



SOCIETA' CHIMICA ITALIANA

**Gruppo Interdivisionale
Sicurezza in Ambiente Chimico**

**LA SICUREZZA
NELL'IMPIEGO
DEI SOLVENTI**

**Milano
10 Giugno 1988**

COMITATO ORGANIZZATORE

P. CARDILLO

Stazione Sperimentale per i Combustibili - S. Donato Milanese

M. LIGABUE

Eniricerche - S. Donato Milanese

A. POCHINI

Universita' di Parma

G. SFERRAZZA

Farmitalia Carlo Erba - Milano

Il Convegno su "La Sicurezza nell'Impiego dei Solventi" e' stato organizzato grazie alla collaborazione della Farmitalia Carlo Erba, dell'Enichem, dell'Eniricerche, della Federchimica, della Medicina del Lavoro dell'Universita' di Milano e della Stazione Sperimentale dei Combustibili, che qui sentitamente si ringraziano.

INDICE

S. TERRANEO

Solventi nell'industria e nella ricerca.....p. 5

A. NIRO

Classificazione di pericolo,normative commercializzazione..p. 19

P. CARDILLO

Infiammabilità e reattività dei solventi.....p. 51

M. MARONI, F BARBIERI

Principali aspetti della tossicità dei solventi.....p. 85

M. LIGABUE

Vincoli nello smaltimento e necessità del recupero.....p.113

INTRODUZIONE

La Società Chimica Italiana, nel quadro delle sue attività istituzionali, ha da alcuni anni costituito un gruppo interdivisionale sulla "Sicurezza in Ambiente Chimico".

Tale gruppo si propone i seguenti scopi:

- a.- favorire i contatti fra le persone operanti nel settore e divenire un punto di riferimento permanente per costoro;
- b.- promuovere e divulgare cultura nell'ambito della sicurezza nei vari settori in cui è tradizionalmente strutturata la S.C.I.;
- c.- favorire gli opportuni contatti con analoghi Gruppi Esteri;
- d.- organizzare, anche in collaborazione con le Divisioni ed altre Associazioni, Convegni e Seminari su temi attinenti la problematica della Sicurezza;
- e.- promuovere la formazione di gruppi di ricerca su argomenti specifici del settore.

In questa logica è stato organizzato questo Convegno sulla "Sicurezza nell'Impiego dei Solventi", che vuole fare il punto sulle valutazioni dei rischi, sull'evoluzione della normativa e sulle risposte a livello di prevenzione e protezione, in questo settore in continua evoluzione.

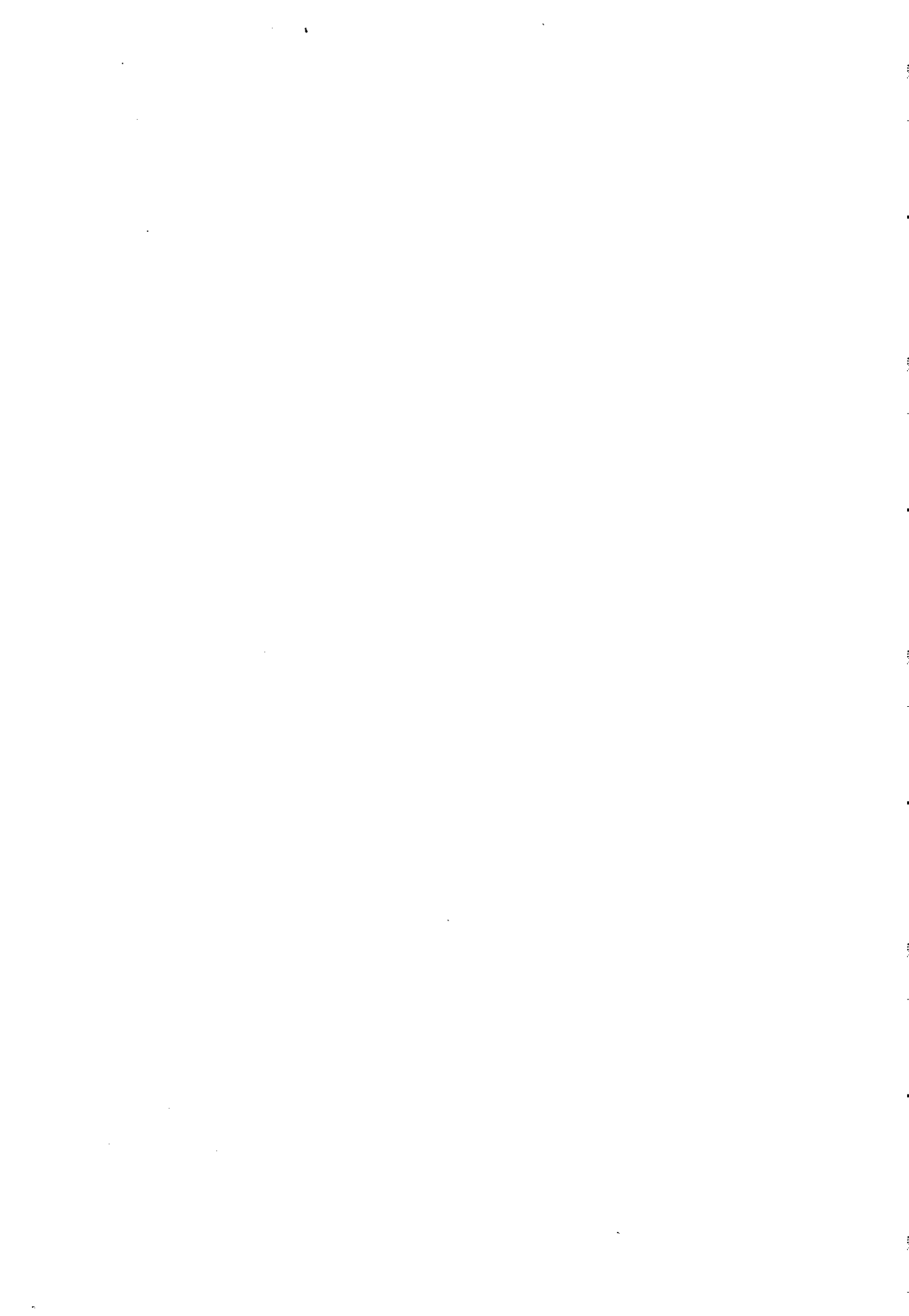
Consci anche del largo impiego dei solventi settori del comparto non chimico, con l'intento di fornire un contributo alla conoscenza di questi problemi i relatori hanno cortesemente accettato di presentare delle relazioni scritte, che qui sono raccolte.

per il Gruppo Interdivisionale
Sicurezza in Ambiente Chimico
Prof. Andrea Pochini

S. TERRANEO

FEDERCHIMICA - MILANO

SOLVENTI NELL'INDUSTRIA E NELLA
RICERCA



I SOLVENTI NELL'INDUSTRIA

Le proprietà solventi dell'acqua sono di fondamentale importanza e sono inoltre essenziali per i processi vitali dell'organismo; per questi motivi l'acqua è il solvente più conosciuto e utilizzato.

Nei processi industriali però l'acqua non è in grado di solubilizzare tutte quelle sostanze che le necessità tecnologiche richiedono per cui si ricorre all'uso di solventi organici. Convenzionalmente i solventi organici utilizzati nell'industria possono essere raggruppati in funzione della loro classificazione chimica e comprendere, in ogni gruppo, sostanze che hanno comportamenti simili non solo dal punto di vista chimico ma anche fisiologico. Naturalmente variazioni anche significative delle proprietà fisiologiche possono sussistere tra i vari individui dello stesso gruppo ma in generale le tipologie di effetti sono sufficientemente omogenee all'interno di ogni gruppo.

Esistono molti schemi di classificazione di solventi, addirittura alcuni autori sono riusciti a classificare ben 140 famiglie di solventi in uso in ambienti industriali, ma se consideriamo le sostanze in funzione delle quantità utilizzate e dell'importanza dei settori di impiego allora possiamo ridurre notevolmente il numero di categorie; in genere le classificazioni più comuni non arrivano a 10 gruppi; uno schema proposto per evidenziare i solventi di maggior uso industriale comprende i seguenti gruppi:

- a) idrocarburi aromatici
- b) idrocarburi alifatici
- c) idrocarburi clorurati
- d) alcoli
- e) chetoni
- f) esteri
- g) glicoli
- h) altri

Nelle tabelle allegate sono indicate per ogni gruppo di solventi le stime dei consumi industriali nel nostro Paese e i relativi settori di impiego.

Si sottolinea che i valori quantitativi riportati, espressi in tonnellate/anno, sono puramente indicativi e non si riferiscono ad un anno ben definito, ma vogliono solamente rappresentare

un ordine di grandezza di utilizzazione dei gruppi di solventi nei settori merceologici indicati.

Per quanto si riferisce alle motivazioni che determinano l'utilizzazione di un solvente piuttosto che di un altro, ritengo si possa affermare che tale decisione scaturisca dall'analisi di quattro variabili e precisamente:

- 1) dalla compatibilità tecnologica tra solvente e sostanza da solubilizzare
- 2) dalle caratteristiche di pericolosità in senso lato del solvente
- 3) dal costo unitario del solvente, anche in relazione alle quantità di impiego
- 4) dalla disponibilità e possibilità di approvvigionamento del solvente nel momento della necessità operativa

E' evidente che il primo criterio di scelta riguarda la rispondenza operativa all'obiettivo che ci si pone: sarà perciò privilegiato quel solvente che effettivamente consente di raggiungere l'azione solubilizzante richiesta.

Quando poi più sostanze hanno più o meno lo stesso potere solvente allora possono entrare in gioco gli altri parametri; questo è vero in tutti i casi, tranne quando, come ad esempio nell'estrazione di olii e grassi, esistano particolari normative che indicano in modo esplicito quali sostanze possono essere utilizzate per effettuare determinate operazioni di estrazione. E' inoltre da evidenziare che in senso generale per le necessità tecnologiche industriali non vengono richiesti solventi ad elevato grado di purezza (che tra l'altro hanno un costo molto più elevato) e che l'effettiva mancanza di vantaggi tecnologici indirizza verso l'uso di solventi contenenti quantità anche sensibili di sostanze dello stesso gruppo chimico o di altri gruppi simili.

Caratteristiche particolari di purezza vengono richieste per specifiche applicazioni quali l'estrazione di olii e grassi, la formulazione di prodotti farmaceutici o altri usi per i quali standard di purezza elevati sono richiesti o da norme esplicite o da pratiche lavorative tendenti ad assicurare una certa qualità del prodotto e una costanza di caratteristiche dello stesso in preparazioni successive. Storicamente credo che negli ultimi 30 anni si sia verificata una notevole variazione nell'utilizzazione dei solventi a livello industriale in funzione del crescere, progressivamente, sia della sensibilità ambientale in senso lato, comprendendo con questo la tutela della salute delle persone esposte e la minimizzazione dell'impatto sull'ambiente esterno, sia dei vincoli legislativi legati all'utilizzazione di sostanze con determinate caratteristiche di pericolosità.

Questo significa che inizialmente ci si preoccupava solo del costo e della adeguatezza tecnologica del solvente da utilizzare e tutt'al più delle caratteristiche di infiammabilità e di esplosività in quanto ciò comportava l'adozione di particolari prescrizioni di ordine impiantistico, in sede di lavorazione e stoccaggio degli stessi, per evitare i rischi relativi.

Successivamente, a seguito dell'entrata in vigore delle normative concernenti la prevenzione degli infortuni e l'igiene industriale (che richiedevano tra le altre cose la segnalazione mediante etichettatura dei recipienti della pericolosità delle sostanze contenute, la necessità di mantenere al più basso livello possibile l'esposizione dei lavoratori, le visite mediche periodiche a cui sottoporre i lavoratori addetti a lavorazioni che coinvolgevano l'utilizzazione di determinate sostanze) e di quelle attinenti la classificazione, l'imballaggio e l'etichettatura delle sostanze e dei preparati pericolosi, i criteri di scelta si sono affinati prendendo in esame anche le caratteristiche intrinseche di pericolosità e i conseguenti adempimenti da effettuare che comportavano ovviamente un aggravio in termini di costi.

Una delle prime sostanze che ha subito un netto ridimensionamento nel suo utilizzo come solvente è stato il benzene che, a livello industriale, è stato sostituito dai suoi omologhi con caratteristiche di pericolosità decisamente meno marcate. Ora il suo impiego industriale è praticamente limitato all'uso come reattivo e intermedio nelle sintesi chimiche.

Con il successivo progredire delle conoscenze scientifiche e delle prescrizioni di tipo sia legislativo che contrattuale che si sono sviluppate nel corso degli anni e riguardanti ogni aspetto "ambientale" dell'impatto di tali sostanze - dagli ambienti di lavoro con la fissazione di TLV (valori limiti di soglia) alle normative concernenti gli effluenti liquidi, solidi e aeriformi (di cui parlerà in seguito l'Ing. Ligabue) - anche gli aspetti correlati al comportamento ambientale del solvente hanno assunto una rilevante importanza e debbono essere tenuti in debito conto nella decisione che porta alla scelta della sostanza da utilizzare.

E' chiaro però che dal punto di vista industriale ogni sostanza può essere utilizzata in sicurezza, ma, in relazione alle caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche, dovranno essere adottate idonee precauzioni di tipo impiantistico, organizzativo, procedurale, di controllo ambientale e sanitario tali da assicurare il rispetto delle relative prescrizioni di legge.

