



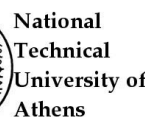
Task 01/A4

LINEE GUIDA COMUNI DI MISURE DI PREVENZIONE NELLA PRODUZIONE E UTILIZZO IN SICUREZZA DI NANOMATERIALI NEL SETTORE LAPIDEO



Quest'opera è distribuita con Licenza [Creative Commons Attribuzione - Non commerciale - Condividi allo stesso modo 4.0 Internazionale](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

" Il sostegno della Commissione europea alla produzione di questa pubblicazione non costituisce un'approvazione del contenuto, che riflette esclusivamente il punto di vista degli autori, e la Commissione non può essere ritenuta responsabile per l'uso che può essere fatto delle informazioni ivi contenute".



LINEE GUIDA COMUNI DI MISURE DI PREVENZIONE NELLA PRODUZIONE E UTILIZZO IN SICUREZZA DI NANOMATERIALI NEL SETTORE LAPIDEO.

Questa relazione è inclusa nel compito "O1-A4. Linee guida comuni per le misure di prevenzione nella produzione e nell'uso in sicurezza di nanomateriali nel settore lapideo", corrispondenti all'Intellectual Output 1 "Linee guida sui rischi, misure di prevenzione per la salute e l'ambiente nella produzione e nell'uso in sicurezza di nanomateriali nel settore lapideo" del progetto NanoSafe.

L'utilizzo dei nanomateriali rappresenta una rivoluzione nel miglioramento delle prestazioni dei prodotti realizzati in pietra naturale. Le caratteristiche meccaniche dei materiali lapidei hanno aumentato le loro proprietà grazie all'utilizzo di rivestimenti e trattamenti superficiali basati sull'applicazione di nanoparticelle e nanocompositi. Ma allo stesso ritmo con cui la qualità del materiale è aumentata con l'applicazione di questi nanocompositi, la sicurezza dei lavoratori è fortemente compromessa. I nanomateriali sono una minaccia invisibile per la salute dei lavoratori.

Nonostante i vantaggi che offrono, molti lavoratori non si rendono conto che stanno lavorando con essi e i loro effetti dannosi non sono ancora chiari. Numerosi studi stabiliscono che ci sono comprovati rischi per la salute legati a vari nanomateriali fabbricati, che, date le loro dimensioni, possono interagire a livello cellulare.

Pertanto, è necessaria una conoscenza aggiornata da parte degli utilizzatori sui possibili effetti nocivi per la salute dei lavoratori e l'adozione di misure per il controllo del rischio.

Grazie alla ricerca svolta negli studi precedenti, è stato implementato nello strumento di formazione 3D un quadro metodologico di misure preventive nella manipolazione e applicazione di nanomateriali nei prodotti per il settore lapideo.

Lo sviluppo della linea guida delle misure di prevenzione dei rischi, della salute e dell'ambiente nella produzione sicura e nell'uso dei nanomateriali nel settore lapideo, disponibile per tutti i lavoratori dell'industria lapidea, è stato il compito centrale di questo primo Intellectual Output.

La Linea Guida e tutte le informazioni sul progetto sono disponibili alla seguente url:

- Web del progetto NanoSafe: <https://www.nanosafeproject.eu/>



Legenda

1.	INTRODUZIONE	4
2.	CONCETTI BASE	¡Error! Marcador no definido.
2.1.	Nanotecnologia	5
2.2.	Nanomateriale.....	5
2.3.	Nanoprodotto.....	5
3.	NANOTECNOLOGIA NEL SETTORE DELLE COSTRUZIONI	7
3.1.	Nanomateriali maggiormente utilizzati nelle costruzioni	8
4.	NANOMATERIALI NEL SETTORE LAPIDEO	14
4.1.	Consolidanti.....	14
4.2.	Idrorepellenti.....	¡Error! Marcador no definido.
4.3.	Oleorepellenti.....	18
5.	APPLICAZIONE DEI NANOPRODOTTI	19
5.1.	Applicazione in laboratorio	¡Error! Marcador no definido.
5.2.	Applicazione in cantiere	¡Error! Marcador no definido.
6.	RISCHI ASSOCIATI.	21
6.1.	Proprietà tossicologiche.....	21
6.2.	Effetti tossicologici.	21
7.	MISURE DI PREVENZIONE.....	¡Error! Marcador no definido.
7.1.	Misure organizzative	¡Error! Marcador no definido.
7.2.	Dispositivi di protezione collettivi:	26
7.3.	Dispositivi di protezione individuale:	28
8.	BIBLIOGRAFIA	34



1. INTRODUZIONE

La nanotecnologia, negli ultimi anni, sta rivoluzionando drasticamente lo sviluppo industriale di nuovi materiali. I continui progressi nel campo delle nanotecnologie, la sua rapida implementazione in tutto il tessuto industriale e l'elevato numero di nanomateriali utilizzati in diversi settori industriali, si scontrano con un livello limitato di conoscenza dei rischi per la salute e la sicurezza che i nanomateriali generano per i lavoratori e le ambiente.

Ora, la grande rivoluzione delle nanotecnologie, dopo grandi progressi in altri settori, sta raggiungendo il settore delle costruzioni, generando grandi cambiamenti nella tradizionale metodologia di produzione dei materiali da costruzione. Pertanto, è necessario riconsiderare la valutazione del rischio e l'efficacia delle misure preventive solitamente applicate nei luoghi di lavoro con esposizione a nano agenti.



2. CONCETTI BASE

Prima di approfondire le misure per prevenire l'esposizione ai nanomateriali, è necessario conoscere alcuni termini:

2.1. Nanotecnologia

Negli ultimi anni, il concetto più famoso legato al grande sviluppo nel mondo della scienza e della tecnologia è la nanotecnologia. Il termine "nanotecnologia" è stato utilizzato per la prima volta nel 1974 dal professor Norio Taniguchi della Tokyo University of Science per descrivere i concetti di base della manipolazione della materia a livello nanometrico (Quintili, 2012). Nel luglio 1990 si è tenuto a Baltimora (USA) uno dei primi simposi internazionali su nanoscienze e nanotecnologie, dove lo studio dei nanomateriali e delle nanotecnologie è stato formalmente definito come una sotto-area delle scienze di base.

La nanotecnologia consente di produrre nuovi materiali, strutture e dispositivi con proprietà straordinarie sfruttando le diverse caratteristiche dei materiali su scala nanometrica (Commissione Europea, 2012b).

2.2. Nanomateriale

In Europa, la definizione più comune di nanomateriali è quella raccomandata dalla Commissione europea e le definizioni negli standard ISO di un'ampia gamma di nanoterminologia.

Secondo la Raccomandazione 2011/696/UE1 della Commissione un nanomateriale è: "Un materiale naturale, accidentale o fabbricato contenente particelle, in uno stato non legato o come aggregato o come agglomerato e dove, per il 50% o più delle particelle nella quantità numerica dimensione delle particelle, una o più dimensioni esterne è nell'intervallo di dimensioni 1 nm-100 nm".

I nanomateriali hanno iniziato a diventare popolari negli anni '80, comprendendo particelle all'interno di un intervallo di 1-100 nm, almeno in una dimensione. A queste scale, a causa di un aumento della superficie specifica per unità di volume, le consuete leggi della fisica cessano di applicarsi e la fisica quantistica enuncia i suoi precetti, manifestando proprietà ottiche, meccaniche, magnetiche, elettriche, termiche e biologiche diverse dal solito.

Dal 1990 c'è stata una rapida crescita nello sviluppo delle nanotecnologie (Bystrzejewska et al., 2009) dovuta allo sviluppo di tecniche di sintesi e apparecchiature che consentono la manipolazione di nanoparticelle (Nowack & Bucheli, 2007).

2.3. Nanoprodotto

L'avvento della nanotecnologia ha portato allo sviluppo di innumerevoli nuove applicazioni e prodotti, incoraggiando l'incorporazione di materiali nanostrutturati in prodotti commerciali noti come nanoprodotto. La tendenza alla diversificazione e alla produzione di nanoprodotto



aumenterà in modo esponenziale negli anni a venire, poiché verranno offerti ai consumatori come prodotti miracolosi a prezzi accessibili (Chih-cheng et al. 2012).

