passi da $15 \mu\text{m}^2$ a oltre $20 \mu\text{m}^2$, evidenziando un elevato aumento della superficie alveolare occupata, dovuto alle piccole dimensioni del particolato immesso nell'ambiente.

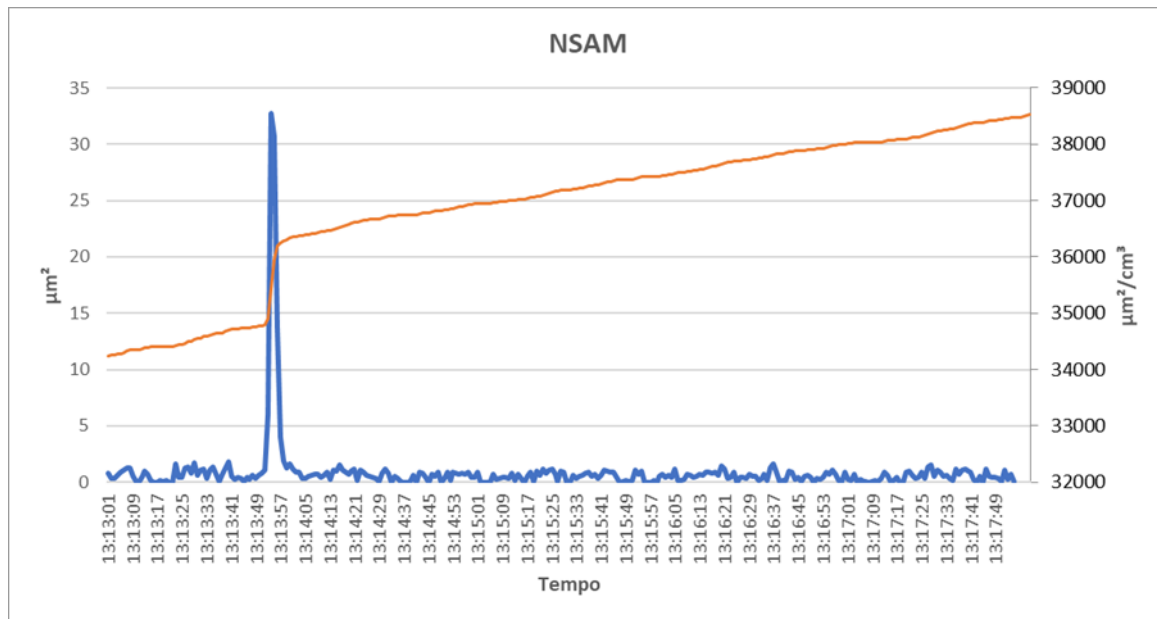


Figura 35 Area superficiale secondo per secondo (blu) e totale (arancione) misurata dall'NSAM.

Le immagini SEM in alta risoluzione del campione di prova delle nanoparticelle di SiO_2 sono rappresentate in figura 36. Il campione è stato disperso in alcool isopropilico e sonicato per 15 minuti. La sospensione ottenuta è stata depositata su uno stub su cui precedentemente era stato posto un foglio di alluminio. Le nanoparticelle di SiO_2 si presentano sia singole sia come aggregati aventi forma e dimensione differenti.

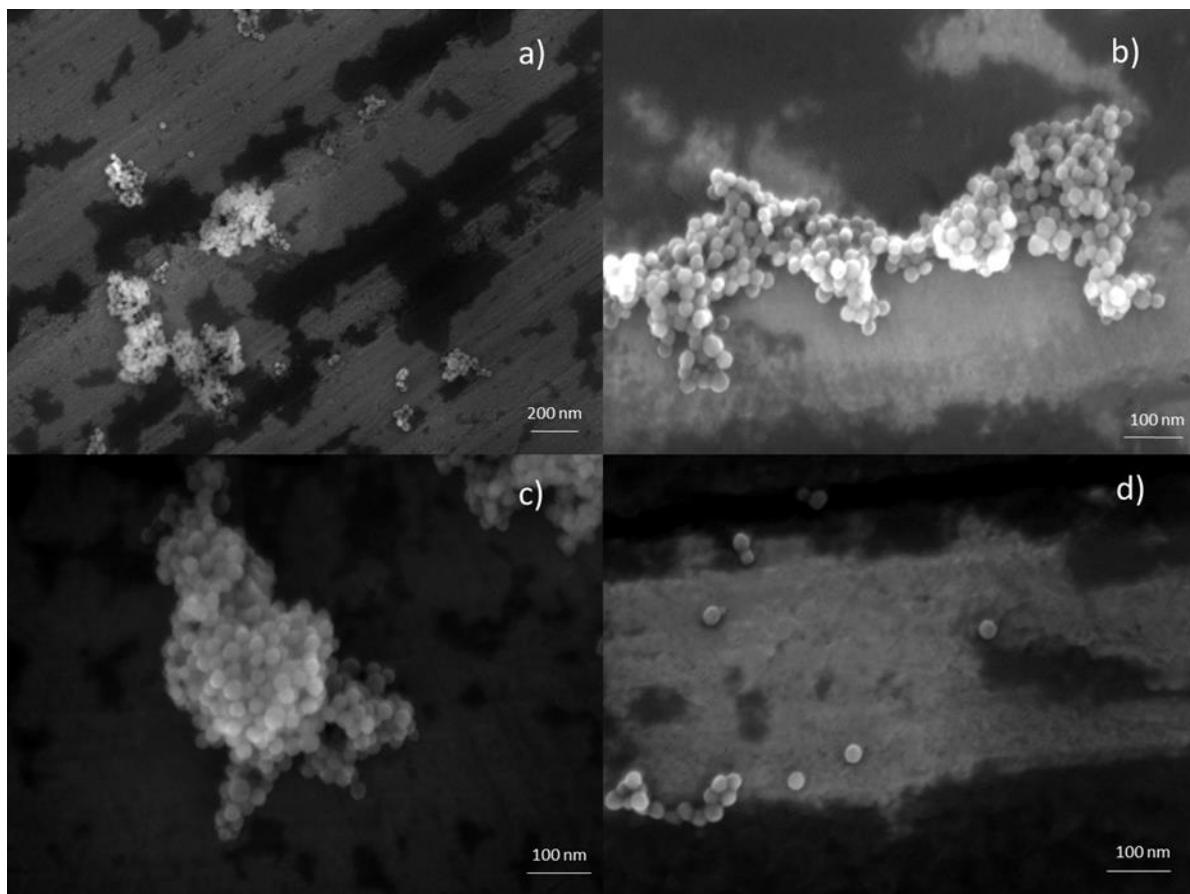


Figura 36 Immagini SEM in alta risoluzione del campione di prova di SiO₂. Aggregati di nanoparticelle (a,b,c) e singola particella (d).

La distribuzione del diametro delle particelle è stata ottenuta misurando il diametro di 300 nanoparticelle e l'istogramma corrispondente è riportato in figura 37. È una distribuzione gaussiana con media a 25 nm e deviazione standard di 4 nm, in accordo con le specifiche fornite dal produttore.

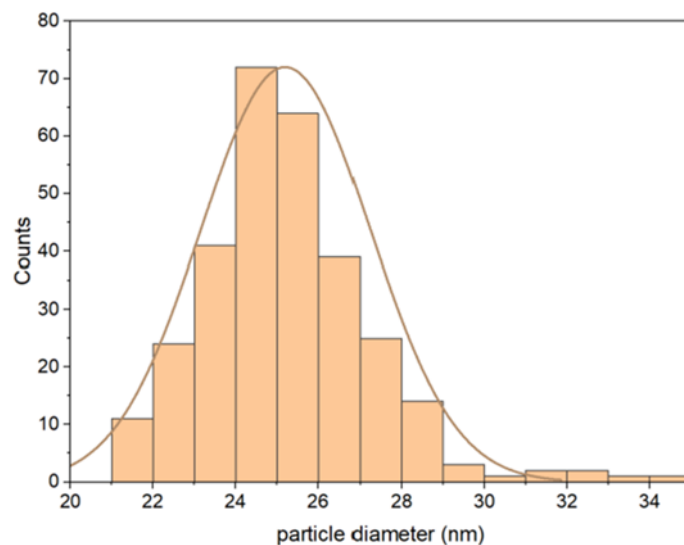


Figura 37 Istogramma del diametro delle particelle (n=300) e la corrispondente curva della distribuzione gaussiana.

In figura 38a sono rappresentate le immagini SEM in alta risoluzione delle nanoparticelle di SiO₂ aerodisperse raccolte tramite l'ELPI durante la simulazione. Nella figura 38b sono evidenziate le dimensioni di alcune particelle raccolte di circa 25 nm e sono riportate in tabella 10.

L'EDS acquisito in modalità linescan (figura 38c) mostra come il segnale proveniente dagli atomi di carbonio (lineaverde) e di ossigeno (linea blu) sia presente sia sull'aggregato che sul substrato come è evidente nell'intervallo 0 e 200 distance /nm sulla freccia in verde, che indica proprio il percorso lineare seguito dal fascio di elettroni durante l'acquisizione (figura 38d). Il segnale proveniente dagli atomi di silicio (curva rossa), anche se basso, è misurato in prossimità dell'aggregato (500 e 1000 distance/nm). Per riassumere, le particelle raccolte sono ricondotte per morfologia e composizione chimica alle nanoparticelle di SiO₂ aerodisperse generate durante la simulazione della fase della pesata all'interno della glove-box.

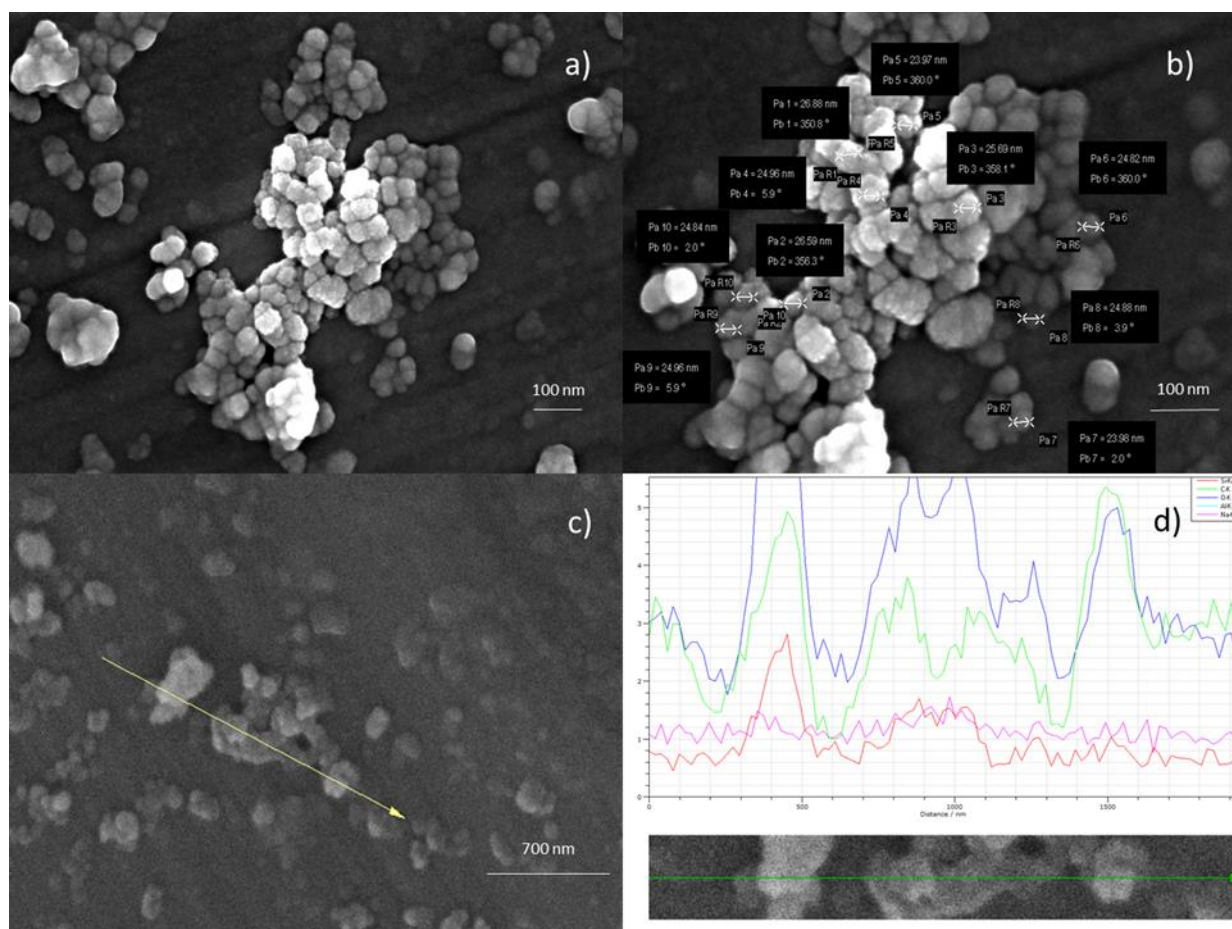


Figura 38 Immagini SEM in alta risoluzione delle particelle di SiO₂ raccolte tramite filtri dell'ELPI (a,b) e l'acquisizione dell'EDS (c) con il corrispondente segnale k-edge (silicio, linea rossa; carbonio, linea verde; ossigeno, linea blu; sodio, linea rosa) (d).

Pa 1	26.88 nm	Pa 6	24.82 nm
Pa 2	26.59 nm	Pa 7	23.98 nm
Pa 3	25.69 nm	Pa 8	24.88 nm
Pa 4	24.96 nm	Pa 9	24.96 nm
Pa 5	23.97 nm	Pa 10	24.84 nm

Tabella 10 Dimensioni delle nanoparticelle di SiO₂ rappresentate in figura 38b.

2.3 TiO₂

Il secondo nanomateriale oggetto dello studio è stato il campione composto da NPs di biossido di titanio. Per determinarne la diffusione all'interno della glove box, le strumentazioni sono state collocate come rappresentato in figura 27.

Come per la SiO₂, la prima prova ha riguardato la diffusione in profondità delle particelle (figura 39). Si può notare come avviene una diffusione lungo tutta la profondità della camera, con le particelle che prima giungono allo strumento posto in prossimità della sorgente, poi a quello posto in posizione centrale ed infine allo strumento posto più in profondità.

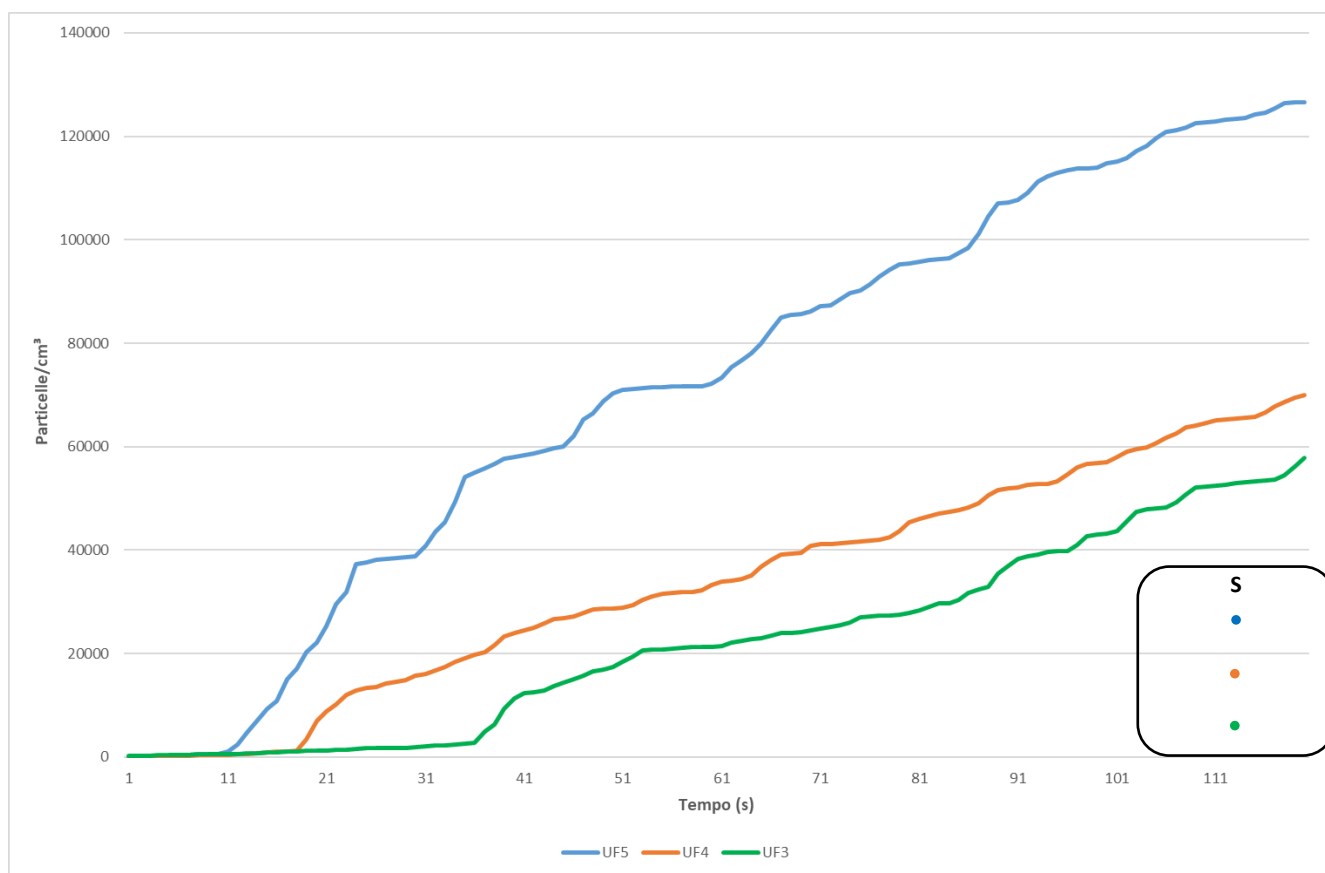


Figura 39 Andamento della diffusione delle particelle in profondità all'interno della glove-box. UF5= in prossimità della sorgente, UF4= posizione centrale, UF3= posizione opposta a UF5.

Per quanto riguarda la diffusione in larghezza, sono stati monitorati il lato sinistro e destro della camera (figure 40 e 41 rispettivamente). Il primo caso mostra come le particelle arrivino prima sul lato sinistro e in un secondo momento nel punto più in profondità; anche nella seconda situazione troviamo i medesimi risultati, con le particelle che si diffondono dapprima lateralmente (in questo caso nel lato destro) e successivamente in profondità.