STIMA DEI CONSUMI DI SOLVENTI NELL'INDUSTRIA ITALIANA (TON/ANNO) - RIPARTIZIONE PER SETTORI DI IMPIEGO

SOLVENTI AROMATICI

Sostanza	Settore di impiego	Prodotti vernicianti e diluenti	Inchiostri	Colle e adesivi	Gomma	Prodotti per manutenzione	Farmaceutici	Profumi e Cosmetici	Pesticidi	Uso industriale interno	Altri usi	TOTALE
<u>AROMATICI</u>		110.000	15.000	11.000	6.500	4.300	3.800	600	5.400	3.600	17.800	178.000
Solvente nafta		x	-	-	-	x	-	-	x	x	x	-
Toluene		x	x	x	x	x	x	x	-	x	x	-
Xileni		x	x	x	-	x	x	-	x	-	x	-
Altri		x	-	x	-	-	-	-	-	x	x	-

STIMA DEI CONSUMI DI SOLVENTI NELL'INDUSTRIA ITALIANA (TON/ANNO) - RIPARTIZIONE PER SETTORI DI IMPIEGO

SOLVENTI ALIFATICI

Sostanza	Settore di impiego	Prodotti vernicianti e diluenti	Inchiodistri	Sgrassaggio metalli	Colle e Adesivi	Gomma	Prodotti per manutenzione	Farmaceutici e Cosmetici	Profumi e Cosmetici	Pesticidi	Tessili	Uso industriale interno	Estrazione oli e grassi	Altri usi	TOTALE
<u>SOLVENTI ALIFATICI</u>		35.000	3.500	3.000	28.000	8.900	2.100	2.800	1.500	1.100	800	11.000	13.000	1.300	112.000
Cicloesano		x	x	-	x	x	-	x	-	-	-	-	-	x	-
Eptano		-	-	x	x	x	-	x	-	-	-	x	-	x	-
Esano		-	x	-	x	-	-	x	-	-	-	x	x	x	-
Ragia minerale		x	-	x	-	-	x	-	-	x	x	-	-	x	-
Ragie dearomatizzate e Isoparaffine		x	x	x	-	-	x	-	x	-	x	-	-	x	-

STIMA DEI CONSUMI DI SOLVENTI NELL'INDUSTRIA ITALIANA (TON/ANNO) - RIPARTIZIONE PER SETTORI DI IMPIEGO

SOLVENTI CLORURATI

Settore di impiego Sostanza	Prodotti vernicianti e diluenti	Sgrassaggio metalli	Colle e Adesivi	Pulitura a secco	Prodotti per manutenzione	Farmaceutici	Profumi e Cosmetici	Pesticidi	Estrazione di oli e grass	Altri usi	TOTALI
<u>SOLVENTI CLORURATI</u>	4.000	39.000	2.500	35.000	4.700	3.800	9.800	4.000	1.500	9.700	113.000
Cloruro di metilene	x	x	x	-	x	x	x	x	-	x	-
Dicloroetano	x	-	-	-	-	x	-	-	-	x	-
Dicloropropano	x	-	x	-	-	-	-	-	-	x	-
Metilcloroformio	-	x	-	x	-	-	x	x	-	x	-
Percloroetilene	-	x	-	x	x	-	-	-	-	x	-
Tricloroetilene	x	x	-	x	x	-	-	x	x	x	-

STIMA DEI CONSUMI DI SOLVENTI NELL'INDUSTRIA ITALIANA (TON/ANNO) - RIPARTIZIONE PER SETTORI DI IMPIEGO

ALCOLI

Settore di impiego / Sostanza	Prodotti vernicianti e diluenti	Inchiostri	Colle e Adesivi	Gomma	Prodotti per manutenz. ci	Farmaceutici	Profumi e Cosmetici	Pesticidi	Esplosivi	Altri usi	TOTALE
<u>ALCOLI</u>	30.000	5.000	2.600	400	5.800	39.500	10.000	1.800	4.800	10.100	110.000
Butanolo	x	x	x	-	-	x	-	-	x	x	-
Etanolo	x	x	x	x	x	x	x	x	-	x	-
Isobutanolo	x	x	-	x	x	x	x	x	-	x	-
Isopropanolo	x	x	x	-	x	x	-	-	-	x	-
Metanolo	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

STIMA DEI CONSUMI DI SOLVENTI NELL'INDUSTRIA ITALIANA (TON/ANNO) - RIPARTIZIONE PER SETTORI DI IMPIEGO

C H E T O N I

Sostanza	Settore di impiego	Prodotti vernicianti e diluenti	Inchiostri	Colle e Adesivi	Comma	Prodotti per manutenz. ci	Farmaceuti	Pesticidi	Tessili	Uso industriale interno	Altri usi	TOTALE
<u>C H E T O N I</u>		30.000	2.000	6.700	1.400	1.000	13.500	1.500	18.300	2.000	25.600	102.000
Acetone		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-
Cicloesanone		x	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-
Diacetonalcol		x	-	-	-	-	x	-	-	-	x	-
Metiltilchetone		x	x	x	-	-	-	-	-	-	x	-
Metilisobutilchetone		x	x	-	-	-	-	-	-	-	x	-

STIMA DEI CONSUMI DI SOLVENTI NELL'INDUSTRIA ITALIANA (TON/ANNO) - RIPARTIZIONE PER SETTORI DI IMPIEGO

ESTERI

Settore di impiego Sostanza	Prodotti vernicianti e diluenti	Inchiodati	Colle e Adesivi	Farmaceutici	Profumi e Cosmetici	Tessili	Esplosivi	Altri usi	TOTALE
<u>ESTERI</u>	30.000	7.000	7.300	4.300	1.200	3.400	2.100	17.700	73.000
Butilacetato	x	-	x	x	-	-	-	x	-
Etilacetato	x	x	x	x	x	x	x	x	-
Isobutilacetato	x	x	x	x	-	-	-	x	-
Isopropilacetato	x	-	-	-	-	-	-	x	-
Metilacetato	-	-	x	-	-	-	x	x	-

STIMA DEI CONSUMI DI SOLVENTI NELLA INDUSTRIA ITALIANA (TON/ANNO) - RIPARTIZIONE PER SETTORE DI IMPIEGO

GLICOLI

Settore di Impiego Sostanza	Prodotti vernicianti e diluenti	Inchiestri	Prodotti per manutenzione	Profumi e Cosmetici	Pesticidi	Tessili	Altri usi	TOTALE
<u>GLICOLI</u>	20.000	1.000	1.440	1.990	400	1.000	6.260	32.000
Acetato di etilglicole	x	-	x	-	x	x	x	-
Butilglicole	x	-	x	x	x	x	x	-
Etilglicole	x	x	x	x	x	x	x	-
Metilglicole	x	x	x	x	x	x	x	-

STIMA DEI CONSUMI DI SOLVENTI NELL'INDUSTRIA ITALIANA (TON/ANNO) - RIPARTIZIONE PER SETTORI DI IMPIEGO

A L T R I

Settore di impiego / Sostanza	Prodotti vernicianti e diluenti	Inchiostri	Sgrassaggio Metalli	Colle e Adesivi	Farmaceutici	Profumi e Cosmetici	Pesticidi	Tessili	Uso industriale interno	Altri usi	TOTALE
<u>ALTRI</u>	2.000	1.000	1.000	1.000	4.000	1.000	1.000	1.000	6.000	2.000	20.000

STIMA DEI CONSUMI DI SOLVENTI NELL'INDUSTRIA ITALIANA (TONN/ANNO) - RIPARTIZIONE PER SETTORI DI IMPIEGO

	Prod. vernicianti e diluenti	Industria	Sgrassaggio metalli	Colle e Adesivi	Bone	Pulitura a secco	Prodotti per manutenzione	Farmaceutici	Profumi e cosmetici	Pesticidi	Tessili	Esplisivi	Uso industria - le interno	Estrazione di Olii e Grassi	Altri usi	TOTALE
AROMATICI	110.000	15.000	-	11.000	6.500	-	4.300	3.800	600	5.400	-	-	3.600	-	17.800	178.000
ALIFATICI	35.000	3.500	3.000	28.000	6.900	-	2.100	2.800	1.500	1.100	600	-	11.000	13.000	1.300	112.000
SOLVENTI CLORURATI	4.000	-	39.000	2.500	-	35.000	4.700	3.800	9.800	4.000	-	-	-	1.500	9.700	113.000
ALCOLI	30.000	5.000	-	2.600	400	-	5.800	39.500	10.000	1.800	-	4.800	-	-	10.100	110.000
CHETONI	30.000	2.000	-	6.700	1.400	-	1.000	13.500	-	1.500	18.300	-	2.000	-	25.600	102.000
ESTERI	30.000	7.000	-	7.300	-	-	-	4.300	1.200	-	3.400	2.100	-	-	17.700	73.000
GLICOLI	20.000	1.000	-	-	-	-	1.440	-	1.900	400	1.000	-	-	-	6.260	32.000
ALTRI	2.000	1.000	1.000	1.000	-	-	-	4.000	1.000	1.000	1.000	-	6.000	-	2.000	20.000
TOTALE	261.000	34.500	43.000	59.100	17.200	35.000	19.340	71.700	26.000	15.200	24.500	6.900	22.600	13.500	90.460	740.000

A. NIRO

ENICHEM - S. DONATO MILANESE

CLASSIFICAZIONE DI PERICOLO,
NORMATIVE, COMMERCIALIZZAZIONE

INDICE

- Premessa.....pag.	21
- Normative CEE.....pag.	23
Sostanze.....pag.	23
Preparati.....pag.	27
Varie commercializzazione.....pag.	31
- Normative Italia.....pag.	32
Sostanze.....pag.	32
Preparati.....pag.	35
Varie commercializzazione.....pag.	37
- Guida alla classificazione.....pag.	38
- Cancerogeni-Mutageni-Teratogeni.....pag.	40
- Danimarca - Clausola di salvaguardia.....pag.	43
- Sostanze da Decreto del Ministero della Sanità 17.10.84pag.	45

P R E M E S S A

La classificazione dei prodotti chimici, al fine di definire il probabile impatto sulla salute dell'uomo e sull'ambiente, è prevista dalla maggior parte delle normative che regolamentano il settore.

In genere il processo di classificazione presuppone la conoscenza specifica delle proprietà del prodotto che, a cominciare dalle caratteristiche chimico-fisiche (comprese infiammabilità, esplosività, comburenza), si estendono alle caratteristiche eco/tossicologiche.

Lo studio della eventuale pericolosità di un prodotto chimico ed in particolare della sua attività biologica e del suo destino ambientale, diventa sempre più complesso ed impegnativo in quanto si richiede anche l'acquisizione di informazioni riguardanti caratteristiche che in passato si potevano considerare solo curiosità scientifiche e che oggi invece devono essere conosciute al pari delle caratteristiche merceologiche.

Tali richieste sono motivate dalla necessità di conformarsi a nuove specifiche normative, oltre che a quelle di rispondere a criteri di responsabilità oggettiva.

Fra le normative che a livello comunitario prevedono la "conoscenza" e conseguente informazione sulla pericolosità di un prodotto, hanno sicuramente una grande rilevanza quelle riguardanti la classificazione ed etichettatura di sostanze e preparati ai fini della commercializzazione.

In questo ambito ricadono, in quanto sostanze o preparati, anche i prodotti solventi.

Nella presente relazione abbiamo cercato di riportare un quadro normativo il più possibile completo; volutamente abbiamo limitato osservazioni e giudizi che avrebbero potuto essere considerati di parte.

Riteniamo tuttavia che l'opportunità di un approfondimento ed eventualmente di una valutazione critica dell'argomento, possa essere offerta al momento dell'esposizione verbale.

Nell'intento di fornire anche un supporto operativo, volentieri abbiamo messo a disposizione della segreteria organizzativa il volume "Tossicità e rischi da idrocarburi", che troverete accluso agli atti di questo convegno.

La pubblicazione, a cura di "Sanità e Ambiente ENICHEM", riporta i profili di una serie di prodotti, fra cui molti solventi.

Nella convinzione che l'opera possa essere ancora migliorata, confidiamo tuttavia in un suo favorevole accoglimento.

Antonio Niro

Resp.Tossicologia Industriale - ENICHEM

San Donato Milanese, Aprile 1988

N O R M A T I V E C E E

- Sostanze

Con "Direttiva (67/548/CEE) del Consiglio del 27 Giugno 1967, concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative relative alla classificazione all'imballaggio e all'etichettatura delle sostanze pericolose", venne avviato quel processo di regolamentazione che nel ventennio successivo avrebbe subito una progressiva evoluzione.

Si sono avute così una serie di modifiche ed aggiornamenti, sia dell'articolato che degli allegati, della Direttiva 67/548.

Evidenziamo gli otto adeguamenti che, brevemente, hanno aggiornato l'elenco delle sostanze pericolose e le sei modifiche.

Di queste ultime la più rilevante è la Direttiva 79/831, conosciuta anche come VI modifica, che prevede fra l'altro :

- . l'obbligo di classificare provvisoriamente le sostanze, ed etichettare quelle pericolose, da parte di chi immette il prodotto sul mercato.

- . i "Criteri generali di classificazione e di etichettatura delle sostanze pericolose" (Allegato VI della Direttiva). Questi criteri sono stati poi integrati ed esplicitati con la Direttiva 83/467 che

nel suo Allegato III riporta la "Guida alla classificazione e l'etichettatura delle sostanze e dei preparati pericolosi; criteri per la scelta delle frasi indicanti i rischi specifici (frasi R) e i consigli di prudenza (frasi S)".

. nuove categorie di pericolo come cancerogeno, mutageno, teratogeno, pericoloso per l'ambiente.

. dossiers di dati (Allegati della Direttiva) da fornire per la notifica di sostanze nuove.

Per completezza d'informazione segnaliamo che una proposta di Direttiva riguardante la settima modifica della Direttiva 67/548, è in elaborazione e che è di prossima pubblicazione il nono adeguamento alla succitata Direttiva 67/548.

L'elenco delle normative, di seguito riportato, fornisce un quadro significativo della situazione :

- 67/548. Direttiva del Consiglio, del 27 Giugno 1967, concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura delle sostanze pericolose. G.U.C.E. 16/8/1967.

- 69/81. Direttiva del Consiglio, del 13 Marzo 1969, che modifica (per la prima volta) la direttiva 67/548. G.U.C.E. 19/3/1969.
(Modifica dell'Allegato I, punto 8, n.5 - perossidi).

- 70/189. Direttiva del Consiglio, del 6 Marzo 1970, che modifica le direttive 67/548 e 69/81 (proroga il termine previsto all'articolo 10 della Direttiva 67/548) - G.U.C.E. 14/3/1970.

- 71/144. Direttiva del Consiglio, del 22 Marzo 1971 (proroga il termine previsto all'articolo 10 della Direttiva 67/548) - G.U.C.E. 29/3/1971.

- 73/146. Direttiva del Consiglio, del 21 Maggio 1973, che modifica (per la quarta volta) la Direttiva 67/548. - G.U.C.E. 25/3/1976.
(Istituzione del Comitato per l'Adeguamento al Progresso tecnico.
Inserimento dell'Allegato V con i metodi di prova per l'infiammabilità).

- 75/409. Direttiva del Consiglio, del 24 Giugno 1975, che modifica (per la quinta volta) la direttiva 67/548. - G.U.C.E. 14/7/1975.
(Dimensioni delle etichette. Compatibilità con l'etichettatura prevista dalle norme internazionali per il trasporto).