La varietà di nanoprodotto è cresciuta a passi da gigante e continuerà a farlo, compresi tessuti, cosmetici, vernici, integratori alimentari, dispositivi elettronici, prodotti per la pulizia e materiali da costruzione, tra gli altri (Wilson Center, 2015).



3. NANOTECNOLOGIA NEL SETTORE DELLE COSTRUZIONI

Anche il settore delle costruzioni ha ricevuto finora molte innovazioni in relazione all'uso della nanotecnologia. Le applicazioni delle nanotecnologie nei materiali da costruzione offrono oggi nuove opportunità nel settore, generando materiali con proprietà specifiche e avanzate come maggiore resistenza meccanica, maggiore durabilità, resistenza alla corrosione, resistenza al fuoco, materiali superidrorepellenti, autopulenti, antibatterici, ecc.

Nonostante ciò, la nanotecnologia nel settore delle costruzioni, rispetto ad altri settori, è in una fase iniziale di sviluppo ed espansione. Questa situazione è giustificata dalla tradizionale inerzia del settore a investire poco nell'innovazione e sfruttare le idee che sono state fornite da altre scienze e industrie, e l'elevato livello di capitale iniziale richiesto per la fornitura di nanostrumentazione per la ricerca e lo sviluppo tecnico è anche non motivante.

D'altra parte, i nanoprodotti potrebbero non essere competitivi rispetto alle prestazioni e al prezzo accettabili dei prodotti esistenti, sebbene il fattore più importante nella lentezza dell'uso dei nanomateriali in questo settore sia la mancanza di conoscenza delle nanotecnologie nel settore industriale e la mancanza di connessione tra ricerca e sviluppo industriale.

Tuttavia, il potenziale delle applicazioni delle nanotecnologie non può essere ignorato e si prevede che l'uso di nanoprodotti nelle costruzioni aumenterà a causa della piccola quantità necessaria per ottenere le proprietà nei prodotti e della prevista diminuzione del costo dei nanomateriali quando prodotti in grandi quantità.

La nanotecnologia è in grado di migliorare le proprietà dei materiali tradizionali o di svilupparne di nuovi (Hanus & Harris, 2013), di seguito vengono riportati alcuni esempi che illustrano le possibili applicazioni.

- In primo luogo, in relazione ai derivati del cemento, aggiungendo nanotubi di carbonio e nanofibre, la resistenza del cemento può essere raddoppiata (Nasibulina et al., 2010). La nanosilice consente inoltre di ottenere calcestruzzi ad alta resistenza che possono raggiungere i 500 MPa (Schmidt et al., 2013).
- Per quanto riguarda i rivestimenti, è possibile fornire proprietà antimicrobiche con l'aggiunta di nanoargento, per l'uso in ambienti ospedalieri, ad esempio (Kumar, Vemula, Ajayan, & John, 2008).
- Un'altra soluzione per prevenire potenziali cedimenti stradali dovuti alla penetrazione dell'acqua è fornire al suolo proprietà idrorepellenti migliorandone al tempo stesso le proprietà geotecniche (Ugwu, Arop, Nwoji e Osadebe, 2013).

Nel settore edile i nanomateriali sono spesso utilizzati sotto forma di additivi, rivestimenti e trattamenti. Studi in Svizzera e in Giappone dimostrano che nanomateriali come Ag, CeO₂, Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZnO e Al₂O₃ sono già presenti nel settore edile. Nonostante la loro presenza in diversi materiali da costruzione, i prodotti contenenti nanoparticelle nella loro

composizione e utilizzati nel settore sono ancora prodotti di nicchia in Europa e su di essi sono attualmente disponibili pochissime informazioni, sia in campo sanitario che ambientale.

3.1. Nanomateriali nelle costruzioni

DIOSSIDO DI TITANIO (TiO₂)

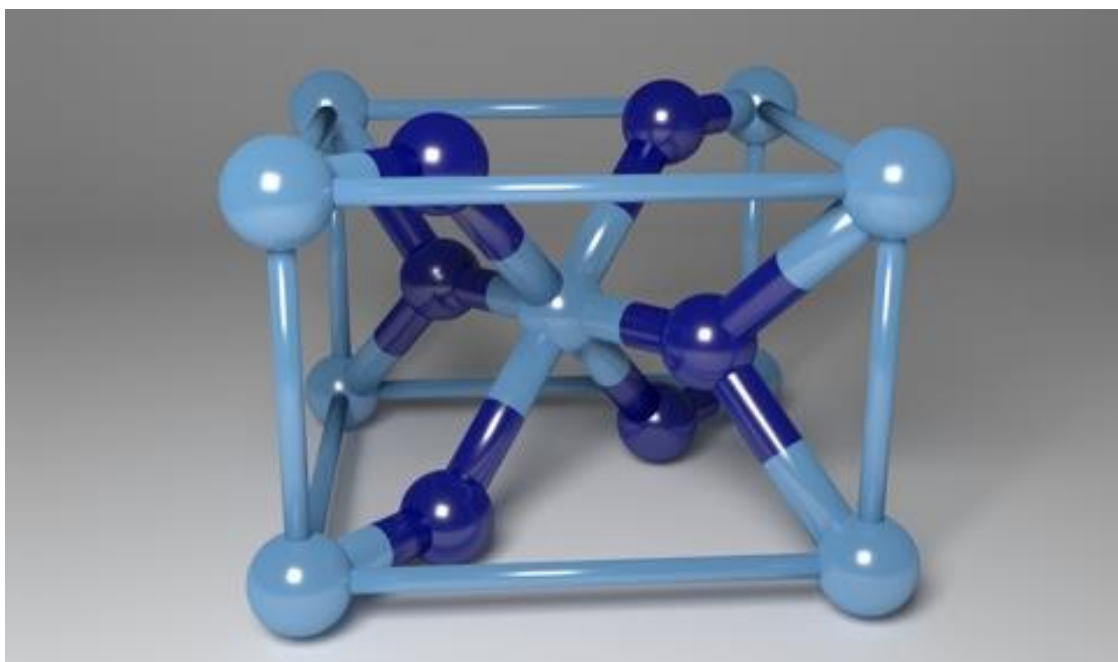


Figura 1. Titanium dioxide. Fonte: www.nanomateriales.lineaprevencion.com

Le sue principali applicazioni in cantiere sono le seguenti:

- Strutture:

Calcestruzzo e Cemento: nel rivestimento esterno per superfici autopulenti.

- Finiture e rivestimenti:

o Le pitture offrono funzionalità fotocatalitiche e autopulenti.

o I rivestimenti superficiali su legno forniscono protezione del legno contro le radiazioni ultraviolette.

o Isolamento/chiusura: nei vetri delle finestre ha proprietà antiappannanti, resistenti allo sporco, autopulenti e fotocatalitiche.

- Isolamento/involucri:

Finestre/Vetri: nei vetri, ha proprietà antiappannanti, resistenti allo sporco, autopulenti e fotocatalitiche.

- Installazioni: in celle solari per la generazione di energia.
- Infrastrutture: in asfalto, pavimentazioni stradali, schermi acustici e tunnel: per durabilità, riduzione del rumore, riduzione degli inquinanti atmosferici. Attività fotocatalitica nelle pareti del tunnel.

