

Joanna Świątek-Prokop
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie

NANOMATERIAŁY – ZALETY I ZAGROŻENIA

Streszczenie. Nanomateriały to najnowsza grupa materiałów, która swoje szczególne właściwości zawdzięcza rozmiarowi cząstek w skali nano. Najbardziej charakterystyczną cechą nanomateriałów jest duża powierzchnia granic rozdziału. Powoduje to ich silną reaktywność chemiczną i skłonność do aglomeracji, jednocześnie dyfuzja zachodzi znacznie szybciej niż w materiałach mikrokryształicznych. Zmniejszenie wielkości ziarna, zgodnie z zależnością Halla-Petcha, powoduje podwyższenie wartości granicy plastyczności, a także wytrzymałości na rozciąganie, czy twardości.

Nanomateriały już w chwili obecnej znajdują coraz szersze zastosowanie w technice, medycynie i życiu codziennym. Szczególnie duże oczekiwania stawia się tym materiałom w inżynierii biomedycznej. Wykorzystywane są w transplantologii oraz farmakologii, gdzie uzyskiwane rezultaty są bardzo obiecujące.

Niewielkie rozmiary powodują, że z łatwością dostają się do organizmu poprzez drogi oddechowe, skórę i krwioobieg, a ich oddziaływanie może wywoływać również niechciane skutki uboczne. Na takie oddziaływania narażeni są szczególnie ludzie zatrudnieni w przemyśle związanym z nanotechnologią, ale również z mechaniczną obróbką materiałów. W pracy zostaną przedstawione zarówno zalety, jak wady coraz częstszego stosowania nanomateriałów w otoczeniu człowieka oraz metody oceny ryzyka w przypadku stosowania projektowanych nanomateriałów w procesach pracy.

Słowa kluczowe: nanomateriały, zastosowanie, zalety, wady

Wstęp

Nanomateriały to stosunkowo nowe materiały, pojawiły się dopiero w latach 90. ubiegłego wieku. Ich cechą charakterystyczną jest wielkość ziarna mieszcząca się w granicach od kilku do ok. 100 nm (choć spotyka się nanomateriały o wielkości ok. 250 nm). O tym, czy dany materiał zaliczamy do grupy nanomateriałów, decyduje nie tylko wielkość cząstek, ale przede wszystkim uzyskiwane właściwości – inne niż w skali mikro.

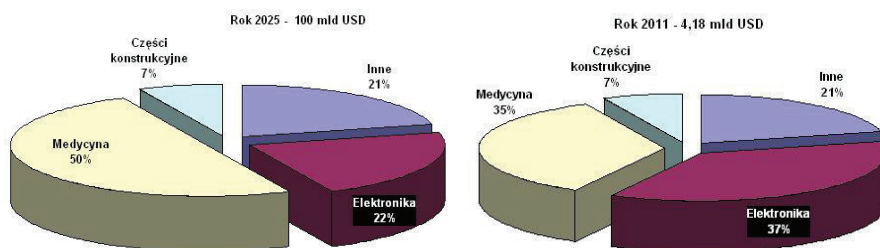
Po raz pierwszy nazwy „nanomateriały” użył Norio Taniguchi w 1974 r., chcąc pokazać możliwości, jakie daje inżynieria materiałowa na poziomie atomowym. Jednak wyjście poza teoretyczne rozważania pozwoliło dopiero skonstruowanie mikroskopu tunelowego (Heinrich Rohrer i Gerd Binnig, 1981), który umożliwił manipulowanie pojedynczymi atomami oraz obserwację struktur materiałów na poziomie atomowym. Kolejnym milowym krokiem było odkrycie fulerenów (H. Kroto, R. Curl, R. Smalley, 1985) oraz nanorurek węglowych (Sumija Iijima, 1991) [1].

Nanotechnologia, pomimo że jako dziedzina naukowa wyodrębniła się stosunkowo niedawno, budzi olbrzymie zainteresowanie wśród grona badaczy. Otrzymywane za jej pomocą materiały znajdują coraz szersze zastosowanie w życiu codziennym, technice oraz w inżynierii biomedycznej, z którą wiąże się szczególnie duże oczekiwania.

