

Le nanotecnologie in Veneto: il futuro delle applicazioni innovative

A cura del CIVEN: prof. Alvise Benedetti¹ e prof. Giuseppe Tondello²

Le nanotecnologie

Le nanotecnologie coinvolgono un'ampia area di ricerca interdisciplinare, di sviluppo e di attività industriali, le cui applicazioni stanno crescendo rapidamente in molti settori, già a partire dallo scorso decennio. Le nanotecnologie sono state riconosciute come la terza rivoluzione industriale, i cui passi più importanti hanno riguardato la creazione di nanostrutture passive (prima generazione delle nanotecnologie: rivestimenti; nanoparticelle; ceramiche, polimeri e metalli nanostrutturati), la creazione di nanostrutture attive (scenario attuale, seconda generazione delle nanotecnologie: transistor, amplificatori, composti chimici e farmaci ad azione mirata, sensori e saggi diagnostici, celle solari, nanocomposti ad elevate prestazioni), e porteranno in futuro alla creazione di nanosistemi tridimensionali [3-D] (terza generazione: creazioni di reti con nuova architettura a scala nanometrica) e di nanosistemi molecolari (quarta generazione: strumenti molecolari finalizzati con funzioni *on demand*), le cui implicazioni in ambito economico, ambientale e sociale sono e saranno estremamente importanti.

Premessa

Non v'è dubbio che il nostro paese stia attraversando un periodo di particolare complessità dovuto, oltre che a motivi contingenti, ad un cambiamento globale che riguarda la sfera morale, sociale ed economica. In particolare, l'economia del Veneto, terra di povertà ed emigrazione fino ai primi anni

del dopoguerra, divenuta modello internazionale di sviluppo industriale dagli anni settanta in poi, sta sperimentando "sulla propria pelle" questo momento di forte globalizzazione e ha incominciato a riflettere su come far fronte a questi nuovi scenari e ad avviare progetti operativi. Uno dei punti chiave da considerare, per poter tener testa ad una con-

- 1 Dipartimento di Chimica Fisica, Università Ca' Foscari di Venezia, Presidente di CIVEN
- 2 Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione, Università degli Studi di Padova, Consigliere di Amministrazione di CIVEN



Figura 1
Giornata di
disseminazione
tenutasi presso
il Parco Vega nel
maggio 2007

Nanosensori per il monitoraggio dell'arsenico nelle acque

Nell'ambito dei progetti CIVEN conclusi nel 2007, è stato messo a punto un sensore elettrochimico nanostrutturato per il monitoraggio dell'arsenico nelle acque naturali (figura A), elemento estremamente tossico e presente a livello diffuso nell'area industriale di Porto Marghera, nonché obiettivo di monitoraggio da parte dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'ambiente (ARPAV). Attualmente la procedura di valutazione della concentrazione di tale elemento prevede diverse fasi, che vanno dal campionamento dell'acqua fino all'analisi strumentale mediante sofisticate apparecchiature di laboratorio. Attraverso l'utilizzo del nanosensore, la misura della concentrazione dell'arsenico disciolto potrà essere effettuata direttamente *in situ*, senza alcuna necessità di trasporto o manipolazione del campione, e i risultati potranno essere acquisiti direttamente su computer portatile o palmare. L'operatività in campo del sensore è garantita dalle sue ridotte dimensioni e maneggevolezza; inoltre, la sua particolare nanostruttura è in grado di migliorare, rispetto ai tradizionali macro-sensori elettrochimici, il rapporto segnale/rumore, rendendo il limite di rilevabilità del dispositivo del tutto confrontabile a quello delle strumentazioni analitiche normalmente utilizzate in laboratorio. I vantaggi presentati dall'utilizzo di questo tipo di nanosensori sono considerevoli, in termini di riduzione dei costi e dei tempi necessari per l'analisi, e consentiranno, in futuro, di effettuare un monitoraggio in tempo reale dei sistemi ambientali più delicati ed a rischio di contaminazione.

