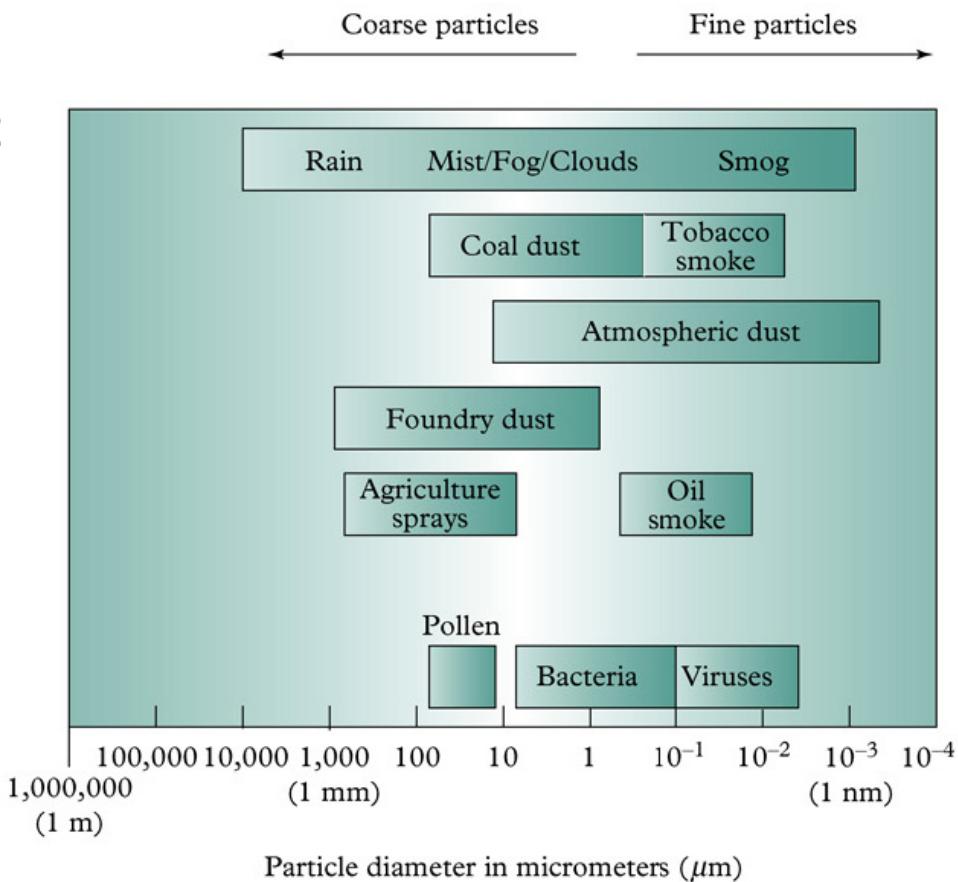


Il particolato e una introduzione alle nanoparticelle

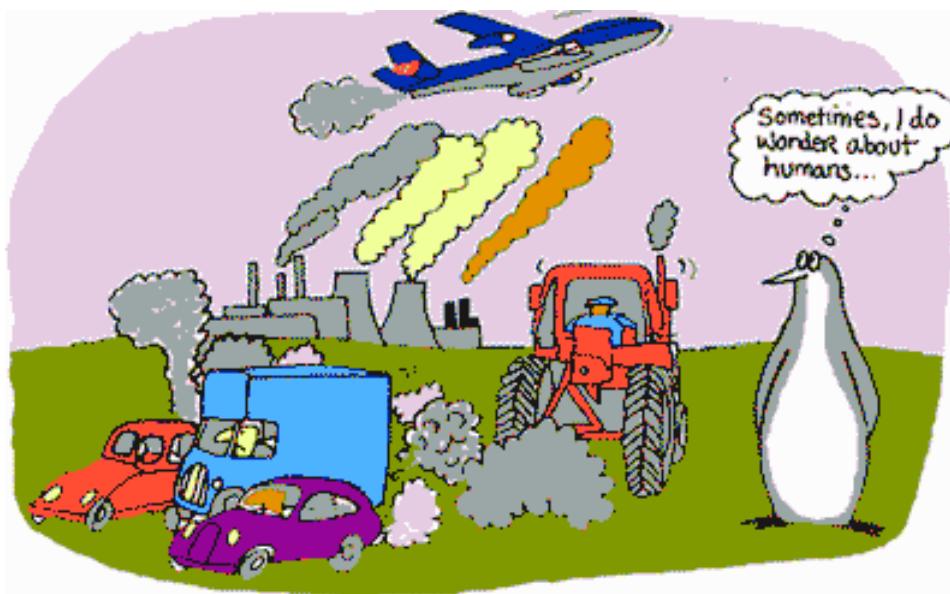
- Il fumo o la nebbia contengono particelle in sospensione, che non si depositano velocemente a terra.

I PARTICOLATI sono le minuscole particelle solide o liquide (non acqua pura) sospese nell'aria. Prese individualmente sono invisibili a occhio nudo, nel loro insieme possono produrre una foschia che riduce la visibilità, come spesso succede nelle giornate estive in cui il cielo appare bianco lattiginoso anziché azzurro.

- Le particelle non sono tutte della stessa dimensione, vanno da circa 2 nm a 100 μm .
- Le particelle sono definite **grossolane**, se il loro diametro è superiore a 2.5 μm . Sono definite **fini** se il loro diametro è minore di 2.5 μm .
- Il valore **PM** si riferisce alla quantità di particolato in un volume d'aria (generalmente in $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Si usa indicare come pedice la dimensione massima delle particelle considerate (PM_{10} o $\text{PM}_{2.5}$)

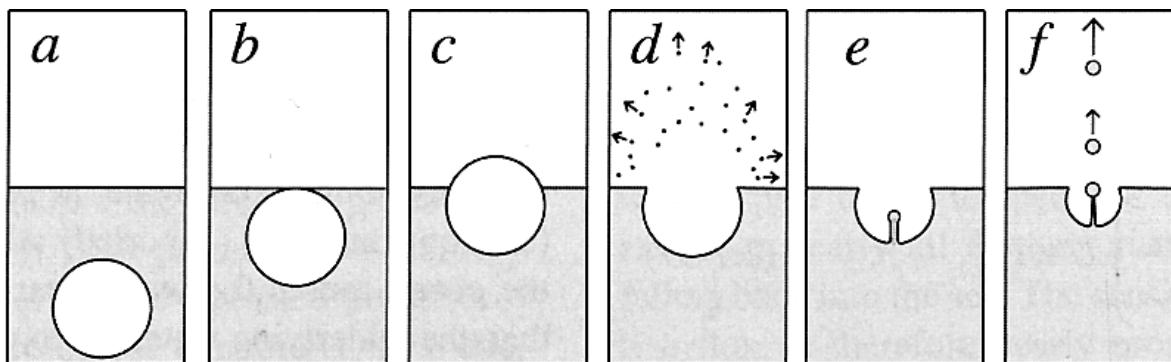


Le particelle sono ubiquitarie



Fonti di particolato

- Le particelle sono indicate con vari nomi. *Polvere* o *fuliggine* se sono solide, *caligine* o *nebbia* se sono liquide.
- Un *aerosol* è un insieme di particolati dispersi nell'aria. Le particelle che lo costituiscono hanno diametro inferiore ai 100 μm .
- I particolati fini restano in sospensione per giorni o settimane mentre quelli grossolani depositano più velocemente. L'adsorbimento su gocce di pioggia è un modo efficiente per depositare i particolati dall'aria.
- Molte delle particelle più grandi originano dal terreno e dalle rocce, specie nelle zone rurali, e hanno composizione inorganica (silicati). Nei pressi del deserto, la sabbia fine è presente nell'aria. In prossimità degli oceani, NaCl solido è presente in alta concentrazione.



Fonti di particolato

- Il vento genera particelle grossolane per disintegrazione meccanica della lettiera di foglie. Il polline rientra nelle particelle grossolane. Gli incendi ed i vulcani generano sia particelle grossolane che fini.
- Attività umane come la frantumazione delle pietre e la coltivazione della terra produce particelle grossolane.

Tutte queste sono particelle PRIMARIE:

- **Aerosol primario:** particelle atmosferiche emesse direttamente nell'atmosfera.
- **Aerosol secondario:** particelle atmosferiche create in situ dall'aggregazione o dalla nucleazione da molecole in fase gas (conversione gas-particelle).

Particelle fini primarie:

Il particolato fine antropogenico comprende le particelle prodotte dall'uso degli pneumatici e dai freni degli autoveicoli e la polvere proveniente dalla fusione dei metalli.

La combustione incompleta dei combustibili fossili produce particolati fini di *nero fumo* che sono soprattutto cristalliti di carbonio. I fumi di scarico dei veicoli sono la fonte principale. I motori a benzina producono soprattutto particolato composto di composti organici piuttosto che carbonio elementare.

Fonti di particolato

- Le particelle grossolane sono soprattutto il risultato di frammentazione di particelle più grosse.
- Il particolato fine è soprattutto il risultato di reazioni chimiche tra sostanze gassose o la coagulazione di sostanze chimiche dalla fase vapore. Sono particelle secondarie.

La maggior parte della massa delle particelle atmosferiche deriva da fonti naturali, ma quella sulle aree urbane (e le particelle ultrafini in genere) è di natura antropogenica.

Una grande frazione dei composti organici presenti nel particolato fine sono il risultato della reazione tra VOC ed ossidi di azoto (smog fotochimico). Ci sono composti parzialmente ossidati (composti carbossilici e nitro composti). Anche gli idrocarburi aromatici sono presenti negli aerosol.