OSSIDO DI ZINCO (ZnO)

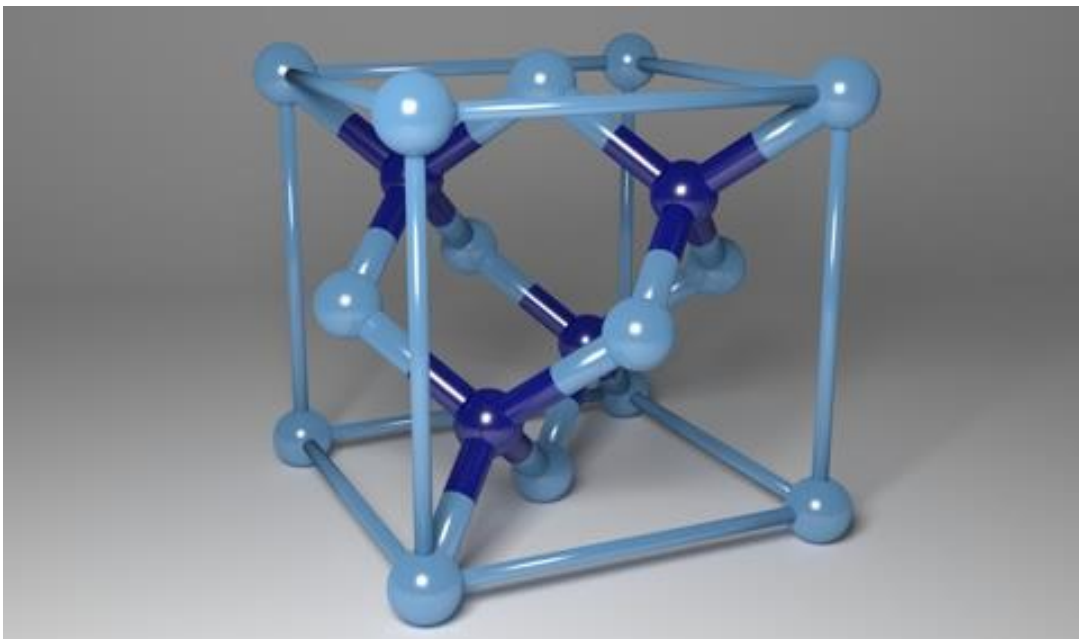


Figura 2. Ossido di zinco. Fonte: www.nanomateriales.lineaprevencion.com

Le sue principali applicazioni in cantiere sono le seguenti:

- Finiture e rivestimenti:

o Vernici: fornisce resistenza, attività fotocatalitica, attività biocida, autopulente, mantiene la trasparenza, idrofobica.

o Rivestimenti superficiali su legno: forniscono protezione del legno contro le radiazioni ultraviolette (UV).

DIOSSIDO DI SILICONE (SiO₂)

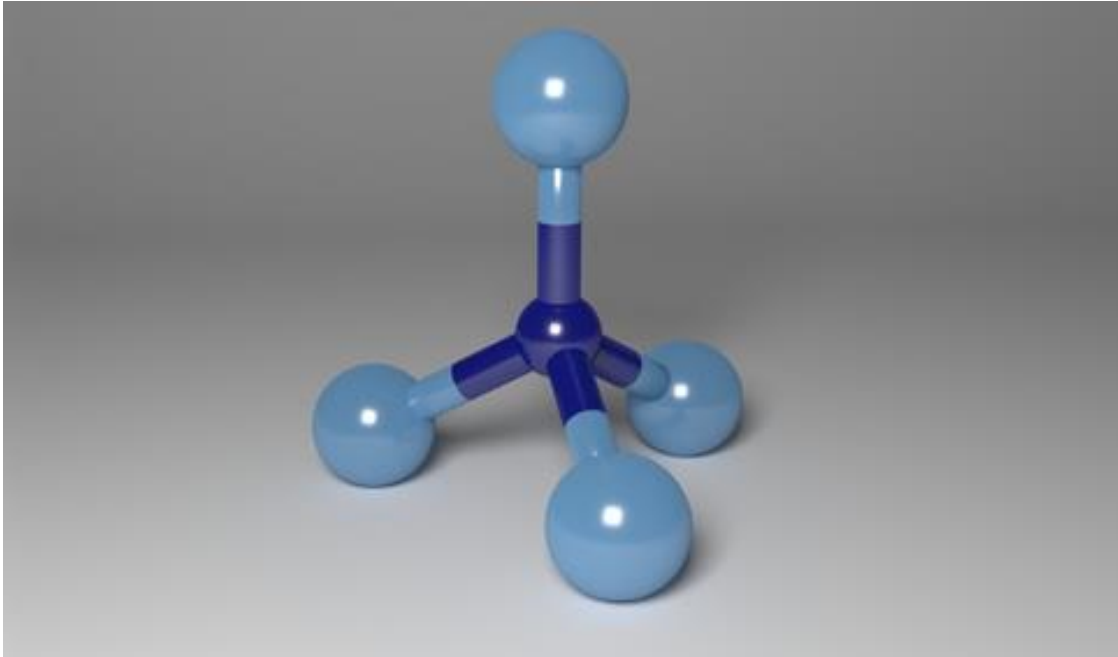


Figura 3. Diossido di silicene. Fonte: www.nanomateriales.lineaprevencion.com

Le sue principali applicazioni in cantiere sono le seguenti:

- Calcestruzzo e cemento: calcestruzzo e cemento: produce calcestruzzi e cementi ultraresistenti, migliorandone la resistenza meccanica, proteggendolo dalla corrosione, aumentandone la durabilità e rendendolo più permeabile all'acqua.
- Finiture e rivestimenti:
 - o Materiali in ceramica: applicato nei rivestimenti, ha proprietà rinfrescanti, antiriflesso e ignifughe.
 - o Vernici: migliora l'adesione e la durata.
 - o Rivestimenti superficiali su legno: applicato in superficie, protegge il legno rendendolo idrorepellente.
- Isolamento/involucri:
 - Finestre/Vetri: nel vetro, questo nanomateriale lo protegge dal fuoco o dalle fonti di calore e ha anche proprietà antiriflesso.

NANOTUBI IN CARBONIO(CNT)

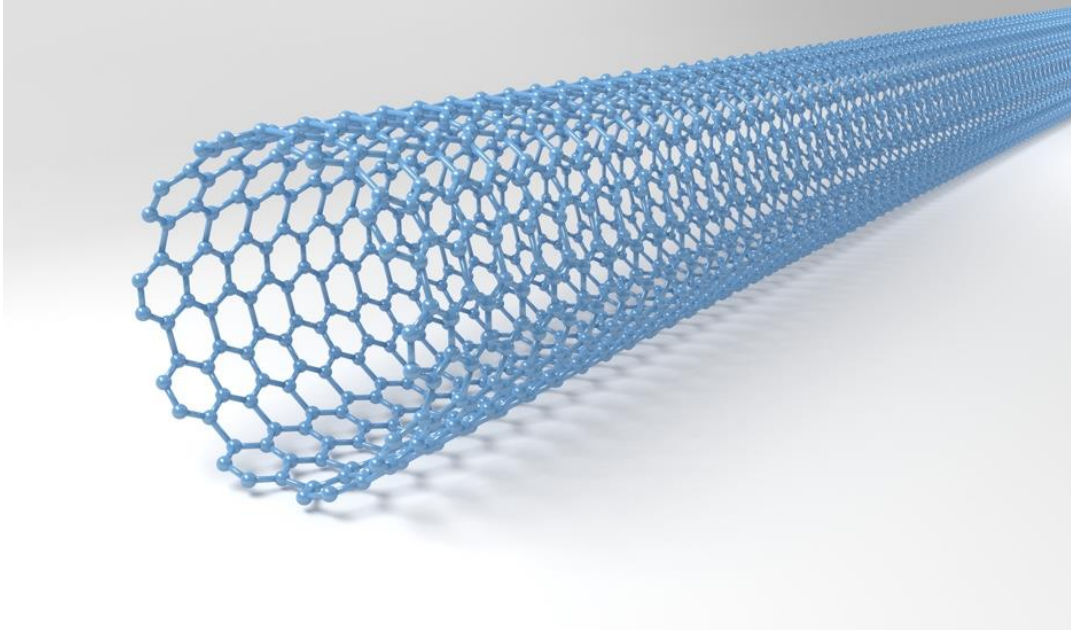


Figura 4. Nanotubi in carbonio. Source: www.nanomateriales.lineaprevencion.com

Le sue principali applicazioni in cantiere sono le seguenti:

- Strutture:

- o Calcestruzzo e cemento: nel calcestruzzo migliora le proprietà meccaniche.

- o Acciaio: è stato identificato come possibile sostituto dei fili di acciaio con questo nanomateriale per un utilizzo futuro.

