

CORSO DI
RISCHIO CHIMICO E TOSSICOLOGICO
per Tecnici della Prevenzione dell’Ambiente e dei Luoghi di Lavoro (TPALL)
Prof. M.IULIANO
MODULO DI
PRINCIPI DI CHIMICA AMBIENTALE

“Rem tene, verba sequentur”
(Catone)

Sommario

I. CLASSIFICAZIONE DELLE SOSTANZE CHIMICHE.....	2
I.1. Gli elementi e la loro valenza.....	2
I.2. Gli inquinanti ambientali.....	3
I.3. Gli agenti chimici nei luoghi di lavoro.....	5
I.4. La concentrazione delle sostanze chimiche.....	6
II. DEFINIZIONE DEL RISCHIO.....	7
II.1. Definizione di rischio generico.....	7
II.2. Definizione di rischio chimico.....	8
III. PROPRIETA’ DELLE SOSTANZE CHIMICHE.....	9
III.1. La scheda di sicurezza (SDS, Safety Data Sheet).....	9
III.2. Le categorie di pericolo degli agenti chimici.....	12
III.3. Dispositivi di protezione.....	14
IV. IL RISCHIO CHIMICO E SUA VALUTAZIONE.....	15
IV.1. Valutazione del rischio chimico per la salute.....	15
IV.2. Il rischio chimico per agenti cancerogeni/mutageni.....	22
V. LE SOSTANZE INORGANICHE NELL’AMBIENTE DI VITA E LUOGHI DI LAVORO.....	23
V.1. I composti inorganici dell’ossigeno.....	23
V.2. I composti inorganici dell’azoto.....	23
V.3. I composti inorganici del carbonio.....	24
V.4. I composti inorganici dello zolfo e del fosforo.....	25
V.5. I composti inorganici del silicio.....	25
V.6. I metalli tossici nell’ambiente.....	26
V.7. Le polveri sospese.....	27
VI. LE SOSTANZE ORGANICHE NELL’AMBIENTE DI VITA E NEI LUOGHI DI LAVORO.....	28
VI.1. Gli idrocarburi.....	28
VI.2. Gli alogenuri alchilici.....	31
VI.3. I composti organici ossigenati.....	32
VI.4. Le sostanze organiche azotate e fosforate.....	34
VI.5. Gli agenti chimici pericolosi nei luoghi di lavoro.....	36
VII. APPENDICE.....	37
VII.1. Proprietà chimico-fisiche di alcuni agenti chimici.....	37
VII.2. Tabelle per la valutazione del rischio chimico.....	38

I. CLASSIFICAZIONE DELLE SOSTANZE CHIMICHE.

Gli obiettivi del seguente modulo sono:

- a) conoscere le proprietà chimico-fisiche delle sostanze chimiche;
- b) individuare le sostanze chimiche presenti nell'ambiente e nelle attività lavorative;
- c) valutare il rischio chimico connesso con l'uso di tali sostanze.

Tabella. Esempi di attività lavorative con esposizione ad un rischio chimico

Saldatura (fumi di saldatura)	
Opere di scavo, getto cemento, movimento terra (polveri)	
Asfaltatura, impermeabilizzazioni (sostanze organiche)	
Posa in opera e rifacimento di impianti vari (polveri, fibre, vernici, primer)	
Posa in opera di pavimenti, parquet (vapori di colle, malte, resine)	
Lavori di finitura esterna, tinteggiatura (pitture, vernici, polveri)	

I.1. Gli elementi e la loro valenza.

Per comprendere la natura delle sostanze chimiche occorre conoscere le proprietà dei singoli elementi. Gli elementi sono raggruppati nella Tavola periodica, in ordine crescente di numero atomico. Gli elementi si combinano formando dei legami chimici. **La valenza** rappresenta il numero di legami chimici che un elemento presenta in un composto. La valenza è in relazione al numero di elettroni negli orbitali esterni dell'atomo. Nella figura sono indicate le valenze principali degli elementi

Valenza degli elementi

1 IA												13 IIIA					14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	H											3	4	3	2	1		He			
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			

Figura. Tavola periodica degli elementi con indicazione della valenza degli elementi più diffusi (marcati).

I.2. Gli inquinanti ambientali.

Un **inquinante ambientale** è una sostanza presente in concentrazione maggiore nell'ambiente rispetto alla quantità naturale, che provoca effetti dannosi all'ecosistema. Gli inquinanti presenti nelle matrici acquose (acque superficiali e sotterranee) e solide (suoli) sono indicati nel "Testo Unico Ambientale" o "Codice dell'ambiente" (Decreto Legislativo n. 152/2006). Gli inquinanti aerodispersi nell'aria ambiente sono elencati nel Decreto Legislativo n. 155/2010, mentre gli inquinanti delle emissioni gassose delle attività lavorative sono indicati nel Testo Unico Ambientale".

Lo studio degli inquinanti chimici viene effettuato considerando due classi di sostanze: inquinanti inorganici ed inquinanti organici.

Gli inquinanti inorganici sono raggruppati in composti metallici e non metallici. I composti metallici comprendono i metalli ed i radionuclidi. I composti inorganici non metallici sono:

- composti inorganici dell'ossigeno;
- composti inorganici del carbonio
- composti inorganici dell'azoto,
- composti inorganici dello zolfo e del fosforo
- composti del silicio (silicati, amianto)

Gli inquinanti organici sono le sostanze organiche presenti nell'ambiente e nei luoghi di lavoro si suddividono in base alla natura degli atomi:

- composti idrocarburici (costituiti da C e H);
- composti organici alogenati (contenenti anche atomi di alogeni, principalmente atomi di cloro);
- composti organici ossigenati;
- composti organici azotati e fosforati.

La normativa ambientale suddivide i composti organici in base alla loro tensione di vapore, in: composti organici volatili (COV) ed i composti organici non volatili (NCOV).

Tabella. Valori limite di concentrazione di alcuni inquinanti inorganici di acque superficiali, di suoli pubblici (D.Lgs. n.152/2006) e di suoli agricoli (D.M. 46/2019).

INQUINANTI	Acque sotterranee (µg/L)	Suolo agricoli (mg/kg(ss))	Suolo ad uso verde pubblico, privato e residenziale (mg/kg(ss))	Suolo ad uso commerciale ed industriale (mg/kg(ss))
COMPOSTI INORGANICI				
Arsenico	10	30	20	50
Berillio	4	7	2	10
Cadmio	5	5	2	15
Cromo totale	50	150	150	800
Cromo VI	5	2	2	15
Mercurio	1	1	1	5
Piombo	10	100	100	1.000
Zinco	3000	300	150	1.500
Fluoruri	1500	-	100	2.000

Tabella. Valori limite di concentrazione di alcuni inquinanti inorganici dell'aria (D.Lgs. 155/2010)

PM10	Media giornaliera(24 h)	50 µg/Nm ³		
	Limite annuale	40 µg/Nm ³		
PM2.5	Limite annuale	25 µg/Nm ³		
NO ₂	Media oraria	200 µg/Nm ³		
	Limite anno civile	40 µg/Nm ³		
O ₃	Media massima oraria	180 µg/Nm ³		
CO	Limite giornaliero (8 ore)	10 mg/Nm ³		
SO ₂	Valore limite giornaliero	1250 µg/Nm ³		
Metalli : Pb:	0.5 µg/Nm ³ ; As:	6 ng/Nm ³ , Cd:	5 ng/Nm ³ , Ni:	20ng/Nm ³

Tabella Valori massimi di contaminazione di alcuni inquinanti organici di acque superficiali, di suoli pubblici (D.Lgs. n.152/2006) e di suoli agricoli (D.M. 46/2019).

INQUINANTI	Acque sotterranee (mg/L)	Suolo agricoli (mg/kg(ss))	Suolo ad uso verde pubblico, privato e residenziale (mg/kg(ss))	Suolo ad uso commerciale ed industriale (mg/kg(ss))
IDROCARBURI				
Idrocarburi leggeri ≤C12	-	-	10	250
Idrocarburi pesanti >C12	-	50	50	750
IDROCARBURI AROMATICI				
Benzene	1	-	0.1	2
Etilbenzene	50	-	0.5	50
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI				
Benzo(a)antracene	0.1	1	0.5	10
COMPOSTI ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI				
Clorometano	1.5	-	0.1	5
Diclorometano	-	-	0.1	5
Triclorometano	0.15	-	0.1	5
COMPOSTI ALIFATICI CLORURATI NON CANCEROGENI				
1,1 Dicloroetano	810	-	0.5	30
1,2 Dicloroetilene	60	-	0.3	15
COMPOSTI ALOGENATI CANCEROGENI				
Tribromometano (bromoformio)	0.3	-	0.5	10
1,2 Dibromoetano	0.001	-	0.01	0.1
Dibromoclorometano	0.13	-	0.5	10
Bromodiclorometano	0.17	-	0.5	10
NITROBENZENI				
Nitrobenzene	3.5	-	0.5	30
CLOROBENZENI				
Monoclorobenzene	-	-	0.5	50
FENOLI				
Fenolo	-	-	1	60
2 clorofenolo	180	-	0.5	25
AMMINE AROMATICHE				
Anilina	10	-	0.05	5
FITOFARMACI				
α esacloroesano	0.1	0.01	0.01	0.1
DDD, DDT, DDE	0.1	0.01	0.01	0.1
DIOSSINE E FURANI				
Sommatoria PCDD, PCDF (conversione T.E.)	4 × 10 ⁻⁹ (4 pg/L)	6 × 10 ⁻⁶ (6 ng/kgss)	1 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁴
PCB	-	0.02	0.06	5
ALTRE SOSTANZE				
Amianto	-	100	1000	1000
Di-2-etilesilftalato	-	10	-	-

Tabella Valori limite di concentrazione nelle emissioni di sostanze inorganiche da impianti di combustione con combustibili solidi

Potenza termica nominale (MW: megawatt)	≤5 MW	>5 MW
polveri	150 mg/Nm ³	50 mg/Nm ³
COV	50 mg/Nm ³	50 mg/Nm ³
ossidi di azoto (come NO ₂)	650 mg/Nm ³	650 mg/Nm ³
ossidi di zolfo (come SO ₂)	600 mg/Nm ³ per gli impianti a letto fluido	
	2000 mg/Nm ³ per tutti gli altri impianti	

Tabella. Valori limite di concentrazione di alcuni inquinanti organici dell'aria (D.Lgs. 155/2010)

Benzene	Valore limite anno civile	5 µg/Nm ³
Benzo(a)pirene	media anno	1 ng/Nm ³

Tabella. Emissione di sostanze organiche da impianti di combustione (D.Lgs.152/2006)

PCDD,PCDF	0.2 mg/ Nm ³
PCB, PCT	1 mg/ Nm ³

1.3. Gli agenti chimici nei luoghi di lavoro

Gli **agenti chimici nei luoghi di lavoro** sono definiti dal Testo Unico sulla Sicurezza sul Lavoro (TUSL) (D.lgs. n. 81, 9 aprile 2008) art.n.222, come tutti gli elementi o composti chimici, sia da soli sia nei loro miscugli, allo stato naturale o ottenuti, utilizzati o smaltiti, compreso lo smaltimento come rifiuti, mediante qualsiasi attività lavorativa, siano essi prodotti intenzionalmente o no e siano immessi o no sul mercato

Gli **agenti chimici pericolosi** sono le sostanze che comportano un rischio per la sicurezza e la salute dei lavoratori a causa di loro proprietà chimico-fisiche, chimiche o tossicologiche e del modo in cui sono utilizzati o presenti sul luogo di lavoro, compresi gli agenti chimici cui è stato assegnato un valore limite di esposizione professionale. Si definisce limite di esposizione professionale (VLEP oppure TLV=Threshold Limit Value =Valore limite di soglia) la concentrazione media ponderata nel tempo di un agente chimico pericoloso, relativo ad una esposizione per 8 ore al giorno (su 40 ore la settimana) alla quale i lavoratori possono essere esposti, senza effetti negativi (Allegato XXXVIII del D.lgs. n. 81/2008) .

Gli agenti chimici pericolosi vengono distinti in categorie di pericolo
pericoli fisico-chimici (16 classi):

Esplosivi, gas infiammabili, aerosol infiammabili, gas comburenti, gas sotto pressione, liquidi infiammabili, solidi infiammabili, sostanze o miscele autoreattive, liquidi piroforici, solidi piroforici, sostanze o miscele autoriscaldanti, sostanze o miscele che a contatto con l'acqua liberano gas infiammabili, liquidi comburenti, solidi comburenti, perossidi organici, corrosivo per i metalli.

pericoli per la salute umana(10 classi):

Tossicità acuta, corrosione/irritazione della pelle, gravi lesioni oculari/irritazione oculare, sensibilizzazione delle vie respiratorie o della pelle, mutagenicità sulle cellule germinali, cancerogenicità, tossicità per la riproduzione, tossicità specifica per organi bersaglio – esposizione singola, tossicità specifica per organi bersaglio – esposizione ripetuta, pericolo in caso di aspirazione

pericoli per l'ambiente acquatico o lo strato di ozono (2 classi).

Particolare attenzione viene rivolta agli agenti cancerogeni e mutageni. Gli agenti cancerogeni sono sostanze che inducono il cancro o che sono in grado di aumentarne la frequenza di insorgenza in una popolazione esposta. Gli agenti mutageni sono sostanze che causano delle mutazioni o delle alterazioni a carico del materiale genetico. Gli agenti teratogeni sono sostanze che danneggiano direttamente il feto a dosi innocue per la madre.

La normativa NON si applica alle seguenti sostanze: a)agenti chimici pericolosi solo per l'ambiente, perché sono soggetti ad altre regolamentazioni; b) prodotti cosmetici; c) medicinali ad uso umano e veterinario; d) preparati contenenti sostanze radioattive e dispositivi medici invasivi.

Tabella. Valori limite VLEP (o TLV) di alcuni agenti chimici.

SOSTANZA	TLV (mg/Nm ³)	SOSTANZA	TLV (mg/Nm ³)
Metanolo	260	Etilbenzene	442
Acido fluoridrico	1.5	Stirene	85
Esano	176	Mercurio	0.02
Toluene	188	Benzene	3.2

Tabella. Contenuto di metalli tossici di due fili per saldature

SOSTANZA	TLV (mg/Nm ³)	P.(vap) hPa	Teb °C	FraSi H	SOSTANZA	TLV (mg/Nm ³)	P.(vap) hPa	Teb °C	FraSi H
Filo per saldature (Cr, Ni, Mn)	11	>0.1	1800 (fusione)	351,372,317	Filo per saldature (Fe,Mn,Si, Cu)	6.0	>0.1	1600 (fusione)	319

I.4. La concentrazione delle sostanze chimiche.

Una soluzione è costituita da due componenti: il soluto (componente in difetto) ed il solvente (componente in eccesso). Una soluzione può contenere più di un soluto.

Esempio. Si consideri una soluzione sciogliendo 2 g di NaCl e 0.5 g di KBr in 0.5 L di acqua.

Soluti: NaCl e KBr; solvente: acqua.

Le unità di misura per i volumi sono: 1 litro = 1L = 1 dm³ = 1000 mL = 1000 cm³, 1 mL = 1 cm³.

La densità di una soluzione si definisce:

$$d = \frac{\text{massa soluzione}}{\text{volume soluzione}} = \frac{m}{V}$$

L'unità di misura della densità è g/mL.

La **concentrazione** di una soluzione rappresenta la quantità di soluto per una data quantità di soluzione. Si può esprimere in diverse unità di misura.

a) soluzioni liquide: mg/L (o parti per milione, ppm), µg/L (dove 1 µg = 10⁻⁶g), ng/L (con 1 ng = 10⁻⁹g) oppure pg/L (con 1 pg = 10⁻¹²g).

b) miscele gassose: mg/m³, oppure µg/m³, oppure ppm (1 ppm = 1 mL/m³)

c) soluzioni solide (suoli, sedimenti, particolato): mg/kg, µg/kg.