Sektor zajmujący się nanomateriałami i nanotechnologią rozwija się bardzo prężnie. Mimo iż jest to młoda dziedzina techniki, coraz więcej firm zajmuje się tymi zagadnieniami. Często są to firmy małe (ok. 70%), ale obserwuje się, że wzrasta ilość inwestycji wysokobudżetowych. Komisja Europejska wyasygnowała na ten cel 3,5 mld euro (lata 2007–2013). Powstało 231 programów technologicznych z czego dwa poświęcone są wyłącznie zagadnieniom z zakresu nanomedycyny i nanoelektroniki. Są to:

- Nanotechnologies for Medical Application (NanoMedicine);
- European Nanoelectronics Initiative Advisory Council (ENIAC).

Wszystko wskazuje na to, że rynek ten będzie rozwijał się bardzo dynamicznie, tworząc dodatkowe miejsca pracy.



Rys. 1. Przewidywane zapotrzebowanie na nanomateriały [2]

Przewiduje się szczególnie szerokie zapotrzebowanie nanomateriałów w obszarze medycyny.

Rodzaje nanomateriałów

Nanomateriały swoje szczególne właściwości zawdzięczają swoim rozmiarom. Najbardziej charakterystyczną cechą nanomateriałów jest duża powierzchnia granic rozdziału. W zależności od rodzaju materiału są to powierzchnie zewnętrzne, jak w przypadku nanoproszków, nanowłókien czy nanorurek, natomiast w materiałach nanokrystalicznych są to wewnętrzne powierzchnie rozdziału: granice ziaren lub granice międzyfazowe. Wywołuje to ich silną reaktywność chemiczną i skłonność do aglomeracji, jednocześnie dyfuzja zachodzi znacznie szybciej niż w materiałach mikrokystalicznych. Skutkuje to m.in. małą stabilnością cieplną tych materiałów, znacznie szybszym zachodzeniem różnego rodzaju przemian fazowych lub ułatwionym przemieszczaniem się ziaren względem siebie w podwyższonej temperaturze. Jednocześnie zmniejszenie wielkości ziarna, zgodnie z zależnością Halla-Petcha, powoduje podwyższenie wartości granicy plastyczności, a także wytrzymałości na rozciąganie czy twardości.

Podsumowując, nanomateriały charakteryzują się:

- dużym polem powierzchni właściwej, definiowanym jako $S = F/m$, gdzie F to pole powierzchni, m – masa). Dla kulistych nanocząstek o średnicy 2 nm i typowej gęstości, wartość powierzchni właściwej może dochodzić do 500 m²/g. Wpływa to na energię całkowitą układu i może spowodować, iż pojawią się niespotykane w ciele stałym struktury metastabilne,
- wysoką aktywnością,
- skłonnością do aglomeracji,
- różnorodnością składu chemicznego,
- wysoką wytrzymałością na rozciąganie,
- twardością.

Nanomateriały można podzielić ze względu na pochodzenie na 3 grupy:

- naturalne,
- antropogeniczne (skutek uboczny działalności człowieka),
- zaprojektowane.

Nanocząstki naturalne pochodzą najczęściej z procesów termicznych, np. pożarów lasu, wybuchów wulkanów (np. kurz wulkaniczny) lub z procesów utleniania minerałów, erozji skał czy parowania (np. sól morską powstała w trakcie odparowywania kropli wody morskiej).

Nanomateriały antropogeniczne są efektem ubocznym działalności człowieka. Powstają np. w trakcie spalania węgla kamiennego (sadza) lub podczas spawania, zgrzewania czy wulkanizacji gumy. Nanocząstki mogą również powstawać w trakcie obróbek mechanicznych materiałów poprzez cięcie, piłowanie i szlifowanie.

Nanomateriały projektowane i wytworzone w sposób celowy przez człowieka to m.in. wymienione wcześniej fulereny, nanorurki, liposomy, dendryмеры czy nanowłókna.

Tak więc jesteśmy narażeni na „spotkanie” z nanocząstkami zarówno w środowisku naturalnym, jak i w środowisku pracy.