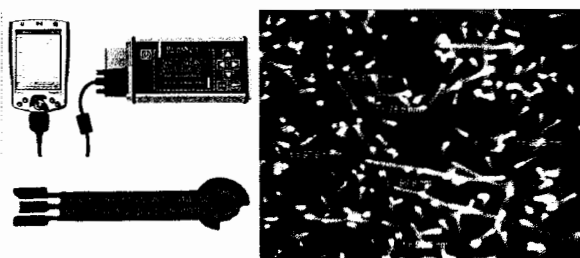


Figura A
Nanoelettrodo per
il monitoraggio
dell'arsenico
in acqua e
caratterizzazione
SEM delle
nanostrutture d'oro
che costituiscono la
parte elettroattiva

correnza sempre più "spietata", riguarda la capacità "tecnologica", non solo della singola azienda, ma di una parte di territorio capace di sviluppare reti di competenze e di ricerca grazie anche a piattaforme tecnologiche. In questi ultimi anni il Ministero della Ricerca assieme agli Enti Locali e a Istituzioni che operano nel territorio, nel nostro caso soprattutto la Regione, hanno avviato un progetto sui Distretti Tecnologici volti a stimolare i processi di innovazione e di sviluppo industriale, in cui il mondo universitario ha dimostrato di saper svolgere un ruolo di primaria importanza. L'esperienza assai positiva fatta nel Veneto tra Mondo Accademico-Regione-Impresa e descritta di seguito, si spera possa essere il punto di partenza verso obiettivi più ambiziosi e capaci di dare "nuova freschezza" al sistema.

L'associazione CIVEN

In Veneto, grazie alla presenza di qualificate competenze universitarie specifiche e di un'imprenditorialità dinamica, il MIUR (Ministero Italiano per l'Università e la Ricerca) ha realizzato il Distretto delle Nanotecnologie "Veneto Nanotech", i cui obiettivi sono creare un polo di eccellenza nella ricerca sulle nanotecnologie applicate ai materiali, supportare la nascita e lo sviluppo di nuova imprenditorialità tecnologica, favorire e sviluppare gli investimenti privati per la ricerca. In questo ambito si inserisce l'Associazione CIVEN (Coordinamento Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologie), fondata nel 2003 e costituita dalle Università di Padova, Verona e Venezia, nella quale la Regione del Veneto ha fortemente creduto, finanziandone la realizzazione con investimenti per circa 20 milioni di euro. All'interno del Distretto, CIVEN ha lo scopo di progettare e realizzare iniziative di formazione, di ricerca, di sperimentazione industriale e di trasferimento al mondo imprenditoriale della tecnologia e della conoscenza sviluppate al suo interno, nell'ambito del settore delle nanotecnologie. Lo staff scientifico di CIVEN, proveniente dal mondo accademico e con alta formazione universitaria, è fortemente multidisciplinare (sono presenti ingegneri, fisici, chimici, scienziati dei materiali, biochimici, scienziati ambientali) ed internazionale; è costituito da più di 30 persone tra ricercatori, assegnisti e stagisti, e si avvale della strumentazione all'avanguardia che è disponibile nei laboratori della *NanoFabrication Facility*, per la realizzazione e la caratterizzazione dei prodotti della propria ricerca.

CIVEN si occupa, inoltre, di alta formazione *post lauream* e per le imprese, con la gestione dell'*Interuniversity Master in Nanotechnologies* (IMN), giunto quest'anno alla sua quinta edizione, per il training di figure professionali in grado di coniugare solide conoscenze tecnico-scientifiche con *skills* economico-gestionali, come attualmente richiesto dalle aziende.

Le competenze di CIVEN

L'attività di CIVEN riguarda diversi ambiti applicativi e prevede l'utilizzo di tecnologie trasversali a molti settori di impiego. Nel 2007 si è conclusa la prima serie di progetti triennali finanziati dalla Regione del Veneto, i cui risultati sono stati esposti al mondo imprenditoriale ed istituzionale in occasione di due giornate di disseminazione tenutesi durante la primavera dello scorso anno e caratterizzate da un'ampia partecipazione di *stakeholders* sia pubblici che privati (figura 1). Le attività svolte nell'ambito di questi progetti hanno consentito l'acquisizione di specifiche competenze nel campo dei nanorivestimenti di superfici, sia per scopi protettivi e anticorrosivi, mediante coperture a base di

