

NANOMATERIALI E NUOVI MATERIALI AVANZATI: MONITORAGGIO, CARATTERIZZAZIONE E GESTIONE DEL RISCHIO IN AMBIENTE DI LAVORO

2023

INTRODUZIONE

Negli ultimi anni le nanotecnologie hanno avuto un rapido sviluppo, sfruttando le caratteristiche innovative dei materiali alla scala nanometrica (1 - 100 nm). Tuttavia, la produzione e l'uso diffuso di tali nanomateriali (NM) hanno evidenziato potenziali effetti nocivi sulla salute dell'uomo e dell'ambiente. Infatti, le stesse proprietà chimico-fisiche e la reattività superficiale che li rendono più performanti, possono d'altro canto influenzare la tossicità dei NM, rappresentando così un rischio emergente in particolare per i lavoratori esposti nelle varie fasi del loro ciclo di vita.

La Commissione europea nel 2022 ha aggiornato la definizione di nanomateriale inteso come: 'un materiale naturale, derivato o fabbricato, costituito da particelle solide isolate o come particelle costituenti identificabili in aggregati o agglomerati, e in cui il 50% o più delle particelle nella distribuzione dimensionale numerica soddisfa almeno una delle seguenti condizioni:

- una o più dimensioni esterne della particella si collocano nell'intervallo da 1 a 100 nm;
- la particella ha una forma allungata - bastoncino, fibra o tubo - e le sue due dimensioni esterne sono inferiori a 1 nm, mentre l'altra dimensione è superiore a 100 nm;
- la particella è piatristorme e una delle dimensioni esterne è inferiore a 1 nm mentre le altre dimensioni sono superiori a 100 nm'.

Attualmente i NM sono inseriti nel più ampio gruppo (Tabella 1) dei cosiddetti **materiali avanzati** (AdMa), intesi come materiali razionalmente progettati per avere proprietà nuove o migliorate e/o caratteristiche strutturali mirate o potenziate, con l'obiettivo di raggiungere prestazioni funzionali specifiche e benefici attesi per l'economia, la società e l'ambiente. Ad essi è riconosciuto un grande potenziale abilitante in vari settori come ad es. le energie rinnovabili, la mobilità sostenibile, l'uso efficiente/risparmio delle risorse, la digitalizzazione, l'industria 4.0, la robotica e la manifattura additiva.

Tabella 1		Classificazione dei materiali avanzati
Tipologie	Caratteristiche	Esempi
Materiali attivi: materiali intelligenti, (multi)funzionali, adattivi	Materiali in grado di modificare le loro proprietà	Materiali elettro/foto attivi, con proprietà di superficie mirate, con reattività superficiale modificata, auto-riparatori, ispirati a sistemi biologici
Compositi: composti avanzati, materiali compositi	Materiali ottenuti dalle combinazioni di due o più materiali	Fibra + vetro, polimeri, miscele secondo REACH, compositi a matrice polimerica, fibre naturali di rinforzo, costruzioni 'sandwich'
Materiali strutturati: materiali multi-strutturati, strutturati artificialmente	Materiali strutturati in due o tre dimensioni	Tessili e fibre avanzati, materiali cellulari, gel e schiume, leghe leggere, materiali morbidi
Nanomateriali: nanoparticelle, prodotti nanotecnologici	Materiali con almeno una delle dimensioni tra 1 e 100 nm	Nanotubi di carbonio, grafene, carbon dots, nanofili, nanoparticelle metalliche
Biomateriali: biopolimeri	Materiali a base biologica, applicati ad un sistema biologico o derivati da una fonte biologica	Biopolimeri ad alta prestazione rinforzati con bio-fibre, basati su DNA/RNA, proteine, zuccheri o grassi
Manifatture avanzate: processi di produzione avanzati	Materiali ottenuti con metodi avanzati di aggiunta/rimozione di materiale attraverso geometria virtuale, senza l'uso di pre-forme o stampi	Tecnologie di modellatura, sottrattive, additive

Nanomateriali e nuovi materiali nei processi di manifattura avanzata

Un elemento chiave nello sviluppo di NM e AdMa risiede nell'opportunità di affrontare in maniera responsabile e sostenibile i temi della limitatezza delle risorse, dell'efficiamento energetico e dell'impatto ambientale.