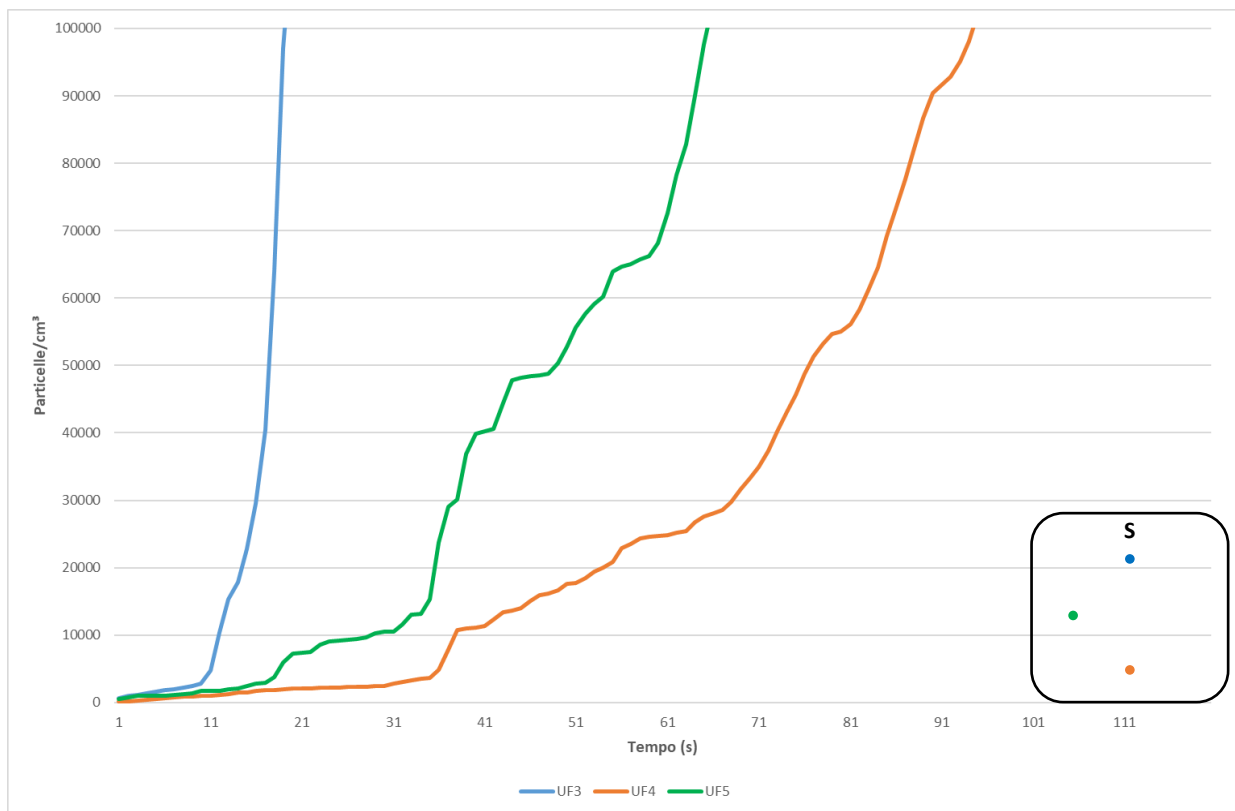


Figura 40 Andamento della diffusione delle particelle in profondità e in larghezza nella glove-box. UF3= in prossimità della sorgente, UF4= posizione opposta a UF3, UF5= lato sinistro.

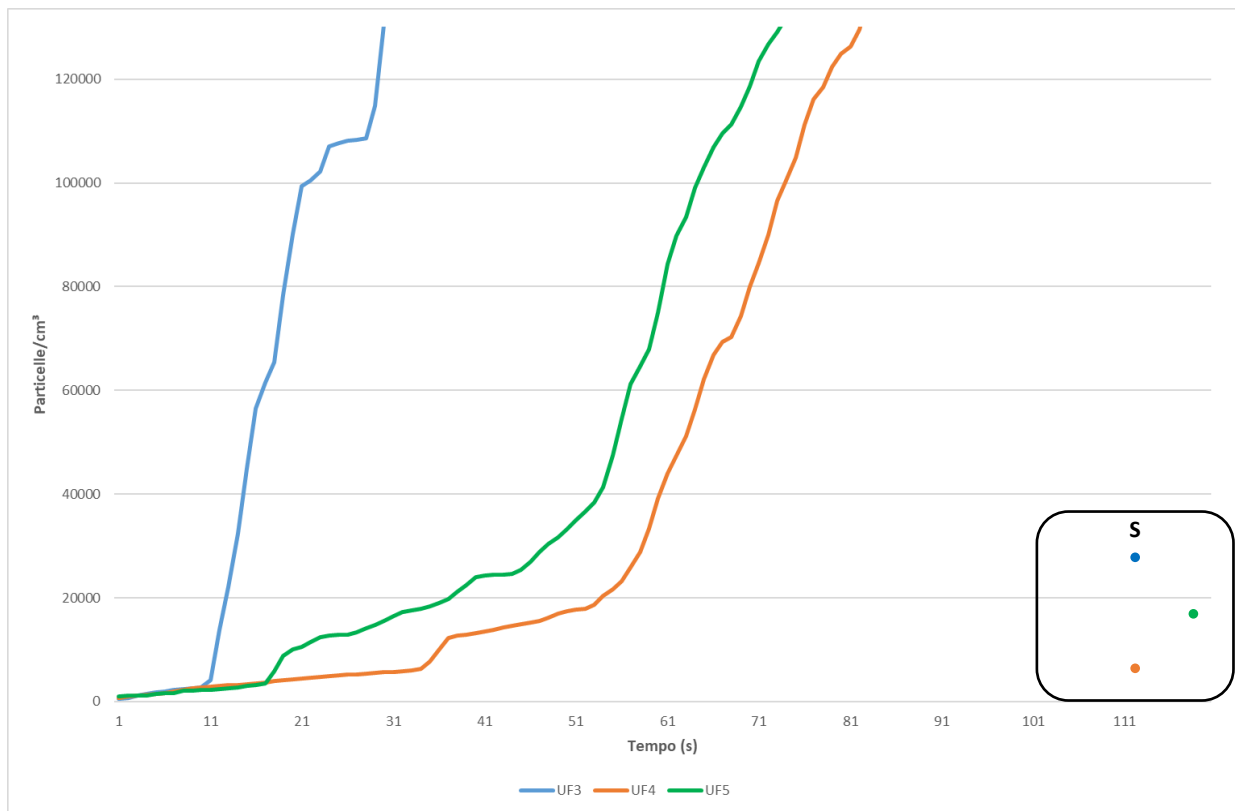


Figura 41 Andamento della diffusione delle particelle in profondità e in larghezza nella glove-box. UF3= in prossimità della sorgente, UF4= posizione opposta a UF3, UF5= lato destro.

Come per il nanomateriale precedente, per avere un'ulteriore conferma dei risultati precedentemente ottenuti, sono stati monitorati contemporaneamente entrambi i lati della glove box e il punto posto più in profondità (figura 42). I risultati hanno confermato quanto osservato nelle situazioni precedenti, con le strumentazioni poste lateralmente che registrano l'arrivo delle particelle in anticipo rispetto a quella posta in profondità.

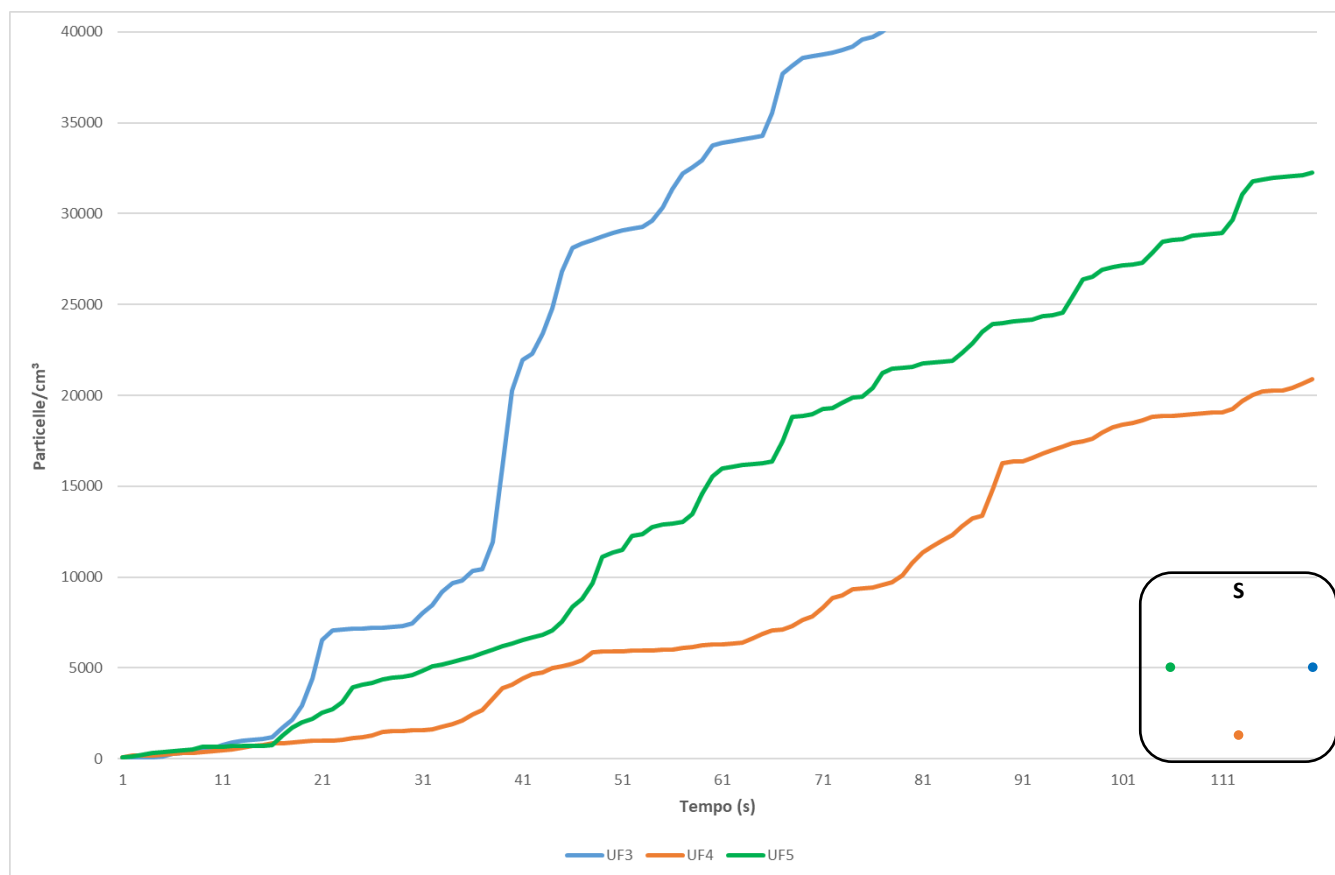


Figura 42 Andamento della diffusione delle particelle. UF3= lato destro, UF5= lato sinistro, UF4= in profondità.

È stato determinato, inoltre, l'andamento dimensionale nel tempo (circa 5 ore) dal momento dell'inizio della simulazione. I risultati sono espressi in percentuale relativa (%REL). In figura 43 sono state confrontate le percentuali relative riguardanti rispettivamente il background e la lavorazione.

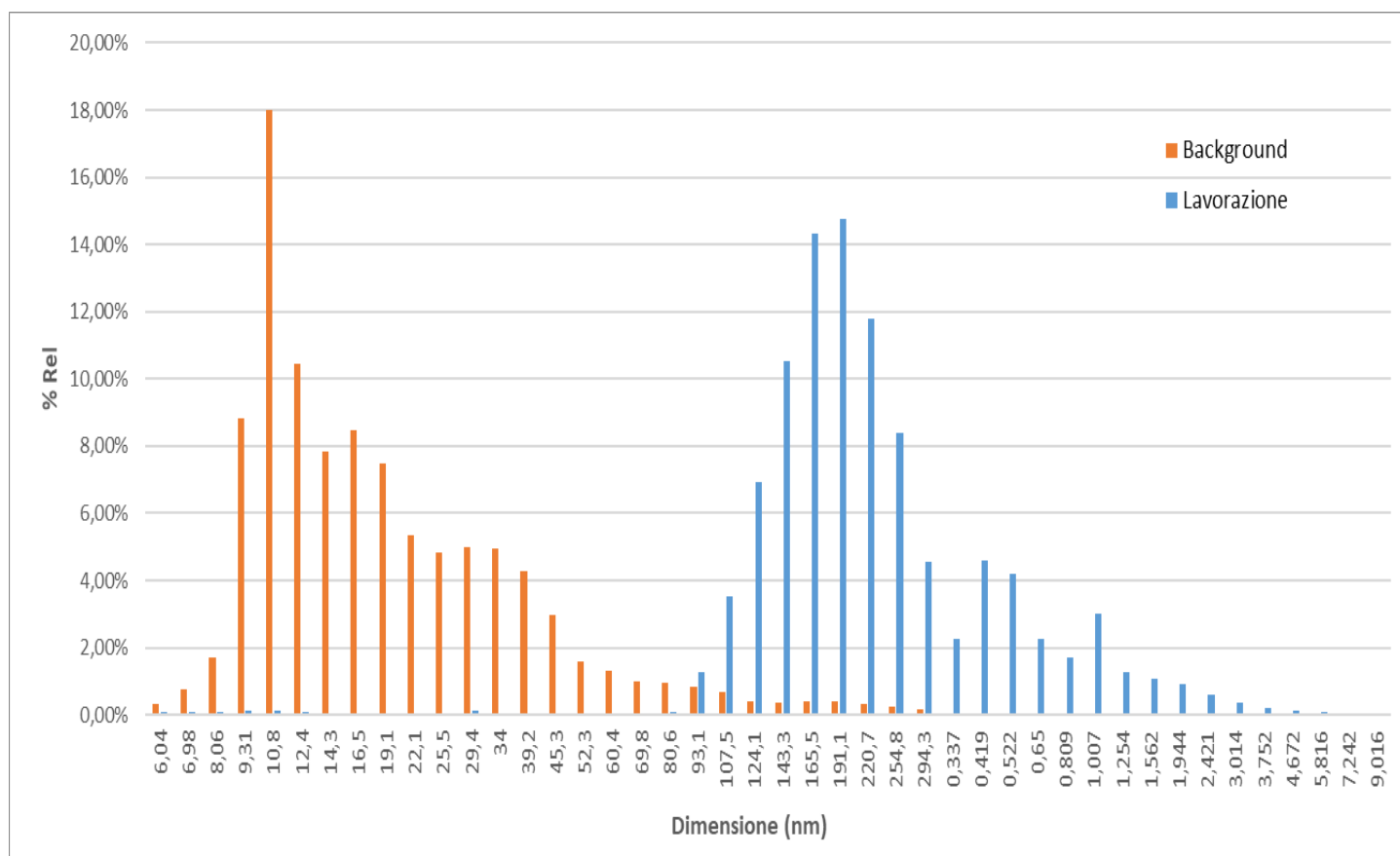


Figura 43 Distribuzione dimensionale durante il background e la lavorazione all'interno della glove box.

Le due distribuzioni dimensionali presentano profili molto diversi tra loro. Nel caso del background il contributo predominante è dato dalle particelle di piccole dimensioni di 10-12 nm e contributi estremamente ridotti o addirittura assenti delle particelle di dimensioni maggiori. Al momento dell'inizio della lavorazione, invece, la situazione cambia notevolmente, assumendo il profilo caratteristico della TiO_2 utilizzata. Il contributo dimensionale maggiore è dato dalle particelle comprese tra 143 e 220 nm, mentre quelle di dimensioni inferiori, predominanti nel background, risultano estremamente ridotte.

Nelle figure 44 a,b,c,d sono riportate le distribuzioni dimensionali dopo la fine della simulazione a distanza di circa un'ora ciascuna. Nella figura 44a si può notare come a distanza di un'ora dalla fine della simulazione sia ancora presente il profilo caratteristico delle nanoparticelle di titanio. A circa due ore (figura 44b), invece, si osserva come le particelle di TiO_2 siano ancora dominanti, anche se con una percentuale relativa ridotta rispetto alla situazione precedente. Questo è dovuto alla risalita del contributo dato dalle particelle di dimensioni inferiori, presenti nella fase iniziale del background. La figura 44c rappresenta la situazione a tre ore dalla fine

della simulazione. Si può osservare un nuovo profilo dimensionale: non è più presente il profilo caratteristico del TiO_2 e le particelle che si stanno spostando verso range dimensionali inferiori. Infine, nella figura 44d, è mostrata la situazione finale. Le particelle di dimensioni inferiori sono tornate a rappresentare il contributo maggiore e un profilo simile a quello del background. È tuttavia ancora presente all'interno della camera qualche residuo delle nanoparticelle di titanio, ma con contributi dati da particelle di dimensioni inferiori rispetto alle situazioni precedenti.

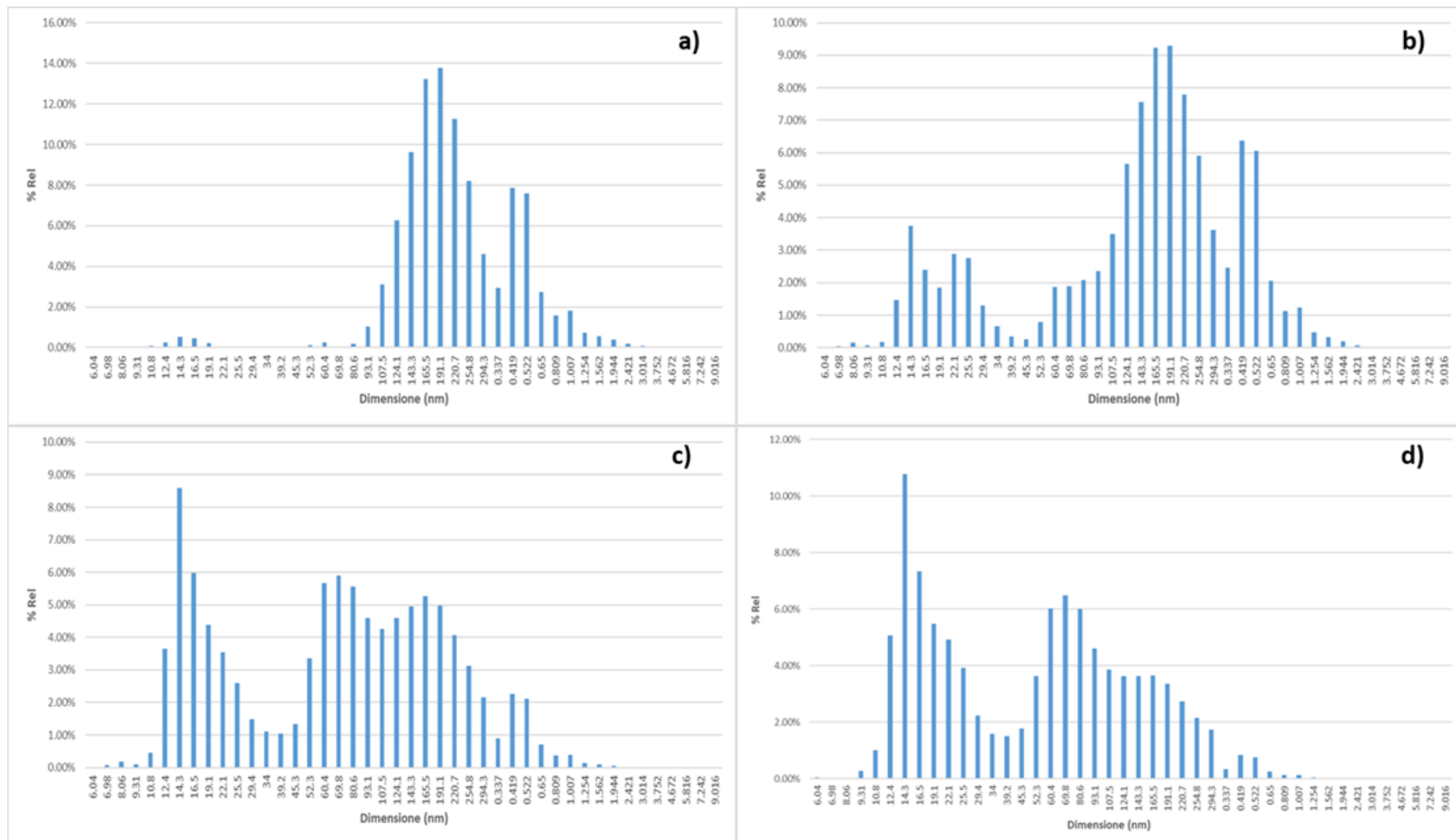


Figura 44 Distribuzioni dimensionali della TiO_2 nelle ore successive alla simulazione all'interno della glove box.