Percentuale peso/peso (%p/p), Cp%.

La percentuale p/p esprime i grammi di soluto in 100 g di soluzione. Indicando con w₂ = peso soluto (g) e con w₁ = peso solvente (g), si ha (w_T = w₁ + w₂ è il peso totale della soluzione):

$$Cp\% = \frac{\text{peso soluto}(g)}{\text{peso soluzione}(g)} \times 100$$

$$Cp\% = \frac{w_2}{w_T} \times 100$$

Esempio. Una soluzione è preparata sciogliendo 33.0 g di NaCl in 85.0 g di acqua. Calcolare la %p/p.

$$Cp\% = \frac{33.0}{85.0} \times 100 = 39\%$$

Percentuale volume/volume (Cv%)

Esprime i mL di soluto in 100 mL di soluzione. Si utilizza soprattutto per i soluti liquidi e gassosi.

Indicando con v₂ = volume soluto (mL) e con v_T = volume soluzione (mL):

$$Cv\% = \frac{\text{volume soluto}(g)}{\text{volume soluzione}(g)} \times 100$$

$$Cv\% = \frac{w_2}{w_T} \times 100$$

Esempio. Calcolare la concentrazione di una soluzione ottenuta mescolando 12g di acetone (liquido) con acqua, fino a raggiungere un volume totale di 50 mL (v_T).

Sapendo che la densità dell'acetone è 0.79 g/mL, il volume occupato da 12 g è V = 12/0.79 = 15.2 mL

$$Cv\% = \frac{15.2}{50} \times 100 = 24\%$$

I limiti di infiammabilità delle sostanze (v. paragrafo successivo) si esprimono in %v/v.

Concentrazione molare o Molarità (C_M).

Per le soluzioni liquide, si utilizza come grandezza per esprimere la concentrazione di una soluzione la molarità (C_M) che esprime le moli di soluto in 1 L di soluzione. Le moli di una sostanza (n) si valutano dal peso del soluto (w₂, g), diviso il suo peso molecolare (PM):

$$n = \frac{w_2}{PM}$$

Solubilizzando n moli di una sostanza in un volume V di soluzione (in L), la concentrazione molare è:

$$C_M = \frac{\text{moli soluto } n}{\text{volume (L)} V}$$

n = moli soluto; V = Volume soluzione (in litri, L). L'unità di misura mol/L si indica anche con M.

Esempio. Calcolare la concentrazione di una soluzione che contiene 0.35 moli di CaCl₂ in 250 mL.

$$C_M = \frac{0.35 \text{ moli}}{0.25 \text{ L}} = 1.40 \text{ M} = 1.40 \text{ mol/L}$$

Esempio. Calcolare la molarità di una soluzione preparata sciogliendo 0.45 g di KNO_3 in 500 mL di acqua.

Indicando con n le moli di KNO_3 ($\text{PM}(\text{KNO}_3)=101.11$ uma)

$$n = \frac{0.45}{101.11} = 0.00445 \text{ mol} \quad C_M = \frac{0.00445}{0.5} = 0.0089 \text{ M}$$

Esempio. Calcolare la concentrazione molare di una soluzione fisiologica 0.9% NaCl (p.m.=58.44 u).

$$C_M = \frac{0.90}{58.44 \times 0.25 \text{ L}} = 0.062 \text{ M}$$

Conversione della Molarità in g/L (C(g/L)) (oppure mg/L o $\mu\text{g/L}$).

Per convertire la concentrazione molare in g/L, occorre considerare il peso molecolare del soluto.

Esempio. Determinare la concentrazione in g/L di una soluzione di NaCl 0.15 M. (P.M.(NaCl)=58.44 uma)

$$C(\text{g/L}) = 0.15 \times 58.44 = 8.77 \text{ g/L NaCl}$$

La concentrazione di ioni Na^+ si valuta moltiplicando le moli per il peso atomico di Na (23.0):

$$C(\text{g/L}) = 0.15 \times 23.0 = 3.45 \text{ g/L Na}^+$$

La normativa che stabilisce i limiti di concentrazione di inquinanti nei vari ambienti utilizza:

-soluzioni liquide: mg/L (o parti per milione, ppm), $\mu\text{g/L}$ ($1 \mu\text{g} = 10^{-6}\text{g}$) oppure ng/L ($1\text{ng} = 10^{-9}\text{g}$);

-miscele gassose: mg/m³, oppure $\mu\text{g}/\text{m}^3$, oppure parti per milione ppm ($1 \text{ ppm} = 1 \text{ mL}/\text{m}^3$)

-soluzioni solide (suoli, sedimenti, particolato): mg/kg, $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Nel caso dei gas, quando il volume si riferisce a 0°C e 1 atm, si chiama volume normale o standard e si indica con Nm³. La concentrazione, quindi, sarà espressa in mg/Nm³ se riferita alle condizioni standard (0°C e 1atm).

II. DEFINIZIONE DEL RISCHIO.

II.1. Definizione di rischio generico.

In qualunque attività lavorativa, un pericolo rappresenta la proprietà di un fattore (evento, oggetto, attività, sostanza) di causare danni. Il rischio è la probabilità che un pericolo possa causare un danno (per l'impiego di un oggetto, esposizione ad un evento o sostanza, ecc.).

Tabella. Esempi di pericolo e rischio.

Evento	Pericolo	Rischio
Attraversamento stradale	Automobile che passa per la strada	Attraversare la strada senza prestare attenzione è un rischio
Abbronzarsi	Raggi sole estivo	Prendere il sole senza proteggersi la pelle è un rischio
Accensione di un fuoco all'aperto	Incendio boschivo	Accendere un fuoco quando si campeggia all'aperto è un rischio
Nuotare	Onda alta in riva al mare	Nuotare nel mare agitato è un rischio
Terremoto	Movimento terra	Caduta di abitazioni, ponti, frane

Il rischio R è stimato quale prodotto della probabilità F (o frequenza) di accadimento del danno per l'entità del danno (M, magnitudo) per:

$$R = F \times M$$

F è la quantificazione (stima) della probabilità che il danno, derivante da un pericolo, effettivamente si verifichi. Esso può assumere un valore in una scala da 1 a 4, secondo la seguente gamma di soglie di probabilità di accadimento. Attraverso l'analisi dei dati riportati nel registro infortuni, F=1 (improbabile, frequenza di accadimento molto bassa); F=2 (poco probabile, frequenza di accadimento bassa); F=3 (probabile, frequenza di accadimento media); F=4 (molto probabile, frequenza di accadimento alta).

L'entità del danno M è la quantificazione (stima) del potenziale danno derivante da un fattore di rischio dato. Essa può assumere un valore sintetico tra 1 e 4, secondo la seguente gamma di soglie di danno: M=1 (lieve, evento con invalidità temporanea); M=2 (significativo, evento con invalidità reversibile); M=3 (grave, evento con invalidità permanente); M=4 (gravissimo, evento letale o con invalidità totale) La matrice del rischio generico è una griglia all'interno della quale da un lato viene riportata la probabilità che un certo evento si verifichi e dall'altro l'impatto che esso può avere.

Tabella. Matrice di rischio generico

R		F			
		1	2	3	4
M	1	1 Basso	2 Basso	3 Moderato	4 Moderato
	2	2 Basso	4 Moderato	6 Medio	8 Rilevante
	3	3 Moderato	6 Medio	9 Rilevante	12 Alto
	4	4 Moderato	8 Rilevante	12 Alto	16 Alto

In questo esempio, il rischio R può assumere un valore compreso tra 1 e 16. Quando il rischio è maggiore o uguale ad 8 ($R \geq 8$), occorre prendere provvedimenti, come indicato nella tabella.

Tabella. Livelli di rischio e priorità di intervento.

Valore	Rischio	Tipo di intervento	Definizione di intervento
$R \geq 8$	Inaccettabile	Immediato	Azioni correttive indilazionabili da attuare subito
$4 \leq R < 8$	Alto	Breve termine	Azioni corrrttive da program.e attuare con urgenza.
$2 < R < 4$	Medio	Medio termine	Azioni correttive e/o migliorative da programmare e attuare nel medio termine.
$1 < R \leq 2$	Basso	Lungo termine	Azioni migliorative da valutare in fase di programmazione e da attuare nel lungo termine.
$R \leq 1$	Accettabile	Rischio specifico non quantificabile.	

La **riduzione del rischio** si esegue con :

a) la prevenzione: agisce riducendo la frequenza di accadimento (F)

b) la protezione: agisce diminuendo la gravità del danno(M)

II.2. Definizione di rischio chimico.

Il rischio chimico nei luoghi di lavoro è presente in ogni attività lavorativa che utilizza agenti chimici pericolosi.

Il rischio chimico per la salute e per la sicurezza. Per salute si intende lo stato di benessere complessivo fisico, mentale e sociale di un individuo. Un **agente chimico si definisce pericoloso per la salute** quando altera lo stato di salute. Per esempio: a)intossicazioni per inalazioni di gas o vapori (a carico dell'apparato respiratorio o di altri organi bersaglio, come fegato o sistema nevoso); b)danni cronici: malattie, allergie e tumori (per lunghi tempi di esposizione).

Il termine sicurezza indica l'insieme delle condizioni che garantiscono l'integrità fisica delle persone. Un **agente chimico si definisce pericoloso per la sicurezza** quando può essere fonte di lesioni immediate, in seguito a: incidenti (es. sversamenti, fuoriuscite accidentali), infortuni (es. scivolamenti, cadute, ustioni), emergenze (es. incendi, esplosioni).

Il rischio chimico è l'insieme di rischi per la salute e la sicurezza connessi all'uso professionale di agenti chimici o miscele impiegate nelle attività lavorative.

Il rischio chimico diviene concreto quando è possibile che vi sia una *esposizione* ad una o più sostanze chimiche. Il rischio chimico R_c è dato dal prodotto dell'Indice di pericolosità P e dell'Indice di esposizione E:

$$R_c = P \times E$$

L'indice di pericolosità P viene calcolato dalle frasi di pericolo H dell'Allegato I del Regolamento (CE) 1272/2008 e successive modificazioni (Regolamento CLP) o della Direttiva 1999/45/CE; *ad ogni Frase o Indicazione di pericolo è stato assegnato un punteggio (score)*. Il termine P rappresenta, quindi, la potenziale pericolosità di una sostanza (pericolosità intrinseca).

L'indice di esposizione E valuta l'entità di esposizione dei soggetti nella specifica attività lavorativa. La valutazione del rischio chimico deve essere inserito nel *Documento di Valutazione dei Rischi (DVR)*, redatto dal datore di lavoro (o titolare d'impresa) (in collaborazione con il Responsabile del servizio di Prevenzione e Protezione o RSPP, il Rappresentante dei Lavoratori per la Sicurezza o RLS e dal Medico Competente (se nominato, cioè quando l'azienda effettua la sorveglianza sanitaria)).

III. PROPRIETA' DELLE SOSTANZE CHIMICHE

III.1. La scheda di sicurezza (SDS, Safety Data Sheet).

E' un documento che contiene le informazioni necessarie per l'utilizzo della sostanza (SDS, Safety Data Sheet), come le proprietà chimico-fisiche, e tossicologiche.

La scheda di dati di sicurezza deve comprendere i seguenti 16 titoli

SEZIONE 1: Identificazione della sostanza o della miscela e della società/impresa

SEZIONE 2: Identificazione dei pericoli

SEZIONE 3: Composizione/informazioni sugli ingredienti

SEZIONE 4: Misure di primo soccorso

SEZIONE 5: Misure antincendio

SEZIONE 6: Misure in caso di rilascio accidentale

SEZIONE 7: Manipolazione e immagazzinamento

SEZIONE 8: Controllo dell'esposizione/protezione individuale

SEZIONE 9: Proprietà fisiche e chimiche

SEZIONE 10: Stabilità e reattività

SEZIONE 11: Informazioni tossicologiche

SEZIONE 12: Informazioni ecologiche

SEZIONE 13: Considerazioni sullo smaltimento

SEZIONE 14: Informazioni sul trasporto

SEZIONE 15: Informazioni sulla regolamentazione

SEZIONE 16: Altre informazioni

La scheda di sicurezza contiene:

-nome della sostanza o, per una miscela;

-composizione del prodotto chimico (concentrazione)(sezione 3);

-pericoli derivanti dalla sostanza chimica in caso di incendio (sezione 5)

-valori dei limiti dell'esposizione(sezione 8):

-proprietà fisiche e chimiche di base della sostanza chimica o miscela (sezione 9)

-stabilità della sostanza o miscela; reazioni pericolose che si potrebbero verificare (sezione 10)

In ogni azienda è necessario che: a) il datore di lavoro renda disponibile le schede di sicurezza; b) i lavoratori consultino le schede di sicurezza durante lo svolgimento delle loro attività;c) il Piano operativo di sicurezza contenga l'elenco di tutti gli agenti chimici che si utilizzano nell'azienda, con le relative schede di sicurezza.

Valore limite di concentrazione (soglia) negli ambienti di lavoro

Si definisce TLV (o VLEP) la concentrazione media ponderata nel tempo di un agente chimico pericoloso, relativo ad una esposizione per 8 ore al giorno (su 40 ore la settimana) alla quale i lavoratori possono essere esposti, senza effetti negativi. Esempi di valori TLV di alcune sostanze organiche in ambienti industriali sono : esano: 176mg/m³, tetracloruro di carbonio :63 mg/m³, cicloesano: 344 mg/m³.

Gli agenti cancerogeni possono essere suddivisi in due gruppi:

1)agenti cancerogeni con soglia: è possibile identificare un unico livello di esposizione al di sotto del quale non si prevedono effetti cancerogeni;

2)agenti cancerogeni senza soglia: ogni livello di esposizione, per quanto basso, comporta il rischio di sviluppare un tumore.

La formaldeide, ad esempio, è una sostanza cancerogena con soglia, mentre il cromo esavalente (VI) è una sostanza cancerogene senza soglia.

Valore limite biologico.

Il limite della concentrazione del relativo agente, di un suo metabolita in un mezzo biologico (come il sangue oppure le urine). Nel caso di esposizione al piombo, il monitoraggio comprende la misurazione del livello di piombo nel sangue; il valore limite biologico è 30 µg Pb/100 ml di sangue (mentre il VLEP è 0.03 mg/m³).

Solubilità della sostanza chimica.

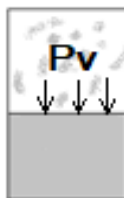
La solubilità è la massima concentrazione della sostanza (gassosa, liquida o solida) in una fase acquosa. Si misura in molarità (moli di sostanza sciolte in 1 litro di soluzione), oppure mg/L (o g/L). Alcuni composti si dicono insolubili quando presentano una solubilità inferiore a 1 mg/L. I composti insolubili in acqua sono molte sostanze organiche apolari (come quelle riportate nella tabella).

Tabella. Solubilità di alcune sostanze in acqua.

Sostanza	Solubilità in acqua (Molarità, 25°C)	Solubilità in acqua (g/L, 25°C)
Benzene	0.0228	1.78
Toluene	0.00576	0.52
Naftalene	0.000242	0.03
Esano	0.00011	0.0095

Tensione di vapore di una sostanza (liquido o solido).

Essa rappresenta il valore della pressione del vapore saturo (Pv) della sostanza in equilibrio con la fase liquida (a temperatura costante), in un recipiente chiuso.



Si misura in atm, in Pascal (Pa) oppure in mmHg (1 atm=760 mmHg= 1.01×10⁵Pa) . Esprime la volatilità di una sostanza, cioè la capacità di una sostanza di passare allo stato di vapore. I composti organici volatili (COV) sono caratterizzati da un'alta tensione di vapore, cioè maggiore di 1 hPa (10⁻³ atm), che li rende volatili a temperatura ambiente.