- 79/831. Direttiva del Consiglio, del 18 Settembre 1979, recante sesta modifica della Direttiva 67/548. - G.U.C.E. 15/10/79.
(Istituzione dell'obbligo di notifica. Introduzione di nuove categorie di pericolo. Obbligo di etichettatura provvisoria).

- 76/907. Direttiva della Commissione, del 14 Luglio 1976, recante adeguamento al progresso tecnico della Direttiva del Consiglio del 27 Giugno 1967. - G.U.C.E. 30/12/1976.
(Revisione totale dell'elenco delle sostanze classificate pericolose - Allegato I).

- 79/370. Direttiva della Commissione, del 30 Gennaio 1979, che adegua per la seconda volta al progresso tecnico la Direttiva 67/548/CEE. - G.U.C.E. 7/4/1979.
(Correzioni ed integrazioni all'Allegato I).

- 81/957. Direttiva della Commissione, del 23 Ottobre 1981, che adegua per la terza volta al progresso tecnico la Direttiva 67/548/CEE. - G.U.C.E. 7/12/1981.
(Modifiche ed integrazioni dell'Allegato I).

- 82/232. Direttiva della Commissione, del 25 Marzo 1982, che adegua per la quarta volta al progresso tecnico la direttiva 67/548/CEE - G.U.C.E. 21/4/1982.
(Classificazione dell'idrazina su richiesta danese di applicazione della clausola di salvaguardia).

- 83/467. Direttiva della Commissione, del 29 Luglio 1983, che reca quinto adeguamento al progresso tecnico della Direttiva 67/548/CEE. - G.U.C.E. 16/9/1983.
(Modifiche degli Allegati I, II, III. Criteri per corrosivi ed irritanti. Guida alla etichettatura).

- 84/449. Direttiva della Commissione, del 25 Aprile 1984, inerente il sesto adeguamento al progresso tecnico della Direttiva 67/548/CEE - G.U.C.E. 19/9/1984.
(Metodologie per la esecuzione delle prove previste all'Allegato VII).

- 86/431. Settima Direttiva della Commissione, del 24 Giugno 1986, che adegua al progresso tecnico la Direttiva 67/548/CEE. - G.U.C.E. 1/9/1986.

(Aggiornamento dell'elenco e applicazione delle regole di classificazione a talune sostanze cancerogene).

- 87/432. Direttiva del Consiglio, del 3 Agosto 1987, recante ottavo adeguamento al progresso tecnico della Direttiva 67/548/CEE. - G.U.C.E. 21/8/1987.

(Modifiche ed integrazioni dell'Allegato I - Attribuzione di R 40 oppure R 45).

- Preparati

Con la pubblicazione della Direttiva 67/548, in pratica si poneva mano alla classificazione di sole sostanze. Tuttavia altrettanto importante, e più complesso, era il problema della classificazione dei preparati.

Operando delle priorità, la CEE avviò i lavori per la messa a punto dei criteri di classificazione di preparati ricoprenti settori di interesse rilevante.

Si arrivò così gradualmente alla pubblicazione delle Direttive riguardanti :

1) I solventi (Direttiva 73/173)

2) Le pitture, vernici, inchiostri da stampa, adesivi ed affini
(Direttiva 77/728)

3) Gli antiparassitari agricoli e domestici (Direttiva 78/631).

Le succitate Direttive hanno poi subito una serie di aggiornamenti. In particolare per quanto riguarda i solventi, alla Direttiva base, che prevedeva la classificazione in termini di sola tossicità o nocività, sono seguite le Direttive :

- 80/781 che ha modificato quasi integralmente (articoli da 1 a 10) il testo della 73/173.
- 82/473 che ha modificato l'allegato, cui si rinvia con la 80/781, per le nuove categorie di pericolo molto tossico, corrosivo, irritante, infiammabile, facilmente ed estremamente infiammabile, non contemplate nella 73/173.

Per i preparati presentati sotto forma di aerosol, la 73/173 prevede riferimenti specifici (Vedi infiammabilità) alla relativa Direttiva 75/234.

Evidenziamo inoltre che la "Pitture e vernici" nel suo metodo di calcolo (art.3) fa riferimento alla "Solventi" per quei preparati che dovessero contenere un solvente o miscuglio di solventi.

La non completa compatibilità delle direttive settoriali sui preparati e soprattutto la necessità di regolamentare il campo di tutti i preparati, ha spinto la CEE ad elaborare un sistema unico di classificazione.

Si è pervenuti così alla stesura di una proposta di Direttiva sulla classificazione ed etichettatura di tutti i preparati, la cui ultima modifica ufficiale (87/C353/01) è stata pubblicata nella "Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee" del 30/12/1987.

La pubblicazione della Direttiva riguardante tutti i preparati nella versione definitiva, è prevista per il Giugno 1988. Tale Direttiva è destinata a sostituire la Direttiva "Solventi" (oltre che la "Pitture") in un determinato lasso di tempo.

Riportiamo di seguito gli estremi delle normative che regolamentano preparati solventi e di quelle ad essi correlate :

- 73/173. Direttiva del Consiglio, del 4 Giugno 1973, concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura dei preparati pericolosi (solventi), - G.U.C.E. 11/7/1973.

- 80/781. Direttiva del Consiglio, del 22 Luglio 1980, che modifica la Direttiva 73/173/CEE. - G.U.C.E. 30/8/1980.
(Modifica articolato. Nuove categorie : molto tossico, corrosivo, irritante, infiammabile, facilmente ed estremamente infiammabile).

- 82/473. Direttiva della Commissione, del 10 Giugno 1982, recante adeguamento al progresso tecnico della Direttiva 73/173/CEE. - G.U.C.E. 21/7/1982.
(Modifica allegato : sostanze solventi classificate pericolose).

- 75/324. Direttiva del Consiglio, del 20/5/1975 concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari e amministrative degli Stati membri sui generatori aerosol. - G.U.C.E. 9/6/1975 (Prescrizioni sui recipienti e sulla infiammabilità).

- 87/C353/01. Modifica della proposta di Direttiva del Consiglio per ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari e amministrative degli Stati membri relative alla classificazione, all'imballaggio ed all'etichettatura dei preparati pericolosi. - G.U.C.E. 30/12/87.

- 77/728. Direttiva del Consiglio, del 7 Novembre 1977, concernente il riavvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri relative alla classificazione, all'imballaggio ed alla etichettatura di pitture, vernici, inchiostri da stampa, adesivi ed affini. - G.U.C.E. 28/11/1977.

- 81/916. Direttiva della Commissione, del 5 Ottobre 1981, recante adeguamento al progresso tecnico della Direttiva 77/728 CEE, G.U.C.E. 28/11/1981.
(Modifica ed integrazioni degli allegati).

- 83/265. Direttiva del Consiglio, del 16 Maggio 1983, recante modifica della Direttiva 77/728/CEE. - G.U.C.E. 6/6/1983.
(In pratica, sostituzione dell'intero articolato da art. 1 ad art.11, della Direttiva 77/728/CEE. Adeguamento delle definizioni a quelle della Direttiva 79/831/CEE).

- 86/508. Direttiva della Commissione del 7 Ottobre 1986, recante

secondo adeguamento al progresso tecnico della Direttiva 77/728/CEE.
(Pitture e vernici contenenti piombo). - G.U.C.E. 18/10/1987.

- Varie commercializzazione.

Dando uno sguardo ad altre normative sulla commercializzazione,
citiamo la :

"Direttiva (76/769) del Consiglio, del 27 Luglio 1976, concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri relative alle restrizioni in materia di immissione sul mercato e di uso di talune sostanze e preparati pericolosi".

Tale Direttiva, che a tutt'oggi è stata oggetto di sette modifiche ed altre tre sono in elaborazione, pur regolamentando anche alcuni solventi (vedi ad es. benzene), per quanto riguarda l'etichettatura fornisce disposizioni particolari solo per amianto, policlorobifenili e trifenili.

N O R M A T I V E I T A L I A

- Sostanze

Con Legge 29 Maggio 1974 n.256 l'Italia recepisce i principi della normativa CEE (Direttiva base 67/548) e con Decreto del Presidente della Repubblica 24 Novembre 1981, n. 927 vengono fornite le modalità applicative di questi principi.

Oltre al succitato Decreto 927, importante in quanto recepisce quant'altro di innovativo previsto dalla VI modifica CEE (Direttiva 79/831), diversi D.P.R. e D.M. per gli aggiornamenti e modifiche della 256 sono stati emanati; citiamo fra gli ultimi il D.M.

25/7/1987, n. 555. che in pratica aggiorna l'elenco delle sostanze pericolose ed il Decreto 23/2/88 n.84 che stabilisce le caratteristiche di etichettatura per imballaggi di dimensioni ridotte secondo quanto concesso dall'art. 9 della Legge 256/74.

Alcune circolari esplicative sono state pure pubblicate.

Di seguito riportiamo l'elenco delle normative più significative che regolamentano il settore :

- LEGGE 29 Maggio 1974, n.256 (G.U. 178-9/7/1974).

Classificazione e disciplina dell'imballaggio e dell'etichettatura delle sostanze e dei preparati pericolosi.

- DECRETO del PRESIDENTE della REPUBBLICA 6 Giugno 1977, n.1147 (G.U. 102-13/4/1978).

Recepimento della Direttiva del Consiglio della Comunità Economica

europea n. 75/409 del 24 Giugno 1975, recante la quinta modifica della Direttiva n.67/548/CEE, relativa all'imballaggio ed all'etichettatura delle sostanze pericolose.

- **DECRETO MINISTERIALE** 17 Dicembre 1977 (G.U. 30-31/1/1978).

Classificazione e disciplina dell'imballaggio e della etichettatura delle sostanze e dei preparati pericolosi, in attuazione delle Direttive emanate dal Consiglio e dalla Commissione della Comunità Economica Europea.

(Sostituito dal Decreto 21 Maggio 1981).

- **DECRETO del PRESIDENTE della REPUBBLICA** 24 Novembre 1981, n.927 (G.U. 50-20/2/1982).

Recepimento della Direttiva del Consiglio delle Comunità europee n. 79/831 del 18 Settembre 1979, recante la sesta modifica della Direttiva n. 67/548/CEE, relativa alla classificazione, imballaggio ed alla etichettatura delle sostanze e dei preparati pericolosi.

- **DECRETO** 21 Maggio 1981 (suppl.G.U. 201-23/7/1981).

Classificazione e disciplina dell'imballaggio e dell'etichettatura delle sostanze pericolose, in attuazione delle Direttive emanate dal Consiglio e dalla Commissione delle Comunità europee.

(Elenco delle sostanze pericolose classificate nella Direttiva della Commissione 79/370/CEE).

- **DECRETO del Ministero della Sanità** 3 Dicembre 1985 (Suppl. G.U. 305-30/12/1985). Classificazione e disciplina dell'imballaggio e

dell'etichettatura delle sostanze pericolose, in attuazione delle Direttive emanate dal Consiglio e dalla Commissione delle Comunità europee.

(Elencazioni di tutte le sostanze classificate dalla CEE come pericolose. Sostituisce i decreti precedenti. Riporta i metodi per la determinazione delle caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche rilevanti per classificazione e notifica). Avviso di rettifica al D.M. 3 Dicembre 1985 (Suppl.Ord.G.U. 150-1/7/1986).

(Correzione degli errori di stampa nella lista delle sostanze pericolose pubblicata col D.M. 3/12/1985. Elenco rifatto e riprodotto integralmente).

- DECRETO MINISTERIALE 25 Luglio 1987, n.555 (Suppl. 15-20/1/1988).
Modificazioni ed integrazioni al Decreto Ministeriale 3 Dicembre 1985 sulla classificazione e la disciplina dell'imballaggio e dell'etichettatura delle sostanze pericolose, in attuazione della Direttiva della Commissione delle Comunità europee n. 86/431/CEE del 24 Giugno 1986.

- AVVISO DI RETTIFICA. Comunicato relativo al decreto Ministero della Sanità 25 Luglio n.555 (G.U. 90-18/4/88)
(Correzione asterischi che distinguono classificazione aggiunte o modificate).

DECRETO MINISTERIALE 23 Febbraio 1988, n.84 (G.U. 67-21/3/1988).
Etichettatura speciale da applicare su sostanze e preparati pericolosi (Etichettatura per imballaggi di dimensioni ridotte).

- CIRCOLARE del Ministero della Sanità n.23 del 19 Aprile 1982.
Indicazioni esplicative per l'applicazione del D.M. 21/5/1981.

- CIRCOLARE del Ministero della Sanità n.77 del 18 Agosto 1978.
Esplicativa del D.M. 17/12/1977 "Classificazione e disciplina dell'imballaggio e dell'etichettatura delle sostanze e dei preparati pericolosi, in attuazione della direttive emanate dal Consiglio e dalla Commissione della Comunità economica Europea.
(Distinzione tra sostanze e preparati e applicazione delle disposizioni nei due casi).

- Preparati

Con Decreto del Ministero della Sanità, 17 Ottobre 1984, è stata recepita la Direttiva "Solventi" 73/173 e successivi aggiornamenti. Sulla stessa G.U. è stato pure pubblicato il Decreto, 18 Ottobre 1984, di recepimento della Direttiva "Pitture", di recente modificato nell'allegato I (norma ISO) e II (tenore in piombo totale). Entrambi i Decreti sono stati oggetto di una circolare esplicativa. Di seguito riportiamo gli estremi delle succitate normative, unitamente a quelli riguardanti il D.P.R. di recepimento della Direttiva sugli aerosol.

- DECRETO del Ministero della Sanità, 17 Ottobre 1984, (G.U. 311-12/11/1984). Classificazione, imballaggio ed etichettatura dei preparati destinati ad essere usati come solventi.

- **DECRETO** del Ministero della Sanità, 18 Ottobre 1984,
(G.U.311-12/11/1984).
Classificazione, imballaggio ed etichettatura dei preparati
classificati come pitture, vernici, inchiostri da stampa, adesivi ed
affini.

- **DECRETO DEL MINISTERO DELLA SANITA'**, 22 Febbraio 1988 n. 77 (G.U.
64-17/3/88) Modifiche ed integrazioni al Decreto 18 Ottobre 1984 su
classificazione, imballaggio ed etichettatura dei preparati
classificati come pitture, vernici, inchiostri da stampa, adesivi e
affini.
(Pitture e vernici contenenti piombo).