Le immagini SEM in alta risoluzione del campione di prova di nanoparticelle di TiO_2 sono rappresentate in figura 45a. Il campione è stato disperso in alcool isopropilico e sonicato per 15 minuti. La sospensione ottenuta è stata depositata su uno stub su cui precedentemente era stato posto un foglio di alluminio.

In figura 45b si mostra l'ingrandimento della zona, evidenziata in figura 45a da una forma circolare, in modo da poter apprezzare la morfologia tipica delle nanoparticelle di TiO_2 . In figura 46 sono esplicitate per alcune di loro (tabella 11) la dimensione longitudinale e trasversale, in accordo con le dimensioni fornite dal produttore, aventi media pari a 243 nm e deviazione standard di 81 nm. È possibile notare anche la presenza di alcune nanoparticelle di dimensioni inferiori (P9 e P10), potenzialmente compatibili con il metodo di produzione (top-down).

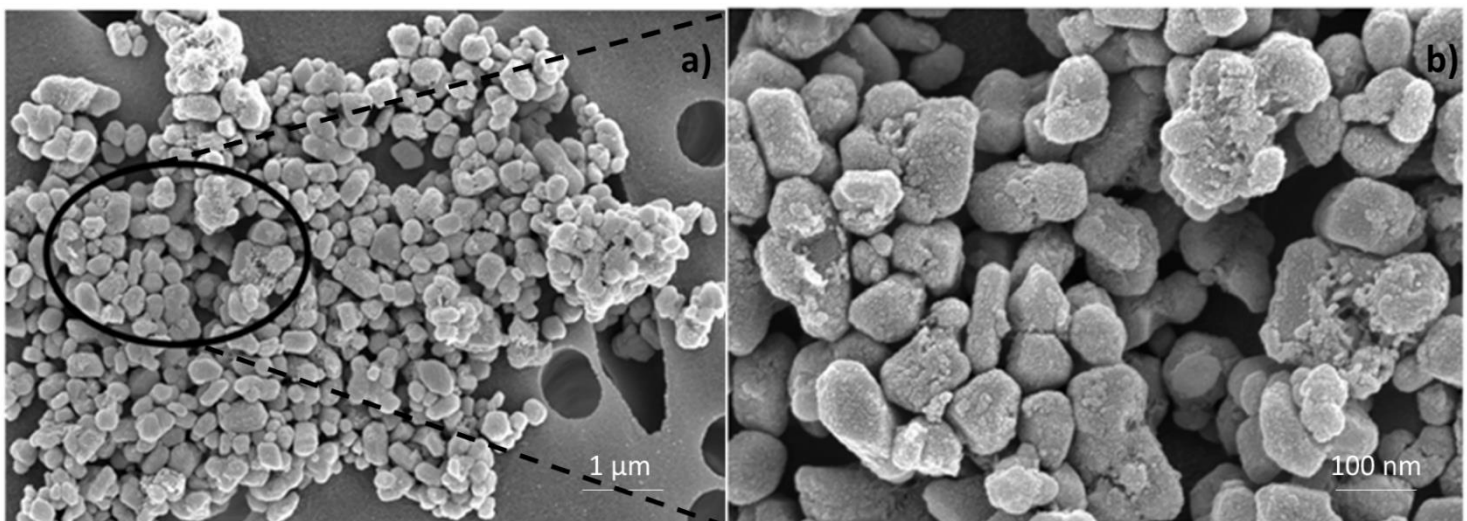


Figura 45 Immagini SEM in alta risoluzione del campione di prova di TiO_2 (a) ed ingrandimento della zona evidenziata in figura 45a (b).

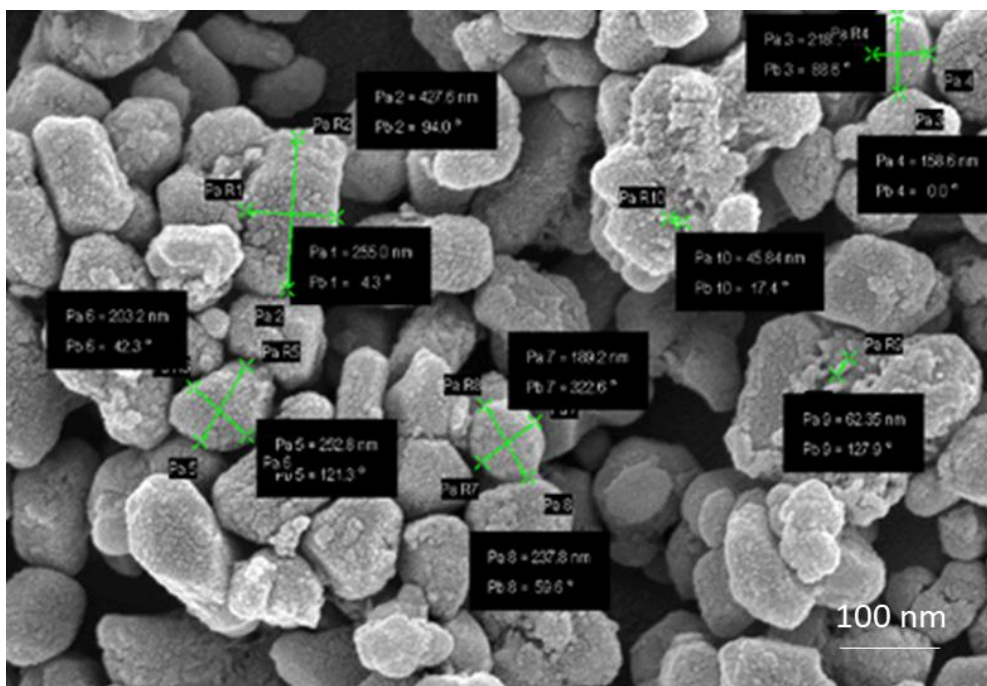


Figura 46 Dimensioni del campione di prova di TiO_2 .

Pa 1	255.0 nm	Pa 6	203.2 nm
Pa 2	427.6 nm	Pa 7	189.2 nm
Pa 3	218.0 nm	Pa 8	237.8 nm
Pa 4	158.6 nm	Pa 9	62.35 nm
Pa 5	252.8 nm	Pa 10	45.84 nm

Tabella 11 Dimensioni delle nanoparticelle di TiO_2 rappresentate in figura 46.

L'EDS (spectrum 12, figura 47b) evidenzia che le nanoparticelle mostrate in figura 47a sono composte da atomi di Ti (righe spettrali di emissione dei raggi X per la soglia K α 1 a 4512 eV, per la soglia K β 1 a 4933 eV e per la L1 a 528 eV).

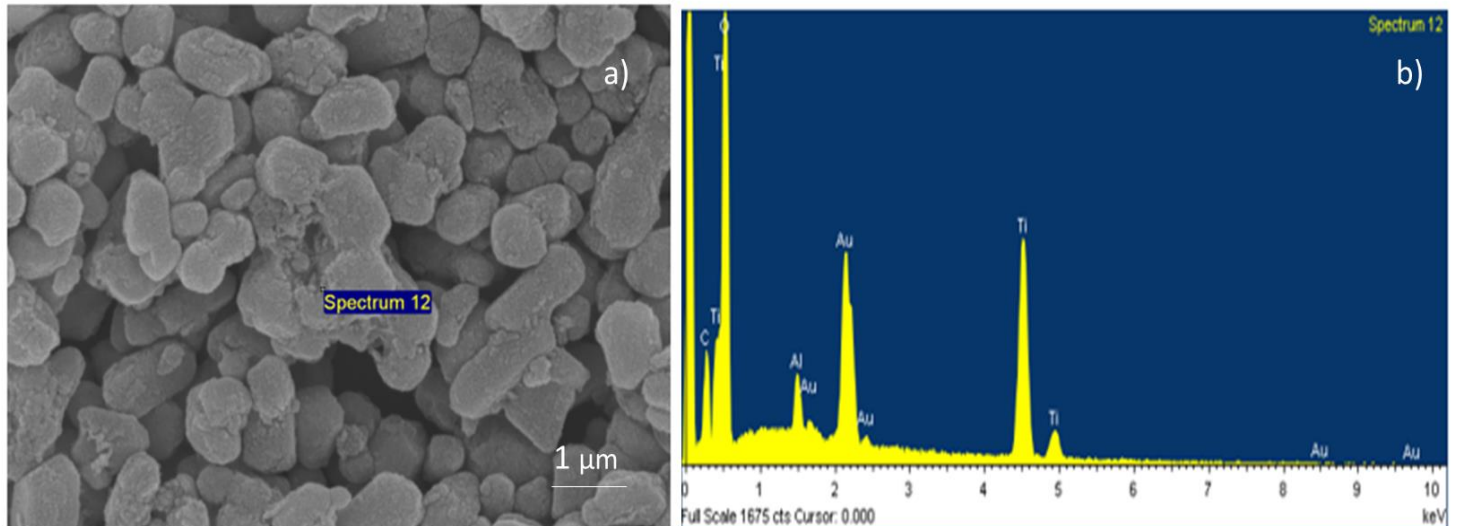


Figura 47 EDS delle nanoparticelle di TiO₂.

In figura 48a sono riportate le immagini SEM delle nanoparticelle di TiO₂ campionate all'interno della glove box. In figura 48b è mostrato l'ingrandimento della zona evidenziata in figura 48a da una forma circolare. In figura 49 è mostrato l'EDS puntuale corrispondente alla rispettiva area indicata dalle "x" in figura 48b. L'EDS (spectrum 5) mostra chiaramente le righe spettrali del titanio, non presenti invece nello spettro EDS relativo a una zona vuota del filtro (spectrum 7).

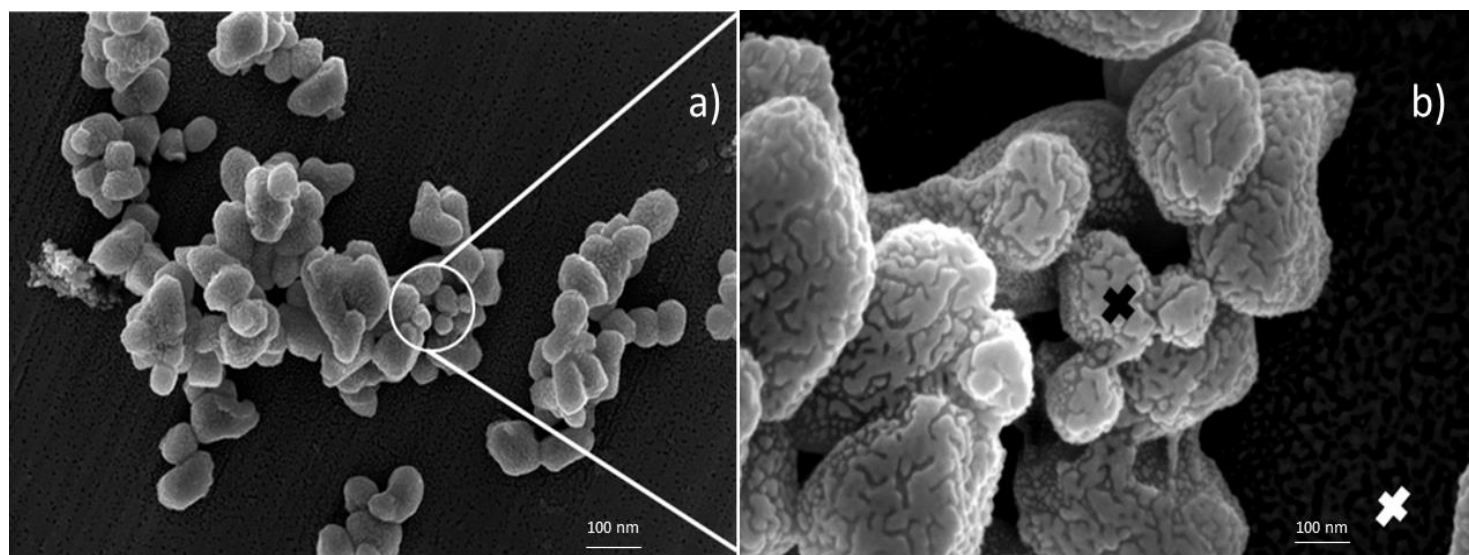


Figura 48 Immagini SEM in alta risoluzione delle particelle di TiO_2 raccolte tramite filtri dell'ELPI (a) ed ingrandimento della zona evidenziata in figura 48a (b).

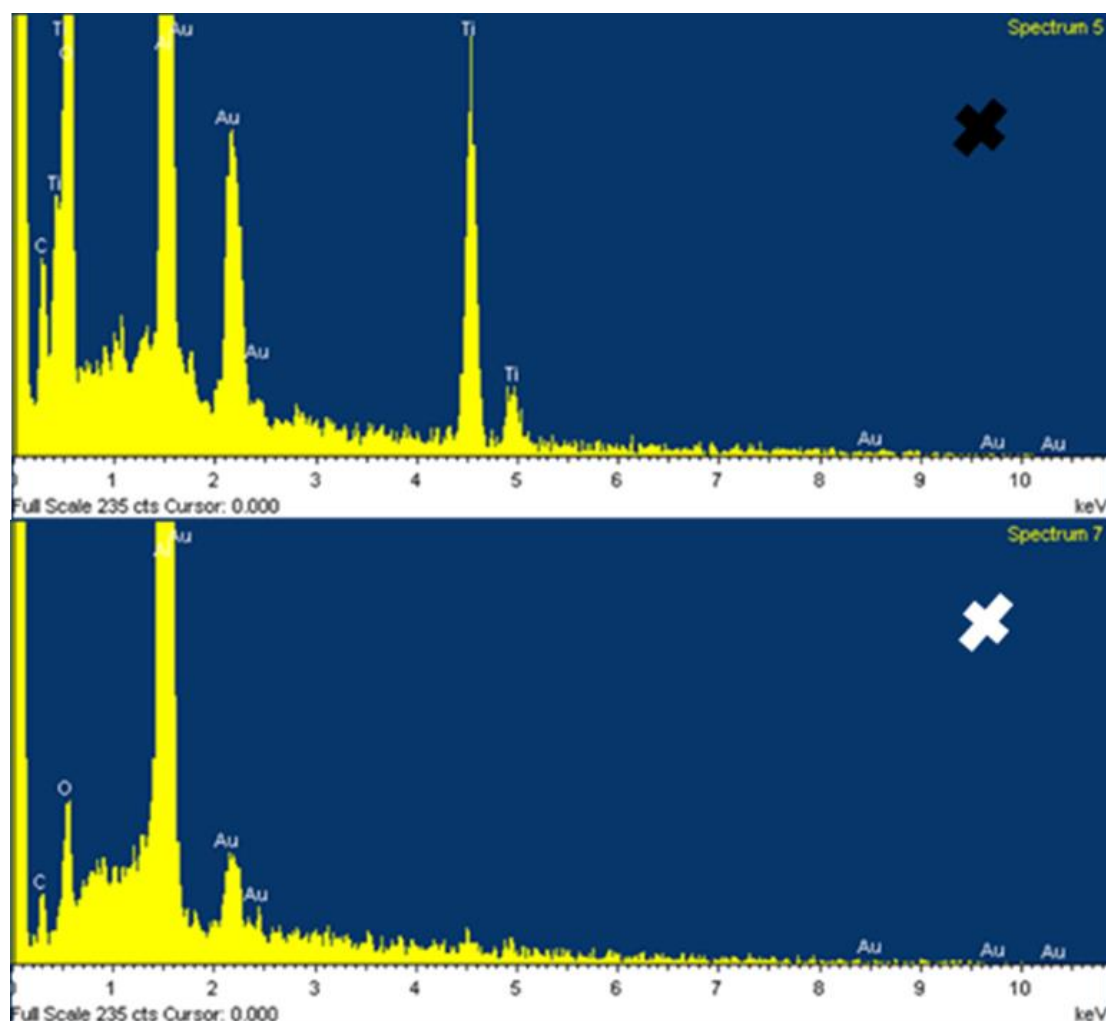


Figura 49 EDS puntuale delle aree evidenziate in figura 48b.

La mappa EDS in figura 50 mostra il contributo dei raggi X provenienti dagli atomi di titanio (rosso) e dagli atomi di ossigeno (verde) in corrispondenza delle nanoparticelle stesse. In tal modo la morfologia, le dimensioni e la composizione chimica caratterizzano le nanoparticelle utilizzate come nanoparticelle di TiO_2 .

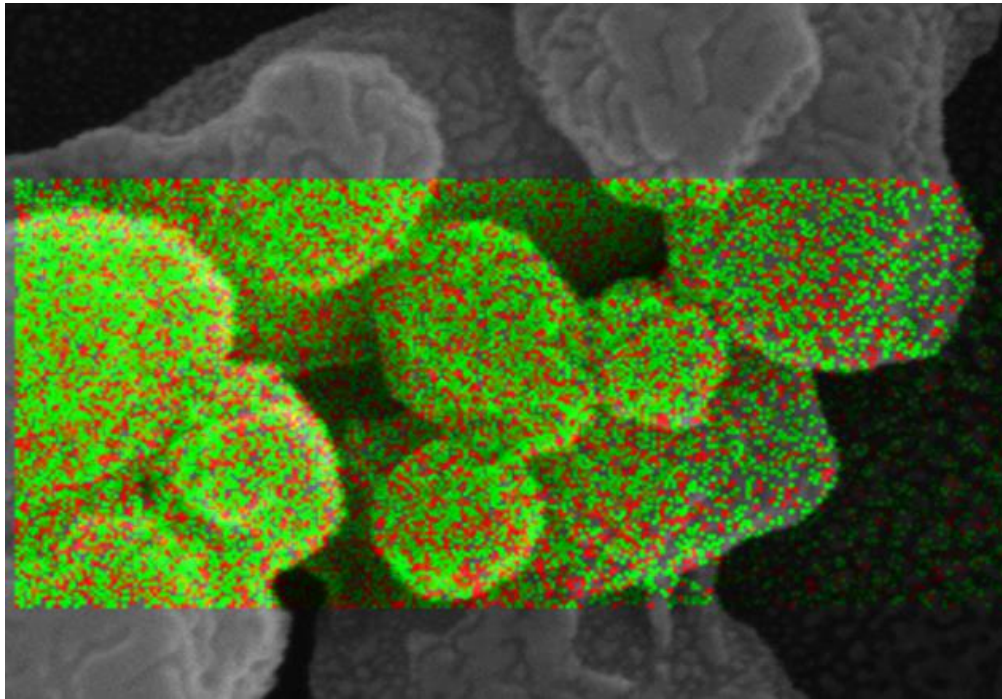


Figura 50 EDS della figura 48b. (titanio, rosso; ossigeno, verde).