Tabella. Tensione di vapore di alcune sostanze (1hPa=100 Pa).

Ammoniaca	837 hPa	Benzene	100 hPa
Etere etilico	590 hPa	Alcol etilico	59 hPa
Acetone	240 hPa	Toluene	29 hPa
Alcol metilico	128 hPa	Acido acetico	21 hPa
Formaldeide	130 hPa	Stirene	6.7 hPa
Esano	160 hPa	Fenolo	0.2 hPa
Acido cloridrico	190 hPa	Naftalene	0.003 hPa

Punto di infiammabilità (Flash Point , FP)

Molti liquidi sono utilizzati come solventi in numerosi processi (idrocarburi, alcoli ed alcuni composti carbonilici). Si definisce punto di infiammabilità (o flash point) la temperatura minima alla quale una sostanza forma vapori che possono dare con l'aria una miscela esplosiva con una sorgente d'innesco, (che può essere una fiamma, un materiale incandescente, una scintilla elettrica, ecc.)

Sono i vapori che si incendiano, non la fase liquida.

Tabella. Flash point (FP) di alcune sostanze (in °C)

Sostanza	FP, °C	Sostanza	FP, °C
Benzene	-11.0	Esano	-22
Fenolo	79	Eptano	-4
Cherosene	38-66	Etere etilico	-45
Cicloesano	-20	Etanolo	13
Ciclopentano	-7	GPL(Gas Petrolio Liquido)	-108

In genere i solventi con bassa tensione di vapore, alto peso molecolare e temperatura di ebollizione elevata presentano un Flash Point elevato, a cui corrisponde un minor rischio. I solventi clorurati sono non-infiammabili (anche se tossici). I materiali infiammabili sono i solventi non clorurati, ma anche le materie plastiche.

Temperatura di autoaccensione. La temperatura di autoaccensione è la temperatura più bassa alla quale una miscela combustibile/comburente prende fuoco senza innesco. I dati sperimentali delle temperature di autoaccensione dipendono notevolmente dal metodo utilizzato per determinare tale parametro.

Tabella. Temperatura di autoaccensione (°C) di alcune sostanze

Sostanza	Temperatura di autoaccensione (°C)
Acetone	465
Alcol metilico	464
Alcol etilico	363
Cloroformio	192
Esano	225

Per avere la combustione di una sostanza la cui concentrazione è all'interno della zona di infiammabilità è necessario riscaldare un certo volume della miscela combustibile/aria ad una temperatura tale che si inneschi la reazione.

Limiti di infiammabilità di miscele solvente/aria (% v/v).

Le miscele solvente/aria sono infiammabili in un determinato intervallo di concentrazione (%v/v), definito dal limite di infiammabilità inferiore (Li) e dal limite di infiammabilità superiore (Ls), dove: Li= valore della concentrazione in %(v/v) della sostanza di sopra del quale può avvenire un'esplosione.

Ls= valore della concentrazione in %(v/v) della sostanza al di sotto del quale può avvenire un'esplosione.

Se la concentrazione combustibile/aria si trova sotto il limite inferiore, anche in caso di innesco non si avrà propagazione della fiamma, per mancanza di combustibile; se invece la concentrazione del combustibile si trova sopra il limite superiore di infiammabilità non si verificherà l'esplosione in quanto l'ossigeno non è sufficiente a sostenere la combustione.

Tabella. Limiti di infiammabilità di alcune sostanze infiammabili, in % v/v (limite di infiammabilità inferiore (Li) dal limite di infiammabilità superiore (Ls)).

Solvente	Li	Ls	Solvente	Li	Ls
Acetone	2.6	12.8	Dimetilacetamide	1.8	13.8
Acetonitrile	4.0	16.0	Dimetilformammide	2.2	15.2
Acreolina	3.0	31.0	Dimetilsolfossido	2.6	28.5
Acido formico	18.0	57.0	1,4-diossano	2.0	22.2
Alcol etilico	3.3	19.0	Etilbenzene	1.0	6.7
Acido cianidrico	6.0	41.0	Eptano	1.2	6.7
Alcol metilico	6.0	36.5	Esano	1.1	7.5
Benzene	1.4	8.0	Etere etilico	1.8	46.0

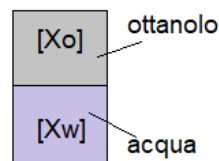
Il coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (K_{ow}).

Considerando la distribuzione di una sostanza X tra due liquidi immiscibili (1 e 2) (chiamata ripartizione), si definisce il coefficiente di ripartizione di X: X_1/X_2

$$K_R = \frac{[X_1]}{[X_2]}$$

Nel caso che i due liquidi immiscibili siano l'ottanolo (O) e l'acqua (W), si definisce il coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (K_{OW}):

$$K_{OW} = \frac{[X_O]}{[X_W]}$$



Tale grandezza misura la polarità degli inquinanti.

Considerando il logaritmo, valori alti indicano una sostanza non polare ($\log K_{OW} > 4$), mentre valori bassi ($\log K_{OW} < 2$) si associano a sostanza polare.

Tabella. Valori di $\log K_{OW}$ di alcuni composti organici

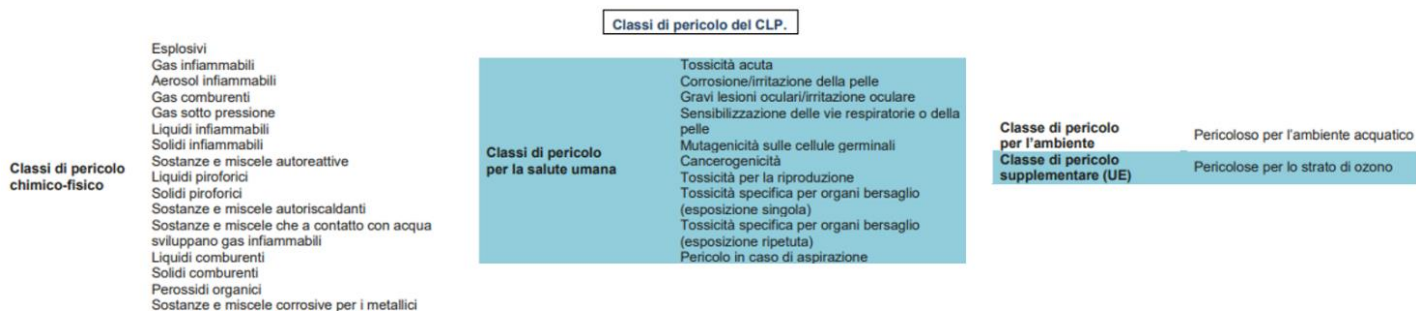
Composto	$\log K_{OW}$	Composto	$\log K_{OW}$
n-butanolo	0.88	fenantrene	4.57
fenolo	1.49	1,1,1, tricloroetano	2.49
n-dodecanolo	5.13	antracene	4.54
p-clorofenolo	1.70	o-diclorobenzene	3.38
benzene	2.01	DDT	4.98

La miscibilità di sostanze organiche in acqua dipende dalla polarità della sostanza.

III.2. Le categorie di pericolo degli agenti chimici.

Nel 1992 la Conferenza delle Nazioni Unite ha introdotto un sistema di classificazione delle sostanze chimiche e di norme per la sicurezza, chiamato GHS (Globally Harmonized System). Si sono così utilizzati nelle etichette degli agenti chimici gli stessi simboli di pericolo da parte di Paesi europei ed extraeuropei. Nel 2008 l'Unione Europea ha adottato un nuovo regolamento riguardante la classificazione, l'etichettatura e l'imballaggio delle sostanze e delle miscele che recepisce le indicazioni del GHS. Tale regolamento viene indicato con la sigla **CLP** (Classification, Labeling, Packaging) (Regolamento CE n.1272/2008).

Tabella. Classificazione degli agenti chimici pericolosi sulla base delle classi di pericolo (Regolamento **CLP** (Classification, Labeling, Packaging)).



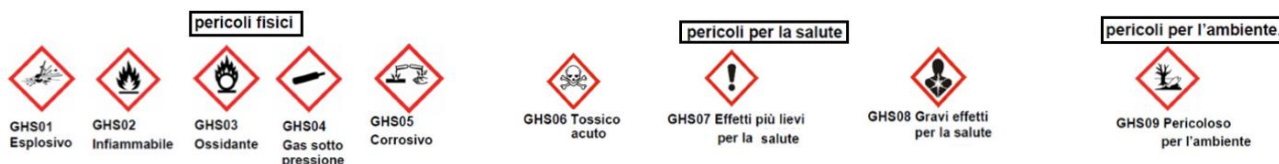
Gli agenti chimici possono essere classificati secondo le seguenti categorie di pericolo:

pericoli fisici: 16 classi di composti;

pericoli per la salute: 10 classi di composti;

pericoli per l'ambiente : 2 classi di composti

Il pericolo si indica con : a) figure o pittogrammi; b) codice alfanumerico. Si definiscono 9 figure o pittogrammi: 5 per i pericoli fisici, 3 per quelli per la salute ed 1 per l'ambiente.



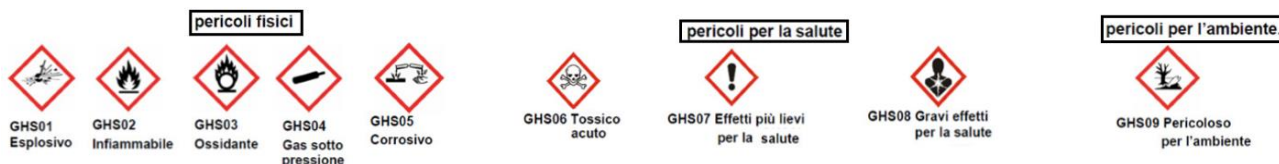
La classificazione della pericolosità di una sostanza si effettua con un codice alfanumerico, che fornisce indicazioni di pericolo (frasi H, del tipo Hxxx) ed indicazioni di prudenza (frasi P del tipo Pyyy).

Indicazioni di pericolo (H). Indicano il tipo di pericolo: pericolo fisico (frasi H2xx), pericolo per la salute (frasi H3xx), pericolo per l'ambiente (frasi H4xx) (le frasi con codice H1xx hanno carattere generale).

Esempi di frasi H:

H2xx	H3xx	H4xx
H200 Esplosivo instabile	H315 Provoca irritazione cutanea	H402 Nocivo per gli organismi acquatici
H221 Gas infiammabile	H335 Può irritare le vie respiratorie	H420 Nuoce alla salute pubblica e all'ambiente distruggendo l'ozono
H261 A contatto con l'acqua libera	H320 Provoca irritazione oculare	

Il pericolo si indica con: a) figure o pittogrammi; b) codice alfanumerico. Si definiscono 9 figure o pittogrammi: 5 per i pericoli fisici, 3 per quelli per la salute ed 1 per l'ambiente.



Indicazioni di pericolo EUH. Alcune indicazioni di pericoli del vecchio sistema di classificazione (REACH) (indicate come frasi R) non trovano un corrispondente nel sistema GHS, ma sono state comunque inglobate nel CLP nel principio di mantenere il livello di protezione più elevato già esistente. Tali frasi sono indicate con la lettera EUH seguita da un numero.

Indicazioni di prudenza (P). Si suddividono in: P1yy (carattere generale), P2yy (prevenzione), P3yy (reazioni in seguito a fuoriuscita), P4yy (conservazione), P5yy (smaltimento)

Esempi di frasi P.

P235 Conservare in luogo fresco.

P261 Evitare di respirare la polvere/i fumi/i gas/la nebbia/i vapori/gli aerosol.

Le sostanze cancerogene/mutagene. Le sostanze cancerogene e mutagene si definiscono in base alle categorie riportate nella Tabella seguente.

Tabella. Classificazione degli agenti chimici cancerogeni e mutageni (regolamento CLP)

Categorie di cancerogenicità.

Categoria 1A. H350(*), H350i (*): Sostanze di cui sono noti effetti cancerogeni per l'uomo;

Categoria 1B. H350, H350: Sostanze di cui si presumono effetti cancerogeni per l'uomo;

Categoria 2. H351: Sostanze di cui si sospettano effetti cancerogeni per l'uomo.

(*): H350: può provocare il cancro. (**): H350i: può provocare il cancro se inalato.

Categorie di mutagenicità.

Categoria 1A. H340: Sostanze che causano mutazioni ereditarie nelle cellule germinali umane;

Categoria 1B. H340: Sostanze che causano mutazioni ereditarie nelle cellule germinali umane;

Categoria 2. SH341: Sostanze che potrebbero causare mutazioni ereditarie nelle cellule germinali umane.

Dal D.Lgs. N. 81/08, è possibile conoscere le principali sostanze chimiche cancerogene/mutagene, a cui applicare il calcolo del livello di esposizione. Tra di esse ci sono:

composti inorganici dell'arsenico; composti del cromo esavalente; composti del nickel; composti del berillio; composti del cadmio; polvere di silice cristallina; formaldeide; emissioni di gas di scarico dei motori diesel; miscele di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) (in particolare quelle contenenti benzo[a]pirene); oli minerali lubrificanti precedentemente usati nei motori a combustione interna;-

polveri di legno duro (cioè di piante latifoglie); benzene; dicloro-etilene; tricloro-etilene; cloruro di vinile; acrilammide; 2-nitropropano; o-toluidina; clorometileteri; ammine aromatiche; chemioterapici antiblastici. I valori limite di esposizione professionale (TLV o VLEP) per gli agenti cancerogeni e/o mutageni elencati nell'allegato XLIII del d.lgs. 81/2008 e s.m.i. sono riportati nella tabella seguente.

III.3. Dispositivi di protezione.

Si suddividono in dispositivi di protezione individuali (DPI) e dispositivi di protezione collettivi (DPC). **Dispositivi di protezione individuale(DPI)**. I DPI siano classificati in 3 categorie, in ordine crescente a seconda del grado di rischio connesso all'attività lavorativa: DPI categoria I (occhiali, cuffie, scarpe da lavoro): proteggono da rischi minimi; DPI categoria II(casco, guanti da lavoro, indumenti da lavoro): proteggono da rischi moderati; DPI categoria III(guanti chimici, respiratori, dispositivi anticaduta, elmetti, dispositivi salvataggio da annegamento): proteggono da rischi gravi che possono causare conseguenze molto gravi o danni alla salute irreversibili.



Figura. Tipologia di PDI (da sinistra): occhiali di sicurezza, occhiali a mascherina, visiera, respiratori a filtro facciale, a semimaschera e a maschera integrale.



Figura. Tipologie di indumenti (da sinistra):tuta alta visibilità, tuta ignifuga e antistatica per saldatura, tuta di protezione coverall, camice, dispositivi anticaduta.

Dispositivi di protezione delle vie respiratorie (o apparecchi di protezione delle vie respiratorie, APRV).

Sono qualsiasi attrezzatura destinata ad essere indossata e tenuta dal lavoratore allo scopo di proteggere le vie respiratorie da polveri, nebbie, fumi, gas e vapori. Gli APVR si suddividono in due grandi categorie:

- 1) Respiratori a filtro;
- 2) Respiratori isolanti: sono apparecchi il cui funzionamento è indipendente dall'atmosfera ambiente.



Figura. Respiratori a filtro(tre figure da sinistra: facciale con valvola di espirazione, semimaschera, maschera integrale o pieno-facciale) e respiratori isolanti (tre figure da destra)

Ci sono respiratori con doppi elementi filtranti:



I guanti per prodotti chimici. I materiali più comunemente utilizzati sono lattice, nitrile, neoprene e PVC. I guanti per prodotti chimici non sono adatti per operare con materiali caldi o abrasivi, in questi casi sono necessari guanti appositi.

Nella scelta dei guanti è necessario prima individuare il materiale più adatto, cioè che abbia una resistenza chimica adeguata alla sostanza/miscela da cui devono proteggere le mani dell'operatore. Questa prima selezione si può basare su tabelle fornite dal produttore, una grossolana indicazione è ottenibile dalla seguente tabella.