OSSIDO DI RAME (CuO)

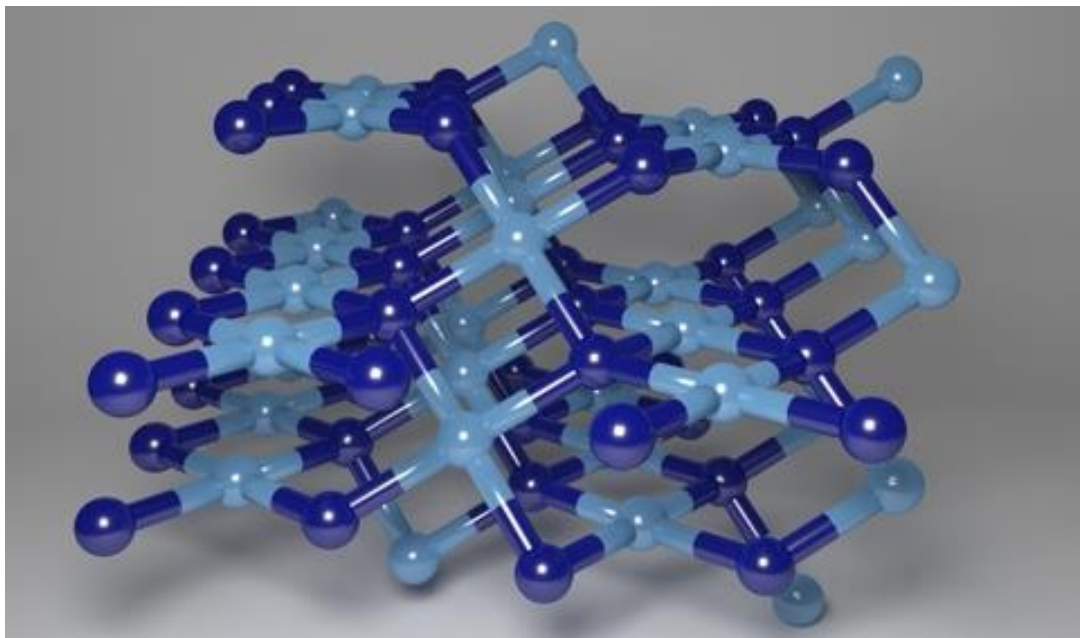


Figura 5. Ossido di rame. Fonte: www.nanomateriales.lineaprevenzion.com

Le sue principali applicazioni in cantiere sono le seguenti:

- Strutture
- o Acciaio: produce acciai resistenti alla corrosione e facilita la saldabilità.

ARGENTO (Ag)

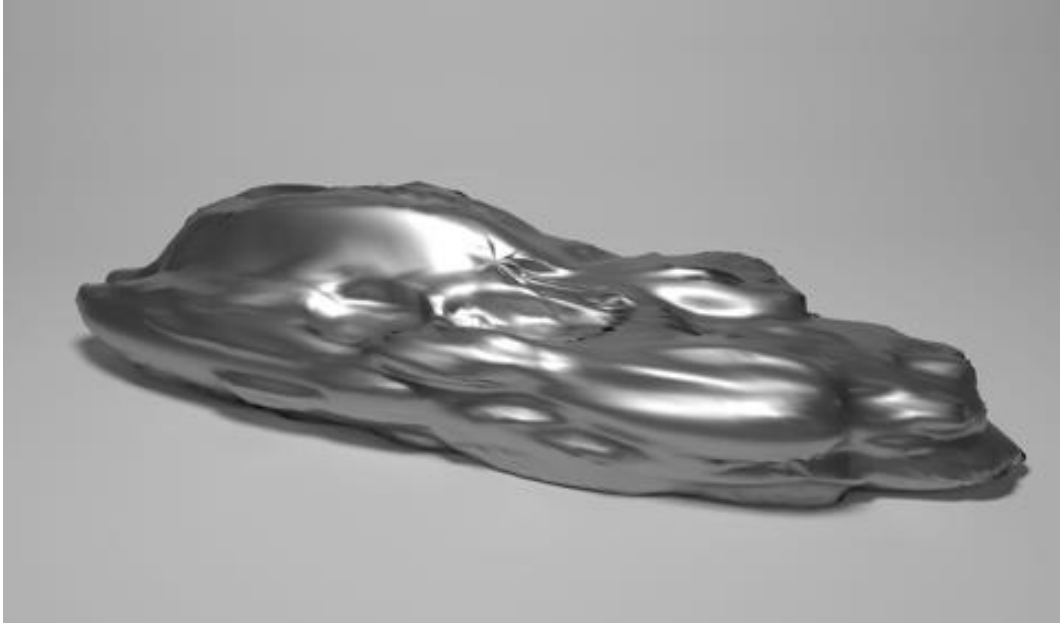


Figura 6. Argento. Fonte: www.nanomateriales.lineapreencion.com

Le sue principali applicazioni in cantiere sono le seguenti:

- Finiture e rivestimenti:
 - o Vernici: i nanomateriali di questo materiale, applicati come vernici, hanno proprietà antibatteriche.
- Isolamento/Involucri:
 - o Finestre/Vetro: ha proprietà autopulenti sul vetro.



4. NANOMATERIALI NEL SETTORE LAPIDEO

Nel settore lapideo sono numerose le situazioni di esposizione alle nanoparticelle. Queste situazioni vanno dal taglio del materiale lapideo, all'applicazione di pitture o vernici all'applicazione di nanotrattamenti.

Tagliare il materiale lapideo con la sega, lucidare, spazzare via la polvere, ecc., generano la sospensione di nanoparticelle in grado di penetrare nell'organismo attraverso le vie respiratorie e anche l'apparato digerente, come nel caso dell'applicazione di vernici o pitture.

A causa della loro maggiore complessità e interesse innovativo, ci concentreremo sui nanotrattamenti. Attualmente sul mercato sono disponibili numerosi trattamenti per trattare la pietra contro il deterioramento. I trattamenti più diffusi oggi sono i consolidanti e gli idrorepellenti e, oltre ai trattamenti convenzionali, recentemente sono comparsi sul mercato anche i trattamenti nanoparticellari.

Oltre a consolidanti e idrorepellenti, possiamo trovare anche, seppur in misura minore, oleorepellenti.

4.1. Consolidanti

Il consolidamento è il trattamento volto a diminuire la porosità e ad aumentare la coesione della pietra e quindi ad aumentarne la resistenza meccanica. Affinché il consolidamento funzioni come previsto, il consolidante deve essere applicato in modo omogeneo e penetrare in profondità, quest'ultimo requisito in funzione di fattori quali la struttura porosa della pietra, le proprietà chimiche del consolidante e il sistema di applicazione.

Le caratteristiche che un consolidante deve soddisfare sono le seguenti (Wheeler G., 2005):

- Deve aumentare la resistenza meccanica del materiale.
- Deve penetrare all'interno del materiale roccioso.
- L'alterabilità della roccia consolidata deve essere inferiore a quella della roccia grezza.
- Deve permettere il passaggio del vapore acqueo attraverso la roccia per evitare l'accumulo sia di acqua che di sali.
- Deve essere compatibile con la roccia, evitando la formazione di composti nocivi o che possano reagire con i componenti della roccia.
- Dal punto di vista fisico, le proprietà del materiale trattato dovrebbero essere simili a quelle del materiale non trattato per evitare il verificarsi di sollecitazioni tra lo strato trattato e il substrato interno.
- Un buon consolidante non deve alterare l'aspetto della pietra. La pietra non deve subire variazioni di colore o brillantezza a seguito del trattamento. Inoltre, nel tempo, deve rimanere resistente agli agenti ambientali, in particolare alle radiazioni ultraviolette.

L'ascesa dei nanomateriali ha portato al loro adattamento a tutti i campi, compreso il settore della pietra naturale. Negli ultimi anni sono stati sviluppati nanomateriali con effetto consolidante nel tentativo di superare molti degli svantaggi dei consolidanti convenzionali.

I miglioramenti sono stati resi possibili dalla dimensione nanometrica delle nanoparticelle (1-100 nm), che conferisce loro una maggiore superficie specifica e, quindi, una maggiore reattività (Miranda, 2006; Berlanga, 2013).