carbonio, ossidi e nitruri, sia per indurre proprietà idrofobiche e fotocatalitiche. Le tecniche utilizzate riguardano la *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD), la *Plasma Vapour Deposition* (PVD) e la tecnica sol-gel, sono a basso impatto ambientale, poiché non richiedono l'utilizzo di precursori tossici o pericolosi e rappresentano una valida alternativa ai processi tradizionalmente impiegati nell'industria (ad esempio: processi galvanici). Un altro importante settore di studio è rappresentato dallo sviluppo di sensori e biosensori nanostrutturati (vedere i box descrittivi in queste pagine) le cui applicazioni spaziano dal monitoraggio ambientale (contaminazione delle acque, controllo degli scarichi industriali), al monitoraggio alimentare (qualità dei cibi deperibili, presenza di antibiotici) fino alla diagnostica medica (studio dell'espressione genica, individuazione di patogeni).

Progetti in corso

È attualmente in corso e si concluderà a dicembre 2008 un'altra serie di progetti, la cui stesura e realizzazione è stata stimolata dalle forti sollecitazioni della realtà industriale presente sul territorio veneto. Tali progetti riguardano principalmente lo sviluppo di sistemi polimerici nanocompositi; lo scopo è studiare e realizzare materiali polimerici con incrementate proprietà meccaniche, con funzionalità avanzate (ad esempio, proprietà antibatteriche), con migliorate proprietà barriera a gas e vapori, e con stabilità termica e proprietà antifiamma; lo sviluppo di leghe leggere nanostrutturate, derivanti dal consolidamento di polveri micro e nanostrutturate a base di ferro, di acciai basso legati, di titanio e di alluminio e magnesio; la nano-metrologia e la pre-

parazione di standard, per studiare ed attivare una procedura di certificazione di strati depositati, relativa alla loro caratterizzazione meccanica, ottica ed elettrochimica; il monitoraggio ambientale delle nanotecnologie in ambito produttivo (vedere i box descrittivi in queste pagine); lo sviluppo di sensori per sistemi biologici ed agro-alimentari, per il monitoraggio e il controllo ambientale di patogeni presenti nell'acqua e nell'aria.

Un'altra sessione di progetti si concluderà a dicembre 2009; il primo tra questi è fortemente collegato alla presenza del distretto conciario nell'area vicentina e alle attività produttive in ambito tessile, e riguarda la messa a punto di tecniche innovative per il miglioramento delle proprietà di cuoio e tessuti, con lo scopo di conferire a questi materiali resistenza all'abrasione, all'acqua ed alle macchie attraverso l'impiego di processi a basso impatto ambientale. Sono inoltre in corso di studio le procedure di sintesi di superfici antiriflettenti con morfologia 'ad occhio di farfalla', che hanno importanti applicazioni nel settore delle celle solari, dell'ottica, ecc.; la sintesi di rivestimenti nanostrutturati ad elevate proprietà tribologiche e stabilità termica, lo sviluppo di rivestimenti nanostrutturati mediante la tecnica innovativa del *cold spray*, per effettuare rivestimenti su substrati sia metallici che polimerici, utilizzando polveri metalliche o ceramiche a temperature operative notevolmente inferiori a quelle di fusione.

La Nano Fabrication Facility (NFF)

Le attività di CIVEN si svolgono presso i laboratori della *Nano Fabrication Facility*, che si trovano nell'edificio Auriga, all'interno del Parco VEGA di