- **CIRCOLARE** del Ministero della Sanità, del 18 Ottobre 1984, n.80
(G.U.311-12/11/1984). Indicazioni esplicative per l'applicazione dei
Decreti Ministeriali relativi ai preparati pericolosi "solventi" e
"pitture, vernici, inchiostri da stampa, adesivi ed affini".

- **DECRETO** del PRESIDENTE della REPUBBLICA 21 Luglio 1982, n. 741 (G.U.
284-14/10/1982).
Attuazione della Direttiva CEE n.324 del 1975 relativa ai generatori
aerosol.

Nelle tabelle allegate abbiamo riportato le sostanze e relativi
inquadramenti previsti dal Decreto (17/10/1984) sui preparati solventi,
insieme con le classificazioni del Decreto sostanze (25/7/1987 n.255).

- Varie commercializzazione

Il D.P.R. 10/9/1988 n. 904, il D.M. 9/2/1984 e l'ordinanza 26/6/1986 sono i provvedimenti emanati in tema di "Restrizioni in materia di immissione sul mercato e di uso di talune sostanze e preparati pericolosi, in attuazione delle Direttive Comunitarie".

Per quanto riguarda il limitato coinvolgimento di prodotti solventi, rinviamo a quanto riferito a proposito delle relative Direttive CEE. Desideriamo evidenziare che in materia di divieti e limitazioni d'uso riguardanti prodotti solventi, in Italia vige anche la :

"Legge 5 Marzo 1963, n.245 (G.U.77-21/3/1963). Limitazione dell'impiego del Benzolo e suoi omologhi nelle attività lavorative" che, agli articoli 8 e 9 indica le modalità per l'etichettatura.

L'articolo 8 (indicazione della presenza e percentuale di solventi) è da interpretare alla luce delle Direttive CEE, applicando pertanto i citati Decreti "solventi" e "pitture".

Lo stesso dicasi per il simbolo "tossico", previsto all'articolo 9, da attribuirsi oltre che a prodotti contenenti benzene (>2%) anche a quelli contenenti toluene e xilene (>3%).

Evidenziamo infatti che chi si adegua alle normative CEE (il toluene e xilene sono classificati nocivi), in contrasto con una norma nazionale, non è soggetto a sanzioni. In tal senso si è pronunciata la Corte del Lussemburgo, con sentenza del 5 Aprile 1979, su istanza di un produttore italiano.

GUIDA alla CLASSIFICAZIONE

I criteri per la classificazione di pericolo, già in parte codificati nell'Allegato VI della Direttiva 79/831, vengono sia meglio esplicitati che completati con le disposizioni di cui all'articolo 1 punti 8 e 9 della Direttiva 83/467/. Vengono così forniti rispettivamente :

- I criteri di corrosione ed irritazione (completamento dell'Allegato VI della Direttiva 79/831, Parte II B).

- La "Guida per la classificazione e l'etichettatura delle sostanze e dei preparati pericolosi; criteri per la scelta delle frasi indicanti i rischi specifici (frasi R) e i consigli di prudenza (frasi S)".

(Completamento dell'allegato VI della Direttiva 79/831, Parte II D).

Al di là di altre specifiche indicazioni tecniche desideriamo evidenziare che la guida prevede al punto 3.1, per le sostanze sospette cancerogene e/o teratogene e/o mutagene, che il fabbricante etichetti il prodotto con la R 40 e trasmetta alle autorità del suo paese ogni informazione che ha determinato il sospetto al fine di iniziare una procedura di valutazione comunitaria..

Riteniamo prossima la pubblicazione del D.P.R. di recepimento della succitata Direttiva 83/467 e relativa circolare esplicativa. Verrà così completato l'allegato III parte II punto D, del D.P.R. 927 e modificato il suo articolo 8 comma 3 e 4 per renderlo esattamente corrispondente

alla normativa comunitaria (eliminazione della parola "importatore").

La circolare esplicativa dovrebbe trattare, fra l'altro, argomenti come l'applicabilità della guida a sostanze vecchie ed a preparati, esemplificazioni per l'adozione della frase R 48 (e 39) etc..

CANCEROGENI - MUTAGENI - TERATOGENI

Con la "Settima Direttiva" della Commissione (86/431/CEE), per la prima volta vengono introdotte nella normativa comunitaria sostanze classificate con le seguenti frasi :

R 45 = Può provocare il cancro

R 46 = Può provocare alterazioni genetiche ereditarie

che sono obbligatoriamente accompagnate (ciò vale anche per la R 47) dalla frase :

S 53 = Evitare l'esposizione - procurarsi speciali istruzioni prima dell'uso.

Per quanto riguarda i solventi, se facciamo riferimento alle sostanze presenti nell'allegato della corrispondente Direttiva preparati, le sostanze coinvolte e relative classificazioni (secondo la 86/341) sono :

Benzene	F-T	R 45-11-23/24/25-48 S 53-16-29-44 Nota E
1,2-Dibromoetano	T	R 45-23/24/25-36/37/38 S 53-44 Nota E

2-Nitropropano

T

R 45-10-20/22

S 53-9-44

Nota E

Per completezza d'informazione segnaliamo che anche la Direttiva 87/432/CEE recante ottavo adeguamento, non ancora recepita in Italia, riporta una serie di sostanze cui sono state attribuite le frasi R 45, R 40, R 46.

Sempre con riferimento alle sostanze elencate nella Direttiva preparati solventi, nessuna di esse compare nel succitato ottavo adeguamento.

La classificazione con frase R 45 di sostanze cancerogene, e la loro pubblicazione ufficiale nella G.U.C.E., comporta delle difficoltà interpretative nell'applicazione della Direttiva preparati solventi (oltre che delle "pitture"), che brevemente evidenziamo :

a) Sostanze presenti nell'allegato della Direttiva solventi.

- Il benzene ed 1,2 dibromoetano sono inseriti nella classe "I a" (Tossico). Il preparato è declassificato a nocivo per concentrazioni tra 0,2 ed 1%.

Qualora si ritenga di apporre comunque in etichetta la R 45, si pone il problema della sua incompatibilità con la categoria di "nocivo".

- Il 2-nitropropano è inserito nella classe "II a" (nocivo), che non è in accordo con la classificazione "Tossico" (R 45) riportata nella 86/431.

b) Sostanze presenti nell'allegato I della Direttiva 67/548/CEE.

Si pone lo stesso problema del benzene (ed 1,2 dibromoetano) in quanto la Direttiva solventi prevede che le sostanze molto tossiche e tossiche, presenti nella 67/548, siano inserite nella classe "I a".

Chiarimenti non sono stati forniti dalla CEE, probabilmente in previsione della prossima pubblicazione della Direttiva su "tutti i preparati" che porrà soluzione a tali problemi.

Resta comunque da definire come ci si dovrà comportare nel frattempo, tenuto conto che l'Italia con il D.M. n.555 ha recepito le classificazioni riportate nella "Settima Direttiva" (86/431/CEE).

Per quanto a ns. conoscenza, si sta elaborando una circolare esplicativa orientata a fornire chiarimenti, sui cui contenuti potremmo avanzare le seguenti ipotesi :

a) Per il benzene (ed 1,2-dibromoetano), nell'etichetta del preparato si riporterebbe la R 45 ma si provvederebbe alla declassificazione a nocivo.

b) Per il 2-nitropropano si prenderebbe in considerazione, nell'applicazione del calcolo, la nuova classificazione "Tossico" e pertanto lo si inserirebbe nella classe "I a".

DANIMARCA - CLAUSOLA di SALVAGUARDIA

La Danimarca ha invocato l'art.23 della Direttiva 79/831 che, al punto 1, così recita :

"Se uno Stato membro constata, in base a una motivazione circostanziata, che una sostanza, benchè conforme alla presente direttiva, può costituire a causa della sua classificazione, imballaggio o etichettatura, un pericolo per l'uomo o per l'ambiente, detto Stato può vietare temporaneamente o sottoporre a condizioni particolari nel proprio territorio l'immissione sul mercato di detta sostanza pericolosa. Esso ne informa immediatamente la Commissione e gli altri Stati membri, precisando i motivi che giustificano la sua decisione".

Il provvedimento, che andrà in vigore in Danimarca il prossimo 1 Maggio 1988, prevede l'etichettatura di 13 solventi con la frase R 48 a causa di presunte proprietà neurotossiche (Sindrome dei pittori danesi) e la classificazione come cancerogeni di circa 23 sostanze.

Di queste ultime, per quanto a ns. conoscenza, le seguenti :

- Cloroformio (R 40)
- 1,4-Diossano (R 40)
- Cloruro di metilene (R 40)
- Tetracloroetilene (R 40)
- Tricloroetilene (R 40)
- 1,2-Dicloroetano (R 45)

l'allegato della Direttiva preparati solventi.

b)

hanno già avuto un giudizio pressochè definitivo
sono ancora in discussione.

ora non è stata pubblicata (G.U.C.E.) alcuna decisione

..*.*.*.*.*.*.*

Non abbiamo ritenuto necessario riferire, in questa sede, sui dettagli riguardanti le tecniche di classificazione riportate nelle normative, cui espressamente rinviamo. Ci riserviamo tuttavia di discutere tali tecniche in sede di esposizione verbale.

SOSTANZE DA DECRETO DEL MINISTERO DELLA SANITA' 17.10.84

C L A S S E I

SOSTANZE ALTAMENTE TOSSICHE (O MOLTO TOSSICHE) E TOSSICHE

Sottoclasse I/a

CLASSIFICAZIONE (D.M. n.555 del 25/7/87)

SOSTANZA	N.CEE	SIMB.	R	S	NOTE
SOLFURO DI CARBONIO	006-003-00-3	F-T	12-26	27-29-33-43-45	/
BENZENE	601-020-00-8	F-T	45-11-23/24/25-48	53-16-29-44	E
TETRACLOROMETANO	602-008-00-5	T	26/27	2-38-45	/
1,1,2,2-TETRACLOROETANO	602-015-00-3	T	26/27	2-38-45	/
PENTACLOROETANO	602-017-00-4	T	26/27	1-38-45	/
NITROBENZENE	609-003-00-7	T	26/27/28-33	28-36/37-45	/
ANILINA	612-008-00-7	T	23/24/25-33	28-36/37-44	/
1,1,2,2-TETRABROMOETANO	602-016-00-9	T	26-36	1-24-27-45	/
2-PROPEN-1-OLIO (ALCOOL ALLILICO)	603-015-00-6	F-T	11-26-36/37/38	16-39-45	/
1,2-DIBROMOETANO	602-010-00-6	T	45-23/24/25-36/ /37/38	53-44	E
2-CLOROETANOLO	603-028-00-7	T	26/27/28	7/9-28-45	/

Sottoclasse I/b

2,2 DICLOROETILETERE	603-029-00-2	T	10-26/27/28-40	7/9-27-38-45	/
FENOLO	604-001-00-2	T	24/25-34	2-28-44	/
CRESOLO	604-004-00-9	T	24/25-34	2-28-44	C
ALDEIDE 2-FURILICA (FURFUROLO)	605-010-00-4	T	23/25	24/25-44	/
PIPERIDINA	613-027-00-3	F-T	11-23/24-34	16-26-27-44	/

Sottoclasse I/c

CLASSIFICAZIONE (D.M.n.555 del 25/7/87)

SOSTANZE	N.CEE	SIMB.	R	S	NOTE
1-BROMOPROPANO	602-019-00-5	F-T	11-26/27/28	7/9/-29-45	/
METANOLO	603-001-00-X	F-T	11-23/25	2-7-16-24	/
ACETONITRILE	608-001-00-3	F-T	11-23/24/25	16-27-44	/
2-ESANONE (METIL- BUTILCHETONE)	606-030-00-6	T	10-23/24-40	21-23-44	/

C L A S S E I I

SOSTANZE NOCIVE

Sottoclasse II/a

1,1,2-TRICLOROETANO	602-014-00-8	Xn	20/21/22	9	/
ALCOOL FURFURILICO	603-018-00-2	Xn	20/21/22	/	/
4-METILPENT-3-EN-2- ONE (OSS.DI MESITILE)	606-009-00-1	Xn	10-20/21/22	25	/
PIRIDINA	613-002-00-7	F-Xn	11-20/21/22	26-28	/
TRICLOROMETANO. (CLOROF.)	602-006-00-4	Xn	20	2-24/25	/
1,2-DICLOROBENZENE	602-034-00-7	Xn	20	24/25	/
1-NITROPROPANO	609-001-00-6	Xn	10-20/21/22	9	/
2-NITROPROPANO	609-002-00-1	T	45-10-20/22	53-9-44	E
1,2-DICLOROETANO	602-012-00-7	F-Xn	11-20	7-16-29-33	/
MONOCLOROBENZENE	602-033-00-1	Xn	10-20	24/25	/
1-CLORO-1-NITROPROPANO	610-007-00-6	Xn	20/22	/	/
ESANO MISCELA DI ISOMERI					
CONT. + DI 5% N-ESANO	601-007-01-4	F-Xn	11-20/21-40	9-16-23	/
1,4-DIOSSANO	603-024-00-5	F-Xn	11-19-20	9-16-33	/

Sottoclasse II/b

CLASSIFICAZIONE (D.M.n.555 del 25/7/87)

SOSTANZE	N.CEE	SIMB.	R	S	NOTE
DIBROMOMETANO (BROM.DI MET.)	602-003-00-8	Xn	20	24	/
1,1-DICLOROETANO (CLOR.DI ETILID.)	602-011-00-1	F-Xn	12-20	7-16-29-33	/
DICLOROPROPANO	602-020-00-0	F-Xn	11-20	9-16-29-33	C
1,1-DICLOROETILENE (CL.DI VINILE)	602-025-00-8	F-Xn	12-20-40	7-16-29	D
1,2-DICLOROETILENE	602-026-00-3	F-Xn	11-20	7-16-29	/
TRICLOROETILENE (TRIELINA)	602-027-00-9	Xn	20/22	2-25	/
TETRACLOROETILENE (PERCLOROETIL.)	602-028-00-4	Xn	20/22	2-25	/
N,N-DIMETILFORMAMIDE	616-001-00-X	Xn	20/21-36	26-28-36	/
NITROMETANO	609-036-00-7	Xn	5-10-22	41	/
NITROETANO	609-035-00-1	Xn	10-20/22	9-25-41	/
N,N-DIMETILACETAMMIDE	616-011-00-4	Xn	20/21-36	26-28-36	/
2-BUTOSSIETANOLO (BUTILGLICOL)	603-014-00-0	Xn	20/21/22-37	24/25	/