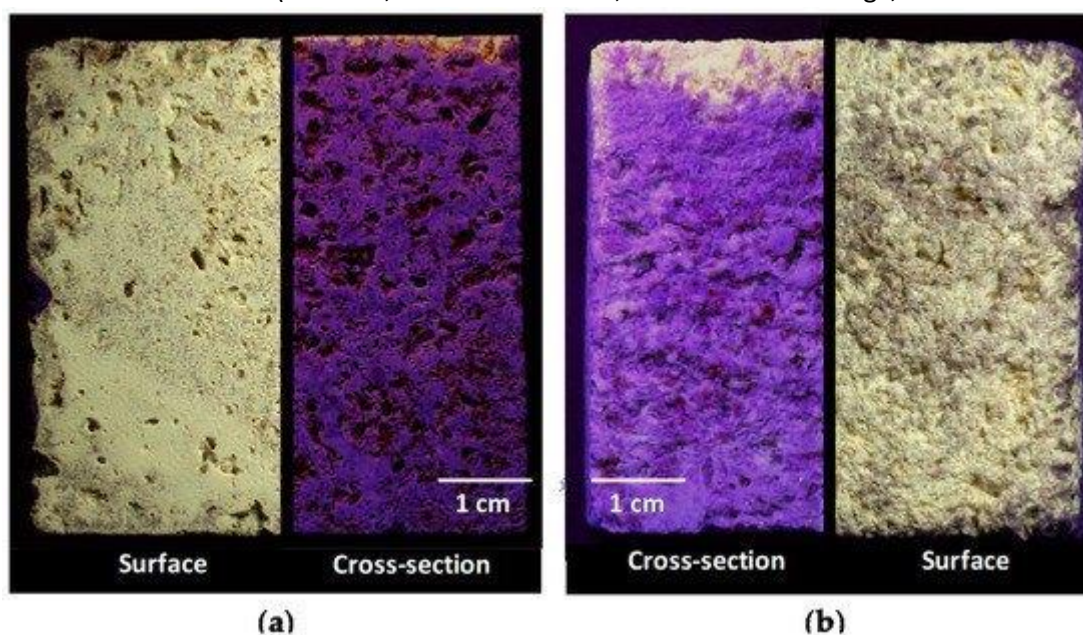


Figura 7. Pietra naturale trattata con $\text{Ca(OH)}_2/\text{ZnO}$ NPs sotto raggi UV. Fonte: Patrimonio culturale—Scienza, Materiali e Tecnologie

Tra le caratteristiche dei consolidanti che vengono migliorate dal fatto che le particelle sono nanometriche ci sono l'aumento della capacità di penetrazione dei prodotti (D'Armada e Hist, 2012), maggiore capacità di reagire con il substrato, maggiore capacità di rivestimento, senza alterandone negativamente la traspirabilità ed evitando la fessurazione del consolidante.

Tra i consolidanti più utilizzati attualmente in uso ci sono:

NANOCONSOLIDANTI DI CALCE

L'aggiunta di nanoparticelle di idrossido di calcio colloidale il cui solvente è un alcol, favorisce una maggiore velocità di carbonatazione, una conversione completa e una maggiore concentrazione e profondità di penetrazione dell'idrossido di calcio nel materiale trattato (De Rosario, I., 2017).



NANOCONSOLIDANTI DI SILICE

Un altro tipo di trattamento con nanoparticelle sono i nanoconsolidanti di silice. Questi leganti sono formulati sulla base di una dispersione colloidale di nanosilice in dispersione acquosa. Dopo che l'acqua evapora, le nanoparticelle di silice si aggregano per formare una matrice di silice (Ripoll, A., 2020). Si tratta, in sostanza, di dispersioni colloidali di biossido di silicio di dimensioni nanometriche, che essiccando formano gel di silice simili a quelli prodotti quando il silicato di etile reagisce con il materiale lapideo, dando origine a proprietà adesive.

4.2. Idrorepellenti

Gli idrorepellenti riducono l'assorbimento dell'acqua attraverso la superficie della pietra modificando la tensione superficiale della pietra, impedendo la penetrazione dell'acqua in profondità, ma permettendo comunque all'acqua di fuoriuscire dall'interno verso l'esterno.

Un buon idrorepellente dovrebbe avere le seguenti caratteristiche (Villegas et al., 2003; Amoroso e Fassina, 1983):

- Influenza nulla o minima sulle proprietà ottiche del materiale lapideo.
- Stabilità agli agenti atmosferici e ai raggi UV per garantire una certa efficacia del trattamento nel tempo.
- Buona adesione al supporto e resistenza al lavaggio.
- Facilità di applicazione.
- Impermeabilità all'acqua allo stato liquido.
- Permeabilità al vapore acqueo. In modo che, se l'acqua allo stato liquido riesce a penetrare all'interno della pietra, può evaporare.
- Reversibilità o ritrattabilità.

-Nessun sottoprodotto nocivo quando applicato.



Figura 8. Pietra naturale trattata con idrorepellente. Fonte: CSIRO.

Come i nanoprodotto consolidanti, negli ultimi decenni sono comparsi i nanoprodotto idrorepellenti e, ancora una volta, trattandosi di particelle nanometriche, la loro capacità di penetrazione migliora, conferendo loro prestazioni migliori rispetto ai trattamenti convenzionali.

Con l'aggiunta di nanoparticelle, l'idrorepellenza viene talvolta migliorata e si può persino ottenere la superidrofobicità.

L'aggiunta di nanoparticelle inorganiche come ossidi di silice, alluminio, stagno e titanio ai polisilossani commerciali provoca, dopo la loro applicazione alla pietra, la comparsa di una certa rugosità superficiale e una riduzione dell'energia superficiale, che conferisce alla pietra proprietà idrorepellenti (Manoudis, 2009).

Oltre alle particelle inorganiche, anche le nanoparticelle di silice sono di particolare interesse. Si sono dimostrati efficaci come consolidanti e idrorepellenti applicati su rocce silicee, graniti e arenarie (Pérez, N., 2017). Queste nanoparticelle, aggiunte ad una miscela di oligomeri di silice organici e inorganici in presenza di un tensioattivo, permettono di ottenere superfici superidrofobiche (Facio e Mosquera, 2003).

Altre nanoparticelle utilizzate per ottenere l'effetto idrorepellente sono le nano-idrossiapatiti che, aggiunte al TEOS, migliorano notevolmente le proprietà meccaniche e la resistenza ai test di invecchiamento accelerato (De Rosario, 2017).



4.3. Oleorepellenti

Negli ultimi anni è stata fortemente incoraggiata l'applicazione di materiali che forniscano protezione antigraffio unitamente a proprietà idrorepellenti al fine di ridurre i costi di manutenzione e minimizzare gli interventi di restauro. Per queste applicazioni è necessario realizzare rivestimenti che presentino contemporaneamente proprietà idrorepellenti e oleorepellenti per impedire o limitare la penetrazione delle macchie nei pori della pietra. Tali materiali sono stati realizzati con successo con lunghe catene laterali di idrocarburi o composti fluorurati, questi ultimi fornendo le proprietà oleorepellenti. Altre strategie efficaci hanno comportato l'aggiunta di nanoparticelle nei polimeri fluorurati. Sebbene sia riconosciuta l'importanza di rivestimenti lapidei in grado di respingere non solo l'acqua ma anche altre sostanze, la letteratura attuale ne sottolinea il comportamento protettivo nei confronti dell'acqua, mentre molto meno indagata è l'oleorepellenza della superficie.



5. APPLICAZIONE DEI NANOPRODOTTI

L'efficacia dell'applicazione di un trattamento dipende dalla profondità del trattamento, dal modello di distribuzione generato nella struttura porosa e da altri fattori come l'adeguatezza del trattamento applicato, il tipo di materiale, la concentrazione del trattamento, il tempo di contatto, le condizioni di lavoro, ecc.

Si possono distinguere due tipi di metodi applicativi:

5.1. Applicazione in laboratorio

Se il materiale lapideo può essere movimentato e trasportato in laboratorio, i metodi di applicazione sono spesso più efficaci dei metodi di applicazione in cantiere. I metodi di applicazione di laboratorio includono:

5.1.1. Immersione

Metodo di applicazione dei trattamenti in immersione. Questo processo prevede la completa immersione del materiale lapideo nel trattamento. Di solito viene eseguito a pressione e temperatura ambiente, sebbene possano essere apportate variazioni a questi parametri, diverse condizioni di pressione e temperatura. Si consiglia di aggiungere gradualmente la soluzione di trattamento per consentire la fuoriuscita dell'aria dal sistema poroso.

Una variante di questo metodo consiste nell'eseguirlo sotto vuoto, che di solito si traduce in una maggiore penetrazione. In questo metodo è necessario utilizzare un recipiente a vuoto, un serbatoio della soluzione e una pompa. Quando si raggiunge una pressione sufficientemente bassa, la penetrazione della soluzione è facilitata. Quando l'oggetto è completamente coperto, la valvola viene chiusa, mantenendo la pressione per un po', quindi la pompa viene chiusa, tornando alla pressione atmosferica.