Zastosowanie nanomateriałów w medycynie

Zakres zastosowań nanomateriałów ciągle się poszerza. Szczególnie duże nadzieje wiąże się z ich wykorzystaniem w medycynie, a zwłaszcza w transplantologii. W obecnie stosowanych implantach obserwowany jest problem braku dokładnego przylegania do powierzchni tkanek, co można by rozwiązać, wprowadzając w wolne obszary np. nanowłókna węglowe lub nanorurki [3]. Są to szczególnie korzystne materiały ze względu na ich brak oddziaływań z tkankami ludzkimi, a ponadto ze względu na ich budowę, można do ich wnętrza wprowadzić substancję o charakterze bakteriobójczym, np. cząstki aktywnego srebra, co dodatkowo zmniejszy ryzyko powstania odczynu zapalnego.

Nanorurki stosowane są również do uzupełniania ubytków powstałych w kościach na skutek urazów. Badania przeprowadzone na myszach przez Samuela Struppa z Northern University wykazały, iż obecność nanorurek w obrębie złamania przyspiesza leczenie urazu, gdyż kościotwórcze komórki łatwiej osadzały się na takim szkielecie, odbudowując uszkodzoną strukturę. Wykorzystując nanomateriały, udało się również uzyskać bardzo obiecujące wyniki w przypadku uszkodzonego rdzenia kręgowego u myszy. Po 6 tygodniach, na skutek samoczynnego łączenia się nanomateriałów w nowe, większe struktury, następowało odbudowywanie rdzenia kręgowego, dzięki czemu powróciło czucie w kończynach myszy.

Wytworzenie nanostruktury w czystym tytanie powoduje wzrost jego wytrzymałości do poziomu wytrzymałości stopu Ti6Al4V, eliminując problem negatywnego oddziaływania na organizm ludzki dodatków stopowych.

Nanocząstki wykorzystywane są jako nośniki leków. W zależności od jednostki chorobowej do wnętrza wprowadza się inny farmakoterapeutyk [4–7].

Inny pomysł ma pomóc osobom chorym na cukrzycę – wewnątrz zamyka się insulinę, którą można wtedy wprowadzić poprzez drogi oddechowe, unikając iniekcji.

Duże nadzieje wiąże się z zastosowaniem nanocząstek w walce z nowotworami [8–9]. Naukowcom z USA udało się skonstruować rodzaj nanogenerators, który poprzez przeciwciała rozpoznaje komórki nowotworowe, do których następnie wprowadzana jest nanostruktura, w której znajdują się atomy promieniotwórczego pierwiastka, np. aktynu, lub chemioterapeutyk. Hamują one angiogenezę lub niszczą komórki przez promieniowanie. Niewątpliwą zaletą jest ograni-

czenie negatywnego oddziaływania farmakoterapeutyków, gdyż dawka jest wielokrotnie mniejsza niż w przypadku tradycyjnej formy podawania leków.

Duże znaczenie ma stosowanie baloników fullerenowych lub liposomowych jako nieszkodliwych dla organizmów żywych, otoczek dla farmakoterapeutyków, skutecznych w walce z chorobą, ale mających wiele skutków ubocznych leków, np. tzw. taksanów. W komórkach nowotworowych powodują zatrzymanie mitoz, co skutkuje ich martwicą.

Metoda ta jest również skuteczna w walce z infekcjami bakteryjnymi, do wykrycia których wykorzystywany jest sygnał fluorescencyjny bakterii. Antybiotyki – znajdujące się w otoczce liposomowej, przez układ krwionośny dostają się do zainfekowanego miejsca, a tam pod wpływem sygnału kierowanego podczerwienią rozpadają się, uwalniając substancję leczniczą w określonym miejscu i czasie. Antybiotyk likwiduje wyłącznie drobnoustroje, nie oddziałując na zdrowe komórki [10].

Doświadczenia przeprowadzone na myszach wskazują na dużą skuteczność tak prowadzonych terapii, również w tak trudnych przypadkach, jak glejak wielopostaciowy [11].

Zaletą fulerenów, stosowanych jako nośniki leków, jest ich brak wpływu na aglomerację czerwonych ciałek krwi, która jest obserwowana w przypadku nanocząstek węgla. Dodatkową zaletą jest ich zdolność do zmiatania wolnych rodników, co stwarza okazję do zastosowania ich w kosmetologii lub np. w walce ze skutkami choroby popromiennej.