Sottoclasse II/c

DIMETILCARBONATO	607-013-00-6	F-Xn	11-20/21/22	9-29	/
OLIO DI TREMENTINA	650-002-00-6	Xn	10-20/21/22	2	/
2-METILCICLOESANONE	606-011-00-2	Xn	10-20	25	/
2-ETILBUTANOLO	603-051-00-2	Xn	21/22	/	/
ALCOOL BENZILICO	603-057-00-5	Xn	20/22	26	/
2,4-PENTADIONE (ACETILACETONE)	606-029-00-0	Xn	10-22	21-23-24/25	/
O-METILSTIRENE	601-028-00-1	Xn	20	24	/
ETILBENZENE	601-023-00-4	F-Xn	11-20	16-24/25-29	/
1,1,1-TRICLOROETANO (METILCLOROF.)	602-013-00-2	Xn	20/22	2-25	/
MONOCLOROPROPANO	602-018-00-X	F-Xn	11-20/21/22	9-29	C
MONOCLOROPENTANO	602-022-00-1	F-Xn	11-20/21/22	9-29	C

CLASSIFICAZIONE (D.M.n.555 del 25/7/87)

SOSTANZE	N.CEE	SIMB.	R	S	NOTE
XILENE	601-022-00-9	Xn	10-20	24/25	C
TOLUENE	601-021-00-3	F-Xn	11-20	16-29-33	/
CICLOESANONE	606-010-00-7	Xn	10-20	25	/
2-METOSSIIETANOLO (METILGL.)	603-011-00-4	Xn	10-20/21/22-37	24/25	/
Sottoclasse II/d					
CICLOESANOLO	603-009-00-3	Xn	20/22-37/38	24/25	/
2-METILCICLOESANOLO	603-010-00-9	Xn	20	24/25	/
BUTANOLO, eccetto ALCOOL					
TERZ-BUTILICO	603-004-00-6	Xn	10-20	16	C
2-METILPROPAN-2-OLO					
(ALCOOL TERZ-BUTILICO)	603-005-00-1	F-Xn	11-20	9-16	/
GLICOL ETILENICO	603-027-00-1	Xn	22	2	/
ALCOOL AMILICO, eccetto					
ALCOOL AMILICO TERZ.	603-006-00-7	Xn	10-20	24/25	C
2-METILBUTAN-2-OLO (ALCOOL					
AMILICO TERZ.)	603-007-00-2	F-Xn	11-20	9-16-24/25	/
2-ETOSSIIETIL ACETATO					
(ETILGLICOL ACETATO)	607-037-00-7	Xn	10-20/21	24	/
2-BUTOSSIIETIL ACETATO					
(BUTILGLICOL ACETATO)	607-038-00-2	Xn	20/21	24	/
1-(2-BUTOSSI-PROPOSSI)					
-2-PROPANOLO (ETERE MONOBU-					
TULICO DEL DIPROPILENGL.)	603-050-00-7	Xn	21/22	/	/
1-ESANOLO	603-059-00-6	Xn	22	24/25	/
2-EPTANONE (METILAMILCHET.)	606-024-00-3	Xn	10-22	23	/

CLASSIFICAZIONE (D.M.n.555 del 25/7/87)

SOSTANZA	N.CEE	SIMB.	R	S	NOTE
2-METOSSIIETIL-ACETATO/ (METILGLICOLE ACETATO)	607-036-00-1	Xn	10-20/21	24	/
TETRAIDROTIOFENE 1,1-DIOS- SIDO (SULFOLANO)	016-031-00-8	Xn	22	25	/
DICLOROMETANO (CLORURO DI METILENE)	602-004-00-3	Xn	20	24	/
2-ISOPROPOSSIETANOLO (ISOPROPILGLICOL)	603-013-00-5	Xn	20/21-36	24/25	/
<u>SOSTANZE CORROSIVE</u>					
ANIDRIDE ACETICA	607-008-00-9	C	10-34	26	/
ANIDRIDE PROPIONICA	607-010-00-X	C	34	26	/
1,2-DIAMINOETANO (ETILEN- DIAMMINA)	612-006-00-6	C	10-21/22-34-43	9-26-36/37/39	/
2-ETOSSIIETANOLO (ETILGLIC.)	603-012-00-X	Xi	10-36	24	/
TETRAIDROFURANO	603-025-00-0	F-Xi	11-19-36/37	16-29-33	/
ISOPROPENILBENZENE (METILSTIRENE)	601-027-00-6	Xi	10-36/37	/	/
MESITILENE	601-025-00-5	Xi	10-37	/	/
STIRENE	601-026-00-0	Xi	10-36/37	/	D
2,6-DIMETIL-EPTAN-4-ONE (DIISOBUTILCHETONE)	606-005-00-X	Xi	10-37	24	/
1,1-DIETOSI-ETANO (ACETALE)	605-015-00-1	F-Xi	11-36/38	9-16-33	/
4-IDROSSI-4-METIL-PENTAN 2-ONE- (DIACETONALCOOL)	603-016-00-1	Xi	36	24/25	/
2-METIL-2,4-PENTADIOLO	603-053-00-3	Xi	36/38	/	/
DI-n-BUTIL-ETERE	603-054-00-9	Xi	10-36/37/38	/	/

SOSTANZE IRRITANTI

CLASSIFICAZIONE (D.M.n.555 del 25/7/87)

SOSTANZA	N.CEE	SIMB.	R	S	NOTE
5-METIL-3-EPTANONE	606-020-00-1	Xi	10-36/37	23	/
3-BUTOSSI-2-PROPANOLO (ETERE BUTILICO DEL PROPILENGLICOLE)	603-052-00-8	Xi	36/38	/	/
n-METIL-2-PIRROLIDONE	606-021-00-7	Xi	36/38	41	/
TETRAIDRO-2-FURILMETANOLO (ALCOOL TETRAIDROFURFURILICO)	603-061-00-7	Xi	36	39	/
2,5 BIS (IDROSSIMETILE) TETRAIDROFURANO	603-062-00-2	Xi	36/37/38	39	/
p-PENTA-1,8(9)-DIENE(DIPENTENE)	601-029-00-7	Xi	10-38	28	/
PROPILBENZENE e ISOPROPILBENZENE (CUMENE)	601-024-00-X	Xi	10-37	/	/
4-METILPENTAN-2-OLO (METILISOBUTILCARBINOLO)	603-008-00-8	Xi	10-37	24/25	/
3,5,5-TRIMETIL-2-CICLOESEN-(1)-ONE (ISOFORONE)	606-012-00-8	Xi	36/37/38	26	/

P. CARDILLO

STAZIONE SPERIMENTALE PER I
COMBUSTIBILI - SAN DONATO MILANESE

INFIAMMABILITA' E REATTIVITA'
DEI SOLVENTI

INFIAMMABILITA' E REATTIVITA' DI SOLVENTI

Paolo Cardillo

Stazione sperimentale per i Combustibili, San Donato Milanese

Caratteristiche di infiammabilita'

Miscele di vapori di solventi - aria sono infiammabili solo entro un ristretto intervallo di concentrazione: il limite inferiore L_i e il limite superiore L_s .

I limiti di infiammabilita' o di esplosibilita' (i due termini sono sinonimi) sono solitamente espressi come percentuale in volume del combustibile nella miscela aria-combustibile. La Tabella 1 riporta i limiti di infiammabilita' di alcuni solventi (1,2).

Miscele in cui la concentrazione del solvente e' al di sotto del limite inferiore o al di sopra del limite superiore non sono infiammabili: i due limiti di infiammabilita' rappresentano quindi la minima e la massima quantita' di combustibile che puo' sostenere la propagazione della fiamma.

Molti solventi hanno un intervallo di infiammabilita' abbastanza ristretto; e' allora relativamente facile - in pratica - evitare di manipolarli in condizioni pericolose. Altri hanno un intervallo tanto esteso che soltanto loro miscele molto "ricche" o molto "povere" di combustibile si trovano al di fuori dei limiti pericolosi. Alcuni solventi (es. etere etilico) hanno il limite superiore particolarmente elevato.

In realta' l'intervallo di infiammabilita' comprende oltre alle fiamme normali anche le fiamme fredde (3). E' possibile distinguere due intervalli: il primo dall'1,70 al 9,5 % circa - relativo alla combustione ordinaria - e il secondo dal 19 al 46 % che riguarda le fiamme fredde.

Nella combustione ordinaria la temperatura dei gas di combustione supera generalmente i 1100 °C mentre nelle fiamme fredde la temperatura e' notevolmente piu' bassa (200 - 400 °C, ma talvolta anche inferiore a 100 °C).

Una ulteriore differenza consiste nella composizione dei gas combusti: nel caso delle fiamme fredde di idrocarburi e alcoli si ritrova soprattutto acetaldeide che e' praticamente assente nelle fiamme normali; nelle fiamme fredde dell'acetone (e in

quelle della maggior parte dei vapori organici) si ha formazione di perossidi.

Le fiamme fredde sono ottenute soprattutto con miscele ricche (in combustibile) mentre miscele sovraossigenate danno solitamente fiamme normali.

I valori sperimentali dei limiti di infiammabilità dipendono anche dalla forma, dal volume, dal rapporto tra diametro e lunghezza dell'apparecchiatura di prova, dalla temperatura e dalla pressione della miscela in esame all'atto dell'accensione e dalla presenza di inerti.

Calcolo dei limiti di infiammabilità

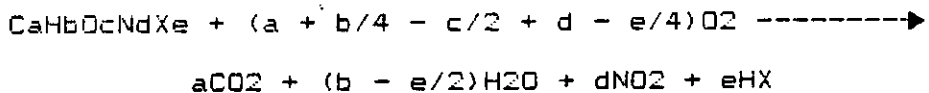
I tentativi per determinare i limiti di infiammabilità via calcolo, non hanno finora avuto successo.

Per tale ragione si è ancora costretti a determinarne sperimentalmente i valori o a ricavare relazioni empiriche confrontando tra loro più valori sperimentali.

a) caso di un composto singolo

Diversi AA (4-6) hanno proposto relazioni empiriche che consentono di ricavare con buona approssimazione i limiti di infiammabilità di combustibili, nel caso che questi siano troppo reattivi, troppo tossici o troppo alto bollenti per poter essere sottoposti a prove sperimentali. Per es., nella Tabella 2 è possibile notare che esiste una certa costanza nel rapporto tra L_i e L_s e la concentrazione stechiometrica C_{st} .

Per un solvente con formula $C_aH_bO_cN_dX_e$ la reazione di combustione è la seguente:



e la concentrazione stechiometrica di questo combustibile in aria è la seguente:

$$C_{st} = \frac{100}{1 + 4,773 \left(a + d + \frac{b - e - 2c}{4} \right)}$$

b) caso di miscele

Quando il combustibile non e' un composto singolo ma una miscela di piu' solventi e quindi non si trovano dati sperimentali sui limiti di infiammabilita' si puo' ricorrere a calcoli che si basano su criteri di additivita', partendo dai limiti dei singoli composti. Una regola molto usata e' quella di Le Chatelier, nota come "legge delle miscele". L'equazione e' la seguente:

$$Li = \frac{100}{\frac{c1}{l1} + \frac{c2}{l2} + \frac{cn}{ln}}$$

dove Li = limite inferiore di infiammabilita' della miscela in aria; c1,c2,....,cn = percentuale in volume di ciascun combustibile presente nella miscela, senza aria ne' gas inerti, cosicche' (c1+c2+...+cn) = 100 %; l1,l2,....,ln = limiti inferiori di infiammabilita' dei singoli componenti.

Rispetto alle miscele di combustibili gassosi la valutazione dell'infiammabilita' dei vapori in presenza del liquido e' piu' complessa in quanto le proporzioni relative dei singoli costituenti in equilibrio con il liquido ad una data temperatura generalmente non sono le stesse della liquida. La composizione dei vapori e' una funzione della tensione di vapore dei singoli componenti e della loro frazione molare nella fase liquida.

Se si assume l'equilibrio liquido-vapore, e' possibile stimare la composizione vapore - aria sopra una miscela liquida combinando le leggi di Dalton e Raoult e quindi valutarne l'infiammabilita' mediante la legge di Le Chatelier. L'equazione per una miscela binaria e' la seguente (7,8):

$$1/Li = (x1p1/l1 + x2p2/l2) / (x1p1 + x2p2)$$

dove Li = limite inferiore di infiammabilita' della miscela in aria; x1, x2 = frazione molare dei componenti 1 e 2; p1, p2 = tensione di vapore dei componenti 1 e 2; l1,l2 = limiti inferiori di infiammabilita' dei componenti 1 e 2.

Un'equazione analoga puo' essere ricavata per il limite superiore.

La legge di Le Chatelier e' utile quando la sua applicabi-

lita' e' stata provata sperimentalmente, altrimenti non puo' essere usata indiscriminatamente.

Dato che in presenza di piu' combustibili puo' esserci un effetto sinergico (il limite della miscela risulta piu' basso di quello previsto dalla legge di Le Chatelier), il criterio dell'additivita' deve essere considerato con estrema prudenza, soprattutto quando uno dei costituenti e' un vapore tipo etere o acetone capace di dar luogo al fenomeno delle fiamme fredde oppure quando si tratti di miscele di composti aventi strutture chimiche differenti.

Dall'esame della letteratura (2), la legge di Le Chatelier risulta valida per le miscele binarie o ternarie riportate in Tabella 3, mentre non risulta applicabile per le miscele della Tabella 4.

Miscela ibride solventi-polveri infiammabili

Per completare il discorso sui sistemi in cui sono presenti piu' combustibili vale la pena di accennare brevemente alle miscele ibride, costituite da polveri infiammabili disperse in un'atmosfera contenente vapori o gas infiammabili.

Questi sistemi si incontrano molto spesso nella pratica industriale, per es. quando si introduce un reattivo solido finemente suddiviso in un reattore contenente un solvente, oppure quando si deve liberare da un solvente un solido sotto forma di polvere, ecc.

Sulla base dei dati sperimentali disponibili (9), si ritiene che tali sistemi possano presentare notevoli pericoli di esplosione anche quando le concentrazioni dei singoli combustibili sono al di sotto dei loro limiti inferiori di infiammabilita' (i componenti della miscela possono cioe' esercitare uno sull'altro un effetto sinergico). In alcuni casi puo' anche essere usata la legge di Le Chatelier per prevedere le concentrazioni infiammabili, analogamente alle miscele gassose.

Punto di infiammabilita'

Nel caso di combustibili liquidi i limiti possono essere espressi oltre che in percentuale in volume anche in termini di temperatura.