5.1.2. Capillarità

Un altro metodo di applicazione del trattamento è l'azione capillare. In questo caso il materiale lapideo viene posto all'interno di un contenitore che può essere coperto per evitare l'evaporazione del solvente. La soluzione penetra nel materiale attraverso la struttura porosa. Come nel caso precedente, la soluzione viene aggiunta lentamente per permettere all'aria di fuoriuscire dal sistema poroso.

5.2. Applicazione in cantiere

Quando l'applicazione deve essere eseguita in cantiere, è generalmente più difficile ottenere un'elevata penetrazione. Tra i tipi di applicazione in cantiere più frequentemente utilizzati ci sono:

5.2.1. Soluzioni spray o aerosol

Questo metodo raggiunge una buona profondità di penetrazione. Il solvente puro o una soluzione molto diluita devono essere vaporizzati in modo da favorire la diffusione e quindi



aumentare la penetrazione. La penetrazione viene aumentata utilizzando soluzioni calde e aumentandone progressivamente la concentrazione.

5.2.2. Applicazione a pennello o a rullo.

L'applicazione a pennello o a rullo generalmente non consente una buona penetrazione

5.2.3. Applicazione diretta

L'applicazione diretta mira a un tempo di contatto elevato. A tale scopo vengono utilizzati tamponi ricoperti di materiale plastico per evitare l'evaporazione. Questo metodo consente l'applicazione su grandi superfici a condizione che sia disponibile un meccanismo per consentire il recupero della soluzione in eccesso.

Questo sistema può essere migliorato generando condizioni di pressione al di sotto della pressione atmosferica in modo che, una volta applicata la soluzione in eccesso, l'aria venga estratta in modo che la soluzione aderisca alla superficie del materiale lapideo.



6. RISCHI ASSOCIATI.

I dati scientifici sugli effetti sulla salute e sulla sicurezza dei nanomateriali sui lavoratori sono scarsi. Pertanto, è necessario considerare se la particella di dimensioni nanometriche presenta un rischio diverso rispetto alle particelle non nanometriche della stessa composizione.

Quando la dimensione delle particelle diminuisce, la superficie specifica aumenta e quindi aumenta la reattività della particella. A causa di questo aumento, le particelle di dimensioni nanometriche possono causare effetti negativi sulla salute del corpo diversi da quelli causati da particelle non nanometriche della stessa composizione. Particelle con la stessa composizione chimica, in quanto possono interagire nel corpo in modi diversi. organismo in modi diversi.

Se le nanoparticelle presentano nuove proprietà fisico-chimiche rispetto alle stesse particelle, esiste la possibilità che ciò possa essere accompagnato da nuove proprietà tossicologiche. proprietà tossicologiche. Pertanto, i rischi associati ai nanomateriali saranno principalmente legati alla dimensione delle particelle. principalmente legato alla dimensione delle particelle.

6.1. Proprietà tossicologiche.

Alcune delle proprietà tossicologiche dei nanomateriali sono:

-Traslocazione: data la loro dimensione nanometrica, i nanomateriali possono raggiungere parti di sistemi biologici che normalmente non sono accessibili a particelle più grandi. Ciò include una maggiore capacità di attraversare i confini cellulari, o di passare dai polmoni al flusso sanguigno e da lì a tutti gli organi del corpo, o anche attraverso la deposizione nel naso, di passare direttamente nel cervello. Questo processo è noto come traslocazione e, in generale, i nano-oggetti possono traslocare molto più facilmente rispetto ad altre strutture più grandi.

-Tossicità: le nanoparticelle hanno una superficie molto più ampia rispetto alla stessa massa di particelle grandi. Nella misura in cui l'area superficiale è un fattore di tossicità, ciò implica chiaramente un possibile aumento degli effetti tossici delle particelle su scala nanometrica.

-Biopersistenza: alcune nanoparticelle (ad es. nanofili), mostrano un elevato rapporto di aspetto biopersistente, con morfologia e durata simili alle fibre di amianto, ed è quindi probabile che persistano nei polmoni se inalate, causando infiammazione e infine malattia.

-Solubilità: è stato dimostrato che la riduzione delle dimensioni in alcuni nano-oggetti è associata a una maggiore solubilità. Questo effetto potrebbe portare ad una maggiore biodisponibilità di materiali che sono considerati insolubili o scarsamente solubili alla grande dimensione delle particelle.

6.2. Effetti tossicologici.

Gli effetti tossicologici dei nanomateriali sull'organismo dipendono principalmente da:

Fattori legati all'esposizione: vie di ingresso nell'organismo, durata e frequenza dell'esposizione e concentrazioni ambientali. La deposizione e l'assorbimento di nanoparticelle



nel corpo avviene principalmente attraverso tre vie principali: l'inalazione, la via cutanea e quella digestiva.

Attraverso la via respiratoria, a seconda della forma e della composizione chimica del nanomateriale, può penetrare e depositarsi in diverse parti dell'albero respiratorio. Questa è la principale via di esposizione per i lavoratori edili, in particolare durante i lavori di lavorazione su nanomateriali in cui si genera polvere [taglio, levigatura, perforazione, alesatura, perforazione, ecc.] o nebbia [spruzzatura di vernice].

La via cutanea deve essere presa in considerazione poiché le particelle più piccole hanno maggiori probabilità di passare attraverso la pelle, quindi questa via diventa più importante nelle attività in cui gran parte del corpo del lavoratore è a contatto con i nanomateriali.

I nanomateriali possono anche entrare nel corpo attraverso il tratto digestivo a causa di cattive pratiche igieniche durante la manipolazione dei nanomateriali o per ingestione di quelli trattenuti nel tratto respiratorio superiore.

Fattori legati al lavoratore esposto: suscettibilità individuale, attività fisica nell'ambiente di lavoro, sito di deposito e percorso dell'attività nell'ambiente di lavoro, sito di deposito e percorso seguito dai nanomateriali una volta entrati nell'organismo.

Fattori legati ai nanomateriali: tossicità intrinseca del nanomateriale.

Sebbene ci siano pochissime informazioni sui rischi per la sicurezza che i nanomateriali possono comportare, è noto che i rischi di incendio ed esplosione destano maggiore preoccupazione.

La dimensione delle particelle o la superficie specifica è uno dei fattori coinvolti nella facilità di ignizione e nella violenza esplosiva di una nuvola di polvere. A causa delle loro dimensioni, possono rimanere in volo per lunghi periodi di tempo, aumentando così la possibilità di creare nubi di polvere potenzialmente esplosive e, a causa della loro superficie più ampia, le nanoparticelle possono essere facilmente caricate elettrostaticamente, aumentando così il rischio di ignizione.

Tuttavia, i nanomateriali particolati sotto forma di polvere possono comportare rischi di esplosione, mentre i materiali corrispondenti possono comportare rischi di esplosione, mentre i loro materiali corrispondenti potrebbero non esserlo. Come regola generale, le quantità movimentate sono generalmente piccole, quindi il rischio di esplosione è notevolmente ridotto in larga misura.

Alcuni nanomateriali devono essere considerati potenzialmente in grado di provocare un'esplosione e quindi richiedono condizioni di lavoro speciali, quindi richiedono condizioni di lavoro speciali (atmosfera inerti).



Gli studi sulle implicazioni tossiche dei nanomateriali mostrano, ad esempio, che le nanoparticelle di biossido di titanio e ossido di zinco utilizzate nelle creme solari potrebbero causare danni al DNA nei topi.

Uno dei primi casi di morte per esposizione a nanoparticelle è stato segnalato nel 2009 quando due dipendenti di una fabbrica in Cina sono morte per fibrosi polmonare causata dalla presenza di nanoparticelle di resine acriliche.

Alcuni dei rischi per la salute posti dai nanomateriali utilizzati nella costruzione di cui sopra sono descritti di seguito.

- **BIOSSIDO DI TITANIO (TiO₂).** L'inalazione può produrre effetti infiammatori e genotossici. L'infiammazione, che a volte può essere reversibile, dipende dal rapporto superficie/unità di massa e dalla durata e concentrazione dell'esposizione.