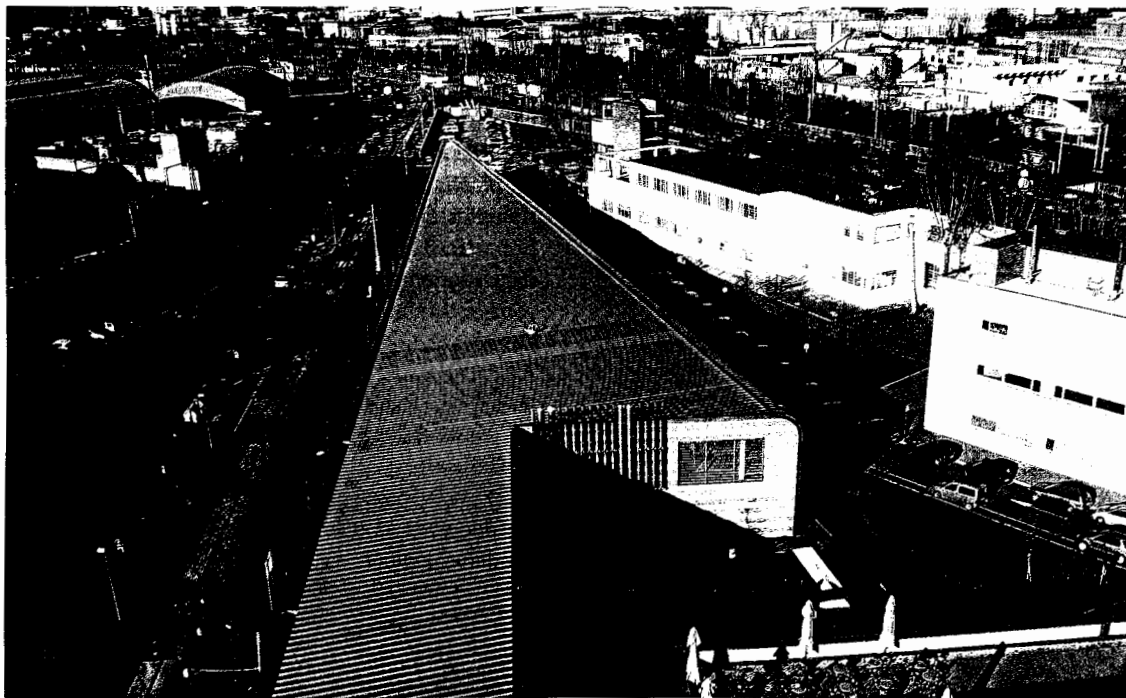
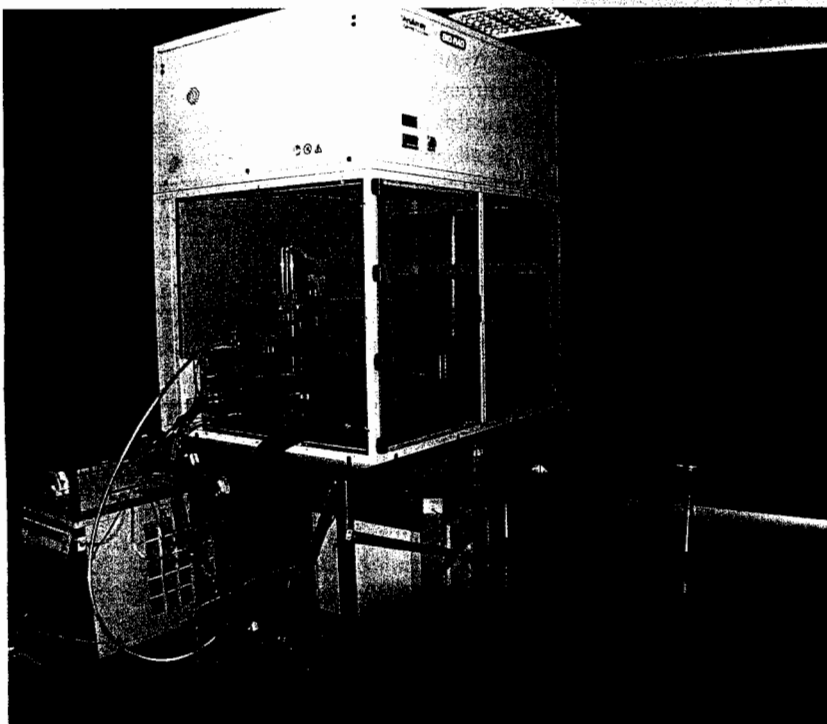


Figura 2
Veduta dell'edificio
Auriga all'interno
del Parco VEGA,
ove si trovano
i laboratori
NanoFab