L'altra frazione considerevole delle particelle fini è costituita da composti dello zolfo e dell'azoto. Il dimetilsolfuro è presente nell'aria perché emesso dagli oceani. Nell'aria spesso lo zolfo è ossidato a SO_2 . Anche i vulcani e le centrali termoelettriche emettono SO_2 .

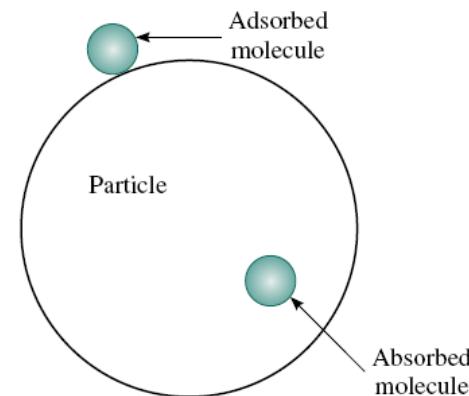
Le alghe marine emettono composti di alchiliiodio (CH_2I_2) trasformati in iodio dalla luce, che può reagire con l'ozono formando ossidi di iodio che condensano in particolato.

Particolato nelle aree urbane

- Molte delle particelle fini sospese nell'aria delle città sono secondarie: il loro numero può essere controllato soltanto riducendo le emissioni dei gas inquinanti NO, VOC, SO₂.
- Per questo sono imposte riduzioni delle emissioni dei veicoli a motore e si usa benzina a ridotto tenore di zolfo.
- I veicoli diesel sono particolarmente inquinanti. I convertitori catalitici non funzionano bene su questi perché i fumi non sono molto caldi. I filtri antiparticolato impediscono alle particelle di sfuggire e permettono di completare la loro combustione.

Il particolato desta preoccupazione per gli effetti irritanti che esso produce e perché può servire per veicolare molecole. Le molecole possono essere absorbite (si sciogliono nella massa) o adsorbite (legate alla superficie).

Ad esempio, grandi molecole organiche possono legarsi alla superficie di particelle di carbonio (fuliggine). Molte particelle sospese sono ricoperte da uno strato di acqua che può sciogliere altre sostanze

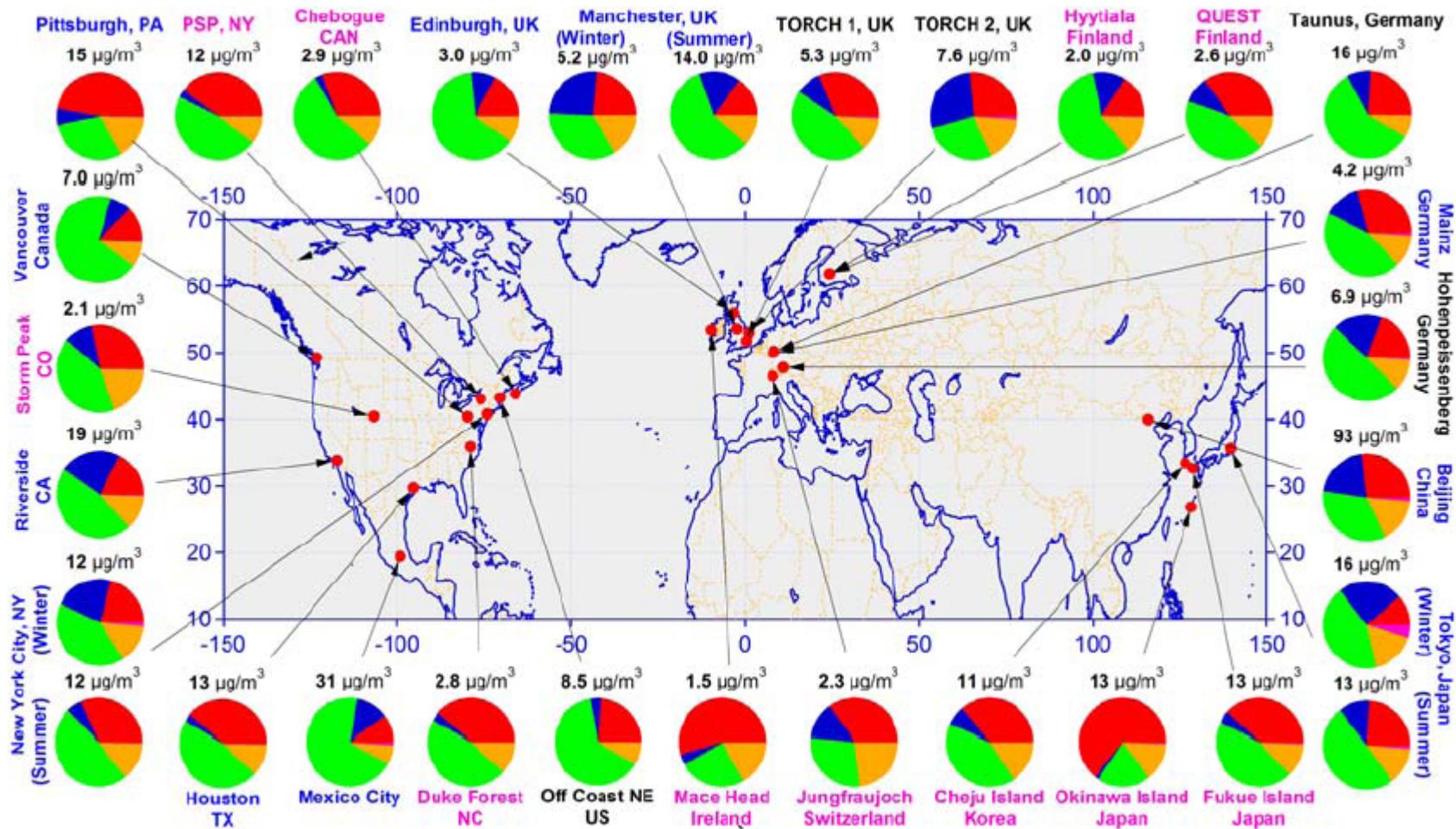


Produzione globale di particelle

| Sorgente | Flusso stimato (Tg/anno) | Dimensione |
|---|--------------------------|----------------------------|
| Primarie | | |
| polvere di suolo (aerosol minerale) | 1000-3000 | prevalent. grossolane |
| sale marino | 1000-10000 | grossolane |
| polvere vulcanica | 2-10000 | grossolane |
| detriti biologici | 26-80 | grossolane |
| Secondarie | | |
| Solfati da gas biogenici | 80-150 | fini |
| solfati da SO ₂ vulcanica | 5-60 | fini |
| Materia organica da VOC vegetali | 40-200 | fini |
| Nitriti da NOx | 15-50 | fini e grossolane |
| Totale naturale | 2200-23500 | stima migliore 3100 |
| Antropogeniche | | |
| Primarie | | |
| Polveri industriali (eccetto fuliggine) | 40-130 | fini e grossolane |
| fuliggine | 5-20 | prevalentemente fini |
| Secondarie | | |
| solfati da SO ₂ | 170-250 | fini |
| combustione di biomasse | 60-150 | fini |
| nitriti da NOx | 25-65 | prevalent. grossolane |
| Organici da VOC antropogenici | 5-25 | fini |
| totale antropogenici | 300-650 | stima migliore 450 |
| totale | 2500-24000 | stima migliore 3600 |