Gli studi dimostrano che la tossicità della forma anatasio di TiO₂ è maggiore di quella della forma rutilo. In studi in vitro, il TiO₂ anatasio induce stress ossidativo nel tessuto polmonare umano con danni al DNA. In esposizioni a lungo termine di TiO₂ anatasio, sono stati osservati effetti cancerogeni. Il TiO₂ non viene assorbito attraverso la pelle intatta.

- **OSSIDO DI ZINCO (ZnO).** Gli studi dimostrano che provoca reazioni di stress ossidativo nel tessuto polmonare e danni al DNA. Per inalazione sono stati osservati effetti infiammatori a livello polmonare ed effetti sistemici; la distribuzione nel corpo è influenzata dalla solubilità delle particelle. Effetti genotossici sono stati osservati in studi in vitro, mentre gli studi in vivo sono risultati negativi. L'assorbimento cutaneo è limitato e non sono stati osservati effetti locali.

- **BIOSSIDO DI SILICIO (SiO₂).** La tossicità dipende dalla struttura cristallina presente. La silice amorfa, a differenza della silice cristallina, ha una bassa tossicità e non produce fibrosi progressiva. Il fumo di silice è composto principalmente da silice amorfa, anche se può contenere una percentuale maggiore o minore di silice cristallina, a seconda del processo produttivo.

- **NANOTUBI DI CARBONIO (CNT).** Possono essere a parete singola (SWCNT) o a parete multipla (MWCNT). Esercitano tossicità polmonare: infiammazione, fibrosi e granulomi epitelioidi. La tossicità dei CNT è correlata al tipo di nanotubo (SWCNT o MWCNT), alla rigidità e al suo rapporto lunghezza/diametro. La tossicità è influenzata anche dal processo di sintesi e dalla presenza di gruppi attivi, ad es. acidi carbossilici. Durante la sintesi vengono utilizzati catalizzatori come ferro e nichel, che possono rimanere come piccole impurità e aumentare la tossicità. Reazioni simili all'amianto possono essere ipotizzate per i nanotubi di qualsiasi composizione che si presentano sotto forma di fibre sciolte, non come fibre corte o aggrovigliate. È stato riscontrato che i CNT più lunghi di 20 µm sono associati al mesotelioma.

- **OSSIDO DI RAME (CuO).** Le particelle nanometriche di CuO sono più tossiche del rame metallico stabilizzato. La solubilità di questo nanomateriale e il rilascio di rame sono responsabili dell'effetto tossico, producendo una risposta infiammatoria.



- **ARGENTO (Ag)**. Gli effetti tossici prodotti dalle particelle d'argento di dimensioni nanometriche sono poco conosciuti. Dopo l'inalazione, vengono distribuiti attraverso il sangue e possono accumularsi in vari tessuti e produrre effetti sul fegato e sul sistema immunitario. Attraverso il nervo olfattivo possono raggiungere il cervello. È noto che l'argento di dimensioni nanometriche ha un effetto letale su batteri e fibroblasti.



7. MISURE DI PREVENZIONE

La raccolta di informazioni per identificare i pericoli di ciascun nanoprodotto dovrebbe concentrarsi sulla ricerca di dati sulle sue caratteristiche e proprietà fisico-chimiche. Le informazioni possono essere ottenute da etichette (pittogrammi), schede di dati di sicurezza, raccomandazioni della Commissione Europea e altre fonti come banche dati o letteratura scientifica.

Le misure preventive da mettere in atto saranno adattate a ciascuna situazione lavorativa in base ai nanomateriali utilizzati e alle informazioni disponibili sull'esposizione. Per l'adeguata selezione di queste misure sarà necessaria la conoscenza del tipo di processo, delle caratteristiche dei nanomateriali presenti e delle caratteristiche dei nanomateriali presenti, delle potenziali esposizioni (frequenza e durata delle operazioni), delle procedure durata delle operazioni), le procedure, le caratteristiche del luogo di lavoro, ecc.

L'esposizione a sostanze pericolose deve essere evitata quando possibile, preferibilmente eliminando la sostanza, evitando l'esposizione o sostituendo il materiale con un materiale meno pericoloso. Se l'uso e la generazione di nanomateriali non possono essere eliminati o sostituiti da materiali e processi meno pericolosi, l'esposizione dei lavoratori deve essere ridotta al minimo mediante misure tecniche di controllo della fonte, misure organizzative e dispositivi di protezione individuale come ultima risorsa.

Nell'attuazione delle misure preventive, è consigliabile seguire una gerarchia di controllo ben definita gerarchia di controllo:

- Modifica del processo: per ridurre al minimo l'esposizione, è possibile apportare modifiche alle procedure di lavoro, come ridurre la quantità di nanomateriale in determinate attività o sostituire i nanomateriali in polvere con un'altra forma di presentazione in cui il nanomateriale è in un mezzo liquido o incorporato in un matrice solida.
- Isolamento/confinamento: le operazioni che comportano un potenziale rilascio di nanomateriali nell'ambiente di lavoro devono essere effettuate in strutture separate o in strutture dove la manipolazione è effettuata da un'area protetta.
- Misure tecniche di controllo: sono finalizzate a ridurre l'emissione dell'inquinante alla fonte di emissione mediante la creazione di una barriera fisica. fonte creando una barriera fisica tra il lavoratore e il nanomateriale. Tra le misure tecniche di controllo figurano i sistemi di estrazione localizzati.

7.1. Misure organizzative

- Ridurre al minimo il numero di lavoratori esposti.
- Ridurre il tempo di esposizione.
- Delimitare e segnalare le aree di lavoro con pittogrammi indicanti l'eventuale presenza di nanomateriali e le misure di protezione da adottare.



- Ridurre al minimo la quantità di nanomateriale particolato in uso in un dato momento.
- Formare e informare regolarmente i lavoratori esposti sui potenziali rischi, nonché sulle misure preventive da adottare.
- Mantenere i locali di lavoro in adeguate condizioni di ordine e pulizia. Pulire regolarmente pulendo pavimenti, attrezzature, utensili e superfici di lavoro utilizzando panni umidi o un aspirapolvere dotato di filtro aria "assoluto" ad altissima efficienza gruppo H (HEPA) classe H14 o superiore (ULPA). Non utilizzare aria compressa, scope, spazzole o potenti getti d'acqua. o potenti getti d'acqua non devono essere utilizzati.

7.2. Dispositivi di protezione collettivi:

Il design della cappa e la portata saranno fondamentali per il corretto funzionamento. In relazione a tali sistemi di controllo, è importante considerare i seguenti aspetti:

- Utilizzare cappe chimiche che racchiudano il più possibile la fonte e siano posizionate il più vicino possibile alla fonte.
- Utilizzare sistemi di filtrazione raccolta con filtri HEPA classe H14 ad alta efficienza o filtri ULPA o ULPA.

-La canalizzazione del sistema di estrazione deve essere resistente ai nanomateriali manipolati, in quanto questi possono essere manipolati, in quanto possono essere più reattivi rispetto ai loro omologhi non in scala nanometrica, prestando particolare attenzione ai giunti per evitare possibili perdite. I sistemi di estrazione localizzati sono probabilmente le misure più utilizzate nell'industria. Lo scopo di un sistema di estrazione localizzato è quello di catturare l'inquinante il più vicino possibile al punto in cui viene generato (sorgente), evitando che si propaghi nella zona di esposizione del lavoratore. La scelta del sistema di ventilazione più appropriato dipenderà dal processo, dalla pericolosità dell'inquinante, dalla fonte da controllare e dai limiti di esposizione del corrispondente nanomateriale.