Inne badania potwierdzają możliwość wykorzystania nanorurek w zastępstwie fluorescencyjnych protein lub toksycznych selenidów kadmu, które stosowane są podczas długotrwałych doświadczeń biologicznych.

Oczywiście zastosowanie nanomateriałów nie ogranicza się jedynie do zastosowań biomedycznych.

Zagrożenia wynikające ze stosowania nanomateriałów

Zwiększająca się ciągle ilość nanomateriałów w obecnym świecie powoduje wzrost zagrożenia wynikającego z ekspozycji organizmu ludzkiego na nanocząstki projektowane. Na ich działanie wystawieni są zarówno użytkownicy nanoproduktów, jak i przede wszystkim osoby pracujące przy ich produkcji lub obróbce materiałów.

Obecny stan wiedzy na temat toksycznego działania nanomateriałów jest ograniczony. Nanocząstki mogą dostawać się do organizmu poprzez układ oddechowy, skórę lub pokarm. Toksyczność substancji w znacznej mierze zależy od budowy chemicznej, ale wielkość cząstki tych samych substancji może zmieniać ich właściwości toksyczne. Np. złoto, które spotykamy, ma barwę żółtą, jest chemicznie obojętne i ma temperaturę topnienia powyżej 1000°C, to

samo złoto przy wielkości cząstek ok. 5 nm ma kolor niebieski, jest reaktywne, a jego temperatura topnienia obniża się do 450°C. Dalsze obniżenie wielkości do 1 nm zmienia kolor na rubinowy, daje silne właściwości katalityczne, a temperatura topnienia spada do 200°C.

Toksyczność nierozpuszczalnych cząstek zależy odwrotnie proporcjonalnie od średnicy cząstki i wprost proporcjonalnie do jej powierzchni [12–13]. Nanocząstki, które znalazły się w organizmie, mogą spowodować stan zapalny wywołany stresem oksydacyjnym. Odpowiedź w postaci stresu oksydacyjnego może pojawiać się z różną szybkością w zależności od rodzaju nanocząstek, przy czym cząstki metali przejściowych znacznie przyspieszają ten proces.

Wolne rodniki – powstałe w procesie stresu oksydacyjnego – powodują uszkodzenia struktur biologicznych – białek, lipidów, cząsteczek DNA. Stres oksydacyjny może również indukować reakcję zapalną w komórkach poprzez m.in. aktywację czynników transkrypcyjnych [14].

W tradycyjnych badaniach zagrożeń występujących na stanowiskach pracy, emisja pyłów przemysłowych badana jest metodą grawimetryczną, zaś liczbę, rozkład wielkości czy stężenie masowe określa się za pomocą liczników laserowych. Wielkość nanocząstek powoduje, iż metody te są bezużyteczne w takich przypadkach.

Obecnie trwają intensywne prace w ramach projektu Nanodevice, mające na celu skonstruowanie przenośnej aparatury do pomiaru nanocząstek w środowisku pracy, oraz opracowana zostanie strategia pomiarowa do oceny narażenia zawodowego na te niebezpieczne czynniki [15].

Kolejnym problemem jest opracowanie wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń. Wartości dopuszczalnych limitów dla substancji macierzystych nie mogą być wykorzystane ze względu na różnice we właściwościach.

Brakuje również aktów prawnych regulujących wprowadzanie substancji chemicznych na rynek europejski. Analiza rozporządzenia REACH (Regulation for Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) pokazuje, że ocena narażenia jest konieczna dla substancji, których produkcja jest większa niż 10 ton rocznie, oraz jeżeli stwierdzono, że odpowiadają klasyfikacji jako materiały niebezpieczne. Nie można jednak ocenić ryzyka związanego z nanomateriałami ze względu na trudności z identyfikacją zagrożeń.

Problem stanowią także odpady zawierające nanocząstki, ponieważ brak jest odpowiednich przepisów regulujących ich składowanie i przetwarzanie.