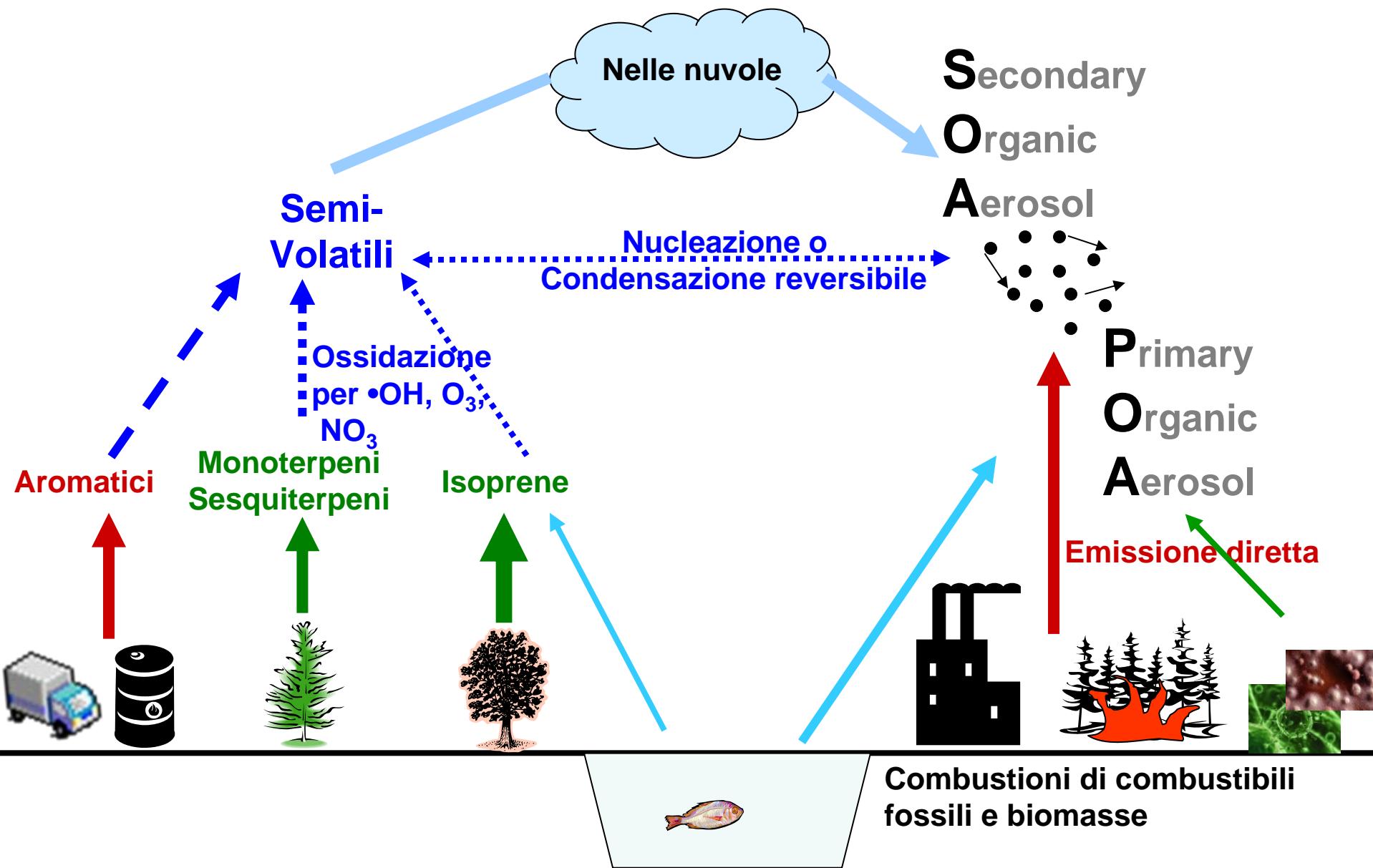
L'importanza degli aerosol organici

Solfati Organici Nitrati Ammonio



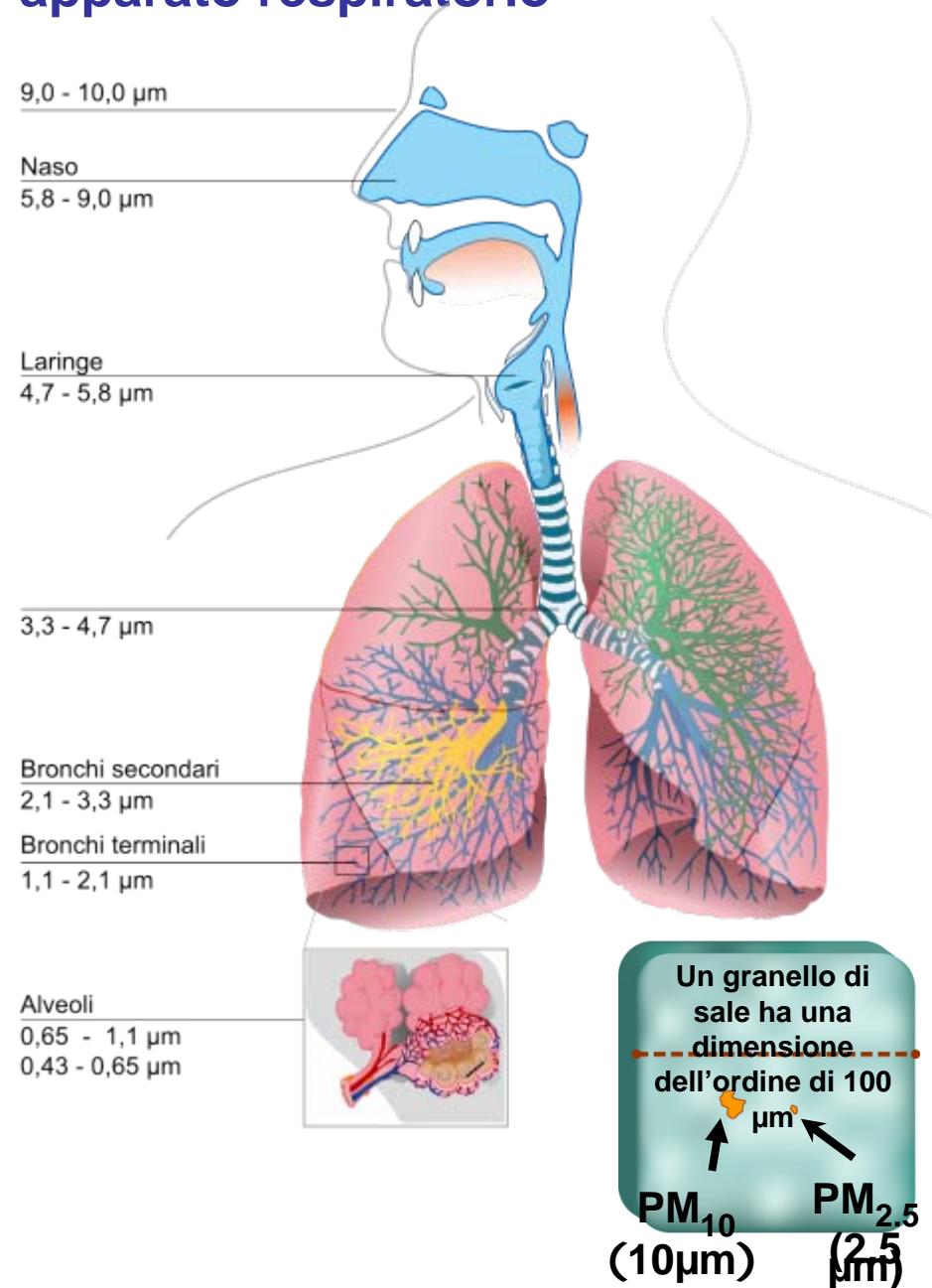
- I materiali organici costituiscono il **20-50%** della massa di aerosol fini alle medie latitudini continentali e fino al **90%** nelle zone con foreste tropicali.

AEROSOL ORGANICI



L'uomo e gli aerosol: apparato respiratorio

- Le particelle grossolane sono **inalabili**: possono essere inspirate e arrivare al livello dei bronchi. Spesso sono rimosse dalle ciglia dei bronchi.
- Nell'aria urbana, un tipico valore è $PM_{10}=20-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Le particelle fini sono anche dette **respirabili**, perché possono penetrare fino agli alveoli polmonari e non sono normalmente rimosse dalle ciglia delle pareti dell'albero bronchiale.
- Nell'aria urbana, un tipico valore è $PM_{2.5}=10-20 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Talvolta le particelle sono dette **ultrafini** se hanno diametro inferiore a 100 nm. Le particelle ultrafini possono anche penetrare le cellule e diffondere negli organismi.

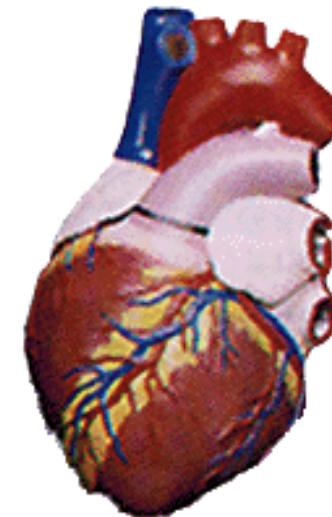


Effetti dell'inquinamento da particelle sul cuore

L'inquinamento dal particelle è stato collegato ad alterazioni che indicano che il cuore non è in perfetta salute. Includono:

- **Aritmie e alterazioni funzionali collegate.**
- **Variazioni nella variabilità del ritmo cardiaco.** Il ritrmo dovrebbe cambiare in funzione dell'esercizio, una diminuita variabilità è un fattore di rischio per attacchi cardiaci.
- **Alterazioni nei componenti del sangue** che segnalano l'infiammazione e i potenziali coaguli di sangue che possono portare all'infarto.

Alcuni studi hanno dimostrato il legame tra esposizione alle particelle e attacchi cardiaci e morte.



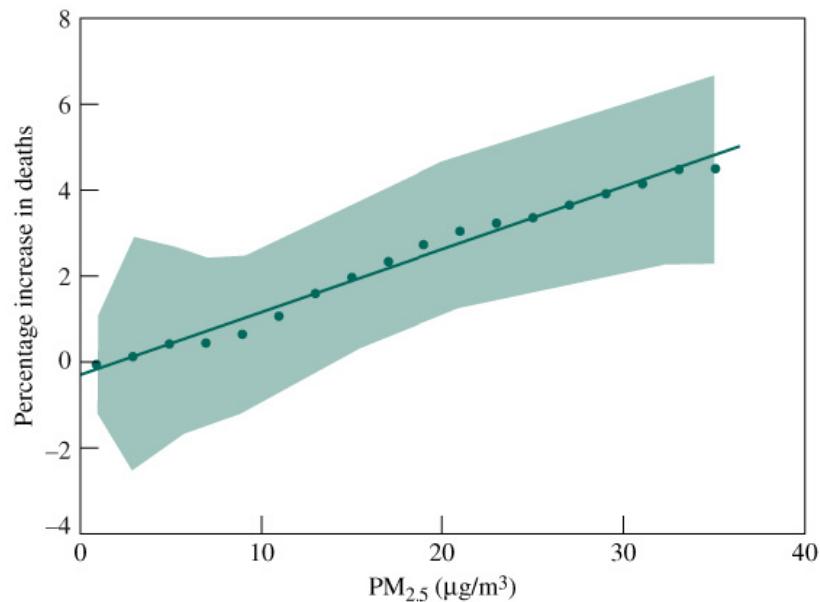
Alcuni gruppi a rischio



- **Persone con malattie al cuore o ai polmoni**
- **Persone anziane**
- **Bambini** (respirano di più perché più attivi e più sensibili)

Effetti delle particelle sulla salute

- 1952: "La nebbia di Londra" → 4000-12000 morti premature
- Anni 90: inquinamento dell'aria e particolato ↔ malattie cardiovascolari e cancro ai polmoni
- Alte concentrazioni di particelle nell'aria → esacerbazione dell'asma