La tecnologia dei microarray per la diagnostica microbiologica

Il laboratorio di microarray è una *facility* che permette di costruire microarrays con profili genici desiderati coprendo un'ampia gamma di applicazioni quali lo studio dell'espressione genica, la ricerca sul cancro (identificazione di oncogeni, profili genici alterati), la diagnostica microbiologica (identificazione di agenti patogeni) e la farmacogenomica (identificazione di *targets* terapeutici). Il microarray a DNA consiste in un supporto solido, comunemente di vetro, nel quale sono stati fissati in posizioni prestabilite singoli filamenti di DNA; ogni spot corrisponde ad uno specifico gene. Questi filamenti di DNA, ancorati alla superficie del supporto, sono utilizzati come sonde per identificare altre molecole di DNA contenute in una soluzione che viene messa a contatto con la superficie del microarray. La strumentazione all'avanguardia (figura B) e le competenze presenti hanno consentito uno studio approfondito delle variabili pre-

Figura B
Spotter per la deposizione di biomolecole (in genere filamenti di DNA) sul vetrino del microarray

senti nella tecnologia dei microarrays al fine di standardizzare la tecnologia e consentirne l'applicazione in ambito diagnostico. In particolare lo studio di caratterizzazione dei supporti solidi che permettono l'ancoraggio delle biomolecole ha portato ad individuare un materiale che presenta un migliorato rapporto tra intensità di segnale e rumore di fondo. Nell'ambito delle attività di CIVEN è stata sviluppata una nuova generazione di microarrays ad uso diagnostico, sono stati infatti messi a punto due prototipi di microarray a DNA per l'identificazione di patogeni (virus, batteri, protozoi e miceti) responsabili di infezioni a carico dell'apparato respiratorio e di patogeni considerati inquinanti ambientali.

Porto Marghera (figura 2). Tali laboratori si sviluppano su una superficie di circa 2.700 mq, sono stati realizzati con fondazioni ed impianti particolari per annullare interferenze da vibrazioni e campi magnetici, e sono tra l'altro muniti di 3 camere bianche per nanobiotecnologie (studio e analisi di DNA, realizzazione di biochip), per preparativa chimica a livello di ultratracce e per microscopia (figura 3). La gestione di queste strutture è affidata a NanoFab Scarl, una società consortile senza fini di lucro costituita dall'Associazione CIVEN, da Veneto Nanotech, da VEGA Parco Scientifico Tecnologico di Venezia Scarl, dalla Camera di Commercio, Industria e Artigianato di Venezia e da Veneto Innovazione. La missione di NanoFab consiste principalmente nel trasferimento di tecnologia e sperimentazione industriale alle imprese; NanoFab intende promuovere e favorire l'incontro fra il mondo della ricerca e la realtà imprenditoriale, offrendo servizi diversificati e di alto livello tecnologico. Le aziende che si rivolgono a NanoFab possono commissionare progetti di ricerca e sviluppo, usufruire del know-how tecnico-scientifico

dello staff di ricercatori qualificati messo a disposizione da CIVEN oppure utilizzare le attrezzature e la strumentazione presente nei laboratori impiegando il proprio personale. Nanofab è in grado di offrire, su commessa, servizi *high-tech* nei settori più vari (materiali metallici, tessile e abbigliamento, plastica, vernici, nanosensori, materiali biotecnologici, farmaci, monitoraggio ambientale di nanoparticelle), grazie all'uso di strumenti e processi di preparazione e deposizione per la realizzazione di rivestimenti nanostrutturati, di materiali sinterizzati (pressatura di polveri ad alta velocità), di sensori e microarrays e l'analisi di materiali tramite apparecchiature di caratterizzazione. Nanofab attualmente sta lavorando con primarie aziende operanti in settori caratterizzanti il tessuto imprenditoriale veneto quali meccanica, mecatronica, concia, materie plastiche, packaging, sportssystem, moda, impiegando competenze proprie ed agendo da ponte fra Università ed industria. Attualmente Nanofab ha incontrato oltre 400 aziende ed ha un portafoglio ordini per progetti di ricerca commissionati da privati di oltre 2 milioni di euro.