2.4 SiO₂ - TiO₂

Nelle figure successive sono riportati i tempi di arrivo delle particelle nei diversi punti di prelievo delle strumentazioni dal momento dell'inizio della simulazione. Sono messi a confronto i risultati ottenuti con i due nanomateriali oggetto dello studio. I valori indicati sono stati ottenuti effettuando la media tra le tre repliche di ognuna delle situazioni rappresentate.

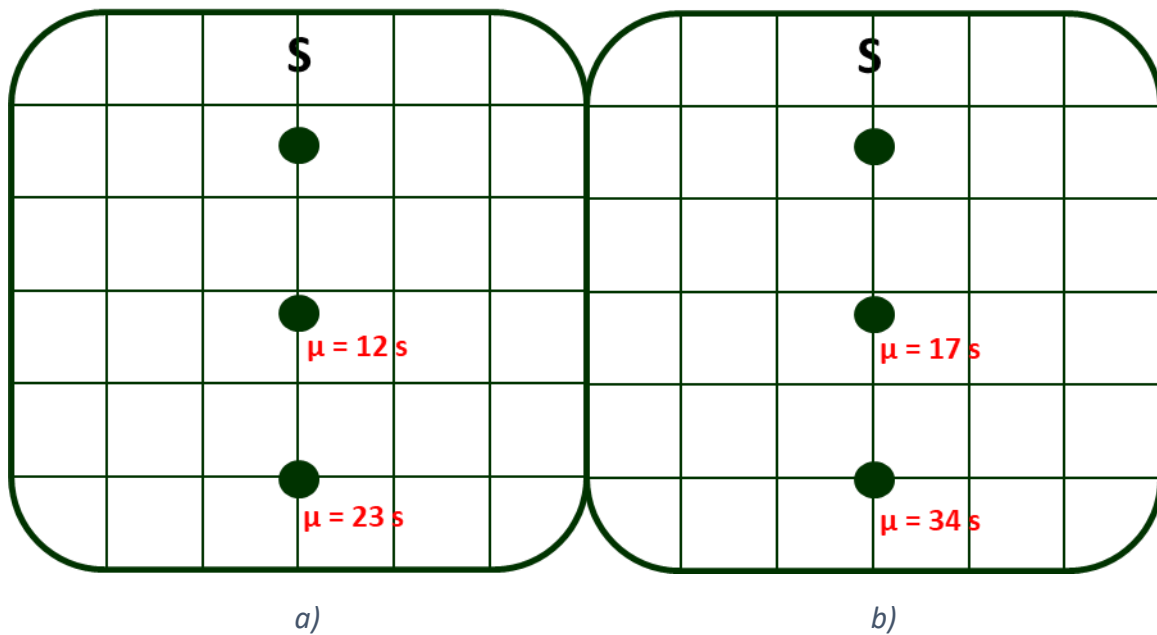


Figura 51 Confronto dei tempi di arrivo delle particelle per la misura della diffusione in profondità tra a) SiO₂ e b) TiO₂.

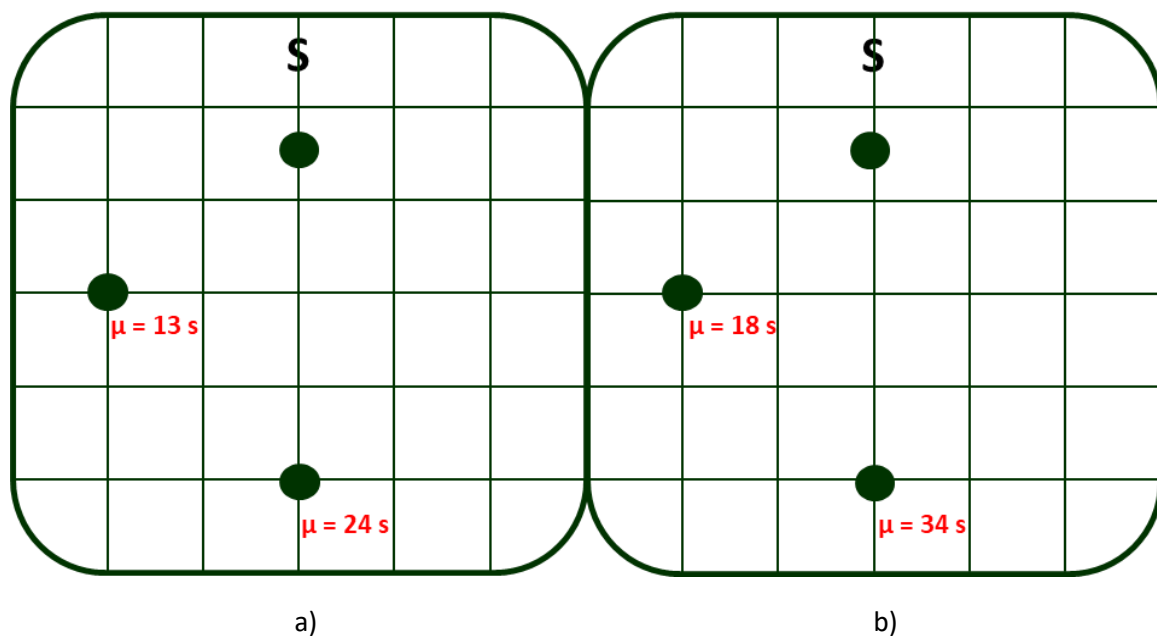


Figura 52 Confronto dei tempi di arrivo delle particelle per la misura della diffusione in larghezza sul lato sinistro tra a) SiO₂ e b) TiO₂.

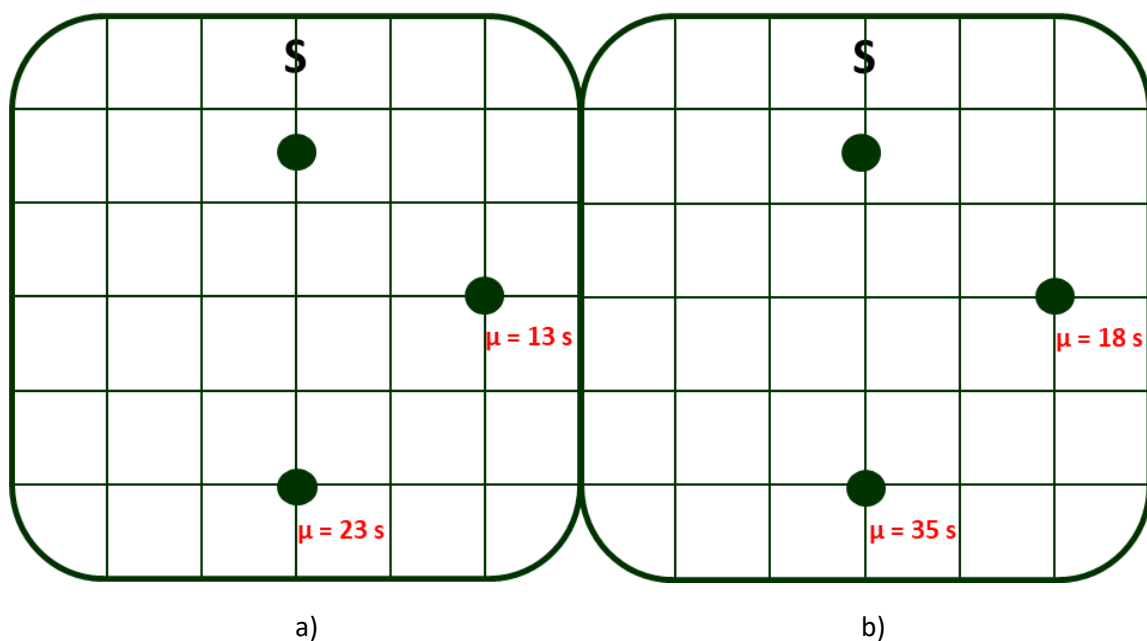


Figura 53 Confronto dei tempi di arrivo delle particelle per la misura della diffusione in larghezza sul lato destro tra a) SiO_2 e b) TiO_2 .

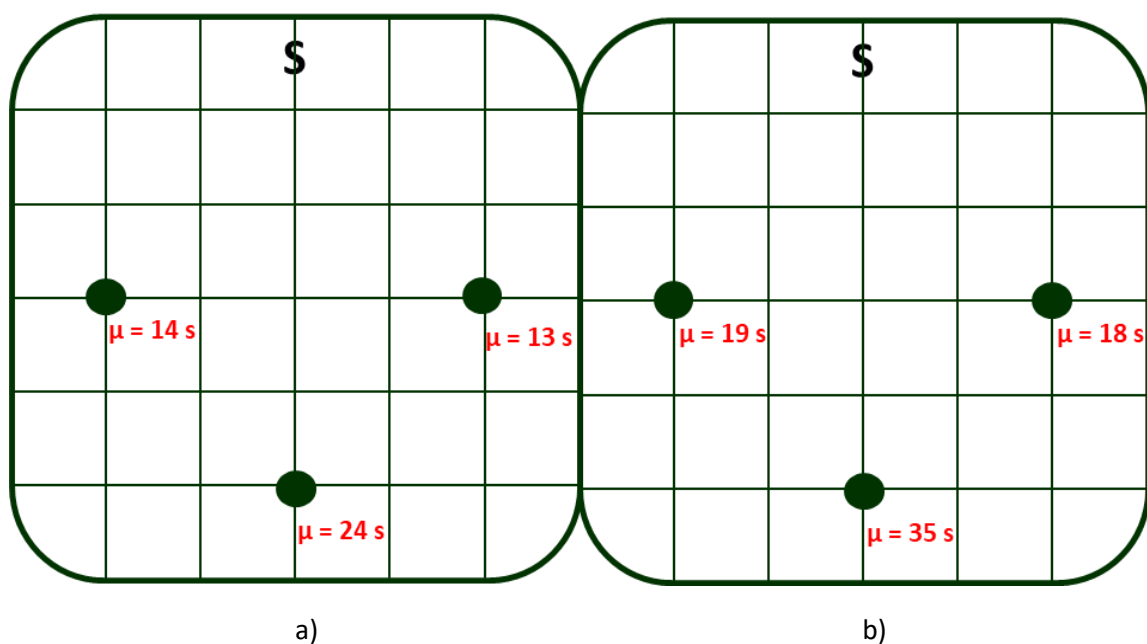


Figura 54 Confronto dei tempi di arrivo delle particelle per la misura della diffusione in larghezza sul lato destro tra a) SiO_2 e b) TiO_2 .

Dal confronto si può notare come i tempi di arrivo delle particelle di TiO_2 sono in tutti i casi ritardati rispetto a quelli della SiO_2 . Questo è dovuto al fatto che le particelle di SiO_2 hanno dimensioni di 25 nm mentre quelle di TiO_2 hanno dimensioni comprese tra 200 – 300 nm, quindi più pesanti e più lente nel diffondersi all'interno della camera.

CAPITOLO 3: Caso studio

Il caso studio, nel quale è stato utilizzato il modello sperimentale messo a punto in laboratorio, ha riguardato il Finishing and Bonding Laboratory del Centro Sviluppo Materiali (CSM), integrato in RINA Consulting dal 2013, il quale partecipa al programma Europeo Horizon 2020 num.760941 con il progetto Resistant dal titolo Large Riblet Surface with Super Hardness, Mechanical and Temperature Resistance by Nano Functionalization, che ha come obiettivo quello di identificare dei rivestimenti con caratteristiche di alta resistenza termica da applicare su motori a turbina.

Nel progetto sono state individuati due materiali nanostrutturati miscelati in diversa proporzione all'interno di due diverse vernici entrambe ad alta viscosità: la Demonstrator 1 LHT (DEMO 1) e la Demonstrator 2 MAN (DEMO 2).

L'attività lavorativa monitorata consiste nella deposizione di tali vernici tramite spruzzatura, su supporti metallici (figura 55). Nel primo caso la formulazione (DEMO 1) prevede una concentrazione di nanotubi di carbonio (MWCNTs) all'1% in peso; la seconda formulazione (DEMO 2) invece prevede una concentrazione allo 0,5% in peso sia di MWCNTs che di nanoclay, come riportato nelle tabelle 12 e 13.

Formulation Demonstrator 1 LHT					
Position	Raw Material	Typ	Supplier	CAS Number	WT%
	DOWSIL™RSN-0805 Resin	Binder	Dow	/	50,5
	Disperbyk 180	Additive	Altana	/	2,1
	Bayferrox 110	Pigment	Lanxess	1309-37-1	21,1
	Microcalc IT Extra	Extender	Elementis	14807-96-6	9,8
	Summe	/	/	/	100
	DOWSIL™RSN-0806 Resin	/	/	/	10,5
	byk 3700	/	/	/	5,0
	nano carbon tubi	Additive	/	/	1,0

Tabella 12 Composizione della vernice DEMO 1.

Formulation Demonstrator 2 MAN					
Position	Raw Material	Typ	Supplier	CAS Number	WT%
	DOWSIL™RSN-0805 Resin	Binder	Dow	/	53,3
	Disperbyk 180	Additive	Altana	/	2,0
	Bayferrox 110	Pigment	Lanxess	1309-37-1	16,0
	HeBoFill® 410	Extender	Henze Boron Nitride Products AG		12,0
	Zirkonoxid	Extender	Sigma Aldrich	1314-23-4	3,7
	SIKRON® SF 3000	Extender	Quarzwerte GmbH	/	3,0
	Microcalc IT Extra	Extender	Elementis	14807-96-6	10,0
	Summe	/	/	/	100
	nanotubi carbonio	Additive			0,5
	nanoclay	Additive	NANTO		0,5

Tabella 13 Composizione della vernice DEMO 2.



Figura 55 Spruzzatura di vernici su rivestimenti metallici.

3.1 Simulazione in glove-box

Inizialmente, all'interno della glove box è stata simulata la fase lavorativa riguardante l'attività di travaso; tale attività ha previsto l'utilizzo delle nanopolveri presenti nelle due vernici descritte nel paragrafo precedente. Sono stati misurati due parametri quali la concentrazione in numero e la distribuzione dimensionale, al fine di caratterizzarne il profilo di emissione.

Per quanto riguarda il campione di nanopolvere costituita da MWCNTs si riporta in figura 56 la concentrazione durante le tre ripetizioni dell'attività di travaso in un intervallo di tempo di circa 10 minuti; sono ben evidenti i tre picchi in corrispondenza di tale attività, massimo valore di concentrazione raggiunta è di circa 9000 $\#/cm^3$, rispetto al valore di fondo.

Sono state poi determinate le distribuzioni dimensionali delle tre ripetizioni e in figura 57 si riporta la percentuale relativa della media delle tre ripetizioni confrontate con le percentuali relative dei valori di background (mediati su 10 minuti). Si possono osservare due profili molto diversi: i valori relativi al background presentano una struttura ben definita a circa 10 nm, riconducibile al nucleation mode, caratteristica dell'aria ambiente. L'attività di travaso, invece, mette in evidenza un profilo dimensionale diverso che mostra la sua struttura più definita nel range compreso tra 165 e 220 nm.

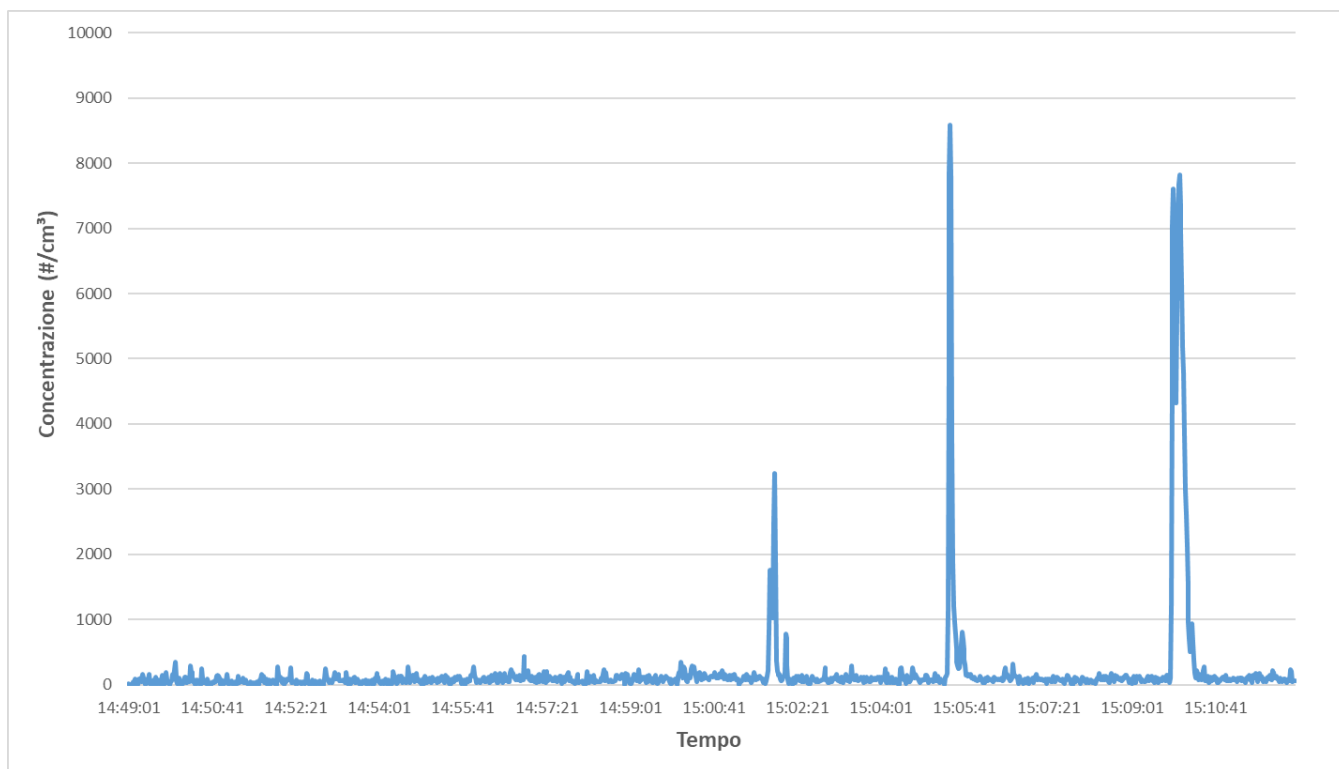


Figura 56 Concentrazione delle particelle durante la simulazione con la nanopolvere costituita da MWCNTs.