In tale ottica i processi di manifattura avanzata forniscono l'opportunità di ridurre gli scarti, ridisegnare gli oggetti, migliorare l'efficienza e prolungare la vita di un prodotto, ma nel contempo possono introdurre criticità per la salute e la sicurezza dei lavoratori. Si suddividono come di seguito riportato.

■ **Manifattura additiva (MA).** Comprende i processi di creazione di oggetti mediante l'aggiunta di materiale, più comunemente associati ad applicazioni commerciali/industriali che includono la stampa 3D e altri processi come l'estrusione di materiali e la laminazione di fogli. Questi casi d'uso emergenti hanno la peculiarità di collocare le macchine e i loro operatori spesso in luoghi piccoli e scarsamente ventilati, in cui i requisiti di salute, sicurezza e l'uso corretto dei dispositivi di protezione possono essere difficili da applicare. Inoltre, i nuovi utilizzatori potrebbero non essere informati dei potenziali rischi per la salute derivanti dall'esposizione alle emissioni di NM, anche quando vengono utilizzati filamenti polimerici comuni (ad es. l'acrilonitrile butadiene stirene, ABS) senza additivi quali coloranti o riempitivi.

■ **Stampa 3D.** È un processo di MA in cui un oggetto viene creato strato dopo strato utilizzando una macchina (stampante 3D) ed il relativo software. Il termine è più comunemente associato alle applicazioni di consumo/ricreative. Gli utenti possono avere una consapevolezza limitata del rischio causato dalle stampanti 3D, molte delle quali prive di controlli per prevenire le esposizioni ai NM generati durante i processi di stampa.

Aggiornamenti del contesto normativo

Il Regolamento europeo di registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche (REACH) stabilisce dal 2018 che i NM devono essere considerati nei fascicoli di registrazione, obbligando il dichiarante a dimostrare il comportamento del materiale in nanoforma, nonché l'eventuale distinzione della specifica tipologia alla quale si fa riferimento. Tutte queste informazioni devono essere incluse nella scheda di sicurezza. La direttiva europea 2019/1832 del 24 ottobre 2019 modifica gli Allegati I, II e III della direttiva 89/656/CEE relativa alle prescrizioni minime in materia di sicurezza e salute per l'uso da parte dei lavoratori di dispositivi di protezione individuale (DPI) durante il lavoro e include i NM tra i rischi chimici per i quali è necessario l'utilizzo di DPI delle vie respiratorie, guanti e indumenti di protezione dalle particelle solide nelle attività in cui è previsto l'uso di materiali formati da nanoparticelle o contenenti nanoparticelle. In ogni caso si ribadisce che '[...] in base alla valutazione dei rischi sarà stabilito se sia necessario l'impiego di attrezzature di protezione individuale ed eventualmente quali caratteristiche debbano avere tali attrezzature'.

Con l'entrata in vigore del decreto interministeriale del 20 dicembre 2021, che recepisce la direttiva 2019/1832, viene

modificato l'Allegato VIII del d.lgs. 81/2008, introducendo l'obbligo di individuazione e uso dei DPI anche per i NM.