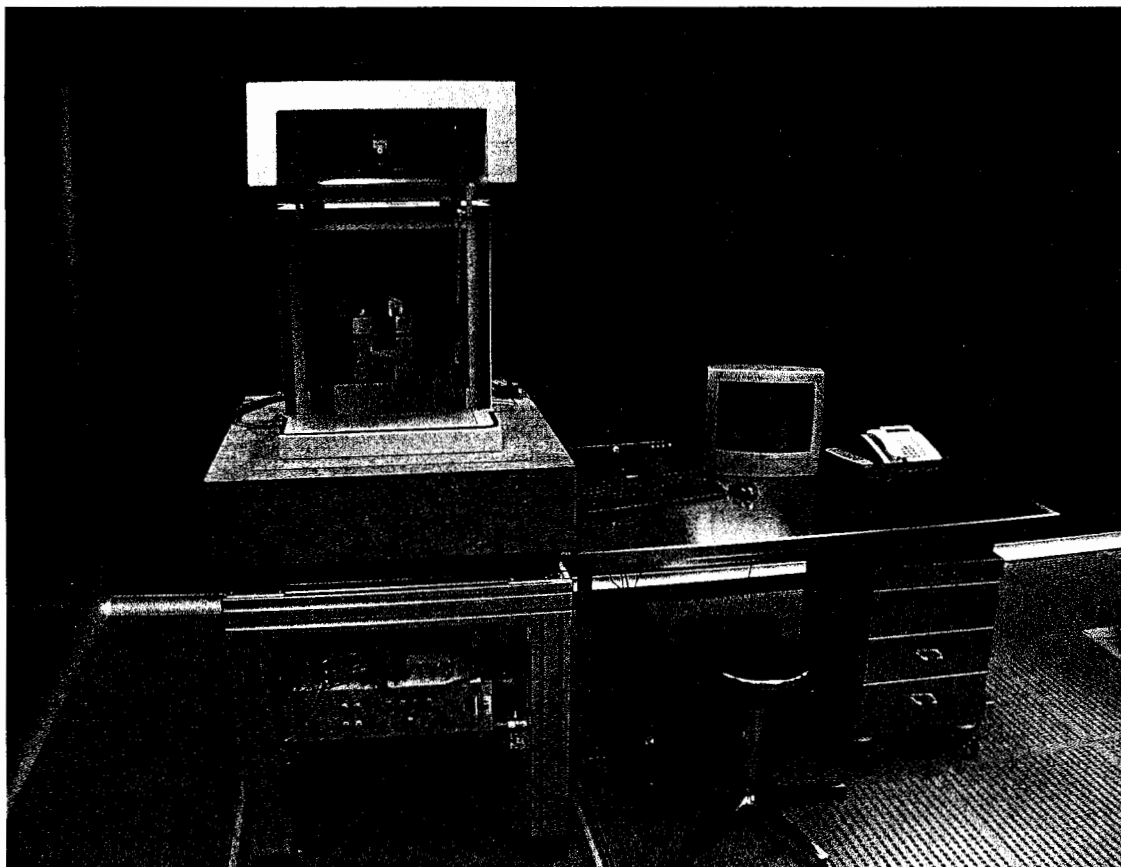


Figura 3
Camera bianca
classe 1000
che ospita il
microscopio a forza
atomica

La strumentazione disponibile

La strumentazione presente presso i laboratori NanoFab è quella migliore disponibile sul mercato e coinvolge l'intera catena produttiva di nanomateriali di diversa natura, dalla loro costituzione alla caratterizzazione finale. Sono ad esempio presenti una linea di preparazione metallografica, una linea di lavaggio dei campioni, una camera climatica, una pressa a compressione per la preparazione di manufatti plastici. Per quanto riguarda la deposizione di film sottili, sono stati acquisiti impianti PECVD e PVD finalizzati alla ricerca ed alla piccola produzione, e sistemi di deposizione per la tecnica sol-gel mediante *spin-coating* e *deep-coating*. È disponibile una pressa ad alta velocità ed un forno ad alto vuoto per la sinterizzazione dei particolari pressati da polveri metalliche, mentre per gli studi sui materiali polimerici sono presenti attrezzature per la miscelazione, la creazione di film e l'estrusione (figura 4).