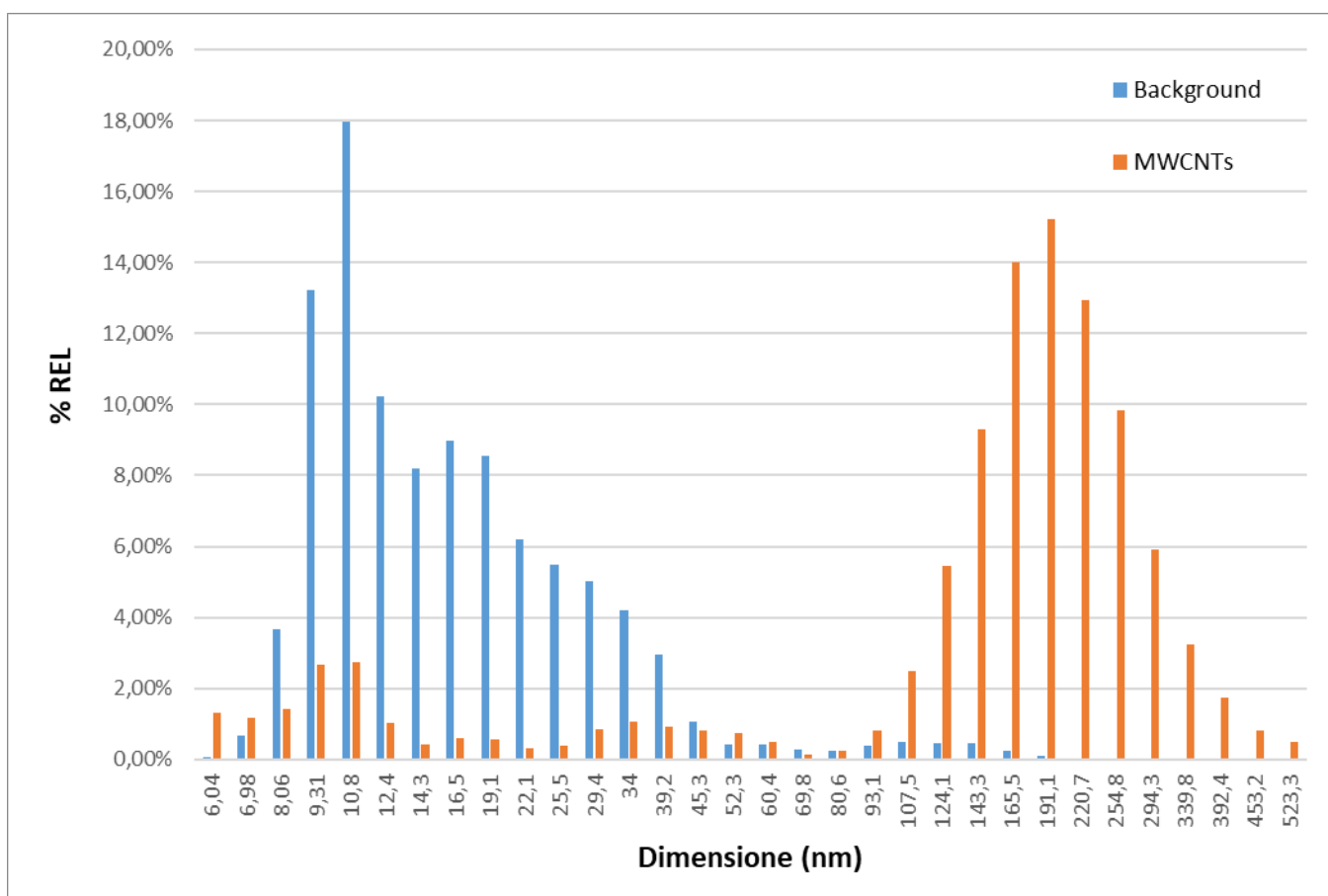


Figura 57 Percentuali relative della distribuzione dimensionale durante il background e l'attività del travaso del campione di polvere costituita da MWCNTs.

In figura 58 è riportata la concentrazione delle particelle durante la simulazione del travaso utilizzando la nanopolvere costituita da MWCNTs e nanoclay. Anche in questo caso, sono ben evidenti i quattro picchi (massimo valore di contrazione raggiunto è di circa 25000 part/cm³) generati dalle quattro ripetizioni dell'attività di travaso delle nanopolveri in un intervallo di tempo di circa 4 minuti.

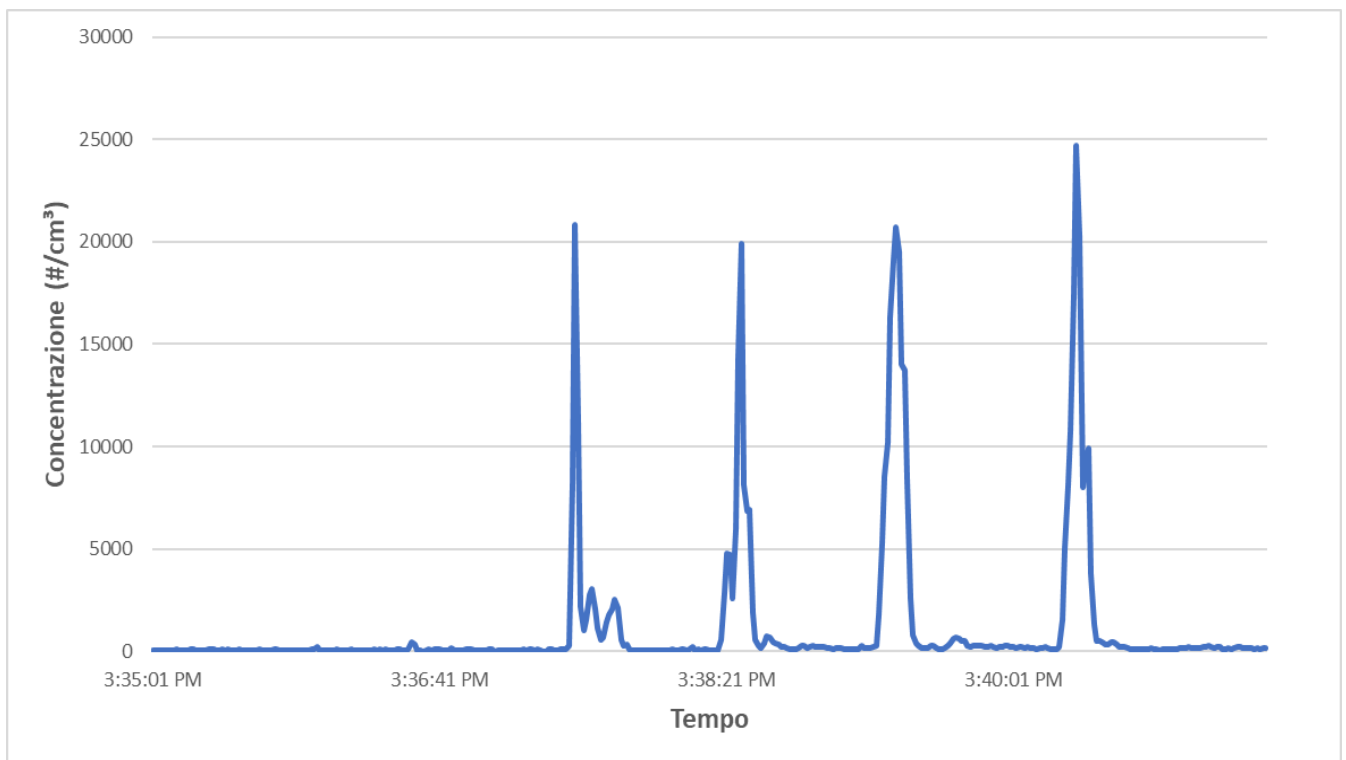


Figura 58 Concentrazione delle particelle durante la simulazione con la nanopolvere contenente MWCNTs e nanoclay.

Analogamente al caso precedente, si riporta in figura 59 il confronto tra i valori mediati in 4 minuti della percentuale relativa della distribuzione dimensionale misurata nel background e quella durante le ripetizioni dell'attività di travaso. La distribuzione dei valori relativi della distribuzione dimensionale del background, come visto in precedenza, mostrano una struttura ben definita a circa 10 nm. Di contro, durante l'attività di travaso, si può osservare un cambiamento nella distribuzione dimensionale all'interno della glove box rispetto ai valori di fondo; si possono infatti ben distinguere almeno due contributi tra 80 nm e 500 nm.

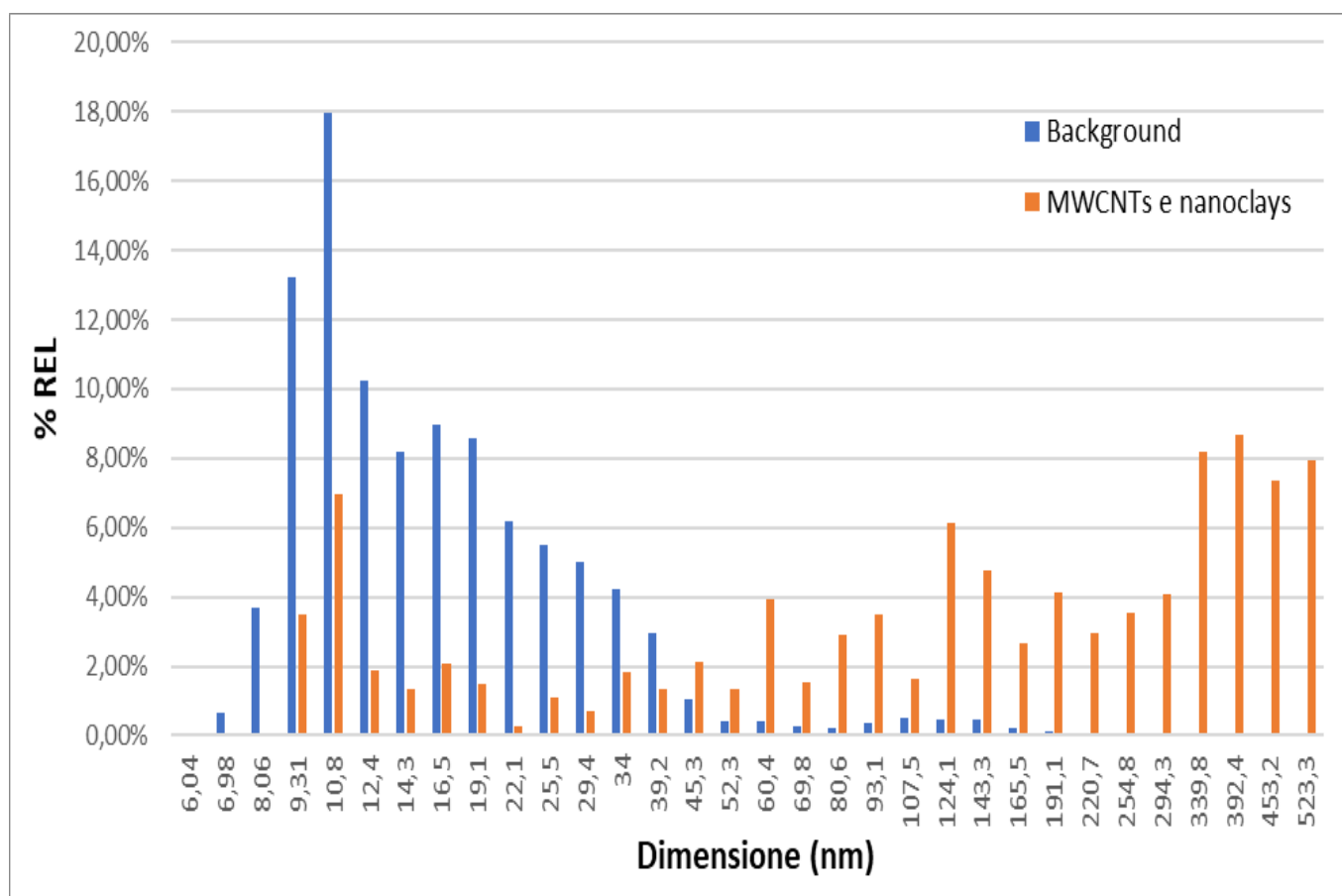


Figura 59 Percentuali relative della distribuzione dimensionale durante il background e l'attività del travaso del campione di polvere costituito da MWCNTs e nanoclay.

3.2 Misure in ambiente di lavoro

È stato applicato il modello sperimentale messo a punto all'interno della glove box nel laboratorio del CSM, in cui sono state depositate le due vernici contenenti rispettivamente MWCNTs e MWCNTs con le nanoclay. Gli strumenti sono stati posizionati nel laboratorio cercando di rispettare il più fedelmente possibile le distanze, in proporzione, studiate all'interno della glove box, come riportato nelle figure 60, 61 e 62. I punti di prelievo sono stati quindi posizionati rispetto alla sorgente, indicata con la lettera S in figura 60, sul lato destro, in posizione centrale e sul lato sinistro. Sono state considerate due successive deposizioni relativamente a DEMO 1 e a DEMO 2 in cui il DiSCmini (UF5) è stato posizionato sulla sorgente S, rappresentata dall'attività svolta dall'operatore e il CPC posizionato in posizione centrale rispetto alla stessa. In DEMO 1 il DiSCmini (UF3) è stato posizionato sul lato sinistro rispetto a S mentre in DEMO 2 sul lato destro.

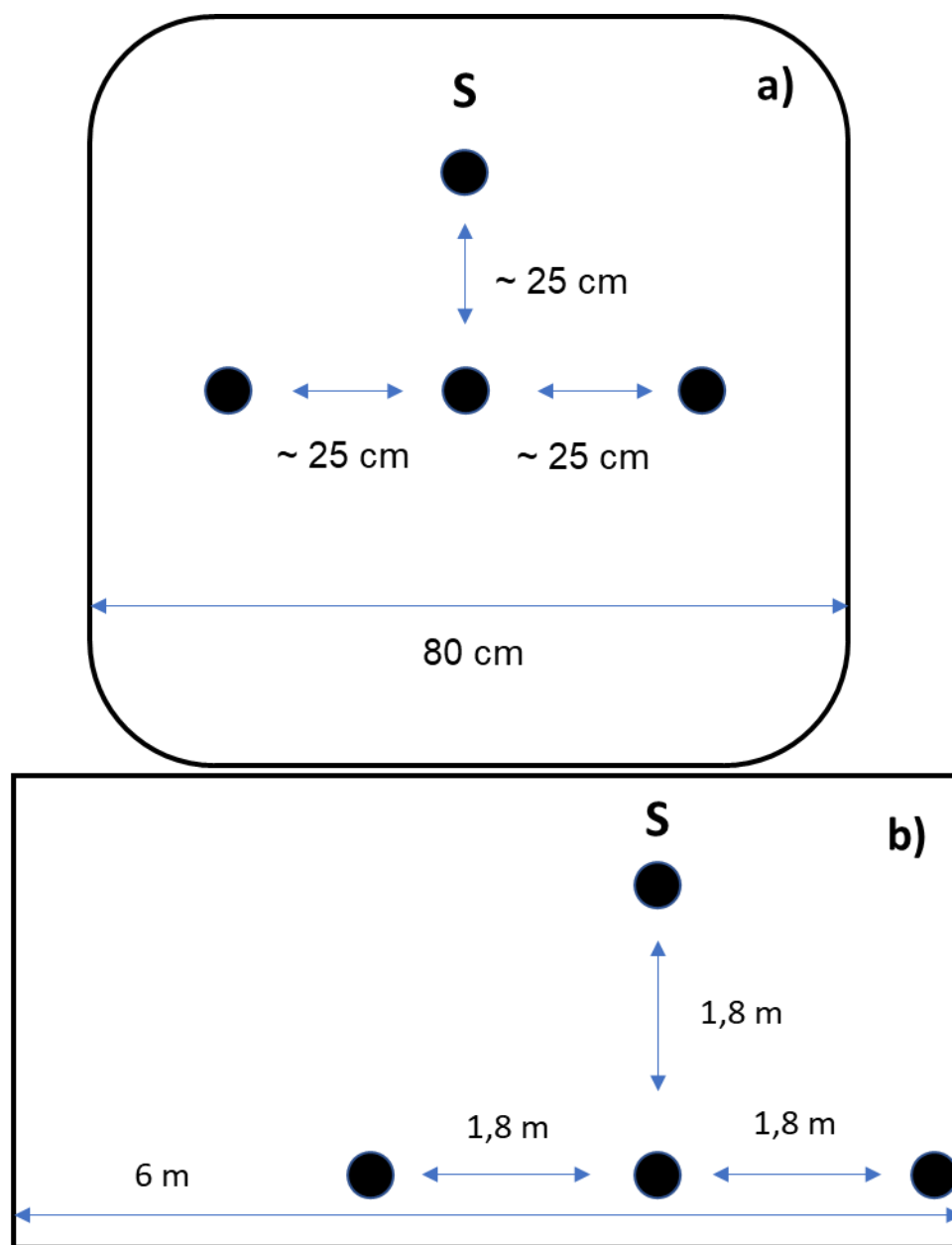


Figura 60 Disposizioni delle strumentazioni all'interno della glove box (a) e del laboratorio (b).



Figura 61 Disposizione degli strumenti all'interno del laboratorio: UF5= sull'operatore, UF3= lato sinistro. CPC= posizione centrale (DEMO 1).



Figura 62 Disposizione degli strumenti all'interno del laboratorio: UF5= sull'operatore, UF3= lato destro. CPC= posizione centrale (DEMO 2).

3.3 Risultati e discussioni

Durante la prima lavorazione (DEMO 1), il profilo di emissione delle cinque misurazioni effettuate dall'UF5 è riportato in figura 63. Si possono ben vedere i picchi caratteristici della deposizione sui cinque supporti metallici. In seguito, si evidenzia un nuovo aumento della concentrazione di particolato coincidente con l'inizio della fase di pulizia degli strumenti utilizzati durante la deposizione.

In figura 64 viene riportato il confronto tra il CPC e l'UF3, rispettivamente in posizione centrale e laterale sinistra rispetto alla sorgente. Si può notare come le particelle vengano rilevate con diversi secondi di anticipo nella posizione centrale rispetto a quella laterale, sia durante la deposizione che durante la pulizia degli apparati sperimentali.

Si nota inoltre un effetto di diluizione dovuto alla maggiore distanza dalla sorgente emissiva, questo influisce sia sulle concentrazioni diminuendone l'intensità, sia sulla distinzione delle singole deposizioni non permettendone la distinzione.

In DEMO 2, il profilo di emissione della sorgente (UF5 posizionato sull'operatore), è rappresentato in figura 65. Come in precedenza, la vicinanza con la fonte emissiva rende ben evidenti i picchi generati dalla lavorazione e dalla pulizia. Dal confronto tra il CPC e l'UF3 (UF3 spostato nel lato destro) riportato in figura 66 si evidenzia anche in questo caso un effetto della diluizione dovuto alla distanza come già visto in DEMO 1. Inoltre, si può notare, diversamente da quanto avvenuto in precedenza, come le particelle giungano in un primo momento lateralmente e successivamente in posizione centrale.