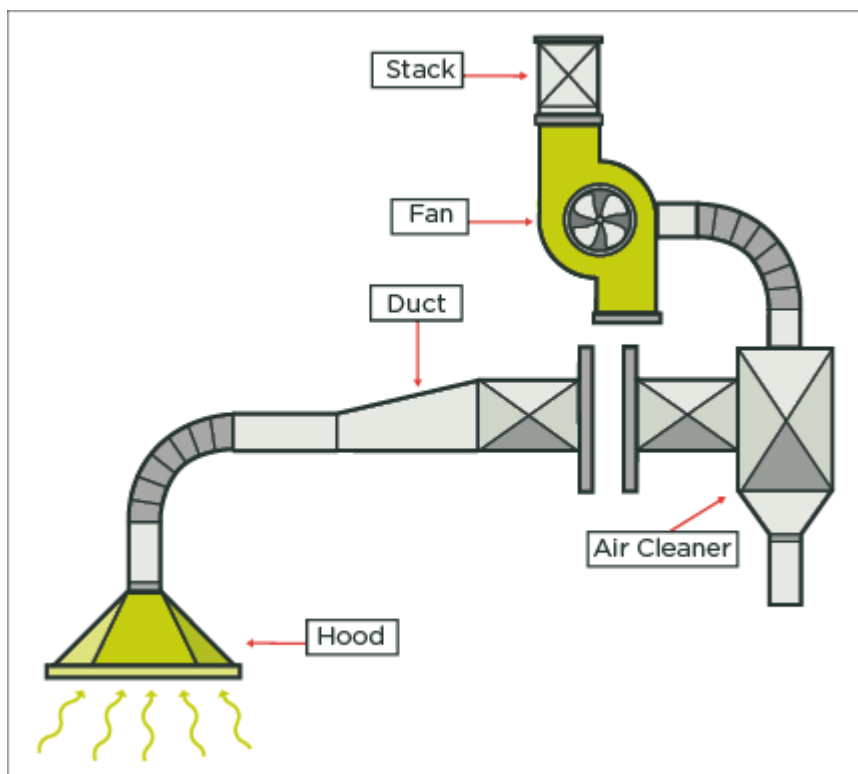


Figura 9. Sistema di estrazione localizzato. Fonte: ECL

- Utilizzare tappetini adesivi al di fuori delle aree di utilizzo per evitare la dispersione di nanomateriali.



7.3. Dispositivi di protezione individuale:

Per lavori di routine a breve termine, maschere intere, semimaschere e quarti di maschera, che incorporano filtri antiparticolato P3, che possono essere incorporati in filtri intercambiabili, possono essere utilizzati come dispositivi di protezione delle vie respiratorie. Per esposizioni prolungate si utilizzano dispositivi filtranti motorizzati con filtri antiparticolato P3.



Figura 10. Maschera integrale.



Figura 11. Maschera semintegrale .

Per la protezione delle mani si raccomanda l'uso di guanti protettivi contro prodotti chimici e microrganismi che devono essere conformi alla norma EN 374-1:2016, e nel caso di utilizzo di guanti monouso si consiglia l'uso di due paia di guanti sovrapposti per conferire maggiore resistenza contro il deterioramento meccanico dei guanti.



Figura 12. Guanti.



Se il nanomateriale è sotto forma di polvere, è necessario indossare indumenti protettivi.



Figura 13. Tuta protettiva.

La protezione delle mucose degli occhi deve essere fornita mediante l'uso di diversi tipi di protezione degli occhi a seconda della forma in cui è presente il contaminante.

- Occhiali di sicurezza: occhiali da laboratorio con montatura universale.



Figura 14. Occhiali protettivi.

- Occhiali di protezione: tipo "da immersione", protezione per gli occhi aderente e tenuta ferma da un elastico intorno alla testa.



Figura 15. Occhiali protettivi con elastico.

- Schermi facciali: si estendono dalle sopracciglia a sotto il mento e per tutta la larghezza della testa del dipendente.



Figura 16. Schermo facciale

Le crescenti preoccupazioni circa l'impatto sulla salute e sulla sicurezza dell'uso di nanopolveri e altri nanomateriali si concentrano quasi esclusivamente sui potenziali effetti tossici, ma è necessario tenere conto anche del rischio di incendio ed esplosione delle nanopolveri.

D'altro canto, la produzione e l'utilizzo di nanomateriali emettono inevitabilmente nell'ambiente quantità significative di nanoparticelle che, attraverso una grande varietà di vie, possono raggiungere l'uomo e altri organismi.

Inoltre, porta inevitabilmente all'emergere di nano-rifiuti, per i quali le conoscenze sulla loro gestione sono molto limitate e il panorama legislativo è insufficiente.



8. BIBLIOGRAFIA

- Adlakha-Hutcheon, G., Khaydarov, R., Korenstein, R., Varma, R., Vaseashta, A., Stamm, H., and Abdel-Mottaleb. (2009). M. NANOMATERIALS, NANOTECHNOLOGY applications, consumer products, and benefits. *Nanomaterials: Risks and Benefits*.
- Amoroso, G. y Fassina, V. 1983. Stone decay and conservation: Atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection, *Materials Science Monographs*, vol. 11, Elsevier, Amsterdam, 453 pp
- Bartos, P. J. M. (2009). In Bittnar, Z Bartos, PJM Nemecek, J Smilauer, V Zeman,J. (Ed.), *Nanotechnology in construction: A roadmap for development*
- Becerra, J., Zaderenko, A. P. and Ortiz, P. (2019). Basic Protocol for On-Site Testing Consolidant Nanoparticles on Stone Cultural Heritage.
- Berlanga Mora, I. 2013. Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid Facultad de Ciencias. Departamento de Química Inorgánica.
- Broekhuizen, F. V., Broekhuizen, P. V. (2009). Nano-products in the European Construction Industry. European Federation of Building and Wood Workers and European Construction Industry Federation.
- Bystrzejewska-Piotrowska, G., Golimowski, J., & L. Urban, P. (2009). Nanoparticles: their potencial toxicity, waste and environmental management.
- Chih-cheng L., Chun-hsien W., Pei-Yu C., Chien-Wei H. (2012). An empirical study of commercialization performance on nanoproducts.
- European Commission. (2012a). Policies. Retrieved from http://ec.europa.eu/nanotechnology/policies_en.htm
- Facio, D.S. y Mosquera, M.J. 2013. Simple strategy for producing superhydrophobic nanocomposite coatings “in situ” on a building substrate. *ACS Appl Mater Interfaces*.
- Golanski L, Guillot A, Tardif, F. (2010). "Experimental evaluation of individual protection devices against different types of nanoaerosols: graphite, TiO2 and Pt", Special focus: Safety of Nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*.
- Hanus, M. J., & Harris, A. T. (2013). Nanotechnology innovations for the construction industry. *Progress in Materials Science*.
- INSST. Exposición potencial a nanomateriales en el sector de la construcción. [en línea]. Instituto Nacional de Seguridad y Salud Trabajo (INSST), 2018.
- Kumar A, Vemula PK, Ajayan PM, John G. (2008). Silver-Nanoparticle-embeded antimicrobial paints based on vegetable oil.



Manoudis, P.N.; Tsakalof, A.; I. Karapanagiotis, I.; Zuburtikudis, I.; Panayiotou, C. 2009b. Fabrication of super-hydrophobic surfaces for enhanced stone protection. *Surface & Coatings Technology* 203. 1322–1328

Miranda, R. 2006. Efectos de tamaño cuántico y su importancia para la reactividad y estabilidad de nanoestructuras. *Revista Sistema madri+d, Especial Nanociencia y Nanotecnología. Monografía 15: 19-25*

Nasibulina, L. I., Anoshkin, I. V., Shandakov, S. D., Nasibulin, A. G., Cwirzen, A., Mudimela, P. R., . . . Kauppinen, E. I. (2010). Direct synthesis of carbon nanofibers on cement particles.

Ripoll Casas, Alba (2020). Piedra de Novelda: evaluación de consolidantes nanoparticulados.

Schmidt M, Amrhein K, Braun T, Glotzbach C, Kamaruddin S, Taenzer R.(2013). Nanotechnological improvement of structural materials - Impact on material performance and structural design

Quintil, M. (2012). Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño

Ugwu OO, Arop JB, Nwoji CU, Osadebe NN. (2013). Nanotechnology as a Preventive Engineering Solution to Highway Infrastructure Failures. J

Villegas, R.; Baglioni, R.; Sameño Puerto, M. 2003. Tipología de materiales para tratamiento. En: Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamiento para la conservación de los edificios históricos. Villegas, R. y Sebastián Pardo, E. Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico. Sevilla 2003. Cuadernos técnicos; 8. ISBN: 84-8266-370-4

Wheeler G. Alkoxysilanes and the consolidation of stone. (2005). The Getty Conservation Institute.

WHO guidelines on protecting workers from potential risks of manufactured nanomaterials. ISBN 978-92-4-155004-8