Tabella. Tipi di guanti e loro resistenza chimica.

Sostanze	Lattice	Nitrile	Neoprene	PVC
Acidi	x	x	x	x
Basi	x	x	x	x
Idrocarburi		x	x	
Chetoni	x		x	
Solventi organici		x	x	
Oli		x	x	x
Grassi		x	x	x



Nota. Lattice: gomma naturale ottenuta per polimerizzazione del isoprene (2-metil-1,3-butadiene); Lattice sintetico: è ottenuto per polimerizzazione di copolimeri butadiene-stirene (SBR, Styrene Butadiene Rubber); Nitrile (gomma nitrilica): gomma sintetica ottenuta dalla copolimerizzazione dell'acrilonitrile con il butadiene; Vinile: polivinilcloruro, Neoprene: gomma ottenuta per polimerizzazione del 2-cloro-1,3-butadiene $CH_2=CCl-CH-CH_3$ (cloroprene).

Dispositivi di protezione collettiva (DPC). I DPC sono quei sistemi che intervengono direttamente sulla fonte del pericolo e limitano il rischio di esposizione di tutti i lavoratori e non solo del singolo lavoratore. I dispositivi maggiormente utilizzati sono: a) cappe di sicurezza microbiologica, per rischio chimico e biologico; b) rilevatore di incendio e di sostanze chimiche; c) sistemi di sterilizzazione; d) lavaocchi di emergenza; e) le porte tagliafuoco; f) sistemi di ricambio dell'aria; g) depuratore d'aria; h) dispositivi di rivelazione di inquinanti nei luoghi di lavoro.

IV. IL RISCHIO CHIMICO E SUA VALUTAZIONE.

Nel presente corso si considera solo la valutazione del rischio chimico per la salute e non per la sicurezza. La valutazione del rischio per la sicurezza viene effettuata quando siano presenti in una determinata area degli agenti pericolosi in relazione ai pericoli di incendio, esplosione e corrosione.

IV.1. Valutazione del rischio chimico per la salute.

La procedura descritta utilizza il modello MoVaRisCh (Modello di Valutazione del Rischio Chimico, proposto dagli Assessorati alla Sanità delle regioni Emilia Romagna, Toscana e Lombardia) per la valutazione del rischio da agenti chimici pericolosi per la salute ad uso delle piccole e medie imprese.(art.28, 29, 20 e art.223 del D.Lgs. 81/2008).

Se i risultati della valutazione dei rischi dimostrano che vi è **un rischio irrilevante per la salute** dei lavoratori (e che le misure sopra riportate sono sufficienti a ridurre il rischio), non si applicano le misure specifiche di protezione e di prevenzione, le disposizioni in caso di incidenti o di emergenze, la sorveglianza sanitaria e le cartelle sanitarie e di rischio cioè le disposizioni contenute negli art. 225, 226, 229 e 230 del D.Lgs. 81/2008". La valutazione dei rischi si differenzia in base alla tipologia di sostanza:
1) Agenti chimici pericolosi: si calcola il rischio chimico da esposizione;

2) Agenti cancerogeni e/o mutageni: non è possibile individuare una soglia del rischio al di sotto della quale il rischio risulta “irrelevanti per la salute”. Per tali sostanze occorre valutare solo **il livello di esposizione**.

Per gli agenti chimici pericolosi, il rischio chimico R_C è:

$$R_C = P \times E$$

Il rischio R_C è calcolato separatamente per esposizioni inalatorie (R_{INAL}) e per esposizioni cutanee (R_{CUTE}):

$$R_{INAL} = P \times E_{INAL}$$

$$R_{CUTE} = P \times E_{CUTE}$$

Il rischio chimico R_C è ottenuto tramite il seguente calcolo:

$$R_C = \sqrt{R_{INAL}^2 + R_{CUTE}^2}$$

Valutazione dell'indice di pericolosità P. Il termine P rappresenta, quindi, la potenziale pericolosità di una sostanza (pericolosità intrinseca). Queste frasi sono riportate sull'etichetta e nella scheda di sicurezza della sostanza. Mediante l'assegnazione di un valore alla frase di pericolo attribuito alla proprietà più pericolosa è possibile valutare P, per ogni agente chimico pericoloso impiegato.

Tabella. Alcuni indici di pericolosità (P) per agenti chimici pericolosi.

Indice H	Descrizione	P
H332	Nocivo se inalato	4.5
H312	Nocivo a contatto con la pelle	3.0
H302	Nocivo se ingerito	2.0
H331	Tossico se inalato	6.0
H311	Tossico a contatto con la pelle	4.5
H301	Tossico se ingerito	2.25
H330 cat.2	Tossico se inalato	7.5
H310 cat.2	Letale a contatto con la pelle	5.5
H300 cat.1	Letale se ingerito	2.5
H330 cat.1	Letale se inalato	8.5
H310 cat.1	Letale a contatto con la pelle	6.5
H300 cat.1	Letale se ingerito	3.0

L'indice di esposizione per via inalatoria E_{INAL} . Viene determinato dal prodotto dell'intensità dell'esposizione, I_{INAL} , per un parametro λ , che dipende dalla distanza del lavoratore dalla sorgente:

$$E_{INAL} = I_{INAL} \times \lambda$$

Il parametro λ si valuta dalla tabella seguente.

Tabella. Determinazione del parametro λ

distanza (metri)	λ
< 1 m	1.0
1 ≤ m < 3	0.75
3 ≤ m < 5	0.50
5 ≤ m < 10	0.25
≥ 10	0.1

Determinazione dell'intensità di esposizione (I_{INAL}). Il calcolo di I_{INAL} comporta l'uso delle seguenti 5 variabili:

1) Proprietà chimico-fisiche: vengono individuati quattro livelli, in ordine crescente relativamente alla possibilità della sostanza di rendersi disponibile in aria, in funzione della volatilità del liquido e della ipotizzabile o conosciuta granulometria delle polveri:

- stato solido/nebbie (largo spettro granulometrico),
- liquidi a bassa volatilità (bassa tensione di vapore),
- liquidi a alta e media volatilità (alta tensione di vapore) o polveri fini,
- stato gassoso.

2) Quantità in uso: si intende la quantità di agente chimico effettivamente presente e destinato, con qualunque modalità, all'uso nell'ambiente di lavoro su base giornaliera.

Vengono identificate le 5 classi seguenti: a) < 0.1 kg; b) 0.1-1.0 kg; c) 1-10 kg; d) 10-100 kg; e) > 100 kg

3) Tipologia d'uso: dipende dalla sorgente di esposizione. Sono individuati 4 categorie, in ordine crescente relativamente alla possibilità di dispersione in aria.

a) Uso in sistema chiuso: la sostanza/miscela è usata e/o conservata in reattori o contenitori a tenuta stagna e trasferita da un contenitore all'altro attraverso tubazioni stagne.



Figura. Uso delle sostanze in sistemi chiusi: sostanza usata in reattori o in contenitori a tenuta stagna.

b) Inclusione in matrice: la sostanza/miscela viene incorporata in materiali o prodotti da cui è impedita o limitata la dispersione nell'ambiente. Questa categoria include l'uso di materiali in "pellet", la dispersione di solidi in un fluido non pericoloso e in genere l'inglobamento della sostanza/miscela in matrici che tendano a trattenerla.



Figura. Uso delle sostanze con inclusione in matrice: sostanza incorporata in materiali o in forma che ne limitano o impediscono la dispersione nell'ambiente (es. pellet, sospensioni, grani solidi ecc.).

c) Uso controllato e non dispersivo: questa categoria include le lavorazioni in cui sono coinvolti solo limitati gruppi selezionati di lavoratori, adeguatamente esperti dello specifico processo, e in cui sono disponibili sistemi di controllo adeguati a controllare e contenere l'esposizione.



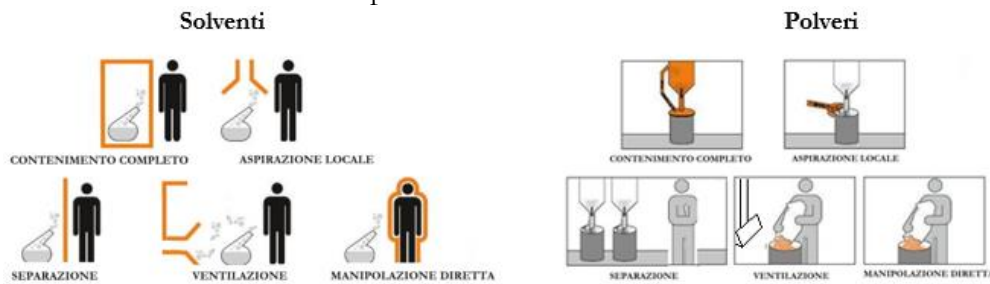
Figura. Uso della sostanza in modo controllato e non dispersivo: sostanza in contenitori non a tenuta stagna (dosatori non sigillati), che coinvolgono gruppi limitati di lavoratori, con adeguati sistemi di controllo.

d) Uso con dispersione significativa: questa categoria include lavorazioni ed attività che possono comportare un'esposizione non solo degli addetti, ma anche di altri lavoratori. Possono essere classificati in questa categoria processi come l'irrorazione di prodotti fitosanitari, l'uso di vernici ed altre analoghe attività svolte all'esterno.



Figura. Uso della sostanza con dispersione significativa: esposizione incontrollata anche per altri lavoratori (es. irrorazione fitosanitari, vernici, ecc.).

4) Tipologia di controllo: dipende dal modo di manipolazione. Sono individuate 5 categorie. L'ordine è decrescente per efficacia di controllo. Nella figura sono schematizzate le varie tipologie nel caso si sostanze utilizzate come solventi e come polveri



a) Contenimento completo: corrisponde ad una situazione a ciclo chiuso. Dovrebbe, almeno teoricamente, rendere trascurabile l'esposizione.



Figura. Tipologia di controllo con contenimento totale (sistemi chiusi a tenuta stagna)

b) Aspirazione localizzata: questo sistema rimuove il contaminante dalla sua sorgente di rilascio, impedendone la dispersione nelle aree vicine.



Figura. Tipologia di controllo con aspirazione locale.

c) Segregazione-separazione: il lavoratore è separato dalla sorgente di rilascio del contaminante da un appropriato spazio di sicurezza o vi sono adeguati intervalli di tempo fra la presenza del contaminante nell'ambiente e la presenza del personale nella stessa area. Questa procedura si riferisce soprattutto all'adozione di procedure di controllo adeguato, piuttosto che ad una separazione fisica effettiva (come nel caso del contenimento completo).



Figura. Tipologia di controllo con segregazione/ separazione: sistemi aperti ma confinati, con carico e scarico manuali.

d) Diluizione-ventilazione: Questo metodo è applicabile nei casi in cui consenta di minimizzare l'esposizione, operando in locali ventilati. Può essere naturale o meccanica.



Figura. Tipologia di controllo con ventilazione/ diluizione: ambienti con aspirazione.

e) Manipolazione diretta: il lavoratore opera a diretto contatto con il materiale pericoloso.



Figura. Tipologia di controllo con manipolazione diretta: nessuna separazione o aspirazione, ma solo utilizzo di DPI.

5) Tempo di esposizione: sono individuati cinque intervalli per definire il tempo di esposizione alla sostanza o alla miscela: a) inferiore a 15 minuti; b) tra 15 minuti e le due ore; c) tra le due ore e le quattro ore; d) tra le quattro ore e le sei ore; e) più di sei ore.

L'identificazione del tempo di esposizione deve essere effettuata su base giornaliera. Se la lavorazione interessa l'uso di diversi agenti chimici pericolosi in tempi diversi, si considera il tempo che complessivo.

Valutazione della grandezza I_{INAL} .

Le cinque variabili suddette consentono di determinare I_{INAL} attraverso un sistema di matrici a punteggio secondo la seguente procedura:

- 1) l'identificazione delle proprietà chimico-fisiche della sostanza o della miscela e delle quantità in uso, inserite nella matrice 1 (v. Tabella seguente), viene stabilito un primo indicatore D;
- 2) dal valore di D ed identificata la tipologia d'uso, è possibile, attraverso la matrice 2, ottenere il successivo indicatore U;
- 3) dal valore di U ed identificata la tipologia di controllo, attraverso la matrice 3 è possibile ricavare un successivo indicatore C;
- 4) dall'indicatore C e dal tempo di effettiva esposizione è possibile attribuire, il valore di I_{INAL} attraverso la matrice 4.

Valutazione dell'indice di esposizione per via cutanea E_{CUTE} . L'indice di esposizione per via cutanea E_{CUTE} viene determinato attraverso una semplice matrice che tiene conto di due variabili: tipologia d'uso e contatto cutaneo.

1) Tipologia d'uso. Sono individuati quattro livelli, sempre in ordine crescente relativamente alla possibilità di dispersione in aria, della tipologia d'uso della sostanza, che identificano la sorgente della esposizione (già descritti nel calcolo dell'esposizione inalatoria).

- a) Uso in sistema chiuso
- b) Inclusione in matrice
- c) Uso controllato e non dispersivo
- d) Uso con dispersione significativa

1) Tipologia d'uso. Sono individuati quattro livelli, sempre in ordine crescente relativamente alla possibilità di dispersione in aria, della tipologia d'uso della sostanza, che identificano la sorgente della esposizione (già descritti nel calcolo dell'esposizione inalatoria).

- a) Uso in sistema chiuso
- b) Inclusione in matrice
- c) Uso controllato e non dispersivo
- d) Uso con dispersione significativa

2) Contatto cutaneo. Sono individuati con una scala di quattro gradi in ordine crescente:

- a) Nessun contatto;
- b) Contatto accidentale: non più di un evento al giorno, dovuto a spruzzi o rilasci occasionali (come ad esempio nel caso della preparazione di una vernice).
- c) Contatto discontinuo: da due a dieci eventi al giorno, dovuti alle caratteristiche proprie del processo.
- d) Contatto esteso: il numero di eventi giornalieri è superiore a dieci.

Tabella. Valutazione dell'intensità di esposizione per inalazione (I_{INAL})

Valutazione Intensità di esposizione (I_{INAL})						
	Quantità (kg)					
	<0.1	0.1-1	1-10	10-100	>100	
Solido	Bassa	Bassa	Bassa	Medio-bassa	Medio-bassa	M A T R I C E
Bassa volatilità	Bassa	Medio-bassa	Medio-alta	Medio-alta	Alta	
Media- alta volatilità/ polvere fini	Bassa	Medio-bassa	Medio-alta	Alta	Alta	
Gas	Medio-bassa	Medio-alta	Alta	Alta	Alta	
	D (Tipologia d' uso)					
		Bassa: 1	Medio-bassa:2	Medio-alta:3	Alta: 4	
	Sistema chiuso	Basso	Basso	Basso	Medio	M A T R I C E
	In matrice	Basso	Medio	Medio	Alto	
	Uso controll.	Basso	Medio	Alto	Alto	
	Uso dispers.	Medio	Alto	Alto	Alto	
		U (Tipologia di controllo)				
			Basso:1	Medio:2	Alto:3	
		Contenim.	Basso	Basso	Basso	M A T R I C E
		Aspiraz.loc.	Basso	Medio	Medio	
		Segreg./separ.	Basso	Medio	Alto	
		Diluiz./ventil.	Medio	Alto	Alto	
		Manipol. diret.	Medio	Alto	Alto	
		C (tempo di esposizione)				
		Tempo (h)	Basso:1	Medio:2	Alto:3	
		0.25	Basso	Basso	Medio-basso	M A T R I C E
		0.25-2	Basso	Medio-basso	Medio-alto	
		2-4	Medio-basso	Medio-alto	Alto	
		4-6	Medio-basso	Medio-alto	Alto	
		>6	Medio-alto	Alto	Alto	
		I_{INAL} (intensità esposizione)				
		Basso:1	Medio-basso:2	Medio-alto:3	Alto:4	

Dopo aver attribuito le ipotesi relative alle due variabili sopra indicate e con l'ausilio della matrice per la valutazione cutanea è possibile assegnare il valore dell'indice E_{CUTE} .