Dalla combinazione dei risultati ottenuti nelle due lavorazioni si può giungere alla determinazione della direzione di diffusione delle particelle all'interno del laboratorio: queste giungono inizialmente sul lato destro, poi si diffondono verso la posizione centrale ed infine proseguono verso il lato opposto del laboratorio. Questo può essere riconducibile al fatto che le particelle fuoriescono dalla cappa maggiormente verso il lato destro in quanto l'operatore effettua la lavorazione con la mano destra e pone il corpo sul lato sinistro ne ostacola la diffusione. Inoltre, un'ulteriore prova è data dal fatto che le concentrazioni generate alla sorgente subiscono un decremento progressivo nel senso di diffusione individuato, ovvero maggiori sul lato destro e a decrescere proseguendo verso il lato sinistro.

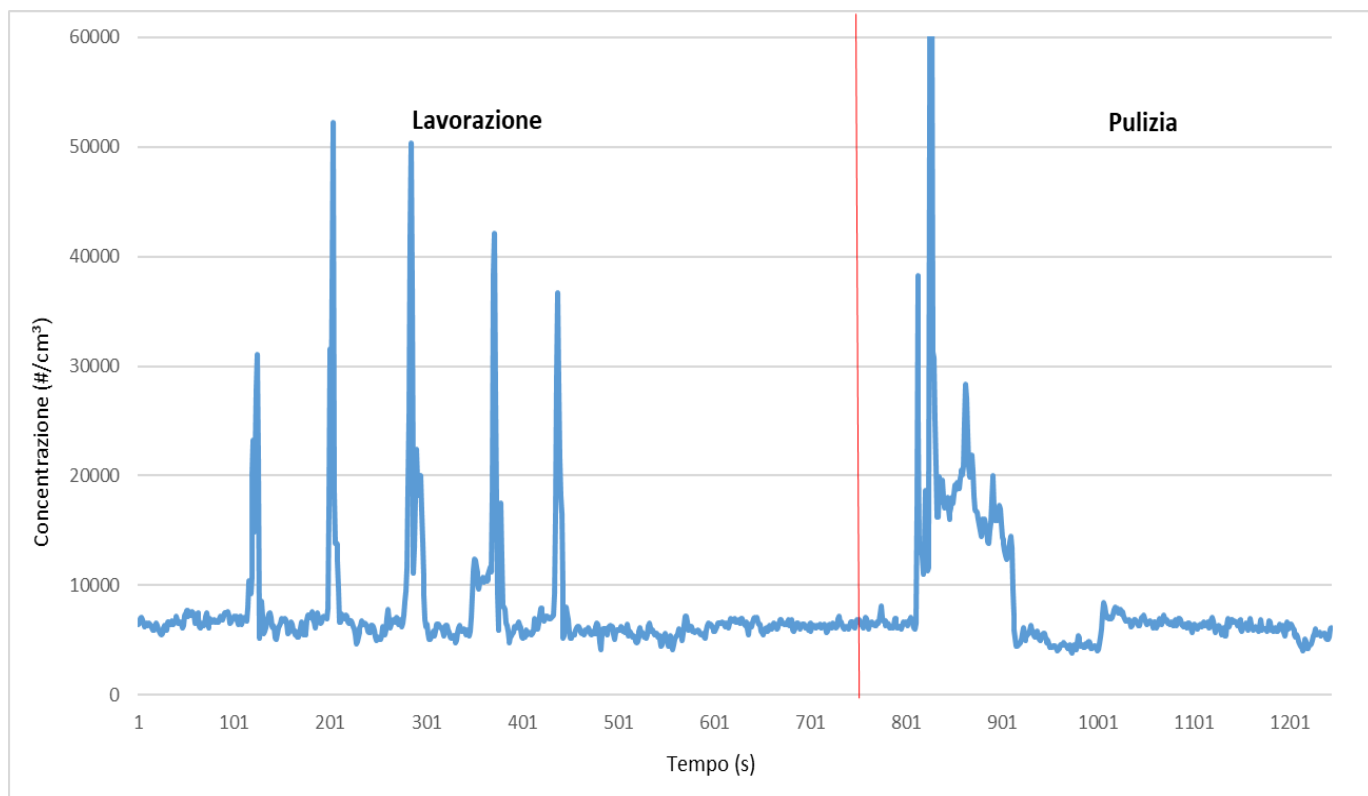


Figura 63 Profilo di emissione dell'UF5, posizionato sull'operatore durante la prima lavorazione.

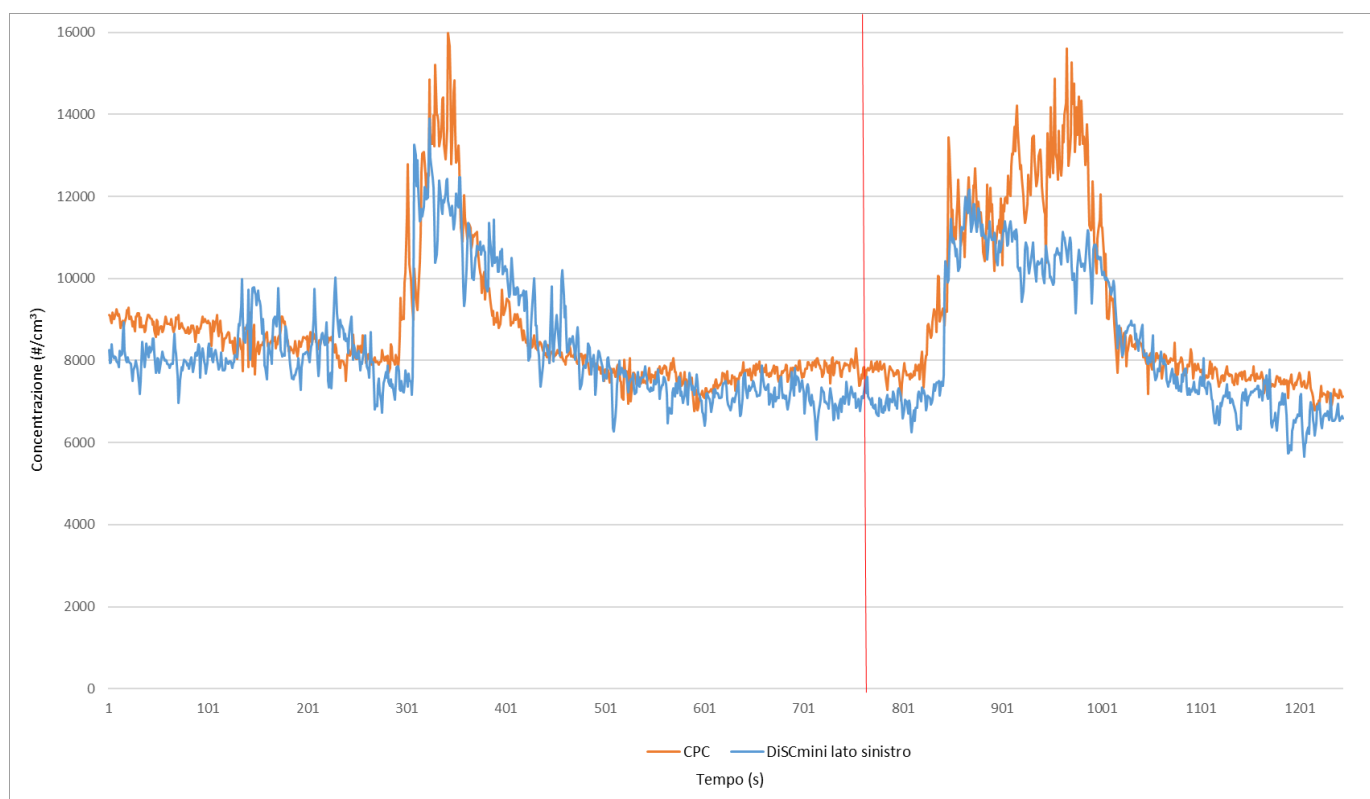


Figura 64 Confronto tra il CPC (posto centralmente) e l'UF3 (posto nel lato sinistro) durante la prima lavorazione.

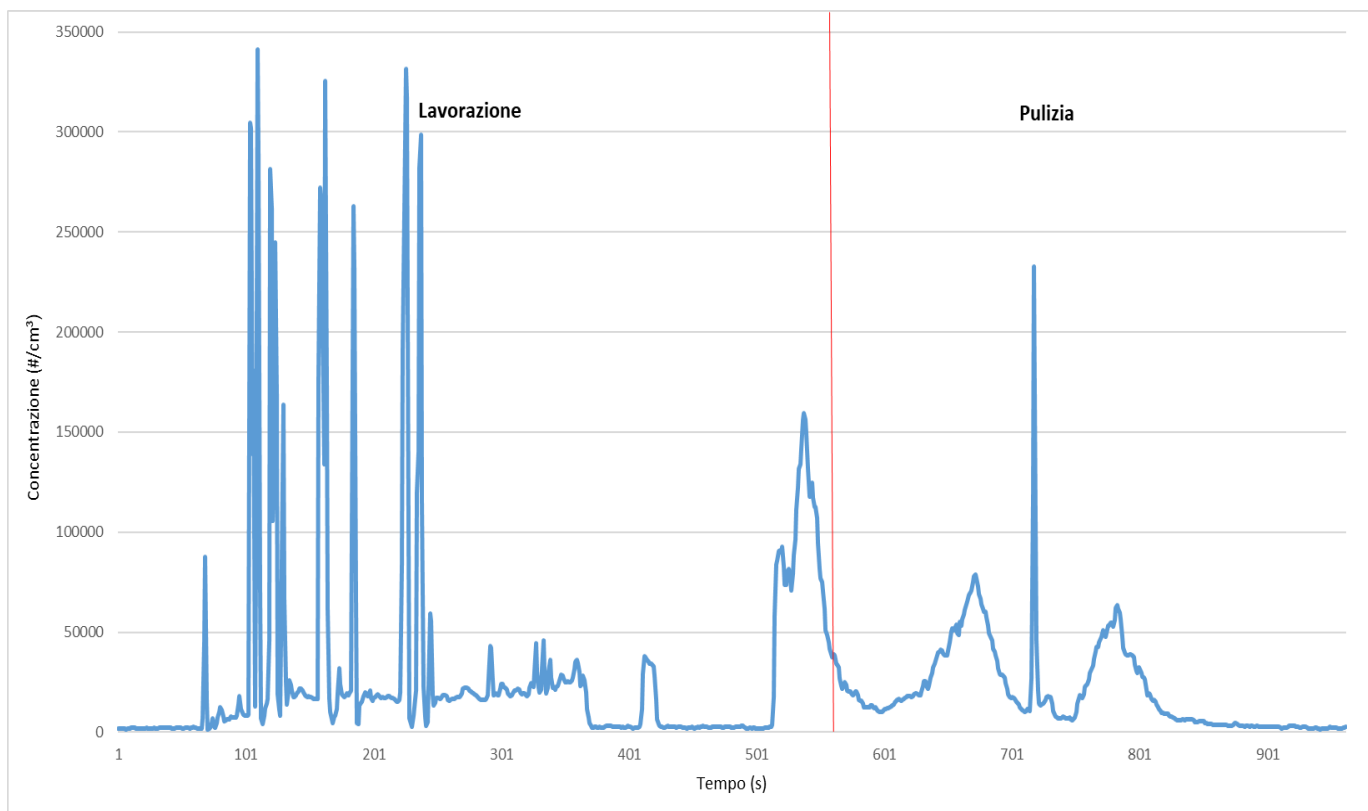


Figura 65 Profilo di emissione dell'UF5, posizionato sull'operatore durante la seconda lavorazione.

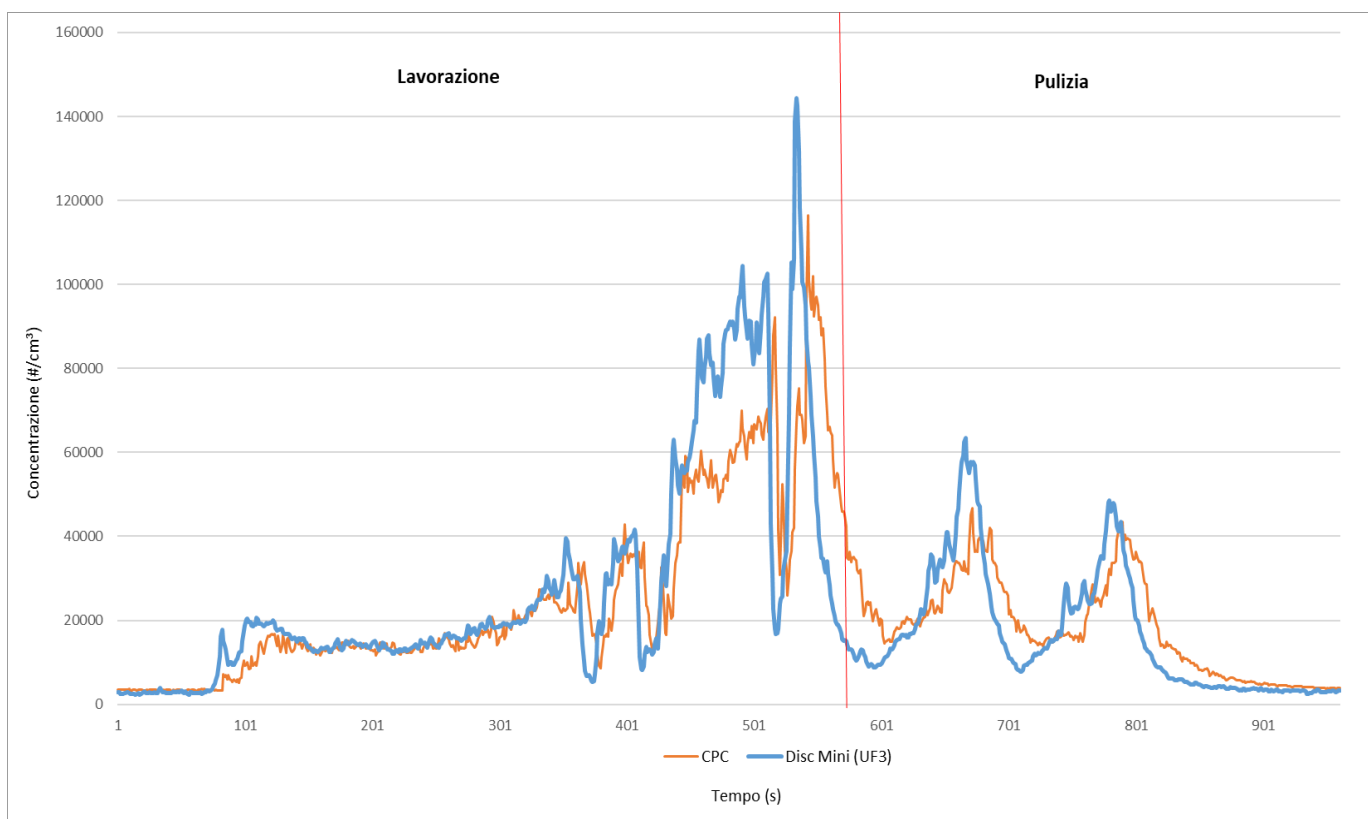


Figura 66 Confronto tra il CPC (posto centralmente) e l'UF3 (posto nel lato destro) durante la seconda lavorazione.

La figura 67 rappresenta il confronto tra la distribuzione dimensionale del background e le due fasi di lavorazione e pulizia. Si possono notare due profili estremamente diversi: nel background è presente un profilo bimodale, con il primo contributo dato dalle particelle di dimensioni più piccole tra i 6 nm e 10 nm (nucleation mode) e un secondo importante contributo dato dalle particelle tra 60 nm e 143 nm (accumulation mode). Durante la lavorazione e la pulizia, invece, si osserva un cambiamento nella distribuzione dimensionale, favorendo la formazione di particelle comprese nel range 9 – 34 nm.

La figura 68 mostra il confronto tra la distribuzione dimensionale della lavorazione con quello della fase di pulizia. Durante la lavorazione si generano particelle di dimensioni inferiori, con il maggior contributo dato da quelle comprese nell'intervallo dimensionale tra 9 e 10 nm. La fase di pulizia, invece, genera particelle di dimensioni più grandi, con il maggior contributo rappresentato dal range 29 – 34 nm.

L'unione dei due profili genera il profilo dimensionale di colore azzurro presente nella figura 67, rappresentato una sorta di media tra la fase della lavorazione, e quindi dell'applicazione delle vernici sui supporti metallici, e la fase della pulizia.

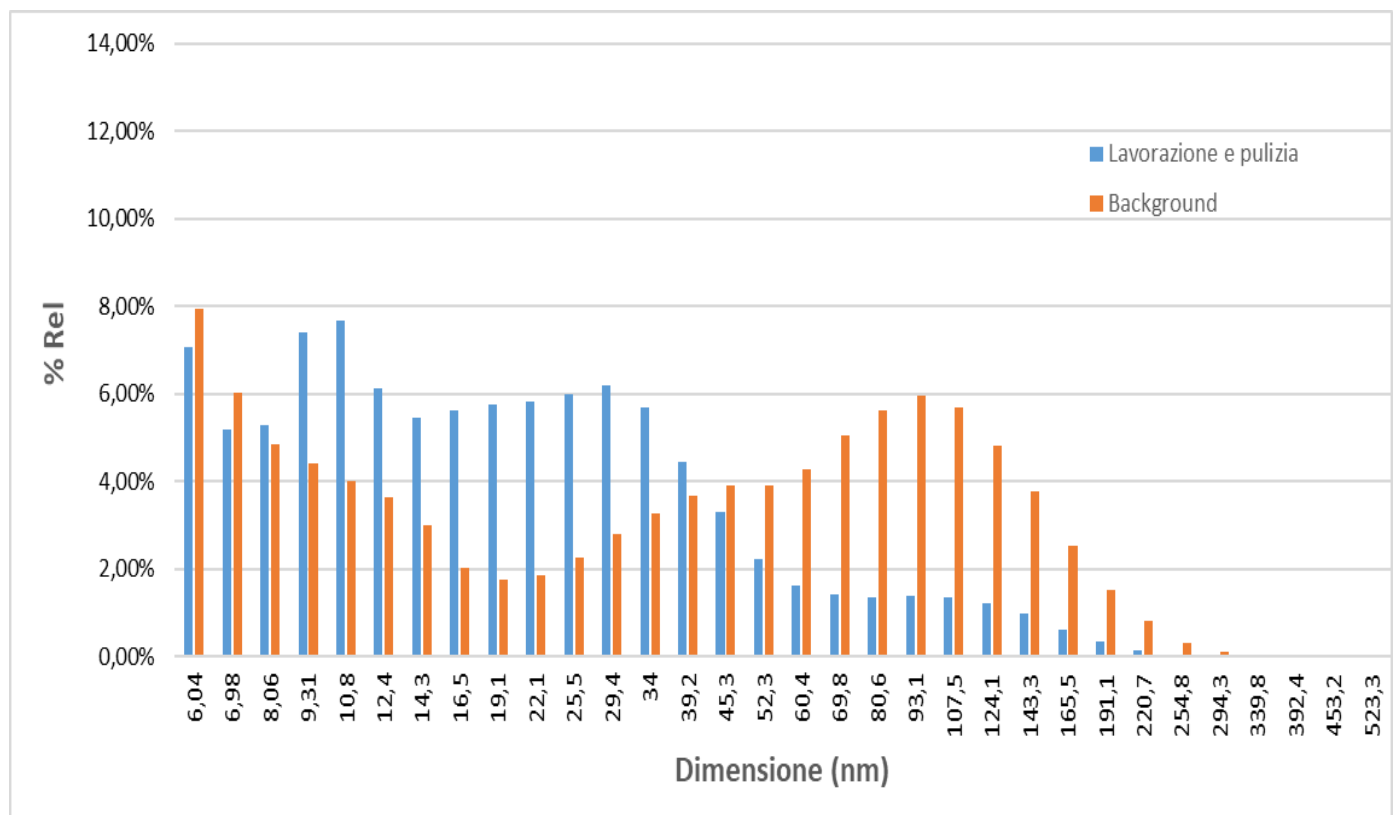


Figura 67 Percentuali relative della distribuzione dimensionale durante il background e la lavorazione.