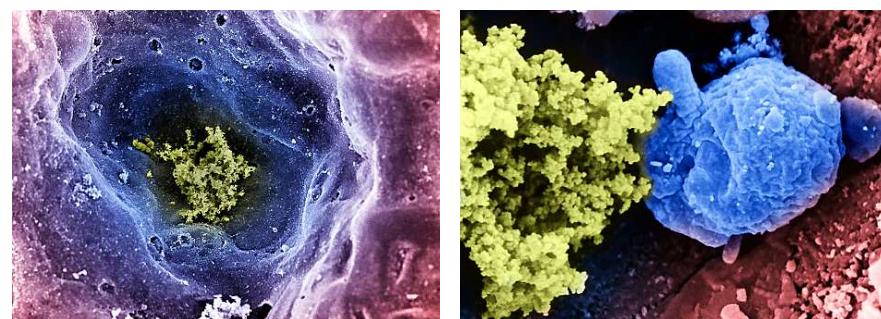


Le particelle possono causare infiammazioni. La particelle possono formare radicali, che ossidano il DNA (aumento dello stress ossidativo)

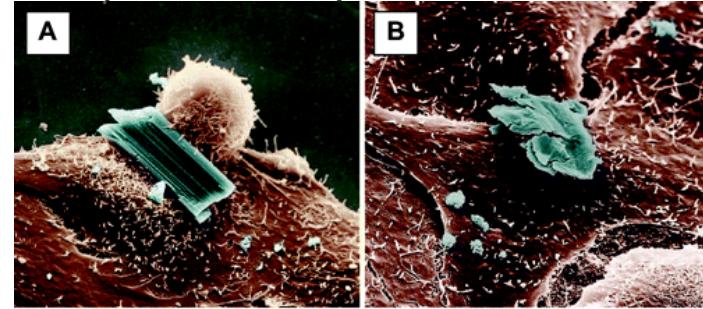
Cosa causa la tossicità?

- proprietà dei materiali / metalli rilasciati
- la presenza della particella / la reattività superficiale

Particelle di ferro dalla metropolitana ai polmoni

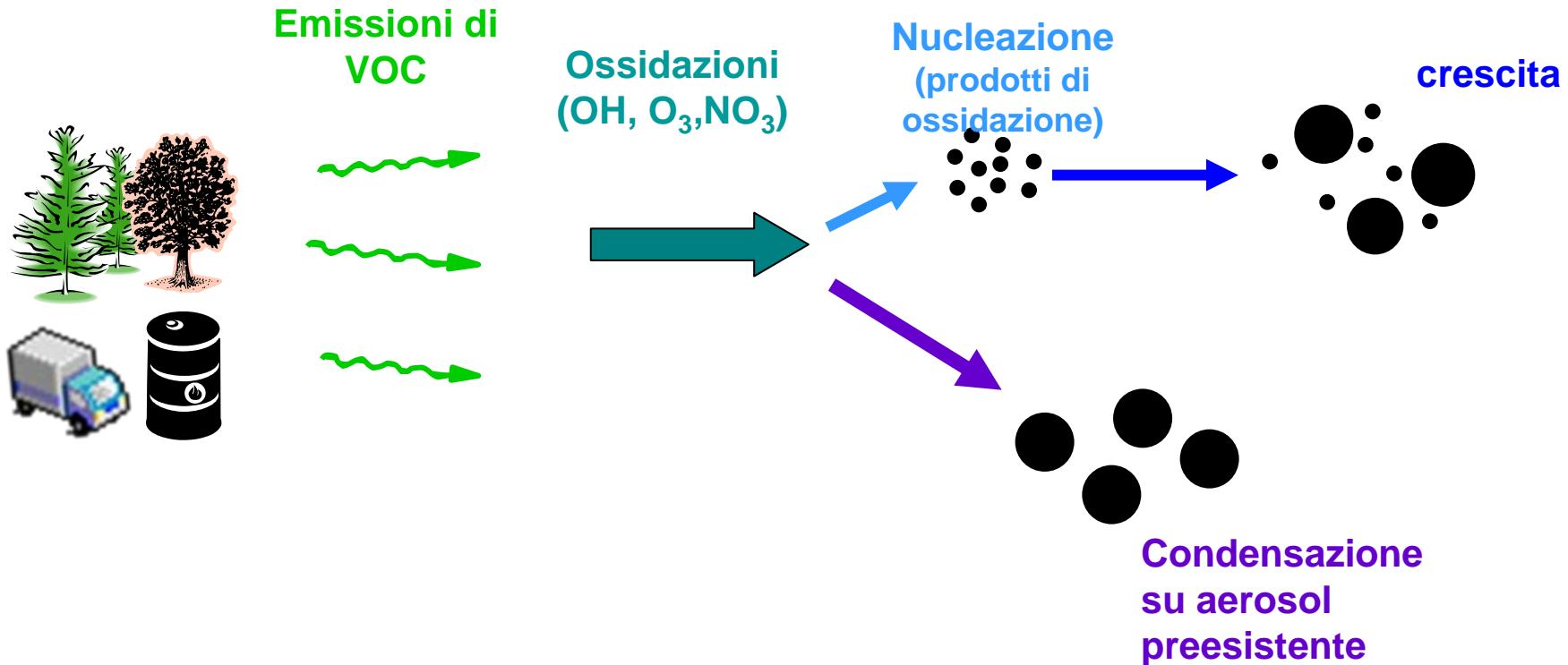


Particelle dalla combustione negli alveoli polmonari

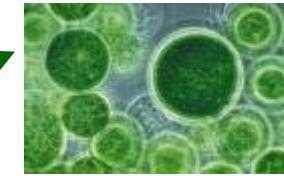
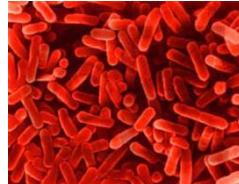
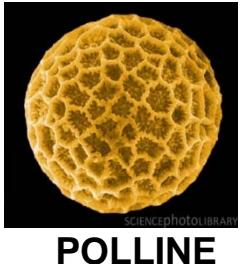


La produzione di aerosol secondari

- Più di 500 reazioni servirebbero per descrivere la formazione di aerosol organici secondari, precursori, ozono e altri inquinanti fotochimici.



Particelle di aerosol primario biologico



Potrebbero costituire una sorgente di entità paragonabile agli oceani (1000s Tg/yr)



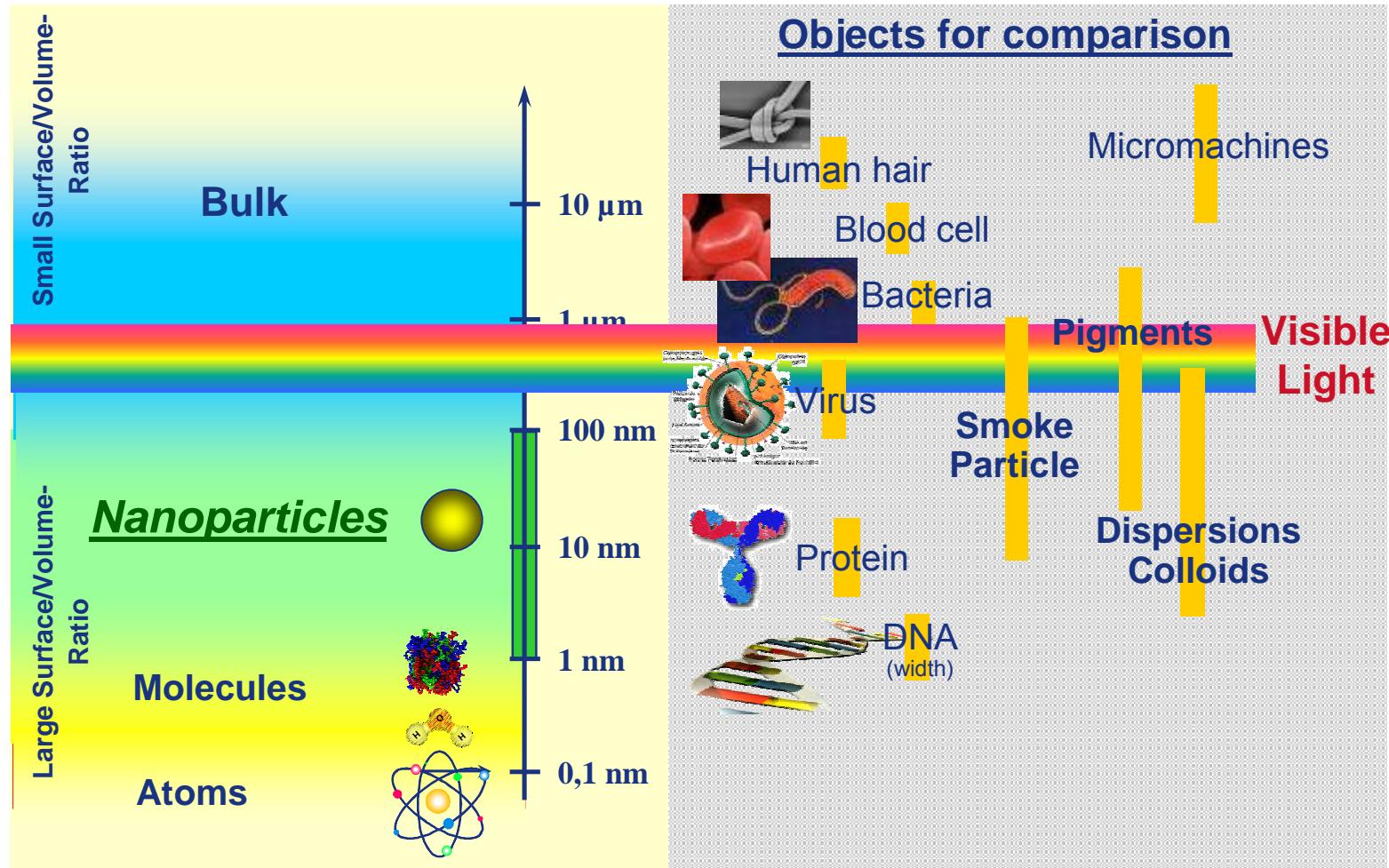
Particelle primarie biologiche di origine marina