All'avanguardia sono anche il laboratorio di microscopia, dotato di microscopi ottici, metallografici, stereoscopici, a scansione elettronica (SEM) e a forza atomica (AFM), il laboratorio di caratterizzazione fisica (fornito ad esempio di un ellissometro per la misura dell'indice di rifrazione, porosità, rugosità, spessore del film, di un permeabilmetro per la valutazione della permeabilità a CO₂ e O₂, e di un picnometro per la misura della densità) e quello di caratterizzazione chimica [spettrofotometri

nei range infrarosso (FTIR), ultravioletto/visibile (UV/VIS) e a emissione ottica al plasma ottenuto per accoppiato induttivo (ICP-OES)], elettrochimica e ottica (spettrofluorimetro, laser) dei materiali. Presso Nanofab è inoltre presente una *facility* per il DNA microarray, che consente la costruzione anche di microarray *custom*.

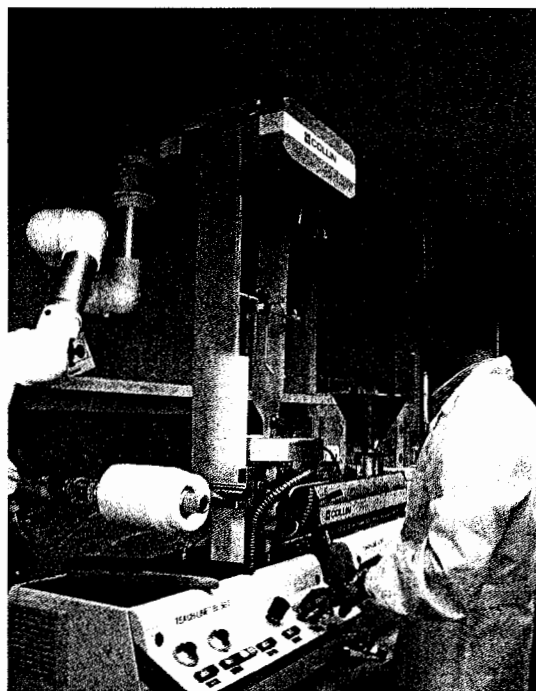


Figura 4
Dispositivo per la
preparazione di
film polimerici

Monitoraggio di nanoparticelle ingegnerizzate

I nanomateriali ingegnerizzati, in virtù della loro scala dimensionale, possiedono proprietà chimiche, meccaniche, elettriche, ottiche, magnetiche o biologiche uniche, che consentono di considerarli alla stregua di nuove sostanze chimiche. Sulla base di esperienze passate, che avevano coinvolto composti xenobiotici rivelatisi pericolosi per l'ambiente e la salute umana (qualche esempio: i clorofluorocarburi, CFC; i policlorobifenili, PCB; alcuni pesticidi, come il DDT), sono in corso valutazioni, da parte della comunità scientifica internazionale, sul potenziale impatto sulla salute umana e sull'ambiente dei nanomateriali ingegnerizzati. In questo ambito si inserisce l'attività del progetto "Monitoraggio ambientale delle nanotecnologie in ambito produttivo", il