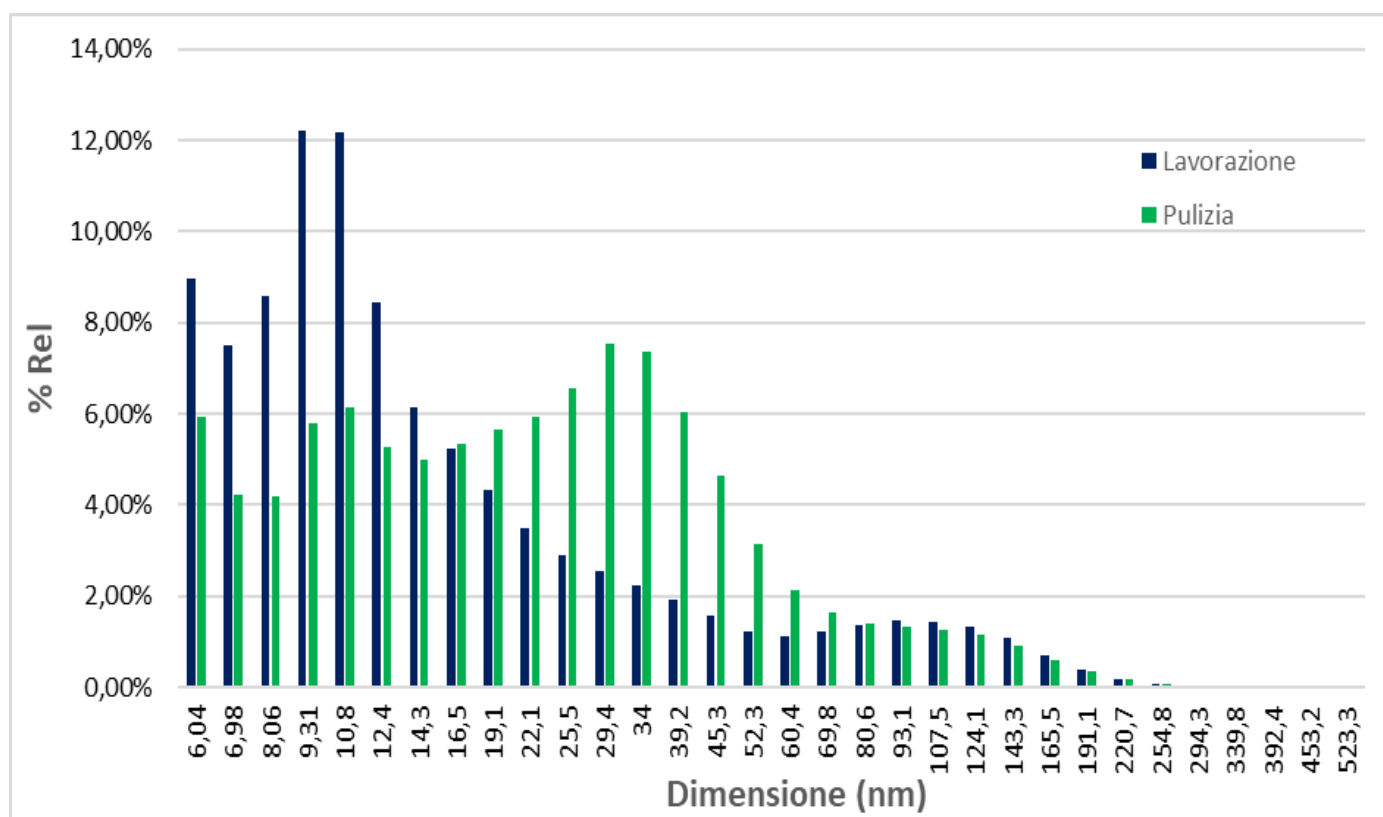


Figura 68 Percentuali relative della distribuzione dimensionale durante la lavorazione e la pulizia.

Dallo studio delle distribuzioni dimensionali risulta evidente come i profili di emissione studiati in glove box delle polveri componenti le vernici, non coincidano con quelli individuati nel luogo di lavoro. La ragione di tale discrepanza risiede nel fatto che le polveri vengono miscelate all'interno delle vernici e quindi depositate tramite spruzzatura, assumendo così il profilo emissivo dell'aerosol generato.

Risulta di conseguenza indispensabile ai fini della loro caratterizzazione l'utilizzo di altre tecniche analitiche quali ad esempio l'analisi in microscopia elettronica (TEM e SEM).

In figura 69 è riportata l'analisi TEM del campione DEMO 1 raccolto tramite impattore, posto alla destra dell'operatore, come rappresentato in figura 55. Il campione è stato preparato facendo sonicare il filtro dell'impattore per 15 minuti in alcool isopropilico. Successivamente, con il metodo drop casting è stata prelevata una parte della sospensione ottenuta e posta sul retino di nickel per l'analisi TEM. La direzione longitudinale del particolato analizzato è di diversi μm , come si può notare in figura 69a; nella zona indicata dal numero "1", è stata effettuata l'analisi EDS, determinando così quali atomi fossero presenti nella zona analizzata (figura 69b). Si può notare la presenza di elementi come silicio, cromo, ferro che hanno riscontro nella composizione in peso del DEMO 1 in tabella 12. L'ingrandimento dell'area racchiusa nella cornice rossa in figura 69a è rappresentato nella figura 70a. Dal momento che i MWCNTs possono essere pensati come costituiti da più fogli di grafene (singolo strato della grafite) arrotolati su sé stessi mantenendo la tipica distanza interpolare di 0,340nm, è ben evidente come la struttura ordinata di piani in figura 70b possa essere ricondotta alla struttura dei MWCNTs. Il profilo di linea mette in evidenza proprio la distanza interplanare pari a 0.365 nm (figura 70c).

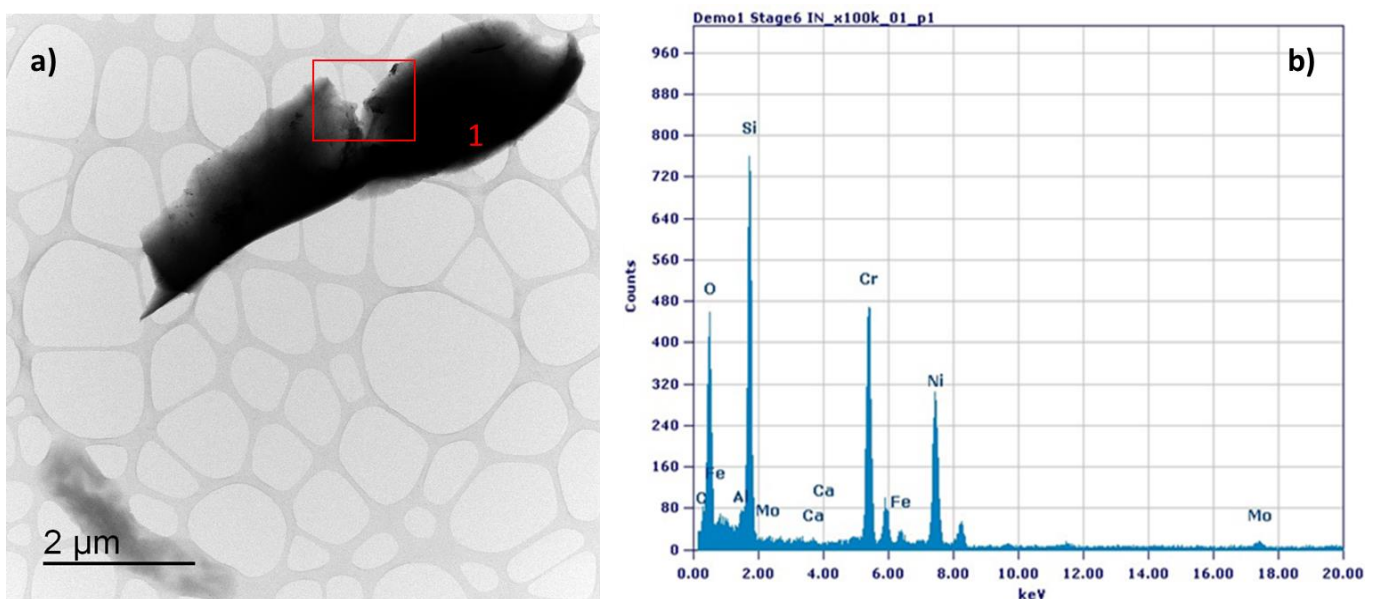


Figura 69 Analisi TEM del campione DEMO 1. Sezione longitudinale del campione (a) e EDS puntuale della zona indicata dal numero "1" (b).

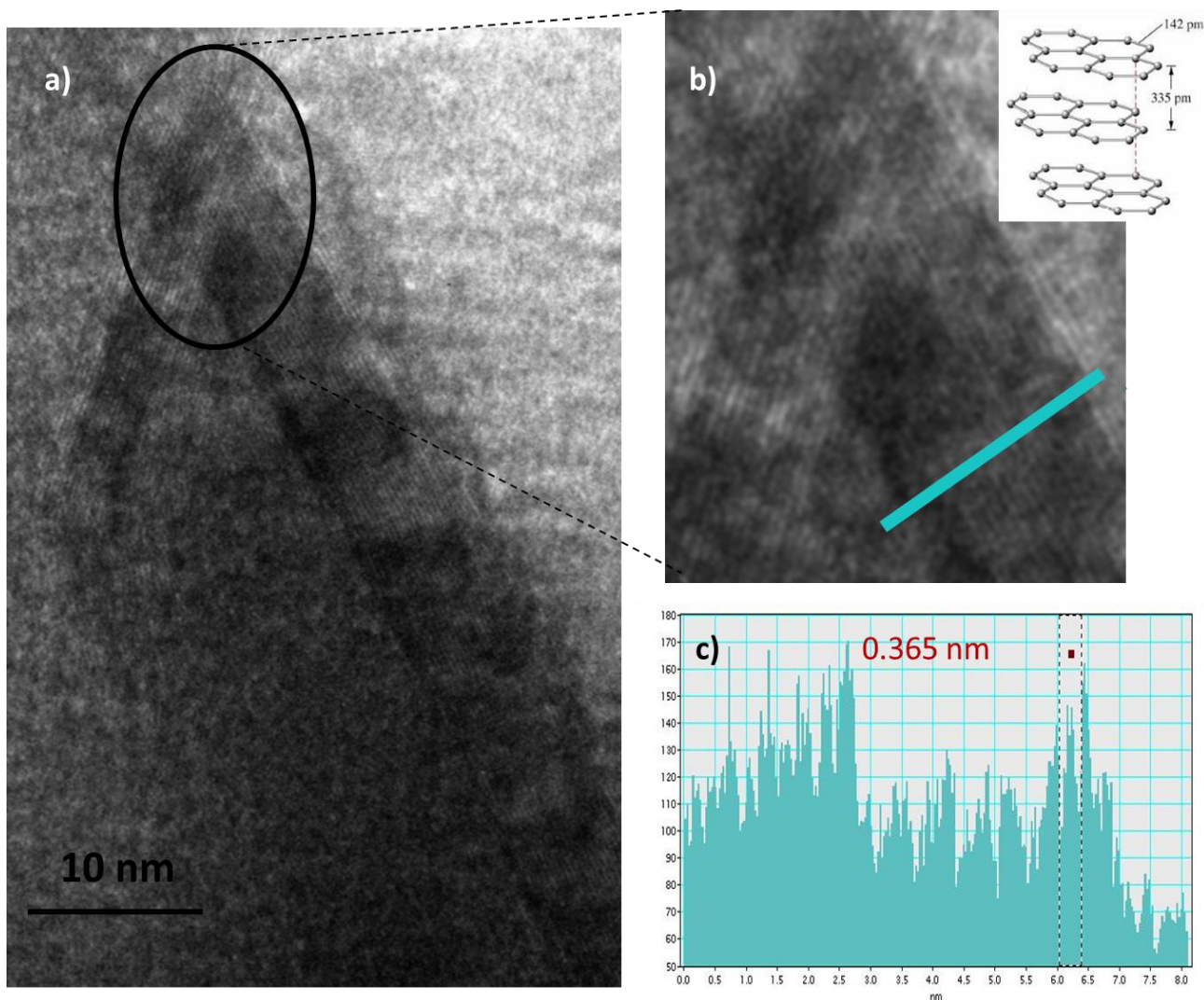


Figura 70 Analisi TEM del campione DEMO 1. Ingrandimento dell'area all'interno del quadrato in figura 69a (a), ingrandimento della figura a (b), line profile della linea in figura b (c).

Ad avvalorare la presenza di nanotubi di carbonio, è stata la loro osservazione in un'altra area del campione, come rappresentato in figura 71, dove attraverso il profilo di linea è stata valutata ancora una volta la distanza interplanare pari a 0,368 nm, proprio caratteristica dei nanotubi di carbonio a parete multipla.

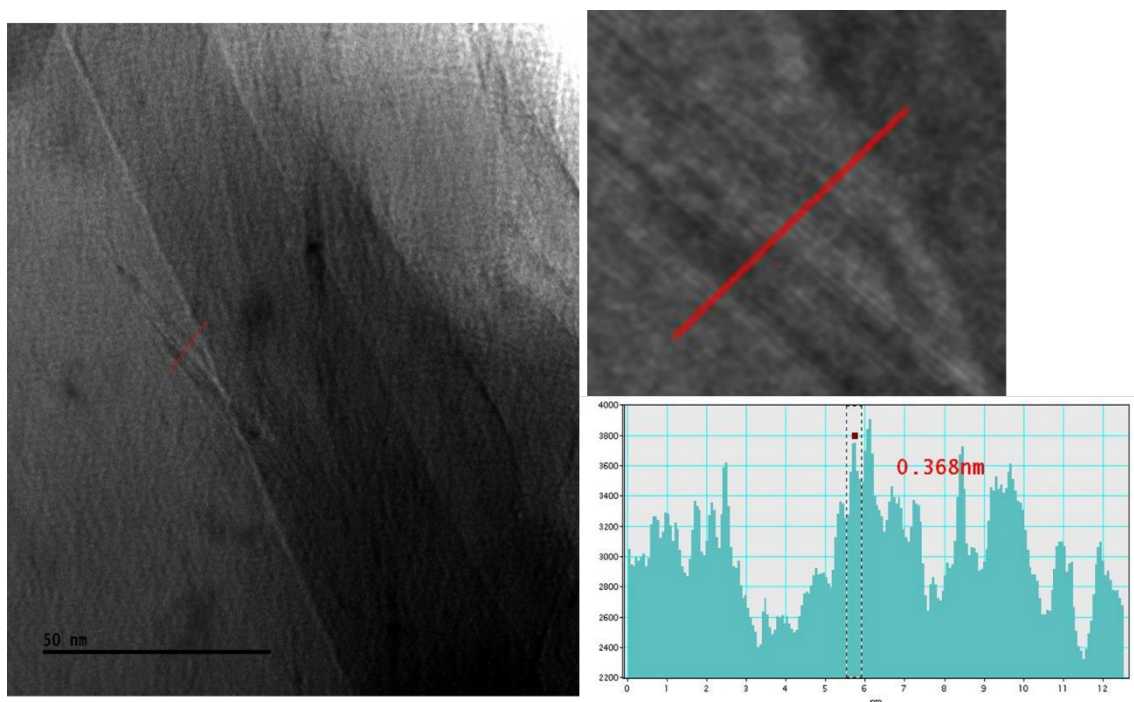


Figura 71 Analisi TEM del campione DEMO 1 (a), suo ingrandimento (b) e line profile della linea rossa nella figura b (c).

In figura 72, invece, è riportata l'analisi TEM del campione DEMO 2, dove è stata effettuata la replica in carbonio del filtro. Questo, però, non ha permesso di mettere bene in evidenza la trama dei nanotubi di carbonio, anche perché presenti in quantità minore rispetto al DEMO 1 (tabelle 12 e 13). Si è potuto constatare come la preparativa migliore per leggere al TEM i filtri campionati sia la sonicazione e la successiva deposizione sul retino del materiale raccolto rispetto alla preparativa tramite replica in carbonio.

In ogni caso si può però notare una struttura planare avente lunghezza longitudinale di circa 500 nm riconducibile alle nanoclay (figura 72a). Conferma che si tratti di nanoclay è stata data, oltre che dalla morfologia, dall'analisi EDS, per la caratteristica simultanea presenza di silicio e alluminio (figura 73). Nell'EDS del DEMO 2 sono presenti gli elementi tipici, magnesio e ferro, caratteristici del diluente (Microcalc IT) e del pigmento (Bayferrox). Si può notare, inoltre, come la maggior abbondanza degli elementi della zona indicata dal numero "2" in figura 72b è dovuta al suo maggior spessore rispetto alla zona "1".