GESTIONE DEL RISCHIO E PREVENTION-THROUGH DESIGN DEI NANOMATERIALI

Poiché permangono ancora incertezze sugli effetti sulla salute correlati alle dimensioni dei NM e finché non saranno normati i valori limite di esposizione professionale (VLEP) per la valutazione del rischio, le raccomandazioni convergono verso l'implementazione di un approccio preventivo per l'utilizzo sicuro e sostenibile nei luoghi di lavoro. A tal proposito, il Niosh statunitense ha definito *Prevention-through-design* (PTD) l'approccio che include i principi di prevenzione e mitigazione del rischio nella progettazione di tutte le fasi di realizzazione di un nuovo prodotto. I criteri di PTD possono essere applicati iterativamente per progettare in modo sicuro NM e AdMa e ottimizzare i loro processi di sintesi/utilizzo con l'obiettivo di minimizzare i rischi correlati. La strategia si basa sull'applicazione della gerarchia dei controlli tradizionali, suddivisa per efficacia decrescente: 1. eliminazione, sostituzione o modifica del fattore di rischio; 2. uso di processi ingegneristici per minimizzare o eliminare l'esposizione; 3. attuazione di controlli amministrativi che limitino la quantità o la durata dell'esposizione; 4. uso di dispositivi di protezione collettiva e/o dei DPI. Adottando misure di controllo a livello più alto in tale gerarchia, il valore in termini di benefici del PTD aumenta. Di conseguenza, la possibilità di minimizzare il rischio di infortuni e malattie professionali può consentire di mitigare i costi ad essi associati e di aumentare i vantaggi per le imprese.

Caratterizzazione dell'esposizione in ambiente di lavoro

Uno dei passaggi fondamentali nell'implementazione dell'approccio PTD è la caratterizzazione dell'esposizione. Nel caso dei NM, il contributo di concentrazione in massa (utilizzato in genere per la definizione dei VLEP) da solo può non essere rappresentativo, ma deve essere necessariamente integrato dalla misura di altri parametri quali ad es. la concentrazione in numero (PNC), l'area superficiale di deposizione polmonare (LDSA), la distribuzione dimensionale (SD) o il diametro medio (D_{avg}) del particolato.

La metodologia di caratterizzazione dell'esposizione dei lavoratori durante la produzione e utilizzo di NM sviluppata da Inail-Dimeila si basa su linee guida Ocse e Iso e propone una strategia multimetrica per livelli successivi di indagine. Questa prevede un **livello 1** di raccolta delle informazioni attraverso una scheda riportante i parametri forniti dal produttore sul processo/materiale da valutare. Include una visita nei luoghi di lavoro per identificare strutture, attrezzature, sistemi di ventilazione/ricambio dell'aria, fasi di produzione, orari di lavoro e dispositivi di protezione. Un campione di prova dei materiali prodotti può essere fornito per la messa a punto di prove sperimentali e simulazioni in laboratorio. In questa fase è raccomandato l'uso di strumenti di analisi qualitativa del rischio basati su tecniche di *control banding* (ad es. secondo la ISO/TS 12901-2:2014).

Laddove, dall'esito del primo livello non si può escludere

il rilascio di NM, viene eseguito il **livello 2** che consiste nella realizzazione di misure di PNC con dispositivi real-time portatili e facili da usare, e campionamenti *time-integrated* dei NM durante i processi di lavoro, da analizzare successivamente tramite microscopia elettronica. Sarà necessario passare ad un ulteriore livello di analisi se la differenza di PNC risultante tra la produzione e il background (livello di fondo) è superiore a tre volte la deviazione standard del background stesso, e/o quando l'analisi off-line fornisce prove della presenza di nanooggetti aerodispersi.

Nel **livello 3**, tutte le tecniche disponibili, incluso il campionamento nella zona di respirazione personale (PBZ) degli operatori, si integrano per fornire un'analisi di dettaglio e la quantificazione dell'esposizione. Gli strumenti ad alta frequenza utilizzati includono contatori di particelle a condensazione o a carica diffusa per misurare PNC, D_{avg} e LDSA (solitamente frazione alveolare), misuratori di particelle ottici, aerodinamici o basati sulla mobilità elettrica per ottenere le SD dei NM. L'integrazione di analisi *off-line* chimica, gravimetrica e morfologica, permette di caratterizzare i nano-oggetti aerodispersi e confermare se l'esposizione è correttamente mitigata. I risultati delle misure di esposizione personali e ambientali nei luoghi di lavoro possono essere impiegati inoltre per migliorare l'analisi qualitativa del rischio effettuata tramite il *control banding*. Infine, l'integrazione di questi dati con il biomonitoraggio sui lavoratori esposti, può fornire indicazioni sugli effetti correlati ad una specifica condizione di esposizione.