La relazione tra limiti di temperatura e limiti di concentrazione e' illustrata nell'esempio seguente per l'alcol etilico. I suoi limiti di infiammabilita' in aria sono 3,3-19 % in vol. Alla pressione di 760 mmHg, il limite inferiore corrisponde ad una tensione di vapore di $760 \times 3,3/100 = 25,08$ mmHg e quello superiore ad una tensione di vapore di $760 \times 19/100 = 144,40$ mmHg.

Dalla Fig. 1 che riporta la curva della tensione di vapore

di alcuni solventi in funzione della temperatura, si vede che, per l'alcol etilico, questi due valori della tensione di vapore corrispondono alla temperatura di 12,7 e 43,3 °C, che sono i limiti di infiammabilità espressi in termini di temperatura.

In altre parole, se l'alcol etilico liquido entra in contatto con l'aria al di sotto di 12 °C, i suoi vapori non formano miscele infiammabili (non si raggiunge il 3,3 % in vol.); analogamente i suoi vapori non formano miscele infiammabili al di sopra di 44 °C (in questo caso si supera il limite superiore) supponendo che l'aria sia satura del vapore.

La temperatura più bassa alla quale il vapore sviluppato dal liquido forma con l'aria una miscela che si infiamma sotto l'azione di una sorgente di accensione è definita punto di infiammabilità (flash point). Il punto di infiammabilità è un'importante proprietà di un liquido infiammabile dal punto di vista della sicurezza, in quanto consente di valutare il pericolo di incendio e di esplosione connesso con le operazioni di immagazzinamento, maneggio e trasporto dei solventi (10-12).

I solventi con punto di infiammabilità relativamente basso richiedono particolari precauzioni, mentre punti di infiammabilità superiori a 60-70 °C perdono gradualmente il loro significato in relazione alla sicurezza.

La pressione influenza il punto di infiammabilità esattamente come influenza il punto di ebollizione: è possibile avere una miscela infiammabile molto al di sotto del punto di infiammabilità a pressione ambiente (es. sotto vuoto parziale) poiché ovviamente quanto più bassa è la pressione tanto maggiore sarà la tendenza delle molecole a lasciare la superficie del liquido.

È da tenere presente che quantità anche minime di sostanze più volatili sono sufficienti ad abbassare notevolmente il punto di infiammabilità di un liquido.

Da quanto visto in precedenza il punto di infiammabilità in vaso chiuso di un liquido può essere considerato come la temperatura a cui la tensione di vapore del combustibile risulta in una concentrazione di vapore sopra la superficie del liquido uguale al limite inferiore di infiammabilità in aria.

È possibile collegare il limite inferiore di infiammabilità al punto di infiammabilità e viceversa.

Riconsideriamo la Fig.1 e scegliamo come es. il n-decano. Il punto di infiammabilità è 46 °C e il limite inferiore

0,75 % in vol. Alla temperatura di 46 °C corrisponde una tensione di vapore di 5,7 mmHg. Da questo valore si ricava il limite inferiore del n-decano a pressione atmosferica nel modo seguente:

$$Li = 5,7 \times 100 / 760 = 0,75 \%$$

In maniera inversa, conoscendo il limite inferiore (0,75 %) dalla Fig.1 e' possibile ricavare il punto di infiammabilita' del n-decano (46 °C).

Infiammabilita' di nebbie

L'utilizzazione di liquidi infiammabili e', in genere, considerata sicura quando si opera all'aperto, ad una temperatura inferiore al punto di infiammabilita'. Tuttavia, non a tutti e' noto che una nebbia di un solvente liquido in aria puo' essere infiammabile anche se e' cosi' poco volatile da non essere presente in quantita' apprezzabile nella fase vapore.

E' pertanto evidente che in presenza di nebbie non ha significato, per quanto riguarda la sicurezza, riferirsi al punto di infiammabilita'.

Dispersioni di gocce in aria possono formarsi nei processi di nebulizzazione di liquidi o nei processi di condensazione dei vapori (13). Le dimensioni delle gocce nelle nebbie variano da 0,5 a 10 μ . Non sono disponibili in letteratura dati che indichino l'influenza delle dimensioni delle gocce sull'esplosivita' delle nebbie. Quando il diametro delle gocce e' molto piccolo, il limite inferiore di infiammabilita' delle nebbie (espresso come concentrazione del combustibile nella miscela con aria) coincide praticamente con quello che si ha in fase vapore, in quanto le gocce vaporizzano completamente prima di essere interessate alla combustione. Molto meno si sa sul limite superiore in quanto le nebbie "concentrate" non sono uniformi ed e' possibile una propagazione della fiamma che interessa soltanto le zone di minore concentrazione.

Punto di infiammabilita' di miscele

Il punto di infiammabilita' di una miscela di liquidi non corrisponde necessariamente con quello del suo costituente a piu' basso punto di infiammabilita', ma puo' essere piu' alto o piu' basso.

Se a un liquido di dato punto di infiammabilita' ne aggiungiamo un altro con punto di infiammabilita' piu' alto, dovrem-

mo, in generale, aspettarci che il punto di infiammabilita' della miscela giaccia tra quelli dei due liquidi presi separatamente. Frequentemente, invece, la miscela ha un punto di infiammabilita' piu' basso di quello dei due combustibili. Cio' e' dovuto alla formazione di una miscela azeotropica con una tensione di vapore piu' bassa di quella dei suoi costituenti.

In tali condizioni si raggiunge una concentrazione di vapori sufficiente per l'accensione a una temperatura piu' bassa rispetto ai punti di infiammabilita' dei singoli combustibili.

Un altro caso importante si ha con miscele di liquidi classificate come non infiammabili ma che lo possono diventare dopo un certo tempo. Per es., e' possibile aggiungere sufficiente tetracloruro di carbonio alla benzina in modo che la miscela non sia piu' infiammabile.

Tuttavia, ristagnando la miscela in un recipiente aperto, il residuo mostrera' prima un alto punto di infiammabilita', che si abbassera' progressivamente fino ad avvicinarsi a quello della benzina.

Valori sperimentali dei flash point di singoli liquidi sono reperibili in letteratura (14-17) ma spesso l'interesse pratico e' focalizzato sul punto di infiammabilita' di miscele multicomponenti dei seguenti tipi:

- a) miscele in cui tutti i componenti sono infiammabili;
- b) miscele in cui alcuni componenti non sono infiammabili.

I componenti non infiammabili solitamente hanno un effetto inibente, nel senso che l'intervallo di infiammabilita' della miscela risultera' piu' ristretto o addirittura annullato.

Questa inibizione in fase vapore puo' avvenire sia con un meccanismo fisico per cui il componente si comporta come un gas inerte (diluizione termica) che chimico.

L'effetto inibitore esercitato sulla miscela di vapori in equilibrio con la miscela liquida dipende dalla tensione di vapore del componente non infiammabile rispetto a quella del componente infiammabile (18,19).

La tabella 5 riporta un esempio di variazione del punto di infiammabilita' di miscele chetoni e idrocarburi clorurati (20).

Miscele di tipo b) sono comunemente incontrate nell'industria come pure nel campo della protezione antincendio; si tratta spesso di speciali miscele di solventi la cui composizione e' scelta per ottenere specifiche proprieta' o di miscele preparate per rendere non pericoloso un processo (es. la diluizione con acqua di solventi polari, l'aggiunta di idrocarburi

alogenati ad idrocarburi liquidi, ecc.).

Nel caso di miscele liquide contenenti idrocarburi o alcoli infiammabili e idrocarburi alogenati che agiscono da inibitori in fase gassosa (es. CCl_4), e' possibile avere l'accensione dei vapori anche quando nella determinazione secondo i metodi normalizzati la miscela non rivela alcun punto di infiammabilita' (21). Il fenomeno puo' essere spiegato mediante i due grafici della figura 2. Nel primo e' raffigurata la regione di infiammabilita' per la miscela vapore del combustibile-vapore dell'inibitore-aria. Nel secondo e' rappresentata con la linea tratteggiata la variazione della composizione della miscela gassosa sovrastante il liquido all'aumentare della temperatura. Il punto di intersezione con la regione di infiammabilita' corrisponde approssimativamente al punto di infiammabilita' del liquido.

La miscela i cui vapori sono rappresentati dalla linea continua non presenta punto di infiammabilita'. Tuttavia, se a partire dal punto A la miscela viene diluita con aria, la concentrazione dei due componenti si sposta lungo la retta A-O.

Quando la diluizione e' tale da portare la miscela al punto B, si puo' avere accensione se e' presente una opportuna sorgente di energia.

Benche' questa anomalia si riferisca ad una miscela liquida di tipo particolare, e' tuttavia da prendere in seria considerazione il fatto che si possa avere accensione o esplosione di miscele che in base alla determinazione del punto di infiammabilita' risultano non infiammabili.

Energia di accensione

Per accendere una miscela combustibile - aria, compresa entro i limiti di infiammabilità, è necessaria la presenza di un innesco (scarica elettrica, filamento caldo, fiamma, ecc.).

Tali sorgenti di accensione differiscono grandemente per quanto riguarda l'energia fornita, l'intervallo di tempo in cui la forniscono e il livello di temperatura raggiunto.

L'energia di accensione varia con la composizione della miscela (es. Fig. 3): essa è minima nei dintorni della concentrazione stechiometrica ed aumenta in prossimità dei limiti.

Nella Tabella 6 sono riportate le energie di accensione di alcuni solventi (22).

Temperatura di autoaccensione

La temperatura di autoaccensione è la temperatura più bassa alla quale una miscela combustibile-comburente si accende spontaneamente. Al di sotto di questa temperatura, per provocare l'accensione della miscela, si deve usare una sorgente esterna (un innesco) mentre al di sopra ciò non è necessario.

La temperatura di autoaccensione può essere definita solo tenendo conto del sistema in cui la determinazione viene effettuata. Così, sperimentando in sistemi in flusso, in sistemi statici, in reattori di differenti materiali, ecc. si ottengono differenti temperature di autoaccensione (23).

Per es., nella Tabella 7 sono riportate le temperature di autoaccensione di alcuni solventi ottenute con dispositivi sperimentali differenti. I dati sono stati scelti proprio per enfatizzare queste discrepanze.

Per questa ragione, le temperature di autoaccensione non possono essere considerate come valori fondamentali. La temperatura di autoaccensione risente degli stessi fattori che influenzano la velocità delle reazioni in fase gassosa:

- 1) volume del reattore e geometria (rapporto superficie/volume)
- 2) stechiometria (rapporto combustibile/ossigeno)
- 3) presenza di inerti (N₂, CO₂, vapor d'acqua, ecc.)
- 4) pressione
- 5) fiamme fredde

- 6) ritardo all'accensione
- 7) presenza di additivi
- 8) effetti superficiali (catalisi)
- 9) stato fisico del combustibile (nebbia, vapore)

Così per es., una miscela contenente 1,5-3,75-7,65 % in volume di pentano in aria si infiamma rispettivamente a 548-502-476 °C.

L'effetto del volume del contenitore è mostrato dall'es. del solfuro di carbonio: in un pallone di 200 ml la temperatura di accensione è 120°C; in un pallone da 1 litro è 110°C mentre in un pallone da 10 litri è 96 °C. In un contenitore di quarzo il benzene si accende a 571°C, in un contenitore di ferro a 678°C, in un contenitore di zinco a 721 °C.

Date le notevoli differenze riscontrate dai diversi AA e buona norma, per garantire il più alto margine di sicurezza, scegliere tra i valori riportati in letteratura, per una data sostanza, quello più basso. Nella Tabella 1 sono riportate le temperature di autoaccensione di alcuni solventi. In generale, e soprattutto in una serie omologa, la temperatura di autoaccensione diminuisce all'aumentare del peso molecolare; questo è illustrato nella Tabella 8 per due differenti serie di solventi organici.

Nel considerare la temperatura di accensione dei solventi non bisogna dimenticare il fenomeno delle fiamme fredde: si può avere una fiamma fredda anche a temperature di qualche centinaio di gradi più basse rispetto all'autoaccensione (Tabella 9).

Violenza delle esplosioni

Il termine "violenza" ha solo un significato intuitivo; gli effetti di un'esplosione possono essere espressi con grandezze fisiche misurabili: per es. pressione massima che si origina durante l'esplosione e velocità massima di aumento della pressione (Fig. 4).

Dalla conoscenza di tali parametri si ricavano orientamenti verso l'impiego di materiali più resistenti o di spessori maggiori o di dispositivi di sicurezza. La pressione che si genera in seguito ad un'esplosione dipende dalla quantità totale di energia svolta durante la combustione ed è funzione della concentrazione di combustibile presente nella miscela; pertanto la pressione massima dovrebbe ottenersi nei dintorni della quantità stechiometrica del combustibile (Fig. 5).

Nella tabella 10 sono riportati i ΔP e i dp/dt di alcuni solventi (24).

Aggiunta di inerti

Le esplosioni possono essere evitate tenendo la percentuale di ossigeno al di sotto di un dato valore. Questo può essere fatto aggiungendo un gas inerte (azoto, CO₂, ecc.) alla miscela.

L'aggiunta del diluente abbassa fortemente il limite superiore del combustibile, senza far variare sensibilmente il limite inferiore. In tal modo il campo di infiammabilità si restringe sempre più; continuando nell'aggiunta fino a che i due limiti praticamente coincidono si delimita il "diagramma di infiammabilità" entro il quale tutti i punti corrispondono a miscele la cui composizione permette la propagazione della fiamma; al di fuori della penisola tutti i punti corrispondono a miscele non infiammabili.

Si può dare la seguente spiegazione: al limite inferiore, nella miscela c'è più ossigeno di quello che è necessario per la combustione. Perché una fiamma si propaghi, l'eccesso di ossigeno deve essere portato alla temperatura della fiamma pur senza che esso prenda parte alla reazione (non contribuisce quindi alla conservazione della fiamma tramite il calore di reazione). Perciò è irrilevante per la posizione del limite inferiore se si sostituisce questo ossigeno non necessario alla combustione con il gas inerte, considerando che le capacità termiche di questi gas non differiscono molto.

Al limite superiore invece c'è meno ossigeno di quanto sarebbe necessario per la combustione di tutto il combustibile presente.

Se nella miscela si fa variare, a vantaggio o a svantaggio del gas inerte, la concentrazione dell'ossigeno varia la quantità di combustibile che può essere bruciata in una fiamma e conformemente a ciò anche il valore del limite di infiammabilità. Variando il tipo di gas inerte (Fig. 6) si hanno spostamenti quantitativi dei limiti a causa delle differenti capacità termiche.