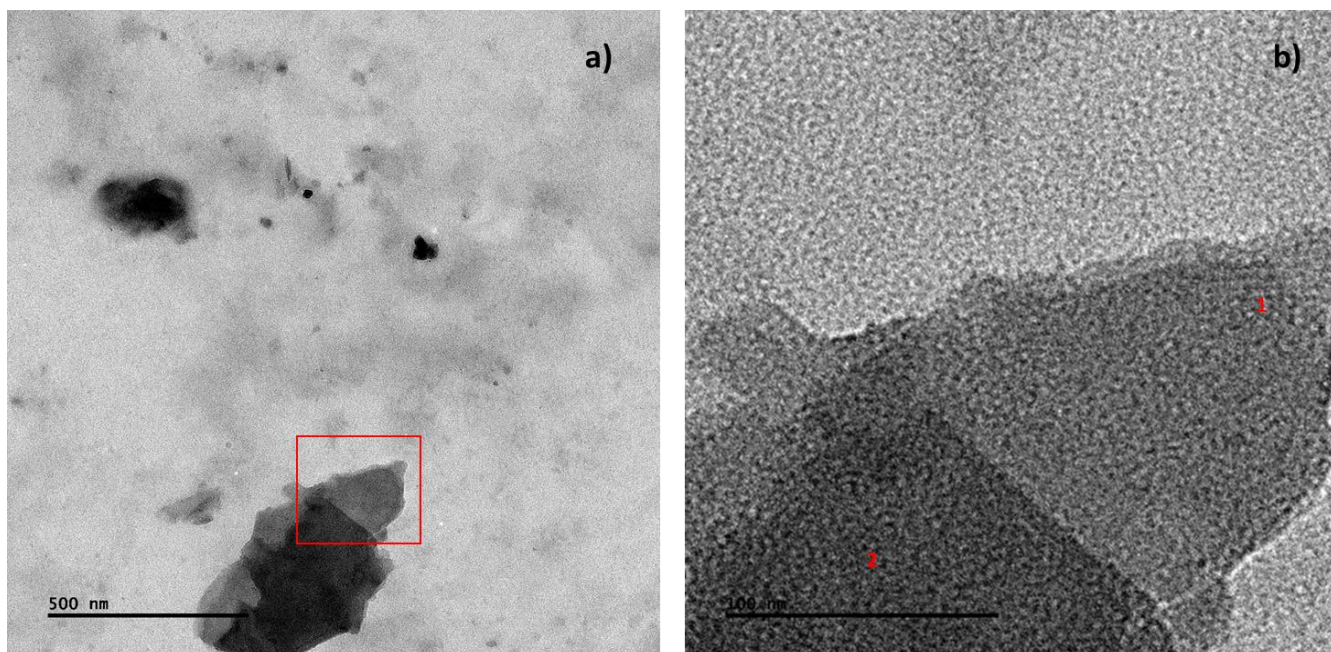


Figura 72 Analisi TEM del campione DEMO 2. Sezione longitudinale del campione (a) e suo ingrandimento (b).

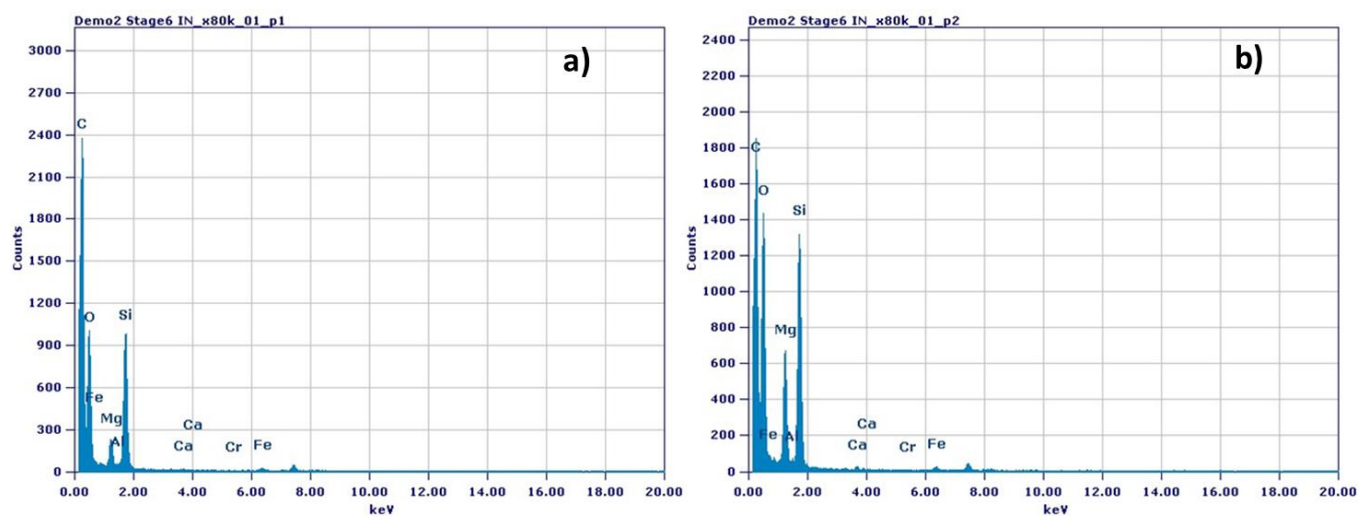


Figura 73 EDS puntuale della zona "1" in figura 72b (a) e della zona "2" in figura 72b.

Conclusioni

In questa tesi di dottorato è stato sviluppato un modello sperimentale che permetta di determinare la diffusione delle particelle all'interno di un ambiente confinato. Inizialmente il modello è stato messo a punto all'interno di un ambiente controllato (glove box) in modo da non avere l'influenza di fonti emissive provenienti dall'esterno. È stata utilizzata una polvere polidispersa di nanozeoliti come materiale di prova, per determinare la corretta posizione dei punti di prelievo delle strumentazioni. Successivamente sono stati utilizzati i nanomateriali oggetto dello studio, come le nanoparticelle di silice e le nanoparticelle di titanio, due tra i nanomateriali attualmente più prodotti e diffusi a livello globale.

In entrambi i casi le particelle si diffondono nello stesso modo, dapprima nella parte centrale della camera e successivamente in profondità. Per entrambi è stata fatta una caratterizzazione determinando diversi parametri tipici, quale la distribuzione dimensionale e la morfologia.

Una volta messo a punto il modello all'interno dell'ambiente controllato, l'obiettivo è stato quello di applicarlo in un ambiente reale, per osservare se ci fosse una buona riproducibilità con quanto sviluppato nella glove box.

L'ambiente di lavoro ha riguardato il Finishing and Bonding Laboratory del Centro Sviluppo Materiali (CSM), dove vengono applicate vernici su rivestimenti metallici.

È stata analizzata per due volte la stessa lavorazione, con la sola differenza nella quantità di vernice applicata sui rivestimenti. Per avere una buona riproducibilità del modello, le strumentazioni sono state collocate alla stessa distanza dalla sorgente e tra loro di quanto fatto all'interno dell'ambiente controllato. I punti di prelievo hanno registrato una diffusione uniforme all'interno del laboratorio, ma con tempi di arrivo delle particelle differenti. Questo ha permesso di determinare una direzione di diffusione delle particelle prodotte.

Si può dunque affermare che, riproducendo il modello sviluppato all'interno della glove box in un reale ambiente lavorativo, è stato possibile determinare la direzione di diffusione dell'aerosol prodotto all'interno del laboratorio, osservando quindi una buona riproducibilità del modello sperimentale sviluppato e una sua futura applicazione negli ambienti lavorativi.

Questo potrebbe avere ricadute importanti nell'ambito della prevenzione dei rischi negli ambienti di lavoro, in quanto permetterebbe di individuare le aree a maggior diffusione delle particelle nelle quali intervenire con adeguate misure di mitigazione, ad esempio con dispositivi di protezione collettiva (DPC). Andrà comunque considerata,

soprattutto per ambienti di dimensioni maggiori, la possibile variabilità generata da fonti esterne e quindi considerare l'utilizzo di altre strumentazioni per il loro monitoraggio.

Questo modello sperimentale può rappresentare uno strumento aggiuntivo ai metodi CFD. Questi, infatti, permettono di ottenere una stima riguardo alla concentrazione delle particelle. L'utilizzo in contemporanea del modello sperimentale, invece, permetterebbe di avere dei valori certi determinati sperimentalmente, in un certo numero di punti del volume considerato.

Questo è anche evidenziato in letteratura. MacCalman et al [47], per esempio, hanno sottolineato l'importanza di quantificare le esposizioni dei lavoratori a nanomateriali ingegnerizzati al fine di attuare delle procedure che permettano di ridurre il rischio occupazionale. Nello studio hanno utilizzato un modello CFD per determinare la diffusione di nanoparticelle all'interno di una stanza. Questo modello ha permesso di determinare il flusso d'aria all'interno della stanza e di stimare la concentrazione delle particelle. In riferimento a quest'ultimo aspetto, più volte è stato sottolineato che si tratta di stime e con range di concentrazione molto ampi. Gli autori, quindi, evidenziano la necessità di avere informazioni sui tassi di emissione da integrare al modello CFD. Infine, nello studio, viene marcata l'importanza delle dimensioni delle particelle, poiché queste influiranno sulla probabilità di deposizione nelle diverse regioni dell'apparato respiratorio. Le dimensioni delle particelle possono variare dal momento dell'emissione dalla sorgente alla loro diffusione nell'ambiente ed è quindi importante monitorare la distribuzione dimensionale durante l'attività lavorativa.

Il modello sperimentale sviluppato in questa tesi fornirebbe, quindi, dati e informazioni da integrare ai modelli CFD per aumentare la precisione del metodo. L'utilizzo di strumentazioni real-time, infatti, permette di ottenere sperimentalmente i valori di concentrazione e le dimensioni delle particelle nei vari punti monitorati all'interno di un ambiente.

Un altro obiettivo di questo lavoro è stato quello di caratterizzare i nanomateriali, determinando una serie di parametri esclusivi del materiale stesso. L'importanza di effettuarla in un ambiente controllato è quella di evitare l'influenza di fonti emissive esterne e poter quindi lavorare con livelli molto bassi di background permettendo per esempio di isolare e determinare il suo profilo di emissione, ovvero la concentrazione, la sua distribuzione dimensionale, la sua area superficiale e la sua morfologia, creando un'impronta digitale che permetterà successivamente il loro riconoscimento all'interno di un ambiente di lavoro. Questo rappresenta uno strumento molto importante per comprendere il comportamento dei nanomateriali negli ambienti

lavorativi e consente una pianificazione mirata dei monitoraggi e dei campionamenti e rappresenta un'importante fonte di informazioni per la valutazione e gestione dell'esposizione occupazionale a nanomateriali ingegnerizzati.

Questa fase, attualmente prevista come opzionale secondo la metodologia OECD, potrebbe rappresentare un passaggio intermedio importante, come uno step che permetta di raccogliere importanti informazioni riguardo il comportamento dei nanomateriali, prima di affrontare l'ultima fase intensiva del monitoraggio.

Bibliografia

- 1) Vance ME, Kuiken T, Vejerano EP, et al. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. Beilstein J Nanotechnol 2015; 6: 1769-80.
- 2) Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico (ENEA). Nanoscienze e nanotecnologie, dalla ricerca alle applicazioni. 2008
- 3) Istituto Superiore di Sanità. Nanomateriali. 2021
- 4) Commissione Europea. A European strategy for Key Enabling Technologies - A bridge to growth and jobs. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of Regions. Brussels. 2012.
- 5) Commissione Europea (CE). Raccomandazione della commissione del 10 giugno 2022 sulla definizione di nanomateriale (2022/C229/01). Bruxelles, 2022.
- 6) International Organization for Standardization (ISO) Nanotechnology—Vocabulary—Part 1: Core Terms. ISO-TS 80004-1: 2015
- 7) Istituto Superiore di Sanità. Nanomateriali: applicazioni ed effetti sulla salute. 2021
- 8) Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare. Il nuovo regolamento sui nanomateriali. 2019
- 9) Boccuni F, Rondinone B, Petyx C, et al. Potential occupational exposure to manufactured nanoparticles in Italy. Journal of Cleaner Production, 2008; 16: 949-956.
- 10) StatNano. Disponibile al sito <https://statnano.com/>
- 11) Schulte PA, Geraci CL, Murashov V, et al. Occupational safety and health criteria for responsible development of nanotechnology. J Nanopart Res 2014; 16: 2153.

- 12) Hubbs AF, Sargent LM, Porter DW, et al. Nanotechnology: Toxicologic Pathology. *Toxicol Pathol* 2013; 41: 395-409.
- 13) Lee N, Lim CH, Kim T, et al. Which hazard category should specific nanomaterials or groups of nanomaterials be assigned to and how? Geneva: World Health Organization 2017
- 14) Gagliardi D, Rondinone BM, Mirabile M, et al. The perspective of European researchers of national occupational safety and health institutes for contributing to a European research agenda: a modified Delphi study. *BMJ Open* 2017;7:e015336. doi:10.1136/bmjopen-2016-015336
- 15) Schulte PA, Leso V, Niang M, et al. Current state of knowledge on the health effects of engineered nanomaterials in workers: a systematic review of human studies and epidemiological investigations. *Scand J Work Environ Health* 2019; 45(3): 217-238.
- 16) Basinas I, Jiménez AS, Galea KS, et al. A Systematic Review of the Routes and Forms of Exposure to Engineered Nanomaterials. *Annals of Work Exposures and health* 2018; 62(6): 639-662.
- 17) Pietroiusti A, Bergamaschi E, Campagna M, et al. The unrecognized occupational relevance of the interaction between engineered nanomaterials and the gastrointestinal tract: A consensus paper from a multidisciplinary working group. *Particle and Fibre Toxicology* 2017; 14(1): 47
- 18) Maynard AD, Aitken RJ. 'Safe handling of nanotechnology' ten years on. *Nat Nanotechnol* 2016; 11: 998-1000.
- 19) Maynard AD, Aitken RJ. Assessing exposure to airborne nanomaterials: Current abilities and future requirements. *Nanotoxicology* 2007; 1: 26-41
- 20) Kittelson, D., Johnson, J., Watts, W., Wei, Q., Drayton, M., Paulsen, D. Diesel Aerosol Sampling in the Atmosphere. The engineering society for advancing mobility land sea air and space 2000.

- 21) Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S., Britter, R. A review of characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. *Atmospheric Environment* 2010; 44(39):5035-5052.
- 22) Slezakova, K., Morais, S., Pereira, M.D.C. Atmospheric Nanoparticles and Their Impacts on Public Health. *Current Topics in Public Health* 2013;
- 23) UNI-ISO 7708 – Norma Italiana. Qualità dell'aria – Definizioni delle frazioni granulometriche per il campionamento relative agli effetti sanitari. UNI, settembre 1998.
- 24) Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD). Harmonized tiered approach to measure and assess the potential exposure to airborne emissions of engineered nano-objects and their agglomerates and aggregates at workplaces. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 55 ENV/JM/MONO (2015)19.
- 25) Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD). Strategies, techniques and sampling protocols for determining the concentrations of manufactured nanomaterials in air at the workplace. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 82 ENV/JM/MONO (2017)30.
- 26) Hagendorfer, H.; Lorenz, C.; Kaegi, R.; Sinnet, B. Size-fractionated characterization and quantification of nanoparticle release rates from a consumer spray product containing engineered nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 2010, 12, 2481–2494.
- 27) Castellano, P.; Canepari, S.; Ferrante, R.; L'Episcopo, N. Multiparametric approach for an exemplary study of laser printer emissions. *J. Environ. Monit.* 2012, 14, 446.
- 28) Calcaterra, H.; Shin, N.; Quirk, P.L.; Tsai, C.S.J. Low Concentration Analysis of Silver Nanoparticles in Consumer Spray Products. *Atmosphere* 2020, 11, 403.
- 29) Gomez, V.; Levin, M.; Saber, A.T.; Irusta, S.; Dal Maso, M.; Hanoi, R.; Santamaria, J.; Jensen, K.A.; Wallin, H.; Koponen, I.K. Comparison of dust release from epoxy and paint nanocomposites and conventional products during sanding and sawing. *Ann. Occup. Hyg.* 2014, 58, 983–994.

- 30) Kulkarni, P.; Baron, P.A.; Willeke, K. Aerosol Measurement. Principles, Techniques and Applications. Wiley third edition 2011.
- 31) Inshakova, E.; Inshakov, O. World market for nanomaterials: structure and trends. Matec web of conferences 2017, 129, 02013. doi: 10.1051/matecconf/201712902013.
- 32) Lux Research the Nanotech Report. Investment overview and Market research for Nanotechnology. 5th ed. 2007. Available online: <https://members.luxresearchinc.com/report/1536> (accessed on 31 January 2022).
- 33) Thomassen, L.; Napierska, D.; David, D.; Lievens, N.; Jammaere, J.; Lison, D.; Kirschhock, C.; Hoet, P.H.; Martens, J.A. Investigation of cytotoxicity of nanozeolites A and Y. Nanotoxicology 2012, 6, 472–485.
- 34) Baerlocher, C.; McCusker, L.B.; Olson, D.H. Atlas of Zeolite Framework Types, 6th ed.; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2007; ISBN 9780444530646. Available online: <https://www.sciencedirect.com/book/9780444530646> (accessed on 20 January 2022).
- 35) Tosheva, L.; Valtchev, V.P. Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and applications. Chem. Mater. 2005, 17, 2494–2513.
- 36) Zhang, Y.; Liu, Y.; Kong, J.; Yang, P.; Tang, Y.; Liu, B. Efficient proteolysis system: A nanozeolite-derived microreactor. Small 2006, 2, 1170–1173.
- 37) Yu, T.; Zhang, Y.; You, C.; Zhuang, J.; Wang, B.; Liu, B.; Kang, Y.; Tang, Y. Controlled nanozeolite-assembled electrode: Remarkable enzyme-immobilization ability and high sensitivity as biosensor. Chem.-A Eur. J. 2006, 12, 1137–1143.
- 38) Bandala, E.R.; Berli, M. Engineered nanomaterials (ENMs) and their role at the nexus of Food, Energy, and Water. Mater. Sci. Energy Technol. 2019, 2, 29–40.

- 39) Murugadoss, S., Lison, D., Godderis, L. et al Toxicology of silica nanoparticles: an update. *Archives of Toxicology* 2017, 91, 2967–3010. doi: 10.1007/s00204-017-1993-y.
- 40) Kim B., Kim H., Yu IJ. Assessment of nanoparticle exposure in nanosilica handling process: including characteristics of nanoparticles leaking from a vacuum cleaner. *Ind Heal* 2014, 52, 152–162. doi: 10.2486/indhealth.2013-0087.
- 41) Oh S., Kim B., Kim H. Comparison of nanoparticle exposures between fumed and sol-gel nano-silica manufacturing facilities. *Ind Health* 2014, 52, 190–198. doi: 10.2486/indhealth.2013-0117.
- 42) American Chemical Society 2014. dx.doi.org/10.1021/cr500422r | *Chem. Rev.* 2014, 114, 9281–9282.
- 43) International Commission on Radiological Protection (ICRP). Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection. In ICRP Publication No. 66. *Annals of the ICRP*, edited by H Smith. Tarrytown, NY: Pergamon Press. 1994.
- 44) Boccuni, F., Ferrante, R., Tombolini, F., Iavicoli, S., Pelliccioni, A. Relationship between indoor high frequency size distribution of ultrafine particles and their metrics in a university site. *Sustainability* 2021, 13, 5504. doi.org/10.3390/su13105504.
- 45) Bukowiecki, N., Kittelson, D.B., Watts, W.F., Burtscher, H., Weingartner, E., Baltensperger, U. Real-time characterization of ultrafine and accumulation mode particles in ambient combustion aerosols. *J. Aerosol Sci.* 2002, 33, 1139–1154. doi.org/10.1016/S0021-8502(02)00063-0.
- 46) Schmid O., Stoeger T. Surface area is the biologically most effective dose metric for acute nanoparticle toxicity in the lung. *Journal of Aerosol Science* 2016, 99, 133–143. doi.org/10.1016/j.jaerosci.2015.12.006.

- 47) MacCalman, L.; Sanchez-Jimenez, A.; Belut, E.; Guichard, R.; Tongeren, M.V.; Tran, L.; Cherrie, J. Quantitative Modelling of Occupational Exposure to Airborne Nanoparticles. *The Handbook of Environmental Chemistry* 2016, 48: 181–208. doi 10.1007/698_2016_458.