Tabella. Valutazione dell'Indice di esposizione (E_{CUTE})

	E_{CUTE}			
	Nessun contatto	Contatto accidentale	Contatto discontinuo	Contato esteso
Sistema chiuso	Basso	Basso	Basso	Basso
Inclusione in matrice	Basso	Medio	Medio	Alto
Uso controllato	Basso	Medio	Alto	Molto-alto
Uso dispersivo	Basso	Alto	Alto	Molto-alto
	E_{CUTE}			
	Basso:1	Medio:3	Alto:7	Molto-alto:10

Il rischio R_C è ottenuto tramite il seguente calcolo:

$$R_C = \sqrt{R_{INAL}^2 + R_{CUTE}^2}$$

Si precisa che per gli agenti cancerogeni e/o mutageni non è possibile individuare una soglia del rischio al di sotto della quale il rischio risulta "irrilevanti per la salute". Per tali sostanze occorre valutare il livello di esposizione.

Tabella. Risultati della valutazione del rischio chimico per la salute

CLASSI DI RISCHIO	MISURE SPECIFICHE DI PROTEZIONE E PREVENZIONE	
$R_C \leq 15$	IRRILEVANTE	NON NECESSARIE (*)
$15 < R_C \leq 21$	INCERTO	NON NECESSARIE (MA RIVEDERE PROCEDURE)
$21 \leq R_C \leq 40$	NON IRRILEVANTE	NECESSARIE
$40 \leq R_C \leq 80$	ALTO	NECESSARIE
$R_C > 80$	MOLTO ALTO	NECESSARIE

Quando $R_C \leq 21$, risultano comunque necessarie le misure generali per la prevenzione dei rischi (art. 224). L'art. 224 riporta le misure e principi generali per la prevenzione dei rischi:

Art. 224.

1. Fermo restando quanto previsto dall'articolo 15, i rischi derivanti da agenti chimici pericolosi devono essere eliminati o ridotti al minimo mediante le seguenti misure:

- progettazione e organizzazione dei sistemi di lavorazione sul luogo di lavoro;
- fornitura di attrezzature idonee per il lavoro specifico e relative procedure di manutenzione adeguate;
- riduzione al minimo del numero di lavoratori che sono o potrebbero essere esposti;
- riduzione al minimo della durata e dell'intensità dell'esposizione;
- misure igieniche adeguate;
- riduzione al minimo della quantità di agenti presenti sul luogo di lavoro in funzione delle necessità della lavorazione;
- metodi di lavoro appropriati comprese le disposizioni che garantiscono la sicurezza nella manipolazione, nell'immagazzinamento e nel trasporto sul luogo di lavoro di agenti chimici pericolosi nonché dei rifiuti che contengono detti agenti chimici.

2. Se i risultati della valutazione dei rischi dimostrano che, in relazione al tipo e alle quantità di un agente chimico pericoloso e alle modalità e frequenza di esposizione a tale agente presente sul luogo di lavoro, vi è solo un rischio basso per la sicurezza e irrilevante per la salute dei lavoratori e che le misure di cui al comma 1 sono sufficienti a ridurre il rischio, non si applicano le disposizioni degli articoli 225, 226, 229, 230.

Quando $R_C \geq 21$ è necessario applicare le misure specifiche di riduzione del rischio, vale a dire gli art. 225 comma 1 del D.Lgs. 81/08 e seguenti:

Art. 225 - Misure specifiche di protezione e di prevenzione (DPI*) Nota aggiunta.

Art. 226 - Disposizioni in caso di incidenti o di emergenze
Art. 227 - Informazione e formazione per i lavoratori
Art. 228 - Divieti
Art. 229 - Sorveglianza sanitaria
Art. 230 - Cartelle sanitarie e di rischio

Occorre poi passare ad una valutazione del rischio misurato, in ambiente e su matrice biologica (di solito sangue oppure urina). In tal caso e per gli agenti chimici misurati, il valore misurato sostituisce l'eventuale valore ottenuto con il calcolo.

Nella zona rischio elevato occorre riconsiderare le misure di prevenzione e protezione, eseguire i controlli quali la sorveglianza sanitaria, la misurazione nell'ambiente degli agenti chimici e la periodicità della manutenzione.

Il rischio cumulativo di più di un agente chimico.

Qualora la valutazione dell'esposizione ad ogni agente chimico risultasse irrilevante per la salute, il rischio per ogni lavoratore è comunque valutato in base al rischio che comporta la *combinazione di tutti gli agenti chimici* secondo il criterio proposto dal modello e nel rispetto dell'art.223 comma 3.

D.Lgs.81/08, cioè individuando *l'agente chimico più pericoloso (con P più elevata)* ed effettuando una nuova valutazione cosiddetta "di combinazione".

Esempi di calcolo del rischio chimico per la salute.

Esempio 1. Valutare l'indice di rischio chimico per l'etere etilico, utilizzato nelle condizioni seguenti:

Classificazione: agente chimico pericoloso per la salute

Esposizione per inalazione: Sì

Esposizione per contatto: Sì

H332 Categoria 4 Nocivo se inalato. P=4.50

Tempo di esposizione: inferiore a 15 minuti

Proprietà chimico-fisiche: liquido a alta volatilità

Tipologia d'uso: uso controllato

Quantità in uso < 0.1 kg

Tipologia di controllo: aspirazione localizzata.

Fattore distanza: da 1.5 m

$$E_{\text{inal}} = I_{\text{INAL}} \times \lambda = 1.00 \times 0.75 = 0.75$$

Il rischio dovuto all'esposizione per inalazione è calcolato mediante la seguente relazione:

$$R_{\text{INAL}} = P \times E_{\text{INAL}} = 4.50 \times 0.75 = 3.3$$

Determinazione dell'indice di esposizione per contatto (E_{cut}).

Tipologia d'uso: uso controllato

Contatto cutaneo: contatto accidentale, non più di un evento al giorno, dovuto a spruzzi o rilasci Occasionali.

Il rischio dovuto all'esposizione cutaneo è calcolato mediante la seguente relazione:

$$R_{\text{cut}} = P \times E_{\text{cut}} = 4.5 \times 3.0 = 13.5$$

Essendo previste entrambe le vie di assorbimento il rischio R chimico (R_c) è dato da:

$$R_c = \sqrt{3.38^2 + 13.92^2} = 13.9$$

Poiché $R_c \leq 21$, sono necessarie solo le misure generali per la prevenzione dei rischi (art. 224).

IV.2. Il rischio chimico per agenti cancerogeni/mutageni.

Per le sostanze cancerogene e mutagene, non risultando appropriato l'utilizzo di TLV, la valutazione del rischio corrisponde alla valutazione dell'esposizione (art. 236 del D. Lgs. 81/08 e s.m.i.). Per tali agenti, infatti, l'analisi ha come finalità l'individuazione delle modalità di esposizione a prescindere dalla classificazione di rischio finale che risulta **non irrilevante per la salute dei lavoratori**.

La normativa prescrive l'utilizzo di più misure per minimizzare i rischi.

Si intende per lavoratori esposti quando il valore di esposizione ad agenti cancerogeni e/o mutageni potrebbe risultare superiore a quello della popolazione generale.

Il datore di lavoro che deve prima applicare le seguenti misure:

1. Utilizzare un sistema chiuso; 2. Ridurre il livello di esposizione dei lavoratori al più basso valore tecnicamente possibile e comunque non superiore al valore limite di esposizione.

Valutazione del rischio per fibre di amianto (cancerogene).

Nella valutazione del rischio delle fibre di amianto, non risulta possibile applicare gli algoritmi di calcolo del rischio presentato finora. In questi casi (fibre e polveri di legno duro) la valutazione sarà eseguita una determinazione sperimentale con campionamento ambientale seguendo le indicazioni dei metodi di analisi ufficiali.

Fibre di amianto.

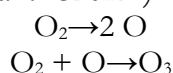
L'unico risultato accettabile per l'amianto sarà inferiore al limite di esposizione. Fondamentale è utilizzare **un ciclo chiuso di lavorazione** (es. bonifica di ambienti).

V. LE SOSTANZE INORGANICHE NELL'AMBIENTE DI VITA E LUOGHI DI LAVORO.

V.1. I composti inorganici dell'ossigeno.

L'ossigeno può dare 2 legami chimici (valenza II) ed è presente nell'atmosfera (oltre come acqua) come ossigeno molecolare O₂, ozono O₃, acqua ossigenata H₂O₂ e radicali OH• e HOO• (il puntino indica un elettrone spaiato e la specie chimica con un elettrone spaiato si chiama radicale). Le specie O₂ e O₃ assorbono le radiazioni UV (anche N₂).

L'ozono. L'ozono O₃ si forma nella stratosfera per dissociazione delle molecole di O₂ (causata dalle radiazioni ultraviolette con lunghezza d'onda $\lambda < 320\text{nm}$).



L'ossigeno atomico si trova in uno stato eccitato, non stabile. L'ozono esercita un effetto di protezione assorbendo le radiazioni UV-C, in base alla reazione

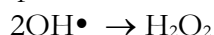


L'ozono è un gas ossidante ed irritante delle vie respiratorie

Formazione di radicali (OH• e OOH•) ed acqua ossigenata H₂O₂. Il radicale OH• si forma dalla fotolisi dell'acqua:



La reazione tra ozono e OH• produce il perossiradicale OOH•, mentre la reazione tra 2OH• (oppure 2OOH•) produce H₂O₂ (acqua ossigenata o perossido di idrogeno).



L'acqua si dissocia anche formando ioni OH⁻ (ioni ossidrilici) e H⁺ (ione idrogeno).

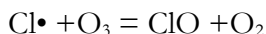
Composti corrosivi: acidi e basi.

Acidi. Composti tra H e alogeni: HF (acido fluoridrico), HCl (acido cloridrico), HBr (acido bromidrico).

Basi. Composti tra OH⁻ e metalli: NaOH (idrossido di sodio), KOH (idrossido di calcio),

Ca(OH)₂ (idrossido di calcio)

Il buco dell'ozono. È una zona con una riduzione dello strato di ozono stratosferico (ozonosfera) che si verifica, principalmente in primavera, sopra le regioni polari (71% nell'Antartide e al 29% nell'Artide), in seguito a reazioni radicaliche. Le specie che distruggono l'ozono sono radicali liberi degli alogeni, del tipo Cl•, Br•, F• ed alcuni radicali come NO•, OH•, attraverso reazioni del tipo:



La stessa reazione viene data da NO•, OH•.

Cl• deriva da composti artificiali come i clorofluorocarburi (CFC), come CF₂Cl₂ e CFCl₃ e gli Halons (miscele di clorofluorobromocarburi, usati negli estintori, nei frigoriferi e nei propellenti a gas). Oggi queste sostanze sono sostituite da esano nei frigoriferi e butano come propellente.

V.2. I composti inorganici dell'azoto.

L'azoto presenta due valenze: 2 e 3. Nell'atmosfera sono presenti (oltre all'azoto N_{2(g)}):

- monossido di azoto (NO) e biossido di azoto (NO₂):

La somma di NO + NO₂ si indica con NO_x.

NO è una molecola con un elettrone spaiato (radicale) : •N=O. Esso deriva da processi di combustione nell'aria (che è una miscela di N₂ e O₂).

NO viene convertito in NO₂ nell'atmosfera, per l'azione di specie ossidanti (ozono, ecc.).

Anche NO₂ è molecola con un elettrone spaiato. La formazione di NO₂ da reazioni di combustione (N₂ + O₂) è bassa. Si forma dalla reazione con ozono, nell'atmosfera.

Ammoniaca. È un composto tra idrogeno e azoto, di formula NH₃. Si forma dalla degradazione delle sostanze organiche. È utilizzato come reagente nella chimica fine. È una sostanza irritante.

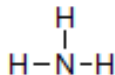
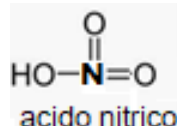


Figura. Formula dell'ammoniaca

Lo smog fotochimico. È l'aumento della concentrazione di ozono e di altre sostanze organiche irritanti (come il perossiacetilnitrito (PAN)) nella troposfera. Il fenomeno è catalizzato dalla luce (foto-chimico) e prende inizio dalla reazione tra NO e sostanze organiche volatili come gli idrocarburi incombusti (provenienti dal traffico veicolare).

La formazione di HNO₃: le piogge acide. Le piogge acide sono precipitazioni atmosferiche, nebbie, neve e deposizioni secche contenenti sostanze acide, come l'acido nitrico HNO₃ e acido solforico H₂SO₄, fino ad avere un pH compreso tra 4 e 5. Il biossido di azoto forma il radicale nitrato NO₃•, che reagisce con l'acqua (pioggia), formando l'acido nitrico



V.3. I composti inorganici del carbonio.

Il carbonio presenta sempre una valenza 4. I composti inorganici del carbonio nell'aria sono: monossido di carbonio, CO, e anidride carbonica CO₂.

Nell'ambiente acquatico e nei suoli si trova come CO₂ disciolta (CO_{2(aq)}). La reazione con l'acqua forma l'acido carbonico H₂CO₃. È presente nei suoli come carbonati e bicarbonati (soprattutto come calcite, CaCO₃).

L'effetto serra. La radiazione infrarossa (IR) (con lunghezze d'onda comprese tra 800 nm e 25000 nm) è una radiazione termica, cioè provoca un aumento della temperatura della superficie investita. La radiazione solare presenta lunghezze d'onda comprese tra 200-1800 nm. Essa attraversa l'atmosfera e riscalda la superficie terrestre, la quale emette radiazione IR. Tale radiazione non può disperdersi fuori l'atmosfera e viene confinata sotto l'atmosfera in quanto assorbita dai gas dell'atmosfera (come avviene in una serra).



Figura. Meccanismo dell'effetto serra.

Quindi l'effetto naturale è il riscaldamento della superficie della terra da -15 °C (senza effetto serra) a +15 °C. Un aumento eccessivo di alcuni gas nell'atmosfera determina un aumento della temperatura della superficie. L'effetto serra è l'aumento eccessivo della temperatura della superficie terrestre (4-5°C) dovuta all'aumento della concentrazione di gas assorbenti nell'atmosfera.

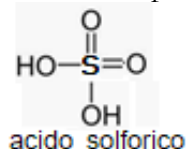
I gas responsabili del fenomeno (che assorbono le radiazioni) sono CO₂ (380 ppm) e vapor d'acqua H₂O (1-1.5%) (in misura minore CH₄ (2 ppm) e N₂O (0.28 ppm)). Anche il vapor d'acqua assorbe la

radiazione IR: l'effetto serra aumenta la temperatura della terra ed aumenta anche la concentrazione di H₂O. La concentrazione media della CO₂ è 380 ppm (0.0380%).

V.4. I composti inorganici dello zolfo e del fosforo.

Lo zolfo presenta le valenze: II, IV e VI. Lo zolfo con valenza II forma H₂S (acido solfidrico) e solfuri inorganici. Lo zolfo con valenza IV forma l'anidride solforosa SO₂, mentre lo zolfo con valenza VI forma l'anidride solforica SO₃.

Dalle anidridi si forma l'acido solforico H₂SO₄, con i rispettivi sali (es. solfato di sodio Na₂SO₄).



Formazione di H₂SO₄ nelle piogge acide.

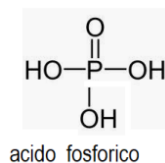
La formazione di acido solforico (H₂SO₄) può avvenire attraverso la reazione tra SO₂ e acqua ossigenata (H₂O₂) (oppure con le specie O₃, OH• o NO•):



L'acido solforico è un acido forte, cioè completamente dissociato nei suoi ioni.