Misure di gestione del rischio

Le misure di gestione del rischio in ottica PTD devono essere adattate al tipo di processo o attività. Come principio generale, dovrebbe essere evitato l'utilizzo di NM in forma di polvere. È preferibile produrli e conservarli sospesi in liquido o legati ad una matrice solida. Quando questo non è realizzabile, per la manipolazione devono essere utilizzati sistemi chiusi con ventilazione controllata. I sistemi di aspirazione locali agiscono sulla trasmissio-

ne dalla sorgente all'operatore, riducendo l'esposizione dopo che c'è stata un'emissione. Di seguito sono elencati alcuni metodi per impedire o limitare l'emissione.

- Sintesi a umido di NM (ad es. sintesi di grafene mediante esfoliazione meccanica della grafite in solvente/acqua) con ricircolo per ridurre gli sprechi.
- Incapsulamento di polveri in granuli, mediante inclusione in opportuna matrice, rivestendole per ridurre la polverosità.
- Granulazione in agglomerati di dimensioni micron, che possono essere ridispersi nella loro dimensione originale, mediante essiccazione/liofilizzazione a spruzzo o pellettizzazione/auto-agglomerazione.
- Ottimizzazione delle condizioni operative al fine di ridurre gli scarti e i rilasci puntuali (ad es. ottimizzazione della temperatura di reazione del forno nella produzione di nanoplacchette di grafene mediante esfoliazione termica, riducendo il rilascio di polveri nello scarico dal forno).
- Rivestimento per immersione o laminazione sono preferiti alla spruzzatura. In alternativa, sistemi di spruzzatura airless o ad alto volume e bassa pressione producono meno over-spray della spruzzatura convenzionale.
- Tecniche di taglio a umido per i processi di lavorazione a macchina.

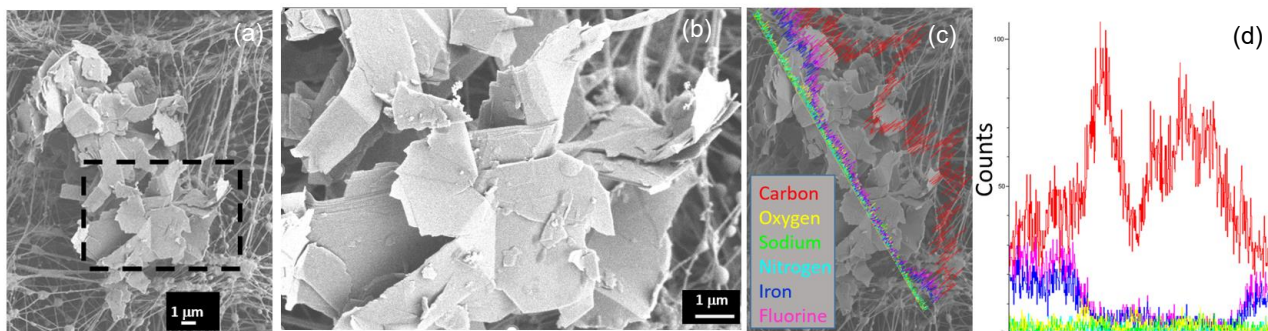
IL CASO DEL GRAFENE

Uno dei AdMa più utilizzato negli ultimi anni è il grafene: un singolo strato di atomi di carbonio, ibridizzati sp^2 , legati tra di loro in geometria esagonale per formare il caratteristico reticolo a nido d'ape (*honeycomb lattice*) di spessore nanometrico.