Strato surfattante (con organici)

Oceano

Emissione di sale (e organici)
dallo spray del mare.
Correlato all'attività biologica

Le nanotecnologie, una questione di scala



Nanotech: purposeful tool or process to engineer matter on a scale between appr. 1 and 100 nm, to achieve modified or new sized dependent properties

Scendendo verso la scala del nanometro, gli **EFFETTI DELLA SUPERFICIE** sono sempre più importanti

Su una particella sferica: $S/V \propto 1/r$, per cui è alto se r è piccolo

La composizione chimica del materiale alla superficie determina:

- il comportamento chimico (reattivo / inerte)
- il comportamento fisico (conduttore / isolante)
- la polarità (idrofilico / idrofobico)
- la struttura superficiale su scala molecolare

La topografia ("valli e colline") determina

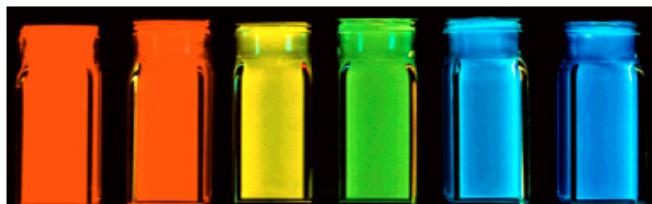
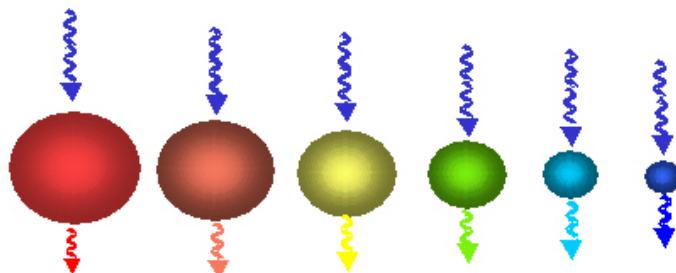
- la cinetica della reattività chimica (reazioni lente o veloci, siti reattivi)
- il comportamento fisico della superficie (riflettività, bagnabilità effettiva)
- il comportamento tribologico (la frizione su una superficie ruvida o liscia)

EFFETTI DI SCALA

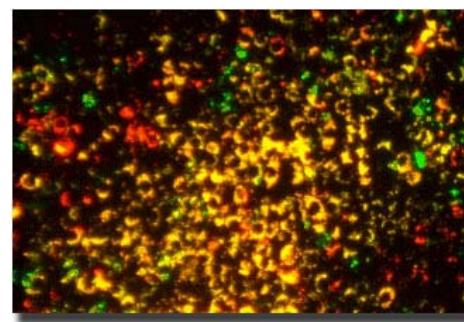
Molte proprietà fisiche hanno una dimensione caratteristica. Quando una particella (o una dimensione di un oggetto) diventa più piccola di questa dimensione, allora mostra proprietà nuove e caratteristiche.

Ad esempio, la struttura elettronica, la conduttività, la reattività, la temperatura di fusione, le proprietà meccaniche cambiano quando la dimensione delle particelle scende sotto una soglia critica. Le nanoparticelle sono più piccole della lunghezza d'onda della luce e interagiscono con essa con effetti quantistici: il loro colore non dipende solo dal materiale, ma anche dalle loro dimensioni. *Già nelle vetrature delle chiese medievali, si usavano nanoparticelle di ossidi metallici per colorare*: oggi si utilizzano perché sono spesso molto più colorate (o fluorescenti) dei corrispettivi coloranti organici e durano molto più a lungo.

quantum-dots come fluorofori



A family of Qdot particles can be made to emit a full spectrum of colors when excited with a single excitation source.



Fluorescence microscopy of quantum dots internalized in CHO-K1 cells. Cells were labeled in four separate reactions with quantum dots having emission maxima of 519 nm, 535 nm, 587 nm, or 616 nm. Cells were mixed, fixed, and mounted for fluorescence microscopy.

Breve storia dell’impiego e della commercializzazione dei prodotti nanotecnologici

Nanotecnologie ‘accidentali’: dall’anno 1000 (**nerofumo**)
Applicazioni isolate (**catalizzatori, compositi, altro**) dal 1990

- Prima generazione: nanostrutture passive

nelle coperture, nanoparticelle, materiali (metalli nanostrutturati, polimeri, ceramici): **~ 2001 –**

- Seconda generazione: nanostrutture attive

Come i transistor, amplificatori, farmaci mirati, attuatori, strutture adattabili: ~ 2005 –

- Terza generazione: nanosistemi 3D

con nanocomponenti eterogenei e tecniche di assemblaggio diversificate; bio-assemblaggio; networking nella nanoscala: ~ 2010 –

- Quarta generazione: nanosistemi molecolari

con molecole eterogenee, basati sulla biomimetica e su design innovativi ~ 2020

Durata del prodotto? Nano nell'acciaio? CNT > 500 anni.

Nanotubi al carbonio in una sciabola di Damasco



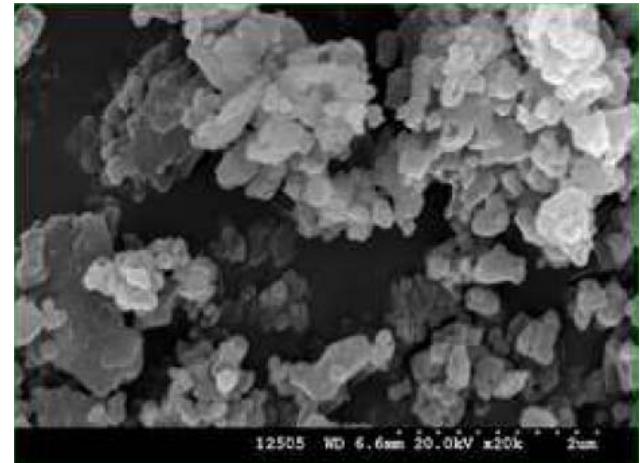
La coppa di Licurgo

(The British Museum)

Late Roman, 4th century AD

Probably made in Rome

The opaque green cup turns to a glowing translucent red when light is shone through it. The glass contains tiny amounts of gold and silver nanoparticles, which give it these unusual optical properties.



Nano nelle costruzioni

<http://www.nanodynamics.com/encement.php>

Additive to ordinary cement, reduces shrinkage of pre-fabricated structures. Rapid set times, significant increase in compressive strength, minimizes energy consumption and carbon footprint by reducing material requirements. Low-impact manufacturing process.

Superfici autopulenti per applicazioni in edilizia e nei trasporti



Nano nei cosmetici, >20 anni di guadagni

Besides all the small SMEs, some samples how big industries benefit from nano-inside:

L'Oreal

L'Oreal, the world's largest cosmetics company, is devoting about \$600 million dollars, of its \$17 billion dollar revenues, to Nano patents, and has patented the use of dozens of "nanosome particles" 800 times smaller than a human hair as delivery systems for nutrients. With 192 patents in Nanotechnology, L'Oreal now ranks No. 6 among Nano patents in the United States. At L'Oreal factories, nanosize bits are being created with high-pressure machinery that fires droplets of material at the speed of sound

<http://www.nanoscienceinstitute.com/NanoCosmetics.htm>



Shiseido

Shiseido independently developed the "nano-coating technology" in 1988 to treat the powder surface with an ultrathin film. The technology improved the functions of cosmetics in various ways: the color production and dispersibility of colored powder were improved and the smell change was reduced

(http://www.shiseido.co.jp/e/ken/develop/dvp_fti.htm)

and a wide range of SMEs, selling e.g. nano enhanced sol-gel based nail coatings

Potential use of CNTs for sustainable supply and use of energy in the future

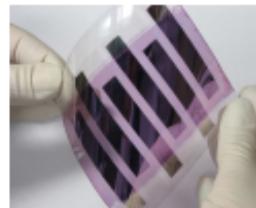
Energy - Conversion

Efficient use of renewable energy (wind)

Fuel cell membranes

Efficient lighting/displays

Solar cells



Energy - Transport

Efficient use of heat conductivity

-Under-floor heating

-Windshield defroster heating

Microwave antennas

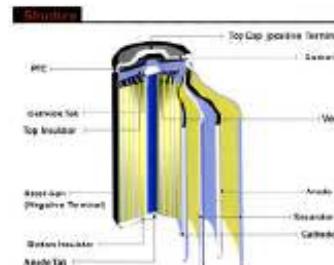
Electrical circuits



Energy - Storage

Li-Ion Batteries

Hydrogen storage



Energy - Saving

Lightweight materials for construction and transportation

Low rolling resistance tires / rubber

Efficient production processes

-Catalysis

-Electrostatic coating



Nanotechnology as a cross-sectional platform to address issues of sustainability



Resources



Health

Recovery:

- Drug delivery
- Controlled release

Diagnostics

Med. techn./equipments

Care/Conservation:

-Hygiene

-Sun protection



Energy Conversion Transport Storage Saving

Environment/Climate

Decontamination:

- air
- soil
- water

Renewables



Mobility

Ground transportation

Aerospace

Marine



Nanotechnology

Nano-objects,
Nano-container
Nano-composites,
Nano-materials
Nano-structures



Nutrition

Plants / Crops

Clean water



Communication/ Information

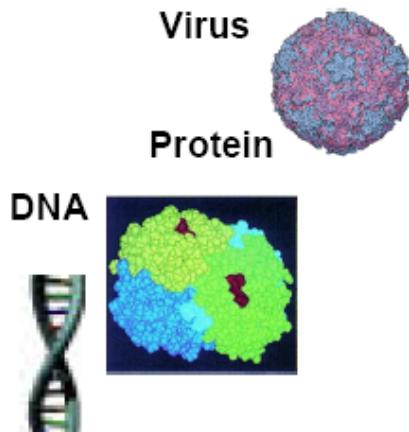
Data storage

Data processing

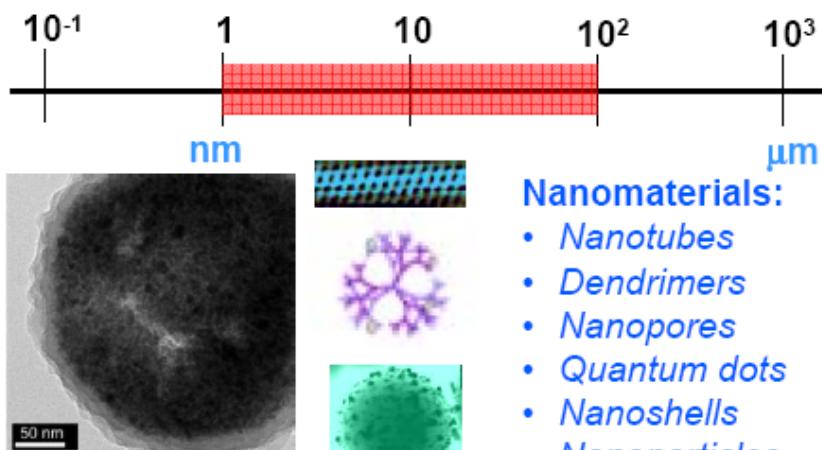
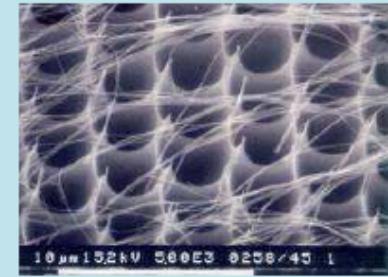
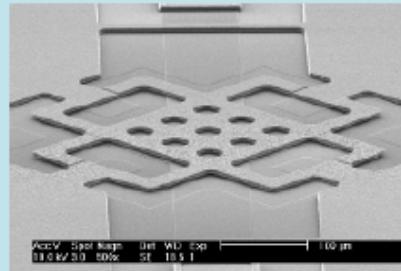
Displays



NanoMedicine: Targeting Disease at the 'Molecular' Level



**Nanostructures building microsystems
for diagnosis and therapy**

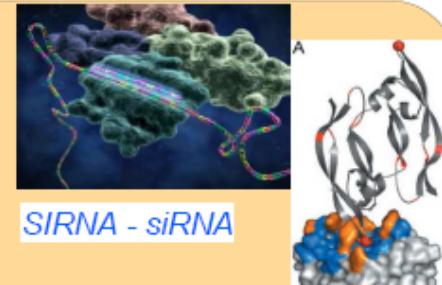


*Magnetic
nanoparticles*

- Nanomaterials:**
- Nanotubes
 - Dendrimers
 - Nanopores
 - Quantum dots
 - Nanoshells
 - Nanoparticles

'Chemical Biology'
*Nanomaterials augmenting
natural substances*

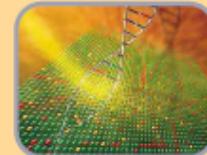
- siRNA, Plasmid DNA
- Synthetic antibodies
- Synthetic enzymes
- ...



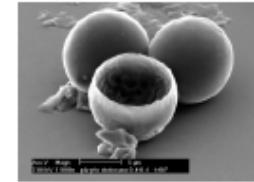
*Fellouse, Genentech –
synthetic antibody to hVEGF*

NanoMedicine Changing Healthcare

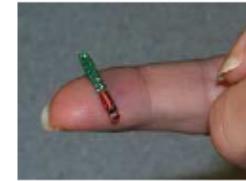
Molecular Medicine
pre-empting disease



Targeted Drug Delivery
more efficient therapy with less side effects

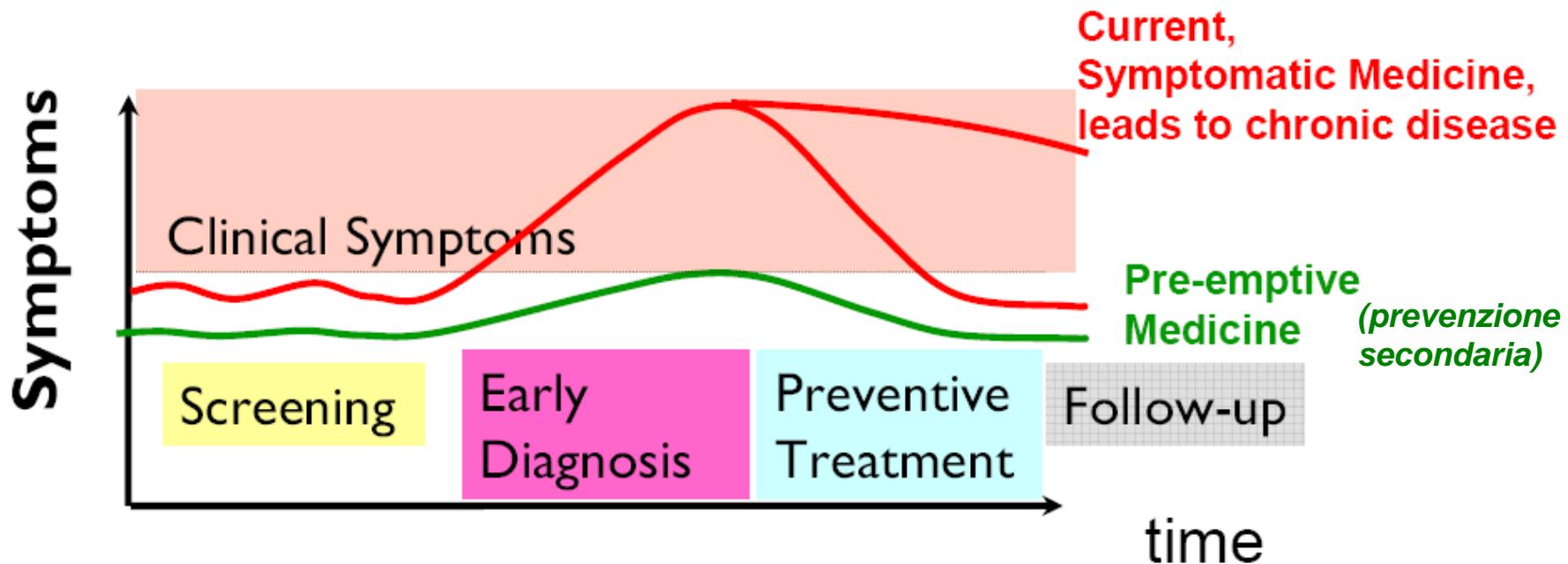


Reconstructive Medicine
correcting deficient body functions



Molecular Medicine

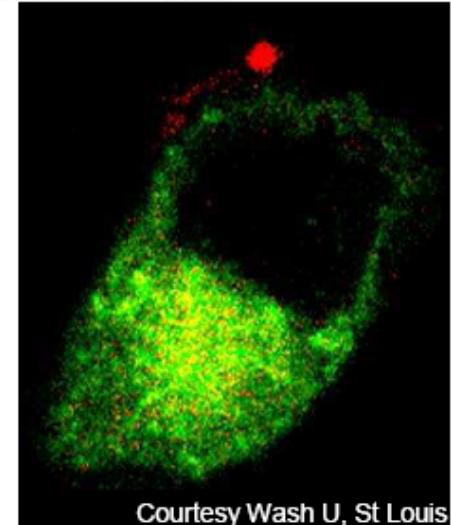
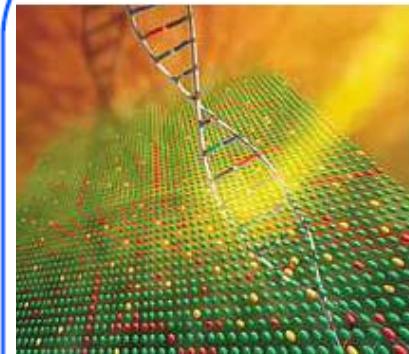
From symptomatic to pre-emptive medicine



The promise of Molecular Medicine

Your own biochemistry becomes the basis for diagnosis and treatment

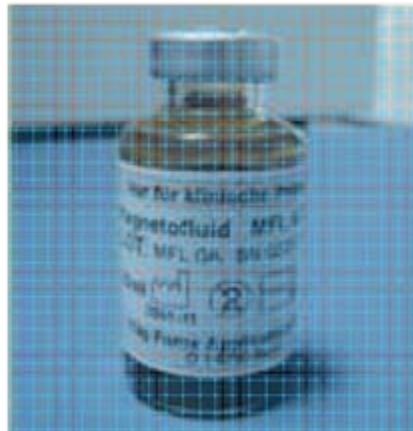
- Early diagnosis of disease processes
- Functional imaging localizing the disease
- Patient stratification
- Enabling minimally invasive treatment
- Disease management tailored to the patient



MagForce Nanotechnologies AG: Nano-Cancer®-Therapy

No. 1 worldwide in the field of nanotechnology cancer treatments

- Cancer therapy without side-effects (can be combined with conventional treatments)
 - 20 years of basic research
 - Cost-efficient and simple application
 - Ongoing licensing studies
- www.magforce.com



Fighting Cancer with Nanomedicine.