Ad es., l'anidride carbonica ha una capacità termica maggiore dell'azoto; perciò l'intervallo di infiammabilità è più ristretto che in azoto.

Per comprendere il significato pratico di una penisola di infiammabilità consideriamo la Fig. 7 che mostra le relazioni di infiammabilità tra il solvente X-aria e azoto diluente.

I punti lungo la linea abcd rappresentano miscele costituite solo da aria e combustibile. Il punto a corrisponde alla percentuale di O₂ nell'aria, i punti b e c sono rispettivamente L_i e L_s.

Consideriamo il punto d: questa miscela, costituita dal 16% di combustibile e dall'84 % di aria, è al di sopra del limite superiore. Se si aggiunge aria alla miscela, la percentuale di combustibile diminuisce; quando si raggiunge il punto c la miscela diventa infiammabile e rimane infiammabile per ulteriori diluizioni con aria fino a quando non si raggiunge b; a questo punto la miscela diventa nuovamente non infiammabile.

Consideriamo adesso il punto e nella zona B: questa miscela è costituita dal 10 % di combustibile, dal 45 % di azoto diluente e dal $100 - (10 + 45) = 45$ % di aria.

Se si diluisce con aria questa miscela, la sua composizione cambia lungo la linea retta ea. La miscela diventa infiammabile quando la composizione raggiunge il punto f (7% di combustibile, 30 % di azoto diluente, 63% di aria) e rimane infiammabile fino a quando non si raggiunge g, dopo di che diventa ancora non infiammabile; l'ulteriore aggiunta di aria sposta la composizione fino al punto a.

Se si desidera diluire la miscela al punto e con aria e nello stesso tempo evitare la zona di infiammabilità, si deve aggiungere azoto fino a quando non si raggiunge la linea ah. A questo punto, l'aggiunta di aria ad ogni miscela la cui composizione giace al di sotto della linea ah, non la rende infiammabile poiché la composizione non passa attraverso la zona di infiammabilità.

Ossigeno minimo

Dal diagramma di infiammabilità è possibile determinare, con semplici considerazioni geometriche, la percentuale minima di ossigeno che consente ancora la propagazione della fiamma (Fig. 8).

Tutte le miscele che giacciono sulle rette parallele al lato CN del triangolo (ossidante zero) hanno un contenuto costante di ossigeno (in quanto è costante la somma inerte + combustibile); la retta tangente al diagramma di infiammabilità è quella che dà la concentrazione minima di ossigeno.

In alcuni casi (es. solfuro di carbonio, Fig. 9) il diagramma è talmente esteso che l'ossigeno minimo si può avere in corrispondenza del limite superiore.

Al di sotto del valore critico dell'ossigeno minimo, nessuna miscela combustibile-aria-diluente risulta infiammabile.

Influenza della temperatura

La temperatura influenza notevolmente le caratteristiche di infiammabilità, in quanto agisce sulla tensione di vapore, sulla velocità di reazione, sui limiti di infiammabilità, sulla velocità di propagazione della fiamma, sulla tendenza all'autoaccensione, ecc.

Solitamente, un aumento di temperatura produce un allargamento dell'intervallo di infiammabilità, cioè il limite inferiore si abbassa mentre quello superiore si alza (Fig.10).

Dalla figura si nota che i limiti variano linearmente con la temperatura e che l'effetto si fa sentire soprattutto sul limite superiore.

Allargandosi l'intervallo di infiammabilità all'aumentare della temperatura, aumenta anche la quantità di inerte da aggiungere per rendere la miscela non infiammabile (Fig. 11) e quindi diminuisce l'ossigeno minimo.

Influenza della pressione

Anche la pressione influenza la velocità di reazione, la velocità di propagazione della fiamma e i limiti di infiammabilità.

Una diminuzione della pressione risulta in un abbassamento del punto di infiammabilità.

Di conseguenza, liquidi con punto di infiammabilità superiore alla temperatura ambiente alla pressione di 1 atmosfera, possono formare miscele infiammabili a pressione inferiore.

In generale, pressioni più alte tendono ad allargare l'intervallo di infiammabilità, pressioni più basse a restringerlo.

Abbassando la pressione i limiti di infiammabilità si avvicinano tra loro: a livelli di pressione molto bassi la propagazione della fiamma può risultare talmente ostacolata che la miscela diventa non esplosiva (Fig. 12).

Aumentando la pressione, invece, l'intervallo di infiammabilità si estende, soprattutto come conseguenza dell'innalzamento del limite superiore. In pratica, tuttavia, l'effetto della pressione sui limiti di infiammabilità non è sempre facilmente prevedibile in quanto non si esercita sempre nello stesso senso ma è alquanto specifico di ciascuna miscela.

Esplosioni di nubi non confinate di vapori

Il rilascio di grandi quantità di gas o vapori infiammabili all'aperto, in condizioni non confinate, costituisce un problema relativamente nuovo. Sebbene incidenti di questo genere siano sempre avvenuti, il fenomeno ha cominciato ad attirare l'attenzione dei ricercatori soprattutto dopo l'esplosione di Flixborough del 1974 (25), con le sue drammatiche conseguenze.

Ancora oggi le informazioni disponibili sono lontane dall'essere complete o conclusive e, probabilmente, rimarranno tali ancora per molti anni.

L'aumentata frequenza di tali esplosioni all'aperto viene attribuita alla tendenza a costruire impianti sempre più grandi, ad impiegare processi in condizioni sempre più spinte su quantità di sostanze sempre maggiori.

In letteratura sono riportate analisi dettagliate di alcuni degli incidenti avvenuti (26-28). Tra i solventi che hanno dato luogo ad esplosioni non confinate troviamo l'etere dimetilico, l'alcol isopropilico, il cicloesano (Flixborough) e il cloruro di etile.

Reattività

I solventi, oltre che per il loro potere solvente, vengono spesso utilizzati come mezzo di reazione. Molti solventi però non sono affatto "inerti" ed è quindi essenziale che il solvente non reagisca pericolosamente con i reagenti disciolti in esso e, soprattutto, che sia stabile di per sé.

Non bisogna inoltre dimenticare il pericolo derivante dalla formazione di perossidi (29).

La reattività dei solventi - qui intesa come fonte di reazioni incontrollabili o di decomposizione - costituisce un problema molto più complesso rispetto a quello rappresentato dall'infiammabilità.

Nel caso dell'infiammabilità, infatti, si ha a che fare solo con la reazione di combustione; mentre il numero delle combinazioni e delle reazioni in cui possono entrare i solventi è praticamente illimitato.

In letteratura (30) sono riportati numerosissimi esempi di reazioni, in cui erano coinvolti solventi, che sono sfuggite al controllo e che hanno provocato esplosioni. Molti di questi incidenti, almeno inizialmente, sono risultati inspiegabili perché provocati da combinazioni ritenute erroneamente innocue.

Un esempio recente è fornito dall'esplosione provocata da una miscela di propionil cloruro e diisopropil etere (31).

Semplici considerazioni termochimiche avrebbero potuto evitare l'incidente. Altri incidenti si sarebbero potuti evitare semplicemente ricordando che può essere molto pericoloso miscelare un solvente (combustibile) con un ossidante forte (32).

Poiché è praticamente impossibile passare in rassegna la reattività di tutti i solventi, limitiamo l'esame ad alcuni casi di cui si è occupata la Stazione sperimentale per i Combustibili.

Dimetil solfossido

Il dimetil solfossido (DMSO) ha trovato largo impiego come solvente e come mezzo di reazione. A causa delle sue particolari proprietà (33), molte reazioni organiche sono state studiate in DMSO. L'impiego come mezzo di reazione è però ostacolato dalla reattività esplosiva con numerosi alogenuri alchilici e arilici (per es., cloruro di acetile, bromuro di etile, cloruro

di benzoile) e composti tipo cloruro di solfonil benzene, cloruro di tionile e di fosforile nonché con l'anidride fosforica (34).

Le esplosioni avvenute durante reazioni di questi composti in DMSO sono state attribuite soprattutto alla polimerizzazione esotermica della formaldeide che si forma (34,35)

Si sono avute esplosioni anche in altre reazioni in DMSO, in condizioni sia acide che basiche (36-38). Il DMSO presenta quindi una potenziale pericolosità che non deve essere ignorata.

Il DMSO, inoltre, contrariamente a quanto riportano i bollettini commerciali, è anche capace di decomporsi esotermicamente a 192 °C ($\Delta H_{dec} = 650 \text{ J/g}$) (appena al di sopra del suo punto di ebollizione, 189 °C) liberando una notevole quantità di gas (paraformaldeide, dimetilsolfuro, dimetildisolfuro, bismetiltio-metano, ecc.) come è stato recentemente accertato mediante prove di calorimetria adiabatica ARC (Fig. 13) (39).

La decomposizione si manifesta anche in atmosfera inerte (azoto) e anche in presenza di sostanze ritenute in precedenza capaci di ostacolarla (Na_2CO_3 , ZnO) (38).

Almeno inizialmente il DMSO in aria si decompone con un meccanismo di tipo radicalico.

I risultati sperimentali (39) mostrano che la pressione massima di decomposizione e la velocità massima di aumento della pressione possono superare 60 bar e 4 bar/min già con un grado di riempimento del portacampione relativamente basso.

Dimetilformammide e dimetilacetammide

Anche la dimetilformammide (DMF) e la dimetilacetammide (DMAC) vengono largamente utilizzate come mezzo di reazione per il loro eccellente potere solvente verso un gran numero di sostanze (40,41). In letteratura (42-46) sono tuttavia riportati numerosi esempi di reazioni effettuate in presenza di DMF e DMAC che hanno avuto un decorso esplosivo.

Particolarmente pericolose risultano le reazioni con composti alogenati (30).

Recentemente è stata studiata la stabilità termica di miscele DMF/ CCl_4 (47) e DMAC/ CCl_4 (48) in diversi rapporti e in presenza e in assenza di polvere di ferro mediante DSC e calorimetria adiabatica ARC.

Le miscele 1:1 reagiscono esotermicamente con notevole aumento di pressione rispettivamente a 97 °C (DMF) e 91 °C (DMAC) in assenza di polvere di ferro e a 56 °C (DMF) e 71 °C (DMAC) in presenza dello 0,5% in peso di polvere di ferro (Fig. 14-17).

BIBLIOGRAFIA

- [1] H.F. Coward, G.W. Jones - US BOM Bull. 503, 1952
- [2] M.G. Zabetakis - US BOM Bull. 627, 1965
- [3] R.D. Coffee - AIChE Loss Prevention, 1374 (1980)
- [4] A.A. Shimy - Fire Technology, 6 [2] 135 (1970)
- [5] C.J. Hilado - J. Fire Flamm., 6 [2] 130 (1975)
- [6] C.J. Hilado, H.J. Cumming - Fire Technology, 13 [3] (1977)
- [7] W.A. Affens, J.E. Johnson, H.W. Carhart - J.Chem.Eng. Data, 6 613 (1961)
- [8] W.A. Affens - J.Chem.Eng.Data, 11 197 (1966)
- [9] F. Cardillo, E.J. Anthony - Riv. Combustibili, 32 390 (1978)
- [10] J.H. Burgoyne, G. Williams Leir - Fuel, 28 145 (1949)
- [11] J.H. Burgoyne, A.F. Roberts, J. Alexander - J. Inst. Petr., 53 338 (1961)
- [12] J.T. Dehn - Comb. Flame, 24 231 (1975)
- [13] J. Eichhorn: Mist can cause explosions. In "Fire Protection Manual for Hydrocarbon Processing Plant", C.H. Vervalin Ed., Gulf Publishing Co., Houston, 1975, p.170
- [14] National Fire Protection Association: Properties of Flammable Liquids. NFPA n.325M, 1982
- [15] N.I. Sax: Dangerous Properties of Industrial Materials, 6 Ed., Van Nostrand-Reinhold Co., New York, 1984
- [16] E.W. Flick: Industrial Solvents Handbook. Noyes Data Corporation, Park Ridge, 1985
- [17] R.M. Stephenson: Flash Point of Organic and Organometallic Compounds. Elsevier, New York, 1987

- [18] P.F. Thorne - Fire and Materials, 1 134 (1976)
Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Develop., 12 253 (1973)
- [19] H. Steen: In "Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries". C.H. Buschmann Ed., Elsevier, Amsterdam, 1974, p.293
- [20] R. Callaerts - J. Fire Flammability, 9 229 (1978)
- [21] M. Gerstein, W.B. Stine -
Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Develop., 12 253 (1973)
- [22] J.B. Fenn - Ind. Eng. Chem., 43 (12) 2865 (1951)
- [23] C.J. Hilado, S.W. Clark - Chem.Eng., 79 75 (1972)
- [24] National Fire Protection Association: Explosion Venting. NFPA n.68. Boston, 1978
- [25] The Flixborough Disaster, Report of the Court of Inquiry, HMSO, Londra, 1975
- [26] K. Gagan: Unconfined Vapour Cloud Explosion. The Institution of Chemical Engineers, Rugby, 1979
- [27] J.A. Davenport - AIChE Loss Prevention, 11 50 (1977)
- [28] D.S. Burgess, M.G. Zabetakis - US Bur.Mines RI 7748 (1970)
- [29] P. Cardillo, C. Ticozzi - Chimica e Industria, 69 [12] 56 (1987)
- [30] L. Bretherick: Handbook of Reactive Chemical Hazards. 3 Ed., Butterworths, Londra, 1985
- [31] W.M.B. Konst - J. Haz. Materials, 4 291 (1981)
- [32] L. Bretherick: Hazards in the Chemical Laboratory. 4 Ed., The Royal Society of Chemistry, Londra, 1986
- [33] D. Martin, H.G. Hauthal: Dimethyl sulphoxide. Van Nostrand Reinhold, New York, 1975
- [34] S.A. Heininger, J. Dazzi - Chem. Eng. News, 35 (9) 87 (1957)