La metodologia di caratterizzazione dell'esposizione è stata applicata al caso della produzione di grafene attraverso liofilizzazione di inchiostro ottenuto per esfoliazione in fase liquida di cristalli di grafite. Le misure *real-time* di PNC, D_{avg} e LDSA, acquisite durante le varie fasi di lavoro e confrontate con il background, non hanno escluso il potenziale rilascio, in particolare du-

Figura 1

Analisi morfologica del grafene aerodisperso



(a) Immagine SEM ad alta risoluzione di un aggregato di grafene aerodisperso. (b) Ingrandimento della zona tratteggiata. EDS acquisita in modalità line scan (c) in cui si evidenziano i diversi contributi (d) provenienti da atomi di carbonio (rosso), ossigeno (giallo), sodio (verde), azoto (celeste), ferro (blu) e fluoro (rosa).

rante le operazioni di stoccaggio, porzionamento e pulizia degli apparati sperimentali in cui il grafene è in forma di polvere. Le immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM) ad alta risoluzione e la spettroscopia X a dispersione di energia (EDS) sul materiale raccolto nella PBZ del lavoratore (Figura 1) indicano la presenza di particolato con morfologia *platelet-like* e composizione chimica simile a quella del grafene prodotto.

La spettroscopia Raman con le caratteristiche bande G e D risolve la struttura di materiali carboniosi simil grafite. Le immagini acquisite con il microscopio elettronico a trasmissione (TEM), hanno mostrato aggregati di strutture

planari sovrapposte, distese sul film di supporto del retino, i cui pattern di diffrazione elettronica (SAED) sono stati attribuiti sia a fogli grafenici singoli che impilati. Attraverso la tecnica SAED è stato infine possibile confermare definitivamente la struttura reticolare del particolato riconducibile al grafene aerodisperso durante la produzione. Le informazioni così ottenute hanno fornito una base preziosa per migliorare le strategie di gestione del rischio e dimostrano l'importanza di integrare più metodi di caratterizzazione nell'analisi di scenari di esposizione complessi come i luoghi di lavoro di produzione del grafene.

RIFERIMENTI NORMATIVI

- Direttiva (UE) 2019/1832 della Commissione del 24 ottobre 2019. Modifica degli Allegati I, II e III della direttiva 89/656/CEE del Consiglio per quanto riguarda adeguamenti di carattere strettamente tecnico.
- Decreto interministeriale del 20 dicembre 2021 del Ministero del lavoro e delle politiche sociali e del Ministero della salute, di concerto con il Ministero dello sviluppo economico. Modifiche all'Allegato VIII di cui al decreto legislativo 9 aprile 2008, n. 81.

PER ULTERIORI INFORMAZIONI

Contatti: f.boccuni@inail.it

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA ESSENZIALE

Commissione europea. Raccomandazione della Commissione del 10 giugno 2022 sulla definizione di nanomateriale.

Url: [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32022H0614\(01\)&from=IT#:~:text=\(9\)%20Il%20termine%20nanomateriale%20dovrebbe,componenti%20di%20aggregati%20o%20agglomerati](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32022H0614(01)&from=IT#:~:text=(9)%20Il%20termine%20nanomateriale%20dovrebbe,componenti%20di%20aggregati%20o%20agglomerati) [consultato settembre 2023].

Organization for Economic Cooperation and Development. Advanced Materials: Working Description. ENV/CBC/MONO(2022)29, Paris, 2021. Url: [https://one.oecd.org/document/ENV/CBC/MONO\(2022\)29/en/pdf](https://one.oecd.org/document/ENV/CBC/MONO(2022)29/en/pdf) [consultato settembre 2023].

PAROLE CHIAVE

Nanomateriali, Materiali avanzati, Esposizione, Gestione del rischio

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia per la preziosa collaborazione il gruppo di lavoro del progetto [Nanokey Advanced](#) coordinato da Inail Dimeila in collaborazione con la Fondazione Istituto Italiano di Tecnologia.