The first NanoTherm® Therapy center for the treatment of brain tumors in Germany has been established at the Charité-Universitätsmedizin Berlin, Department of Radiation Oncology and Radiotherapy.

magforce®
NANOTECHNOLOGIES AG
[\[movie\]](#)

The real “Dark Side” of Nanotechnology?

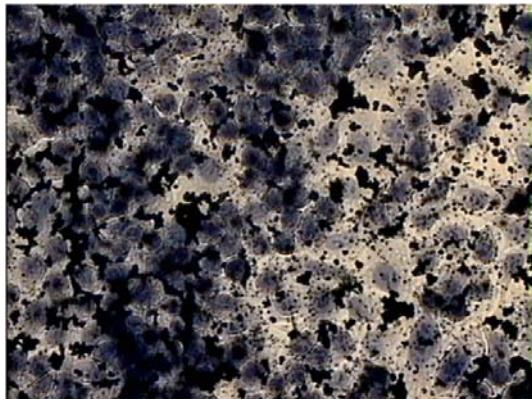
There has not been enough research done to know what the biological implications of NanoIndustry will be.

There is evidence to suggest possible problems.

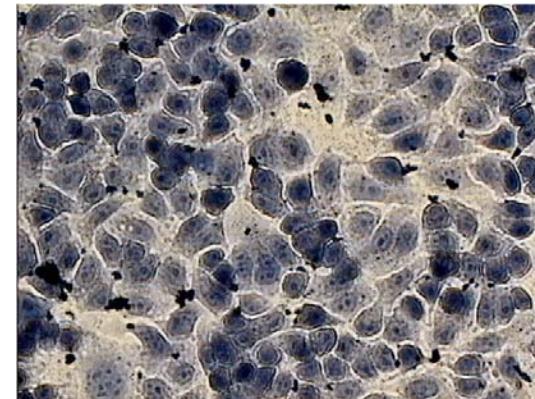
We should be pro-active in addressing the possible risks.

Cellular Uptake of Nanoparticles

- Often, most nanoparticles do not interact with cells unless their surface is bound to cell-interacting molecules



Receptor-targeted
Nanoparticles



Non-targeted
Nanoparticles

Social and Ethical Issues in Nanomedicine

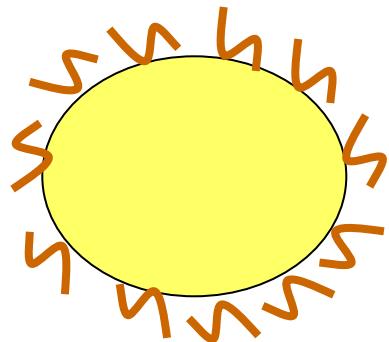
Possible health benefits must be balanced against possible adverse health effects, social and ethical issues.

Health risks of nanoparticles

- Engineered nanoparticles can pose health risks such as the exposure to ultrafine dust particles poses health risks for humans, such as Natural Nanoparticle sources (e.g. salt spray from the ocean) & produced (e.g. cooking, material fabrication, diesel exhaust).
- Generally 2 forms of application of nanoparticles need to be distinguished with respect to exposure and possible health risks:
 - Nanoparticles bound into a chemical matrix, such as a polymer or a metal. Unless nanoparticles are released due to chemical processes or wear, these materials are generally considered safe
 - Free nanoparticles in the air or in fluids that can be taken up by the body via the lung, skin or the intestinal tract.
- Nanoparticle emission can occur during R&D activities, manufacturing, use, and after use/during disposal, and after their dispersion in the environment.
 - Potentially exposed groups comprise staff in R&D manufacturing, diagnosis and treatment, disposal, recycling, remediation and cleaning, transport and trade, and accidents, patients and the general population. The need to Develop harmonized nomenclature, criteria for nanoparticle characterization. Develop methodologies for routine measurements. Develop equipment and methods for production ...

More Studies are Needed to Understand Biouptake!

- Systematic studies over a range of nanoparticles **sizes** and **surface chemistries**
- Evaluation of specific Nanoconjugates
 - Nanoparticles bound to particular molecules that may play a role in biouptake



BIOACCUMULATION?

- Accumulation of a substance within a species due to lack of degradation or excretion
- Most nanoparticles are not biodegradable
- If nanoparticles enter organisms low in the food chain, they may be expected to accumulate in organisms higher in the food chain

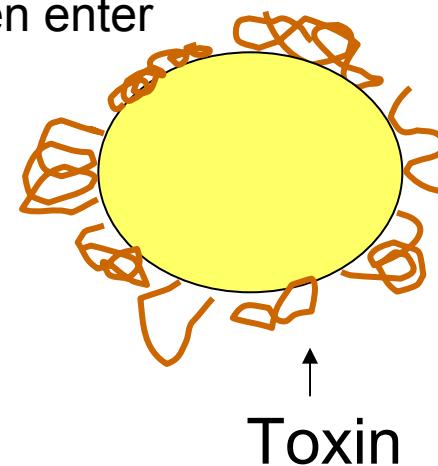
Need to understand possible health effects of nanoparticle exposure!

Nanoparticle Aggregation

- In complex aqueous environments, many types of nanoparticles undergo aggregation
 - *Biological interactions with aggregated nanoparticles similar to bulk materials*
- Intracellular aggregation may cause extensive damage and induce cell death
 - *May expect similar results to diseases caused by protein aggregation (i.e., sickle cell disease, prion diseases)*

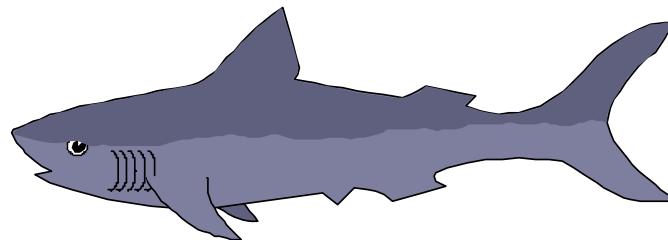
Facilitated Transport of Toxins

- Adsorbed molecules will enter cells if nanoparticles do
- Substances normally excluded from cells may then enter
- Substance may be toxic to that organism or ones further up the food chain



Any evidence for transport of toxin?

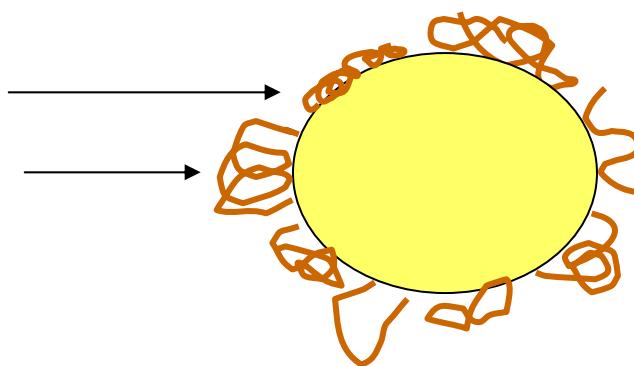
- Many studies show facilitated transport of heavy metals, fertilizers, and pesticides into fish
 - Chemicals adsorb to naturally occurring colloidal particles, resulting in tremendous increases in biouptake



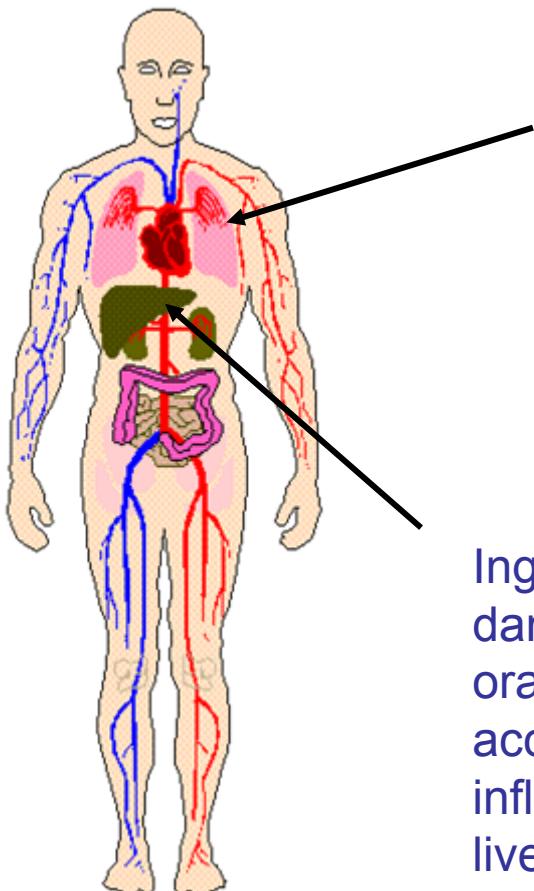
Nanoparticle-Induced Activation of the Immune System

- In an organism, **proteins** will be the dominant adsorbate. All extracellular proteins involved.
- Proteins change their conformation during adsorption, and thus may change function.