Il fosforo ed i suoi composti.

Il fosforo presenta una valenza III e V. Esso forma due anidridi: P₂O₃ e P₂O₅. I suoi principali composti sono l'acido fosforico, H₃PO₄ e i suoi sali, i fosfati (come il fosfato tricalcico Ca₃(PO₄)₂, il componente principale delle rocce fosfatice).



I fertilizzanti sono miscele di sostanze naturali o sintetiche, minerali o organiche, che conferiscono maggiore fertilità al terreno. Forniscono elementi chimici nutritivi (in particolare N, P, K) e sono miscele di alcuni sali, come (NH₄)₂NO₃, (NH₄)₂HPO₄, KH₂PO₄.

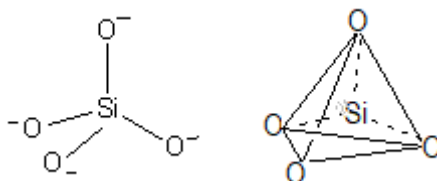
Eutrofizzazione. Quando il fosfato ed il nitrato non sono assorbiti dalle piante e non trattenuti dal terreno, vengono trasportati dall'acqua negli alvei naturali. Tali nutrienti contribuiscono all'**eutrofizzazione**, cioè ad una sovrabbondanza di sostanze nutritive (nitrati e fosfati) che causa la **proliferazione di alghe** che, a loro volta, determinano una maggiore attività batterica, con un aumento del consumo globale di ossigeno. La mancanza di quest'ultimo provoca nel tempo la morte delle specie ittiche (pesci).

V.5. I composti inorganici del silicio.

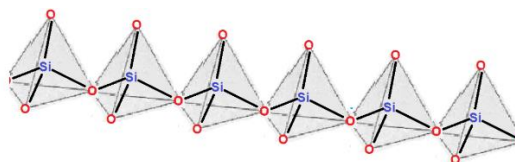
Il silicio è un elemento con valenza IV. Non esiste in natura come elemento libero, ma come composto.

La silice. È il biossido di silicio, SiO₂, utilizzato come polvere in edilizia, negli intonaci. È un composto cancerogeno.

I silicati sono minerali dove un atomo di silicio (valenza 4) è legato con quattro atomi di ossigeno (tetraedri SiO₄⁴⁻):



I tetraedri SiO₄⁴⁻ sono legati insieme con altri atomi di Si, formando strutture reticolate:

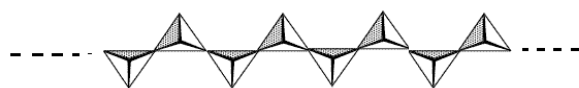


I più semplici silicati sono: silicato di sodio Na_4SiO_4 e silicato di magnesio Mg_2SiO_4 . In molti silicati si ha la presenza anche dell'alluminio (trivalente). Poiché il raggio ionico di Al^{3+} è simile a quello di Si^{4+} , l'alluminio può sostituire Si^{4+} nei tetraedri SiO_4^{4-} . Si ottengono così gli **alluminosilicati**.

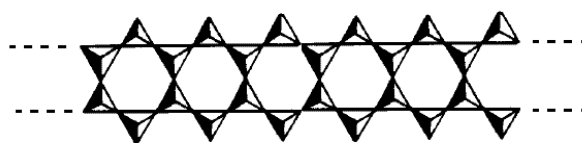
Il vetro. È un solido costituito prevalentemente da SiO_2 , ottenuto per fusione. Durante la fusione si aggiungono di altri sali (carbonati) di sodio, potassio e calcio.

Vetro pyrex. Vetro contenente boro (borosilicato). È resistente alle alte temperature e può essere riscaldato sulla fiamma diretta.

L'amianto. L'amianto rappresenta un gruppo di alluminosilicati appartenenti alla categoria degli **inosilicati** (silicati con una struttura lineare, a catena) e si suddividono in pirosseni (che formano una singola catena) ed anfiboli (uniti a formare una doppia catena).



Pirosseni



Anfiboli

V.6. I metalli tossici nell'ambiente.

I metalli ed i loro composti sono immessi nell'atmosfera da:

- sorgenti antropiche (quali i processi di combustione da sorgenti stazionarie (l'industria del ferro e dell'acciaio, l'industria dei metalli non ferrosi), da sorgenti mobili (motori per autotrazione);
- sorgenti naturali (quali eruzioni vulcaniche, sollevamento dal suolo, ecc). Essi si trovano distribuiti nel materiale particellare nell'atmosfera (alcuni metalli volatili come il Hg anche nella fase vapore).

Si presentano sotto forma di metallo non combinato, ossidi o altri composti, in diversi stati di ossidazione. I metalli emessi in aria dai processi di combustione hanno in genere solubilità e reattività elevata, a causa delle piccole dimensioni delle particelle.

La loro tossicità è dovuta alle reazioni con proteine, enzimi e DNA. Ioni metallici possono sostituire gli elementi essenziali (zinc, rame) nel loro metabolismo.

Il piombo (Pb). Il piombo presenta valenza II e IV. Nelle acque superficiali il piombo è presente come Pb^{2+} . Il piombo si utilizza nell'industria elettronica, nelle pile, in leghe per saldature e cavi elettrici di protezione. È impiegato come additivo in alcune materie plastiche. Si assimila per inalazione di polveri, ingestione di acqua, cibo e prodotti vegetali.

Il mercurio (Hg). Il mercurio presenta due stati di valenza I e II (quest'ultimo più diffuso). Il mercurio forma gli ioni Hg^{2+} . Il mercurio viene utilizzato nell'industria chimica (produzione di vernici, insetticidi, disinfettanti, esplosivi e catalizzatori) ed elettronica (elettrodi, pile e lampade fluorescenti). L'assimilazione nei luoghi di lavoro avviene attraverso l'inalazione dei suoi vapori e, soprattutto, tramite il consumo di pesce (tonno) e frutti di mare che hanno accumulato il metilmercurio nella catena alimentare.

Il cadmio (Cd). Il cadmio è bivalente (come nell'ossido di cadmio CdO). Nelle acque superficiali il cadmio è presente come Cd^{2+} . Il cadmio può essere presente in batterie alcaline, vernici (CdS , solfuro di cadmio giallo). L'assimilazione può avvenire da polveri, fumi e fumo di sigaretta. La contaminazione può avvenire attraverso cibi come crostacei, carne, verdure a foglia, cereali e patate che assorbono cadmio dal suolo o dall'acqua contaminata.

L'arsenico (As). L'arsenico è presente nell'ambiente acquatico con le valenze (III) e (V):

- acido arsenioso H_3AsO_3 o ione arsenito AsO_3^{-3} ;
- acido arsenico H_3AsO_4 o ione arseniato AsO_4^{-3} .

L'arsenico (III) è più tossico di As(V) . L'inquinamento da arsenico proviene dall'industria dei metalli (combustione di combustibili fossili, estrazione mineraria), uso di pesticidi e conservanti del legno.

L'assimilazione avviene dalle acque sotterranee (componente naturale di acque ricche di CO₂), dai cereali e dal riso (e loro prodotti derivati).

Il cromo (Cr). Il cromo presenta valenza III (ossido di cromo, Cr₂O₃) e valenza VI (cromato di sodio Na₂CrO₄). Nelle acque superficiali il cromo può essere presente come Cr³⁺ e come cromo esavalente (VI) (ione cromato CrO₄²⁻, cancerogeno). L'inquinamento da cromo esavalente (Cr(VI)) avviene dai processi industriali come la cromatura, la concia delle pelli e l'industria tessile; si diffonde prevalentemente nell'acqua, ma anche nel suolo.

Il nichel (Ni). Il nichel presenta una valenza II (ossido di nichel, NiO). Le acque reflue possono contenere lo ione nichel Ni²⁺. Il nichel proviene da processi di produzione di utensili in acciaio inossidabile, prodotti elettronici, cosmetici, oggetti personali, incenerimento di rifiuti, combustione di combustibili fossili. L'assimilazione avviene da legumi, frutta secca e semi: (soia, arachidi, noci). Il nichel si concentra nei cereali integrali, pasta integrale, cacao e cioccolato. Il nichel si accumula anche in alcuni pesci (pesce azzurro, sgombri e aringhe) e crostacei (cozze, ostriche).

Sostanze colorate inorganiche. Alcuni metalli sono usati come pigmenti. I pigmenti sono sostanze colorate, insolubili nel mezzo in cui sono utilizzate (acqua o solventi organici), che si fissano sul tessuto dopo evaporazione del solvente.

Colore bianco. Carbonato di piombo (PbCO₃).

Colore giallo e arancio. Cromato di piombo (PbCrO₄, giallo-arancio), Giallo di cadmio (CdS, solfuro di cadmio),

Colore verde. Ossido di cromo (III), Cr₂O₃.

Il radon (simbolo chimico Rn).

Il radon è un elemento chimico gassoso naturale radioattivo; si forma in natura dal decadimento di elementi come l'uranio-238 (²³⁸U) e il torio-232 (²³²Th), presenti nel sottosuolo. Il radon presenta un decadimento α (cioè emettono particelle alfa, che sono nuclei di atomi di elio (due protoni + due neutroni). Anche se le particelle α sono poco penetranti (possono essere bloccate da un foglio di carta), se ingerite nell'organismo sono pericolose, in quanto provocano rottura di legami chimici nel DNA, con produzione di mutazioni e tumori (il radon è la seconda causa di tumore al polmone, dopo il fumo). Il radon è presente nell'aria, nelle acque e nei suoli; la sua concentrazione si esprime attraverso l'attività radioattiva, definita attraverso il bequerel (Bq) (dove 1 Bq corrisponde ad 1 decadimento al secondo). Il radon possiede un tempo di dimezzamento di circa 3.8 giorni, vale a dire che dopo 3.8 giorni la sua concentrazione si dimezza. Nel rifornimento idrico delle grandi città, le acque nei serbatoi vengono rimescolate e quindi il radon disciolto diffonde nell'aria. Inoltre la maggior parte del radon rimanente decade durante i lunghi tempi (oltre i 3.8 giorni) necessario al trasporto per raggiungere le abitazioni (senza rappresentare un pericolo).

Il pericolo maggiore sono i prodotti del decadimento del Rn. Infatti il radon produce i suoi figli del decadimento, tra cui il polonio-218, elemento solido emettitore α, che si fissa sul pulviscolo atmosferico e può essere respirato nei polmoni (dove continua ad emettere). I figli del decadimento sono molto pericolosi perché dannosi per il tessuto polmonare (dove possono causare tumori).

La normativa prevede i seguenti limiti:

- a) abitazioni (dopo il 2024): 200 Bq/m³ (abitazioni esistenti: 300 Bq/m³);
- b) luoghi di lavoro e scuole: 500 Bq/m³;
- c) acqua minerale imbottigliata: 100 Bq/L (raccomandato).

V.7. Le polveri sospese.

Il particolato atmosferico. Il materiale particellare totale sospeso (PTS) nell'atmosfera viene definito come una sospensione di particelle solide o liquide relativamente stabili nell'aria circostante (aerosol). Le particelle grossolane sono principalmente costituite dagli elementi della crosta (Si, Al, Ca, Fe, K, Na, Ti, Mn, Sr) e dai loro composti (SiO₂, CaCO₃, Al₂O₃, alluminosilicati, carbonati ed ossidi metallici). Le particelle fini sono formate da composti inorganici (60-70%) e composti organici da combustione (30-40%) (fuliggine contenente carbonio inorganico (5%) ed una serie di composti organici (25%)). Si definisce diametro aerodinamico equivalente (d_a) come il diametro di una particella sferica con una densità 1

g/cm³ (acqua), che sotto l'azione della forza di gravità nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e umidità relativa, raggiunge la stessa velocità finale della particella considerata.

Il limite superiore delle particelle è 100 µm, mentre le particelle più piccole raggiungono 0.002 µm (cioè 2 nm). Le proprietà chimico-fisiche dipendono dalle dimensioni. In base alle dimensioni, le particelle si classificano in:

-particelle grossolane ($d_A < 5 \mu\text{m}$): poco solubili in acqua, alta velocità di sedimentazione;

-particelle fini ($d_A < 2.5 \mu\text{m}$): molto solubili in acqua e bassa velocità di sedimentazione;

-particelle ultrafini (o nanoparticelle) ($d_A < 0.1 \mu\text{m}$): particolato emesso principalmente dai motori diesel.

La composizione del particolato da combustione varia in base al tipo di combustibile e alle condizioni in cui avviene la combustione. L'esame del particolato fine raccolto all'interno di abitazioni ha consentito di verificare la presenza di metalli tossici (cadmio, piombo, ecc..) e sostanze organiche (n-alcani, aldeidi, acidi organici, esteri, ecc..).

Particelle inalabili (PM₁₀). Sono le polveri che rappresentano il particolato che ha un diametro inferiore a 10 µm (PM₁₀). Sono polveri inalabili perché sono in grado di penetrare nel tratto superiore dell'apparato respiratorio (dal naso alla laringe) costituiscono circa il 60% del particolato totale.

Particelle respirabili (PM_{2.5}). Sono le polveri che rappresentano il particolato che ha un diametro inferiore a 2.5 µm (PM_{2.5}). Tali particelle sono anche dette polveri respirabili perché possono penetrare nel tratto inferiore dell'apparato respiratorio (dalla trachea fino agli alveoli polmonari).

La polvere di legno duro.

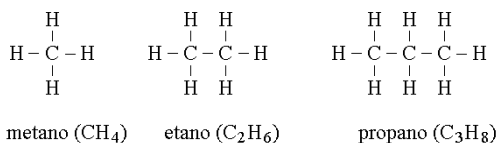
Il legno è costituito da polimeri come la cellulosa (polimero del glucosio), l'emicellulosa (polimero di pentosi ed esosi) e la lignina (polimero di composti fenolici). Il termine 'legno duro' indica legno proveniente da alberi appartenenti alla famiglia delle latifoglie, cioè le piante arboree con foglie larghe di svariate forme, che hanno, inoltre, la caratteristica di avere il seme avvolto da un frutto (noce, faggio, rovere, mogano, ciliegio, palissandro, ebano, betulla, frassino, castagno, quercia) (da distinguere dalle conifere, che producono legno tenero, che sono piante arboree, con foglie a forma di ago, che portano i semi in strutture legnose, dette coni o pigne (come abete, pino, cedro, larice). Le polveri di legno duro sono classificate come cancerogene per l'uomo. Negli ambienti di lavoro, l'esposizione alle polveri di legno duro, il valore limite è 2 mg/m³.

VI. LE SOSTANZE ORGANICHE NELL'AMBIENTE DI VITA E NEI LUOGHI DI LAVORO.

VI.1. Gli idrocarburi

Gli Idrocarburi sono composti formati da C e H. Si suddividono in idrocarburi alifatici (alcani, alcheni ed alchini) ed in idrocarburi aromatici (composti contenente almeno un gruppo benzenico).

Alcane. Sono composti caratterizzati da legami semplici C-C e con il massimo contenuto di idrogeno (cioè sono idrocarburi saturi). I loro nomi (**nomenclatura**) si formano unendo la radice con la desinenza **-ano**. Essi sono: *metano, etano, propano, butano, pentano etc.* La formula di struttura indica come sono legati tra loro gli atomi



I legami C-H non sono indicati ma sono scritti in forma compatta (o condensata):

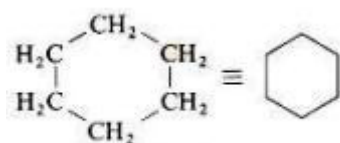


butano $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

Nella nomenclatura dei composti organici, sono molto importanti i **residui alchilici (o alchile)**, che sono gruppicche si formano togliendo un idrogeno da un alcano. Si chiamano cambiando la desinenza da -ano in **-ile**. Sono i seguenti:

metile $\text{CH}_3\text{-}$
etile $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$

Questi alcani sono lineari, ma ci sono anche alcani ramificati. Gli alcani si chiamano **idrocarburi saturi** perché hanno il massimo numero di atomi di carbonio. Ci sono anche alcani che formano cicli, come il cicloesano (usato come solvente):



Metano (CH_4). È un combustibile gassoso

GPL (Gas di Petrolio Liquefatto). Miscela di propano e butano. Viene conservato allo stato liquido sottopressione.