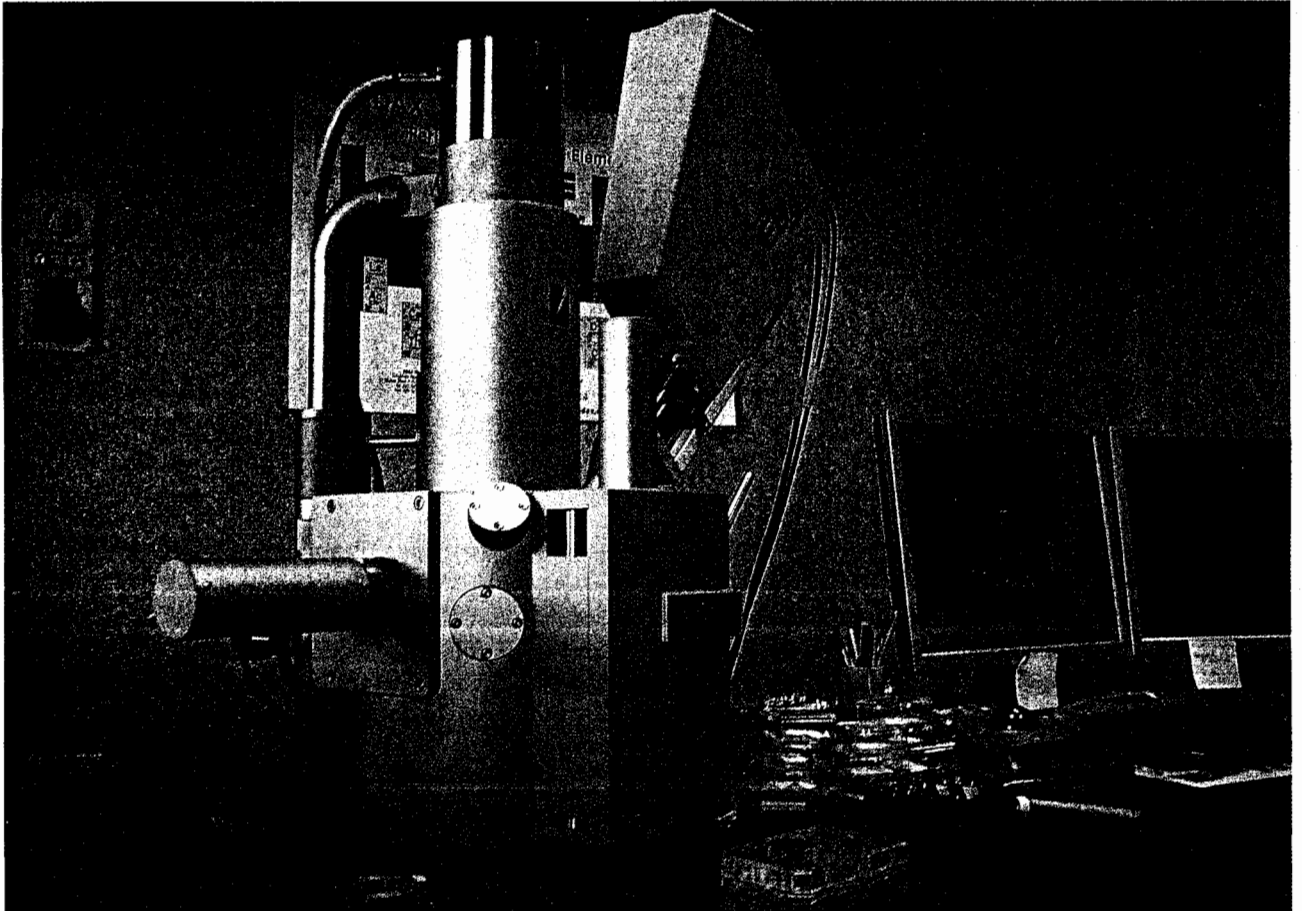


Figura C
Microscopio
a scansione
elettronica per la
caratterizzazione
fisica delle
nanoparticelle
ingegnerizzate

cui scopo principale consiste nel verificare se i processi nanotecnologici possono essere sorgenti di nanoparticelle ingegnerizzate in luoghi di lavoro. L'attività sperimentale viene attualmente svolta presso i laboratori di NanoFab, che costituiscono un caso di studio sia per la messa a punto di metodologie di campionamento idonee, al momento non ancora standardizzate, che per l'interpretazione dei risultati ottenuti.

La metodologia di campionamento applicata consta di due approcci tra loro indipendenti e complementari: la valutazione in tempo reale della concentrazione di particelle in termini di numero per unità di volume, con contemporanea classificazione dimensionale, al fine di valutarne la variabilità in relazione al processo produttivo; la caratterizzazione fisica (figura C) e chimica delle particelle raccolte e suddivise in differenti intervalli dimensionali, con lo scopo di verificare la presenza di elementi o composti tossici associati a particelle con grande capacità di penetrazione nel sistema respiratorio.

L'attività svolta nell'ambito di questo progetto è fortemente propedeutica per gli studi di *risk assessment*, le cui fasi iniziali sono in corso presso ECSIN (*European Centre for the Sustainable Impact of Nanotechnology*), il centro appartenente al Distretto Veneto Nanotech deputato all'analisi dell'impatto delle nanotecnologie su ambiente, salute e società.