Complement Proteins
Antibodies (IgG, IgM)



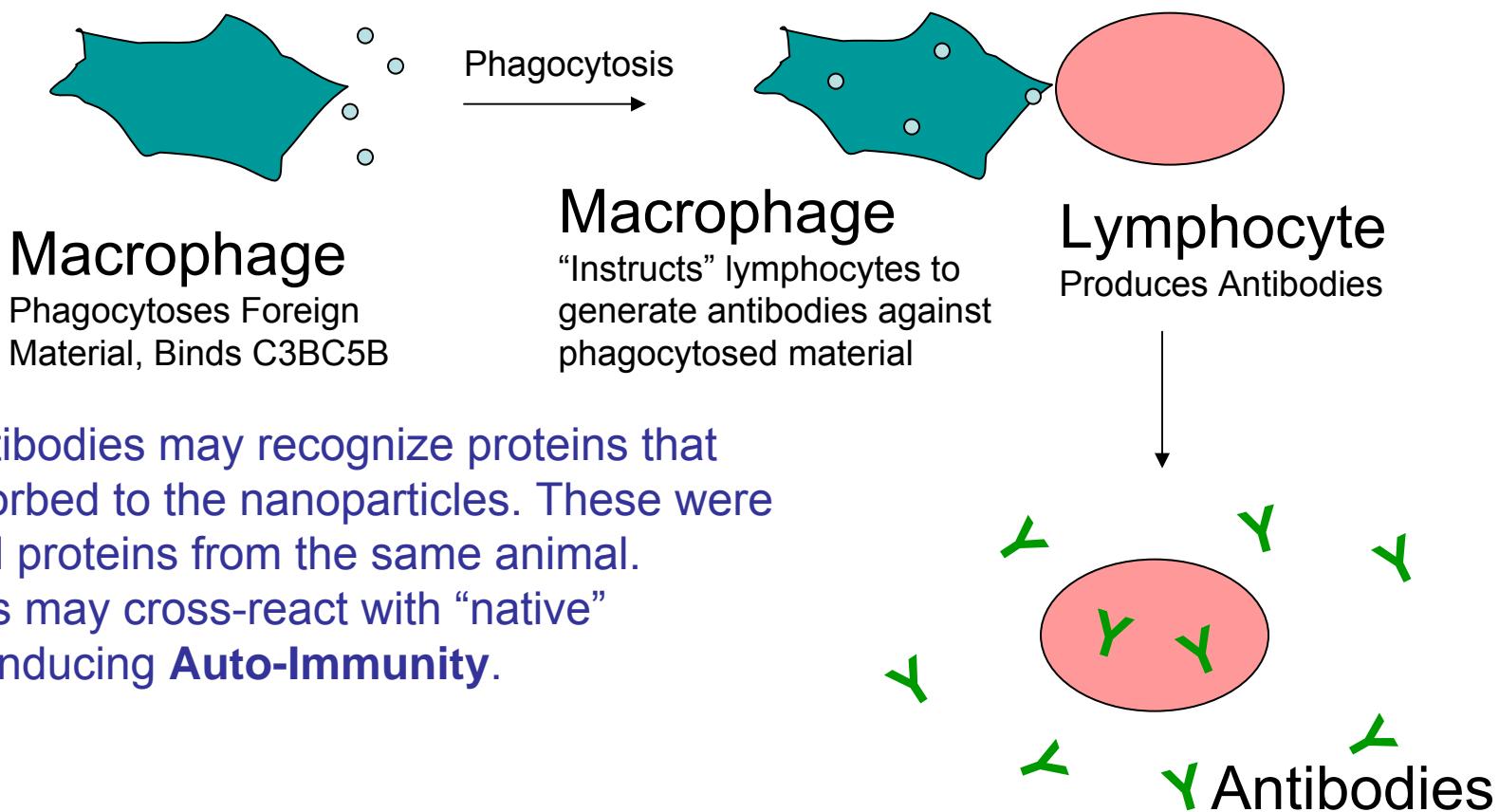
Potential Effects?



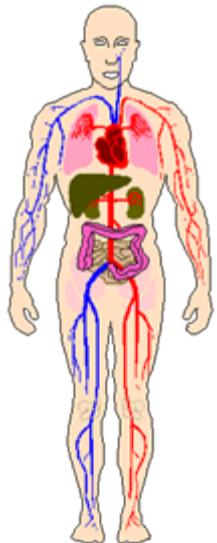
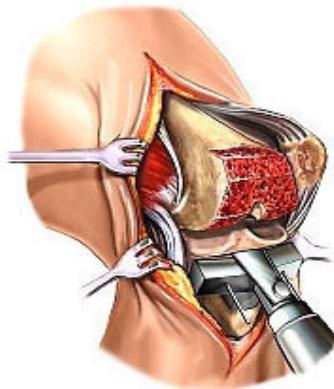
Inhaled particles induce inflammation in respiratory tract, causing tissue damage. Example: Inhalation of silica particles in industrial workers causes “silicosis”.

Ingested nanoparticles may cause liver damage. Ingested nanoparticles (i.e. for oral drug delivery) have been found to accumulate in the liver. Excessive immune/inflammatory responses cause permanent liver damage.

Possible Induction of Auto-Immune Disorders



Auto-Immune Disorders are Linked to Small Particulates



Example: Wear debris is generated by orthopedic implants. Patients with such implants have a statistically significant rise in the incidence of auto-immune diseases.

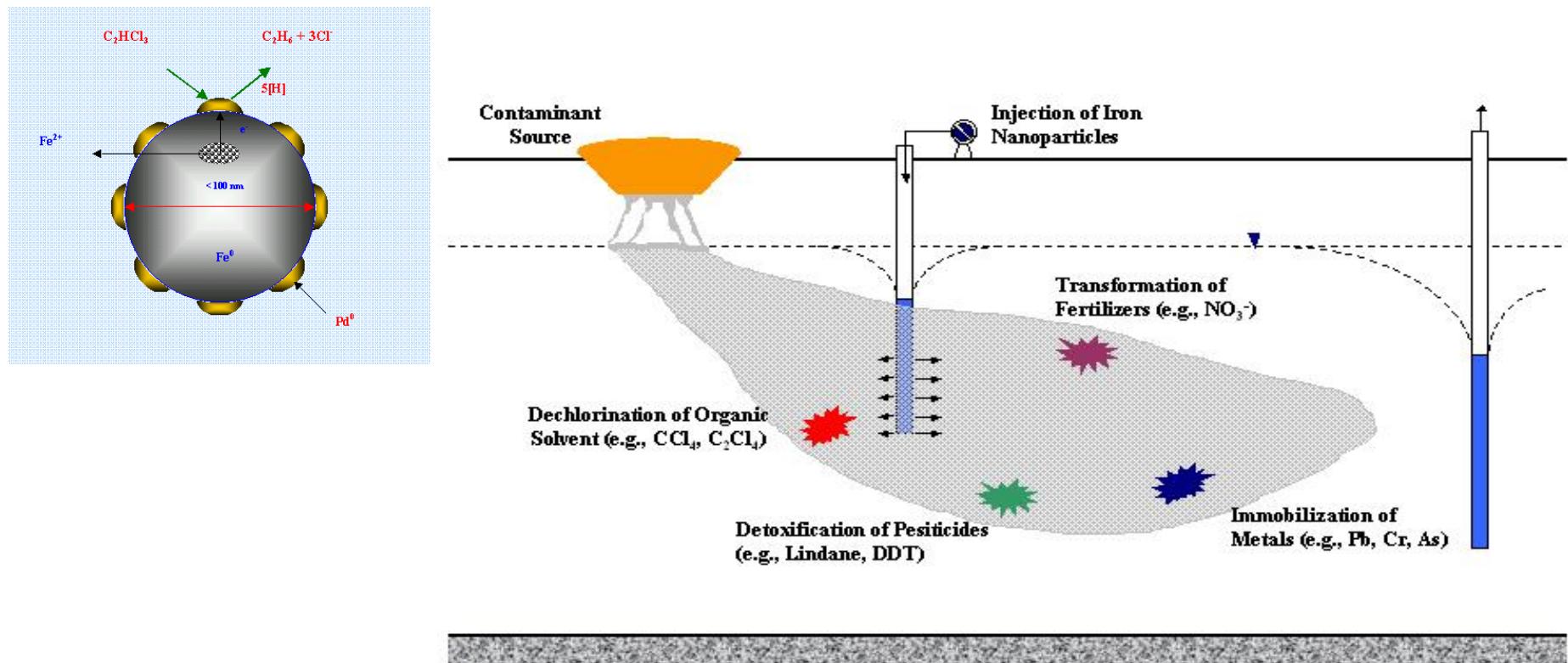
Example: Industrial workers who breathe particulate matter (i.e. silica dust) have a significantly higher risk of auto-immune disorders.

L'ambiente: Grandi implicazioni per le nanotecnologie

- **La costruzione nella nanoscala fornirà i mezzi per uno sviluppo sostenibile:** meno materiale, meno acqua, meno energia, meno rifiuti e metodi nuovi per convertire l'energia, filtrare l'acqua ecc. “costruzioni precise”
- **Metodi per affrontare problemi sanitari e ambientali attuali (e conseguenze inattese delle nanotecnologie).** Nuovi processi molecolari possono essere impiegati per rimuovere inquinanti altrimenti non separabili. Nuovi sensori ambientali per inquinanti.
- **Attività di ricerca sui sistemi nanometrici nell'ambiente:** nanoparticelle nell'aria, nel suolo, nell'acqua, processi nanotecnologici nei sistemi biologici ambientali, nuovi strumenti di analisi, ecc.

Il rischio di non fare ricerca in questo campo sarebbe troppo alto

Esempio di impiego delle nanoparticelle di ferro per ripulire l'ambiente



Particelle metalliche nanometriche: disinquinamento di acque nel sottosuolo.
Rimedio economico applicabile a migliaia di siti contaminati.