Biogas. Miscela costituita da CH_4 (65%), CO_2 (30%) ed altri gas tra cui H_2S . Si ottiene dalla degradazione anaerobica di rifiuti organici.

Alcheni. Sono composti contenenti uno o più legami doppi ($\text{C}=\text{C}$); si denominano dall'alcano corrispondente, variando la desinenza -ano in **-ene**. I loro nomi sono: etene (nome comune etilene), propene (o propilene), butene, pentene, etc.

etilene : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
propene $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$

I residui alchenici sono gruppi che si formano togliendo un idrogeno agli alcheni, conservano la stessa radice, ma cambiano la desinenza da -ene in **-enile**. Per esempio, l'etilene forma il radicale **vinile o acrilile**: $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$.

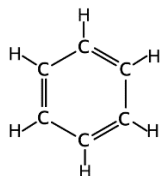
Gli alcheni appartengono alla categoria degli **idrocarburi insaturi**, per la presenza di un doppio legame (che non consente di avere il massimo numero di H (cioè non saturo))

Alchini. Sono composti contenenti uno o più legami tripli ($\text{C}\equiv\text{C}$); si denominano dall'alcano corrispondente, variando la desinenza -ano in -ino. I loro nomi sono: *etino* (detto *acetilene*), *propino*, *butino*, *pentino*, etc. La posizione del triplo legame viene indicata, numerando gli atomi di carbonio in modo che il triplo legame presenti il numero più basso possibile

etino (**acetilene**) $\text{CH}\equiv\text{CH}$

Il composto $\text{CH}\equiv\text{CH}$ è un combustibile importante ed è chiamato **acetilene**.

Gli idrocarburi aromatici. Sono composti organici ciclici che presentano almeno un ciclo a sei carboni con doppi legami alternati (chiamato anello benzenico). Il primo composto di questa serie è il benzene, utilizzato come solvente e reagente nell'industria chimica fine (l'industria chimica fine si occupa della produzione di intermedi, principi attivi, additivi, ausiliari, coadiuvanti tecnologici, per diverse industrie manifatturiere):



Sperimentalmente si osserva che i legami nel benzene sono tutti uguali, e di lunghezza intermedia ad un legame semplice ed uno doppio. Quindi i doppi legami non sono localizzati tra due atomi, ma costituiscono una nuvola di elettroni delocalizzata sull'intero anello (schematizzato da un cerchio al centro)

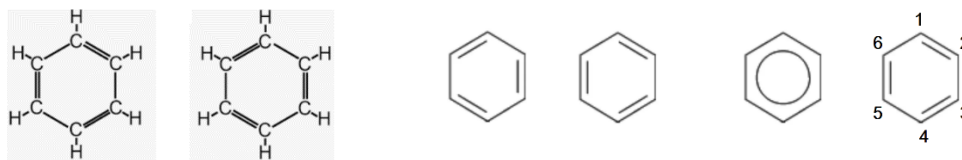
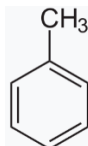


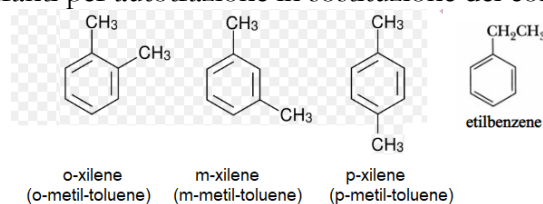
Figura. Formule di struttura equivalenti del benzene

Un altro composto aromatico importante è il toluene (o metil-toluene), utilizzato come solvente e nell'industria chimica fine:



Gli idrocarburi lineari e/o ramificati senza anelli benzenici si chiamano **idrocarburi alifatici**.

Benzene e composti di-sostituiti (denominati xileni). Si trovano nell'aria urbana, a causa dell'impiego di composti aromatici nei carburanti per autotrazione in sostituzione dei composti organici del piombo.



Con l'acronimo BTEX si indicano gli inquinanti dell'aria urbana: benzene, toluene, etilbenzene e xileni.

Benzina. E' costituita da alcani con 5-10 atomi di carbonio (C_5-C_{10}), cicloalcani (C_6-C_8), idrocarburi aromatici (benzene, toluene e derivati) e da additivi (eteri, benzene)

Cherosene. Miscela di idrocarburi con 10-14 atomi di carbonio, utilizzata per il riscaldamento o come propellente per motori a reazione.

Gasolio (diesel). Miscela di idrocarburi con 14-18 atomi di carbonio ($C_{14}-C_{18}$). Si aggiungono additivi per avere buona fluidità a basse temperature (diesel artico).

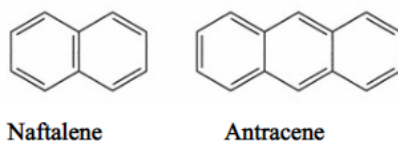
Olio combustibile. Miscela di idrocarburi con 18-30 atomi di carbonio, sia alifatici che aromatici.

Oli lubrificanti. Miscele di alcani ed alcheni ad elevato peso molecolare.

Il bitume e l'asfalto. Il bitume è una miscela di idrocarburi alato peso molecolare, che restano come residuo della distillazione del petrolio. L'asfalto è una miscela costituita da bitume e materiale inorganico, come sabbia e pietrisco.

Gli idrocarburi aromatici policiclici (IPA o PAH, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon).

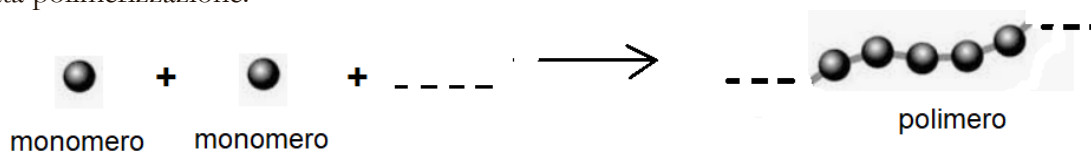
Gli idrocarburi aromatici policiclici contengono più anelli benzenici. Alcune formule di IPA sono i seguenti.



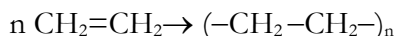
Il benzo[a]pirene (BaP) è un composto IPA più studiato, sia nei sistemi biologici che nelle matrici ambientali. Appartengono alla categoria dei POP (Persistent Organic Pollutants), insieme ad altri composti organici descritti in seguito.

Le materie plastiche (o polimeri).

Le materiali plastiche (o polimeri) sono macromolecole, cioè sostanze ad alto peso molecolare, cioè macromolecole, formate dall'unione di molecole piccole (chiamate monomeri), attraverso una reazione chiamata polimerizzazione:



Polietilene (PE). Si ottiene dall'unione di molecole di etilene:



VI.2. Gli alogenuri alchilici.

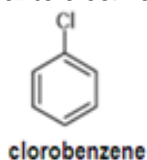
Sono dei composti organici derivati dagli alcani (alifatici o aromatici) per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con atomi di alogeni. Se l'idrocarburo sostituito è alifatico si ottengono gli alogenuri alchilici R-X; se l'idrocarburo sostituito è aromatico si ottengono gli alogenuri arilici Ar-X (Ar. gruppo aromatico)

Il nome degli alogenuri alchilici si ottiene premettendo la parola alogenuro seguito dal nome del radicale alchilico, oppure aggiungendo la parola dell'alogeno all'idrocarburo. I più importanti alogenuri sono i cloruri, ma ci sono anche bromuri e ioduri.

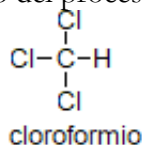
I principali composti sono

- cloruro di vinile ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$),
- diclorometano (CH_2Cl_2),
- cloroformio (CHCl_3),
- tetraclorometano (o tetracloruro di carbonio, CCl_4),

Sono utilizzati come solventi industriali (pulitura a secco), come solventi per l'estrazione di composti. In particolare, il cloruro di vinile è utilizzato per la produzione del polivinilcloruro (PVC). Gli alogenuri aromatici contengono almeno un anello benzenico sostituito con atomi di alogeni. Un composto importante è il clorobenzene, usato come solvente e come intermedio dell'industria chimica fine



I trialometani (THM), CHX_3 , con X:Cl, Br, I. Sono composti (tra cui cloroformio (CHCl_3)) che si possono formare nelle acque potabili, a seguito dei processi di clorazione delle acque:



I pesticidi clorurati. I pesticidi (o fitofarmaci) si possono classificare in base alla composizione chimica. Un esempio di pesticida clorurato è l'esacloroesano (chiamato anche Lindano),

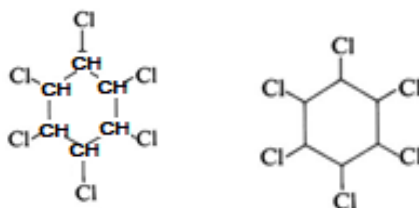


Figura. Formule alternative dell'esaclorocicloesano.

Gli altri pesticidi sono:

- pesticidi organo-fosforati (v. par. successivo);
- pesticidi azotati (v. par. successivo)

Altri pesticidi clorurati sono insetticidi, gran parte vietati perchè classificati come inquinanti persistenti (**POP, Persistent Organic Pollutants**). Il più famoso è il DDT (p,p'-diclorodifeniltricloroetano), oggi proibito in Italia.

I policlorobifenili (PCB) e policloroterfenili (PCT).

I PCB ed i PCT hanno due e tre gruppi fenilici, rispettivamente, legati insieme, contenenti atomi di cloro sull'anello. Sono miscele liquide viscosi (consistenza oleosa) di diversi isomeri di posizione e

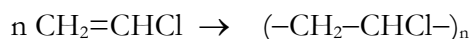
diverse molecole a differente grado di clorurazione. Sono poco solubili in acqua e poco volatili, mentre sono molto solubili in solventi organici e nei lipidi. Venivano usati come dielettrici per condensatori e trasformatori, fluidi per scambio termico, fluidi per circuiti idraulici, lubrificanti, additivi in vernici, pesticidi, carte copiatrici, adesivi, sigillanti e ritardanti di fiamma. La loro stabilità è tuttavia anche responsabile della loro persistenza nell'ambiente. I composti senza sostituenti in posizione orto- (quindi planari) sono i più tossici e i più simili alle diossine per proprietà ed effetti.

Le diossine. Sono costituiti da policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF), chiamate generalmente "diossine". Si hanno circa 210 diverse molecole, che si differenziano per il numero di atomi di cloro. Sono composti lipofili con un'alta temperatura di fusione ($>300^{\circ}\text{C}$), una bassa tensione di vapore ($<10^{-3}$ atm), poco solubili in acqua (solubilità circa 10^{-4} mg/L), ma solubili nei lipidi (sostanze grasse) degli organismi (circa 500 mg/L), ove tendono ad accumularsi. Questi composti si formano solo come prodotti indesiderati di reazioni chimiche in alcune lavorazioni dove è presente il cloro (come i processi di combustione). Le diossine si generano anche in assenza di combustione, ad esempio nella sbianca tura della carta e dei tessuti fatta con cloro (Cl_2) e nella produzione composti clorurati. La loro distribuzione nell'ambiente avviene attraverso il particolato; vengono assorbite dalle piante dopo la loro deposizione al suolo o sulle foglie ed entrano nella catena alimentare (accumulandosi nei lipidi e nel latte materno).

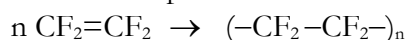
Polimeri alogenati.

I polimeri contenenti alogeni sono importanti materie plastiche, utilizzate come rivestimenti e guarnizioni.

Polivinilcloruro (PVC). E' un polimero che si ottiene dal cloruro di vinile:



Politetrafluoroetilene (o Teflon). Polimero che si ottiene a partire dal tetrafluoroetilene



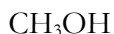
Il teflon si usa come rivestimento di metalli per renderli antiaderenti.

VI.3. I composti organici ossigenati

Gli alcoli. Gli alcoli sono composti organici contenete il gruppo -OH (ossidriale). La formula generale è:



(dove R è un radicale alchilico). Il nome degli alcoli si forma dal nome del radicale alchilico ed aggiungendo la desinenza **-olo**, oppure con la parola **alcol** seguita dal nome del radicale alchilico.

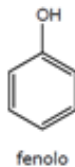


alcol metilico (metanolo)



alcol etilico (etanolo)

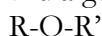
I fenoli. I fenoli sono composti contenente un anello aromatico con un gruppo -OH. Il composto piu' semplice è il fenolo, utilizzato per la sintesi di numerosi materiali (polimeri, materie plastiche, farmaci, ecc.).



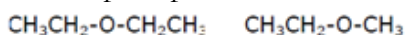
Gli alcoli sintetizzati industrialmente sono rappresentati dal metanolo, alcol etilico, glicol etilenico e glicerolo. Il fenolo è una importante materia prima nella produzione di coloranti, di farmaci (tra cui l'aspirina) e di polimeri. Per le sue proprietà antisettiche è stato usato anche come disinfettante.

Alchilfenoli. Sono derivati del fenolo che si comportano come **interferenti endocrini**, cioè sostanze che possono agire simulando l'azione degli ormoni prodotti dal sistema endocrino e alterandolo sviluppo dell'organismo. I principali gruppi di composti sono: pesticidi clorurati, difenili policlorurati, diossine. Il nonilfenolo ed i suoi etossilati sono composti utilizzati nella sintesi di pesticidi, detergenti industriali, emulsionanti per polimeri, nel processo di tintura di lana, pelle, cotone e metalli.

Gli eteri. Gli eteri sono composti che hanno formula generale:



(dove R ed R' sono due radicali alchilici). Il loro nome si forma dai nomi dei due radicali alchilici R e R', con il termine "etere", messo prima o dopo. I più comuni sono:



Etere dietilico **Etere etilmetilico**

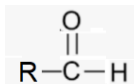
Gli eteri sono composti poco reattivi ma pericolosi perché infiammabili. Gli eteri sono spesso usati come solventi. L'etere dietilico, a causa della sua elevata volatilità, può formare miscele esplosive con l'aria. In generale gli eteri a basso peso molecolare devono essere maneggiati con attenzione. Inoltre gli eteri conservati per lungo tempo si possono ossidare con l'ossigeno dell'aria per dare **perossidi** esplosivi, di formula generale: R-O-O-R'.

L'etere etilico si sintetizza dall'industria chimica a partire da etanolo ed acido solforico. Il metil-ter-butiletere (MTBE) ed il etil-ter-butiletere (ETBE) sono additivi della benzina verde (cioè senza composti organici del piombo), utilizzati per aumentare le prestazioni del motore, in sostituzione dei composti organici del piombo.

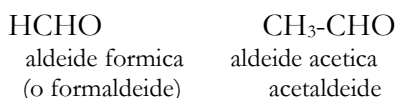
Polibromodifenileteri (PBDE). Sono eteri aromatici contenenti atomi di bromo, che appartengono alla categoria degli interferenti endocrini. I PBDE sono cancerogene per l'uomo vengono utilizzate come additivi (ritardanti di fiamma).

Aldeidi e chetoni.

Le aldeidi sono molecole contenenti il gruppo -CH=O (gruppo aldeidico). La formula generale di un aldeide è:



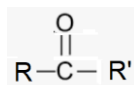
dove R è un radicale alchilico. La nomenclatura delle aldeidi usa la desinenza **-ale** e la radice della catena più lunga, oppure con il nome "aldeide" seguito (o preceduto) dal nome del radicale alchilico.