Podsumowanie

Nanomateriały otwierają w dziejach ludzkości nowy rozdział, dając wspałałe możliwości ingerencji w świat na poziomie atomowym. Superlekarstwa są już prawie na wyciągnięcie ręki, nanopaliwa zmniejszą ilość toksycznych sub-

stancji emitowanych do środowiska naturalnego. Ilość zastosowań nanomateriałów wydaje się olbrzymia. W każdej dziedzinie życia znajdują one swoje miejsce, jednakże w chwili obecnej nie możemy przewidzieć, jakie skutki uboczne niosą one ze sobą. Z jednej strony dają nadzieję na pomoc w leczeniu, ale z drugiej strony niosą ze sobą zagrożenia dla organizmu. Ze względu na swoje rozmiary mogą wnikać bez przeszkód do wnętrza organizmu. Dlatego koniecznym jest opracowanie przepisów regulujących stosowanie nanomateriałów, opracowanych na podstawie badań laboratoryjnych wpływu tych materiałów na środowisko i organizm ludzki. Wymaga to zintensyfikowania badań nie tylko w kierunku wykorzystania nanomateriałów do celów użytecznych, ale i takich, które w sposób kompleksowy zajmą się ich wpływem na stan środowiska naturalnego oraz zdrowie człowieka.

Literatura

- [1] Iijima S. : Nature, 354, 56 , 1991.
- [2] www.tworzywa.com.pl
- [3] Price R.L., Waid M.C., Haberstroh K.M., Webster T.J.: Biomaterials 24, s. 1877, 2003.
- [4] Grabowska J.: Gazeta Farmaceutyczna 6, s. 38, 2008.
- [5] Rupp R., Rosenthal S.L., Stanberry L.R. ; Int. J. Nanomedicine, 2, 561, 2007.
- [6] Madani S.Y, Tan A., Dwek M., Seifalian A.M.: Int. J. Nanomedicine. 7, s. 905, 2012.
- [7] Głowska E., Sapin-Minet A., Leroy P., Lulek J., Maincent P.: J. Microencapsul. Vol. 27 (1) s. 25, 2010.
- [8] Xueqin Wang, Fang Wei, Ajing Liu, Lei Wang, Jian-Chun Wang, Li Ren, Wenming Liu, Qin Tu, Li Li, Jinyi Wang: Biomaterials, 33 (14), s. 3719, 2012.
- [9] Chang Y., Liu Y., Ho J., Hsu S., Lee O.: J. of Orthopaedic Research, 2, 2012.
- [10] Jędrzejczyk W.: Meritum 2, 2006.
- [11] Donaldson L.: Materials today, vol.14, 12, s. 576, 2011.
- [12] Bujak-Pietrek S.: Medycyna Pracy 2 (61), s. 183, 2010.
- [13] Świdwińska-Gajewska A.M.: Medycyna Pracy 3 (62), s. 243, 2010.
- [14] Pośniak M., Dobrzyńska E., Szewczyńska M.: Przemysł Chemiczny 4 (91), s. 588, 2012.
- [15] Novel concepts, methods and technologies for the production of portable, easy-to-use devices for measurement and analysis of air borne engineered nanoparticles In workplace air Nanodevice, Projekt EU w 7. Programie Ramowym.

Joanna Świątek-Prokop
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie

NANOMATERIALS – ADVANTAGES AND DISADVANTAGES

Abstract

Nanomaterials is the latest group of materials which owes its special features of the size of the particles in the nano scale. The most striking feature is the large surface. This causes the strong chemical reactivity and tendency to agglomerate, while diffusion occurs much faster than in microcrystalline materials. Reduction of grain size, according to the Hall-Petch relation, the higher value yield and tensile strength and hardness. Nanomaterials already now have a wide application in engineering, medicine and everyday life. In particular, high expectations are placed these materials in biomedical engineering. Nanomaterials are used for transplantation, and pharmacology, where the obtained results are very promising. The small size makes it easy to enter the body through inhalation, skin and blood circulation and their effects may also cause unwanted side effects. Such effects are particularly exposed to people working in nanotechnology-related industries, but also the mechanical processing of materials. In the work will be presented both advantages and disadvantages of nanomaterials in the environment and human risk assessment methods designed for the use of nanomaterials in work processes.

Keywords: nanomaterials, application, advantages, disadvantages