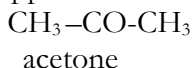
La formaldeide (HCHO) si sintetizza a partire dal metanolo, per ossidazione. È un battericida. Si utilizza per produzione industriale di materie plastiche ed altre sostanze.

L'acetaldeide CH_3CHO si produce a partire dall'etilene, etanolo, oppure dall'acetilene. Si utilizza per la sintesi di altre sostanze come acido acetico, anidride acetica ed acetato di etile.

I chetoni sono molecole contenenti il gruppo C=O (gruppo carbonilico). La formula generica di un chetone è:



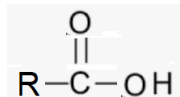
dove R ed R' sono due radicali alchilici. La nomenclatura dei chetoni usa la desinenza **-one**, sempre con la radice della catena più lunga con il gruppo carbonilico.



L'acetone si utilizza nell'industria come intermedio di sintesi, presente in colle, vernici, inchiostri. È presente nei prodotti domestici, nei pennarelli e nello smalto per unghie.

Gli acidi carbossilici.

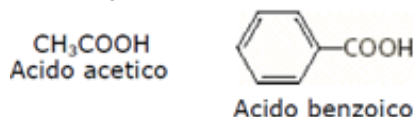
Gli acidi carbossilici sono composti contenenti il gruppo -COOH (gruppo carbossilico). La formula generica di un acido carbossilico è:



La nomenclatura si forma dal radicale con la desinenza **-oico** e parola "acido" per gli acidi monocarbossilici. L'acido più semplice è l'acido formico



Il secondo composto è l'acido acetico CH_3COOH .



Gli acidi bicarbossilici hanno due gruppi $-\text{COOH}$, che sono utilizzati nella sintesi di materie plastiche (o polimeri). Per esempio, l'acido ftalico e l'acido tereftalico:



Una classe di acidi organici cancerogeni sono le sostanze alchiliche perfluorate (**PFAS**, PerFluorinated Alkylated Substances), come il acido perfluorooottanoico (PFOA), additivo impermeabilizzante, ritardante di fiamma, antiaderente, ecc.)

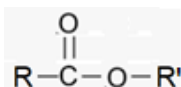


Figura. Formula di struttura dell'acido perfluorooottanoico (PFOA)

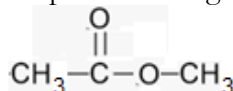
Le plastiche biodegradabili. Tipo di plastica che deriva da materie prime rinnovabili oppure è biodegradabile o ha entrambe le proprietà; è inoltre riciclabile. Le plastiche biodegradabili sono più comuni sono le plastiche derivate dall'amido e le plastiche derivanti dall'acido lattico, come l'acido polilattico (biodegradabile).

Gli esteri.

Gli esteri sono composti contenenti il gruppo $-\text{COO}-\text{R}$ (gruppo estereo) (dove R è un radicale organico). La formula generale di un estere è:



dove R e R' sono radicali alchilici. Gli esteri prendono il nome dall'acido, cambiando il suffisso da -oico ad -ato, seguito dal nome del radicale R presente nel gruppo:



Molti esteri sono presenti in natura. I composti a basso peso molecolare sono volatili ed odorosi; rappresentano composti che danno profumo a fiori e frutta.

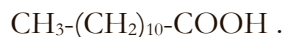
Gli esteri del **glicerolo** (o glicerina) ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$) con gli acidi grassi (che sono acidi organici con un elevato numero di atomi di C, maggiore di 10) costituiscono i trigliceridi, componenti degli oli vegetali e grassi animali. Sono i costituenti delle **cere** e degli **oli siccativi** usati nella lavorazione del legno.

Gli ftalati. Sono esteri dell'acido ftalico, che si utilizzano nelle materia plastiche come agenti plasticizzanti (anche nelle pellicole per alimenti). Sono classificati come estrogeni ambientali.

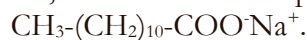
Biodiesel. Sono costituiti da miscele di esteri metilici degli acidi con una lunga catena (acidi grassi).

Tensioattivi (o detergenti) ossigenati.

Sali di acidi organici (saponi). Un acido organico con un numero elevato di atomi di carbonio si chiama acido grasso. Per esempio un acido con 12 atomi di carbonio si chiama acido laurico:



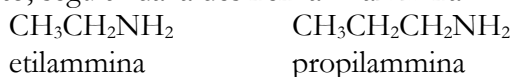
Facendo reagire l'acido grasso con NaOH , si ottiene così il sapone, che sono Sali solidi di acidi grassi:



VI.4. Le sostanze organiche azotate e fosforate.

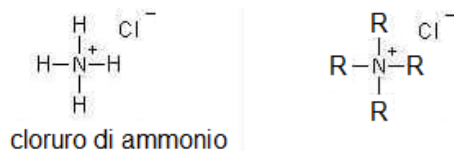
Ammine. Sono composti organici contenenti un gruppo $-\text{NH}_2$ (gruppo amminico), $-\text{NH}-$ oppure $-\text{N}=\text{N}=\text{N}-$ (chiamate rispettivamente ammine primarie, secondarie e terziarie). Possono essere formalmente derivati dall'ammoniaca (NH_3) per sostituzione di uno, due o tutti gli H della molecola con gruppi

organici alchilici o arilici. Sono le più importanti basi organiche presenti in natura. La nomenclatura dal nome dei radicali legati all'azoto, seguiti dalla desinenza -ammina.



Tensioattivi azotati: i sali di ammonio quaternari.

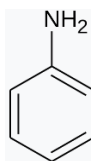
I sali di ammonio, che si ottengono sostituendo gli ioni idrogeno del cloruro di ammonio con quattro radicali organici R:



Esempio: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ (cloruro di tetraetilammonio). I sali di tetralchilammonio sono tensioattivi.

Le ammine aromatiche.

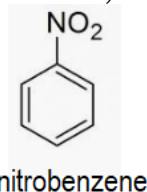
Sono composti dove il gruppo amminico è legato ad un anello benzenico. Il primo termine delle ammine aromatiche è l'anilina.



Dall'anilina si preparano coloranti per tessuti (viola – mauvine, fucsia, indaco e molti altri, detti coloranti all'anilina).

I composti nitroaromatici.

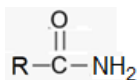
I nitrocomposti sono sostanze contenenti il gruppo nitro $-\text{NO}_2$. L'industria chimica produce il **nitrobenzene** (a partire dal benzene con acido nitrico). L'anilina si prepara dal nitrobenzene:



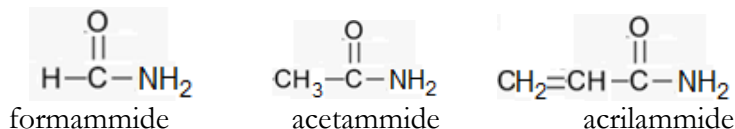
Il perossiacetilnitrato (PAN) è un nitrato organico, un inquinante dell'aria che si forma nell'atmosfera. I composti nitroaromatici si formano dagli idrocarburi aromatici, per azione di radicali, come $\text{NO}_3\cdot$ e $\text{HO}\cdot$ (nelle ore notturne).

Le ammidi.

Le ammidi sono composti contenenti il gruppo $-\text{CO}-\text{NH}_2$; si ottengono sostituendo il gruppo $-\text{OH}$ di un acido con $-\text{NH}_2$:

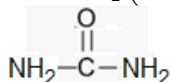


Le ammidi prendono il nome dall'acido, cambiando il suffisso da -oico ad -ammide



L'**acrilammide** viene utilizzato nella sintesi di resine nell'industria tessile di e polimeri idrosolubili, impiegati come flocculanti nei processi di potabilizzazione (poliacrilammide). L'acrilammide è contenuta nel fumo di tabacco e si può formare nella cottura di alimenti che contengono amido (patate, pane, ecc.). L'acrilammide è un agente classificato come "probabile cancerogeno".

Un'ammide molto importante è l'urea $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$ (utilizzata nella sintesi di molti composti):



Gas in pressione. I gas che si utilizzano nei luoghi di lavoro sono contenute in recipienti di 40 L, contenente 8 m³ oppure 10 m³, con pressioni interne di circa 200 atm. Le bombole rappresentano un potenziale pericolo. Devono essere conservate fuori dai laboratori, se non sono utilizzate. Nei laboratori occorre fissarli al muro oppure in appositi armadi. Il colore della parte superiore della bombola (ogiva) identifica il tipo di gas ivi contenuto. La codificazione dei colori secondo la nuova norma è individuata con la lettera maiuscola “N” riportata sulla parte superiore (ogiva) della bombola.



gas inerti



gas infiammabili



gas ossidanti



gas tossici e corrosivi

Sostanze corrosive. Un gran numero di sostanze chimiche aggrediscono la pelle provocando ustioni. le sostanze più pericolose e di uso più comune sono:
 -acidi forti concentrati: HCl, H₂SO₄, HNO₃, ecc.
 -basi forti concentrati : NaOH, KOH, Ba(OH)₂.

VII. APPENDICE

VII.1. Proprietà chimico-fisiche di alcuni agenti chimici.

(TLV, tensione di vapore (P(vap)) e temperatura di ebollizione (Teb).

SOSTANZA	TLV (mg/Nm ³)	P.(vap) hPa	Teb °C	Frasi H	SOSTANZA	TLV (mg/Nm ³)	P(vap) hPa	Teb °C	Frasi H
Metanolo	260	128	65	370,331,311	Etilbenzene	442	9.5	136	332
Acido cloridrico	8	190	110	335,318	Fenolo	8	3.5	182	341,373,311
Acido fluoridrico	1.5	12	112	330,314,310	Stirene	85	6.7	145	361,332,315
Esano	176	17	69	373,361,336	Mercurio	0.02	0.003	357	360,372,330
Toluene	188	29	111	373,361,336	Benzene	3.2	100	80	350,340,319
Acido nitrico	5.2	4	83	330,314	Etanolo	1880	57	78	341,373,331
Formaldeide (soluz.40%)	0.12	1.3	97	350,341,331	Acido acetico	25	77	118	314
Anilina	8	0.4	184	351,341,331	Acetone	1210	240	56	336,319
Nitrobenzene	1	0.03	211	351,361,331	Acido formico	9	42	101	331,314,302
Etilammina	9.4	460	39	302,332,311	Tetracloroetilene	138	25	121	315,351,411
Dietilere	308	587	35	336,302	Cloroformio	10	210	61	351,306,331
Ammoniaca (sol. conc.(30%))	17	837	38	331,314	Diclorometano	42	561	40	351,373,336
Dimetilformammide	15	3.8	153	360,332,312	1,4 Diossano	73	36	101	351,335,319
Olio lubrificante	5	0.1	300	361,373,335	Gasolio (Diesel)	1	0.4	158-360	351,373,332
Anidride solforosa (SO ₂)	1.3	gas	-10	331,314	Ossido nitroso (NO)	90	gas	-88.5	330,314
Pentaclorofenolo	328	128	310	370,331	Naftalene	0.2	11	218	351,302,300
Acetaldeide	45	987	21	350,341,302	Acetato di etile	734	97	77	336,319
Filo per saldature (Cr, Ni, Mn)	11	>0.1	1800 (fusione)	351,372,317	Filo per saldature (Fe,Mn,Si, Cu)	6.0	>0.1	1600 (fusione)	319
Dietilammina	15	237	55	301,311,332	Acetonitrile	35	9.7	81	332,331,312
Propanolo	268	20	98	336,318	Cicloesano	1030	103	81	336,315,304
p-Xilene	221	124	138	332,315,312	Acrilammide	0.03	0.009	125	350,340,361
Diuron (pesticida)	15	4.0×10 ⁻⁶	180	320,312,302	Acephate(pesticida)	5	4.0×10 ⁻⁶	90 (fusione)	332,317,313
Fenuron(pesticida)	34	0.0002	133	335,319	Dichlorvos(pesticida)	0.1	0.016	140	330,317,310
Dodecanoato di sodio(tensioattivo)	285	4.0×10 ⁻⁶	205 (fusione)	335,318,315	Cetiltrimetilammonio cloruro (tensioattivo)	0.05	4.0×10 ⁻⁶	237 (fusione)	335,318,315

VII.2. Tabelle per la valutazione del rischio chimico.

Distanza, metri(m)	< 1 m	1 ≤ m < 3	3 ≤ m < 5	5 ≤ m < 10	≥ 10
λ	1.0	0.75	0.50	0.25	0.1

Valutazione Intensità di esposizione (I)					
	Quantità (kg)				
	<0.1	0.1-1	(>)1-10	(>)10-100	>100
Solido/nebbia	Bassa	Bassa	Bassa	Medio-bassa	Medio-bassa
Bassa volatilità	Bassa	Medio-bassa	Medio-alta	Medio-alta	Alta
Media- alta volatilità/ polvere fini	Bassa	Medio-bassa	Medio-alta	Alta	Alta
Gas	Medio-bassa	Medio-alta	Alta	Alta	Alta
	D (Quantità in uso)				
		Bassa: 1	Medio-bassa:2	Medio-alta:3	Alta: 4
	Sistema chiuso	Basso	Basso	Basso	Medio
	In matrice	Basso	Medio	Medio	Alto
	Uso control	Basso	Medio	Alto	Alto
	Uso dispers	Medio	Alto	Alto	Alto
	U (indicatore tipologia d'uso)				
			Basso:1	Medio:2	Alto:3
		Contenim.	Basso	Basso	Basso
		Aspiraz.loc.	Basso	Medio	Medio
		Segreg./separ.	Basso	Medio	Alto
		Diluz./ventil.	Medio	Alto	Alto
		Manipo. diret.	Medio	Alto	Alto
	C (indicatore tipologia controllo)				
		Tempo (h)	Basso:1	Medio:2	Alto:3
		0.25	Basso	Basso	Medio-basso
		0.25-2	Basso	Medio-basso	Medio-alto
		2-4	Medio-basso	Medio-alto	Alto
		4-6	Medio-basso	Medio-alto	Alto
		>6	Medio-alto	Alto	Alto
	I (intensità esposizione)				
		Basso:1	Medio-basso:2	Medio-alto:3	Alto:4

Esposizione cutanea				
	Nessun contatto	Contatto accidentale	Contatto discontinuo	Contato esteso
Sistema chiuso	Basso	Basso	Basso	Basso
Inclusione in matrice	Basso	Medio	Medio	Alto
Uso controllato	Basso	Medio	Alto	Molto-alto
Uso dispersivo	Basso	Alto	Alto	Molto-alto
	ECLUTE			
	Basso:1	Medio:3	Alto:7	Molto-alto:10

Valori di Pi, Si, Ti e Qi.							
Fattore di Protezione collettiva (Pi)		Stato chimico-fisico (Si)		Temperatura di processo (Ti)		Quantità utilizzata(Qi)	
Ciclo chiuso	1	Gel, solido compatto	2	Ti<0.3 Teb o solidi	2	Q < 1 g o Q < 1 ml	2
Cappa funzionante (efficiente)	2	Liquido non volatile, cristalli	5	0.3 Teb < Ti < 0.7 Teb	5	1 g o 1 ml < Q < 50 g o 50 ml	5
Parzialmente sotto cappa	5	Gas, vapore, liquido volatile, polvere fine	10	0.7 Teb < Ti	10	Q > 50 g o 50 ml	10
Senza cappa	10						

Tabella. Valori dell'indice di pericolo P.

H300	2.5	H310	5.5	H330	8.5	H360	10	H370	9.5
H301	2.2	H311	4.5	H331	6.0	H361	8.0	H371	8.0
H302	2.0	H312	3.0	H332	4.5	H362	6.0	H372	8.0
H304	5.0	H314	6.2	H335	3.2	H365		H373	7.0
		H315	2.5	H336	3.5	H366			
		H317	6.0						
		H318	4.5						
		H319	3.0						