- [35] G.G. Allan, E. Moks, E.N. Nelson - Chemistry & Industry, 7 ott. 1967, p. 1706
- [36] F.A. French - Chem. Eng. News, 44 (15) 48 (1966)
- [37] B.W. Giessemann - Chem. Eng. News, 59 (28) 4 (1981)
- [38] F. Brogli, P. Grimm, M. Meyer, H. Zubler: In "3rd Internat. Symp. on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Basilea, 1980
- [39] P. Cardillo, A. Girelli - Chimica e Industria, 64 231 (1982)
- [40] R.S. Kittila: "Dimethylformamide Chemical Uses". Du Pont, Wilmington, Delaware, 1967
- [41] Anon.: "DMAC". Du Pont, Brochure A-79931, Wilmington, Delaware, 1969
- [42] R. Adams, R.R. Holmes - J. Am. Chem. Soc., 74 3033 (1952)
- [43] M.J. Kamlet, H.G. Adolf - J. Org. Chem., 33 3070 (1968)
- [44] H. Neuman - Chem. Eng. News, 48 4 (1970)
- [45] H.E. Hadd - Chem. Eng. News, 59 3 (1981)
- [46] J. Buckley, R.L. Weeb, T. Laird, R.J. Ward - Chem. Eng. News, July 12 (1982) 5
- [47] P. Cardillo, A. Girelli - Annali di Chimica, 74 129 (1984)
- [48] P. Cardillo, A. Girelli - Thermochim. Acta, 85 339 (1985)

Tabella 1
 Caratteristiche di infiammabilita' dei solventi piu'
 comuni (1,2)

solvente	punto infiamm. °C	temp. autoacc. °C	Li % vol	Ls % vol
acetato di metile	-9	454	3,15	15,6
acetil acetone	34	340	1,7	
acetone	-18	465	2,15	12,95
acetoneitrile	6	524	4,0	16,0
alcol etilico	12	363	3,3	19
alcol isobutilico	28	427	1,7	10,9
alcol isopropilico	12	399	2,02	12,7
alcol metilico	12	385	6,0	36,5
benzene	-11	498	1,3	7,9
cicloesano	-7	245	1,26	8,35
cicloesanone	44	420	1,11	8,1
cicloesene	-6	244	1,22	4,81
clorobenzene	29	638	1,35	7,05
cloruro di metilene	-	642	-	-
dicloroetano	13	413	6,2	15,9
dimetilacetammide	77	354	1,8	13,8
dimetilformammide	58	445	1,8	15,2
dimetilsolfossido	95	215	2,6	28,5
diossano	12	180	1,97	22,5
eptano	-4	204	1,05	6,7
esano	-26	225	1,18	7,43
etere etilico	-45	160	1,7	36,5
etere di petrolio	-57	287	1,1	5,9
etere isopropilico	-28	416	1,38	7,9
glicol				
di etilico	124	227	2	
metil cellosolve	41	285	2,5	19,8
metil etil chetone	-7	404	1,81	11,5
piridina	20	482	1,81	12,40
solfo di				
carbonio	-30	100	1,3	50,0
tetracloruro di				
carbonio	-	-	-	-
tetraidrofurano	-14	321	2,3	11,8
triclorometano	-	-	-	-
toluene	4	480	1,2	7,1
xilene	17	464	1,0	6,0

Tabella 2

Classi di combustibili	Li/Cst	La/Cst
paraffine	0,555	3,10
cicloparaffine	0,567	3,34
olefine	0,475	3,41
aromatici	0,531	3,16
alcoli	0,476	3,12
esteri	0,552	2,88
eteri	0,546	7,03
aldeidi	0,564	4,80
chetoni	0,526	2,83
ammine	0,692	3,58

Tabella 3

Miscele di solventi per le quali e' valida la legge di Le Chatelier (1)

alcol etilico-acetato di etile-toluene
 alcol etilico-benzene-cicloesano
 alcol etilico-etero etilico-metilcicloesano
 alcol etilico-benzina
 alcol etilico-benzina-etero etilico
 alcol isopropilico-benzina
 alcol metilico-etero etilico
 alcol metilico-acetone
 acetato di etile-benzene
 acetone-etero etilico
 acetone-metil etilchetone
 alcol metilico-alcol etilico

Tabella 4

Miscele di solventi per le quali non e' valida la legge di Le Chatelier (1)

alcol etilico-benzene
 cloruro di metile-cloruro di etile
 cloruro di metile-bromuro di metile
 cloruro di etile-bromuro di metile
 solfuro di carbonio-etero etilico
 solfuro di carbonio-etero etilico
 solfuro di carbonio-benzene
 solfuro di carbonio-acetone

Tabella 5
Punti di infiammabilita' di miscele acetone e metil
etil chetone (MEK)/idrocarburi clorurati (HCCl) (20)

% vol	CH ₂ Cl ₂		CHCl ₃		CCl ₄		
	HCCl	acetone	MEK	acetone	MEK	acetone	MEK
0		-19,5	-7,5	-19,5	-7,5	-19,5	-7,5
5		-18,5	-6,0	-18,0	-6,0	-19,0	-5,5
10		-17,0	-5,0	-16,5	-4,5	-17,5	-4,5
20		-15,0	-2,5	-15,0	-2,0	-15,5	-1,5
30		-12,0	+1,0	-12,0	+1,5	-14,0	+1,5
40		-9,5	+3,0	-8,5	+6,5	-12,5	+5,0
50		-6,0	-	-3,0	+13,0	-10,0	+9,5
60		-2,5	-	+5,0	-	-6,5	+13,5
70		-	-	-	-	-3,5	-
80		-	-	-	-	+3,5	-

Tabella 6
Energia minima di accensione di alcuni solventi

solvente	E _{min} , J x 10 ⁻⁴
acetato di etile	14,2
acetone	11,5
alcol isopropilico	6,5
alcol metilico	2,15
benzene	5,5
cicloesano	13,8
eptano	7,0
etere dietilico	4,9
etere dimetilico	2,9
ottano	13,5
metil etil chetone	5,3
solfo di carbonio	0,15
tetraidrofurano	5,4

Tabella 7
Confronto tra le temperature di autoaccensione di alcuni solventi (°C)

acetone	140	185
cloruro di allile	540	445
n-acetato di butile	370	425
alcol etilico	425	365
alcol metilico	455	385
tetraidrofurano	260	321

Tabella 8

	peso molecolare	temp. autoaccensione, °C
a. Alcoli		
metanolo	32,04	446
etanolo	46,07	435
propanolo	60,10	413
butanolo	74,12	362
pentanolo	88,15	288
b. Aromatici		
benzene	76,11	594
toluene	92,13	568
xilene	106,16	493

Tabella 9

	temperatura accensione, °C	
	autoaccensione	fiamma fredda
metil etil chetone	515	265
metil isobutil chetone	460	245
isopropil alcol	400	360
n-butil acetato	420	225

Tabella 10

Pressione d'esplosione (bar) e velocita' di aumento della pressione (bar/s) di alcuni solventi in funzione della concentrazione

combustibile	concentrazione, % vol.								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Acetone									
Δ P		3,3	4,2	5,4	5,7	5,4	5,2	4,1	
dP/dt		9,1	34	104	136	102	61	11	
Benzene									
Δ P	4,9	6,3	6,6	5,2	2,9				
dP/dt	58	156	145	68	4,8				
Etere dietilico									
Δ P	3,2	5,2	5,9	7,0	6,8	5,4			
dP/dt	25	63	85	204	143	25			
Cicloesano									
Δ P	6,1	7,0	4,5	3,6					
dP/dt	102	150	65	5,8					
Alcol isopropilico									
Δ P			4,5	5,8	6,3		6,0		
dP/dt			32	106	131		90		
Toluene									
Δ P	5,3	6,0	6,3	4,5					
dP/dt	58	150	163	27					

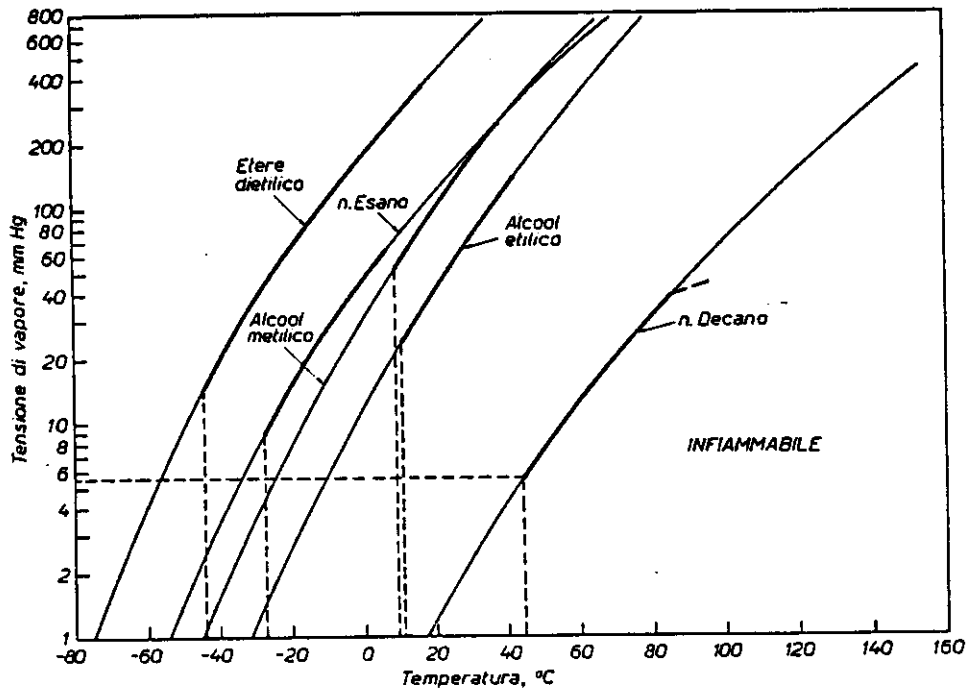


Fig. 1 - Tensione di vapore di alcuni combustibili liquidi.

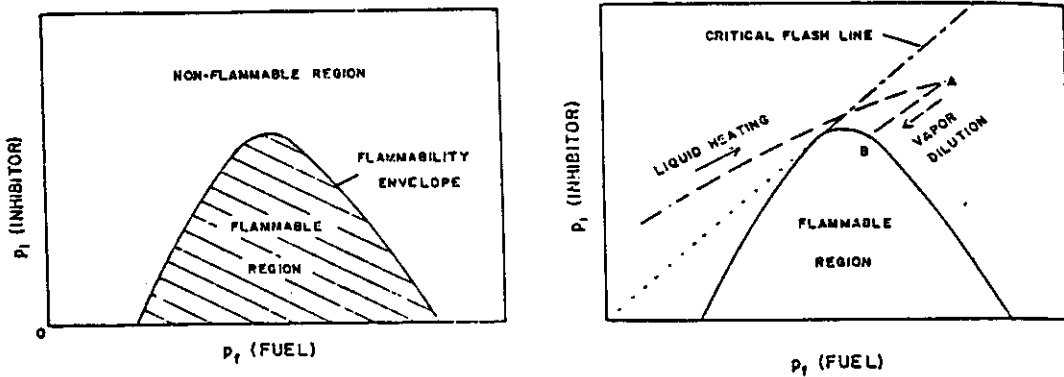


Fig. 2

Diagramma di infiammabilità della miscela vapore del combustibile-vapore dell'inibitore-aria.

La diluizione con aria può provocare la formazione di una miscela infiammabile.

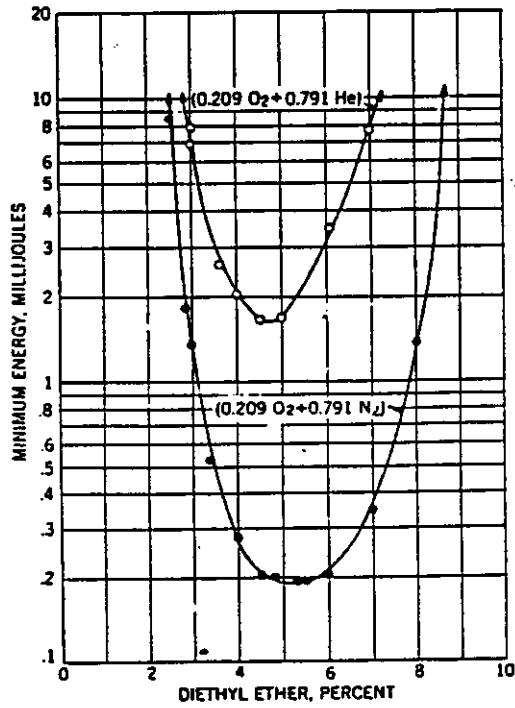


Fig. 3 - Influenza dell'energia di innesco sui limiti di infiammabilità.

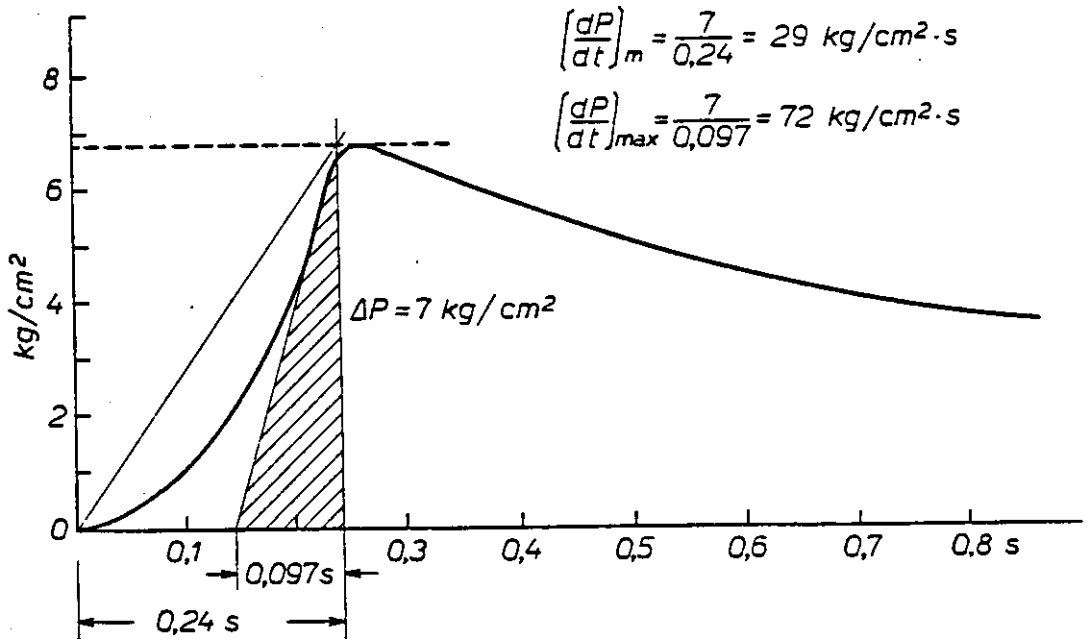


Fig. 4 - Determinazione grafica dei parametri che influenzano un'esplosione.

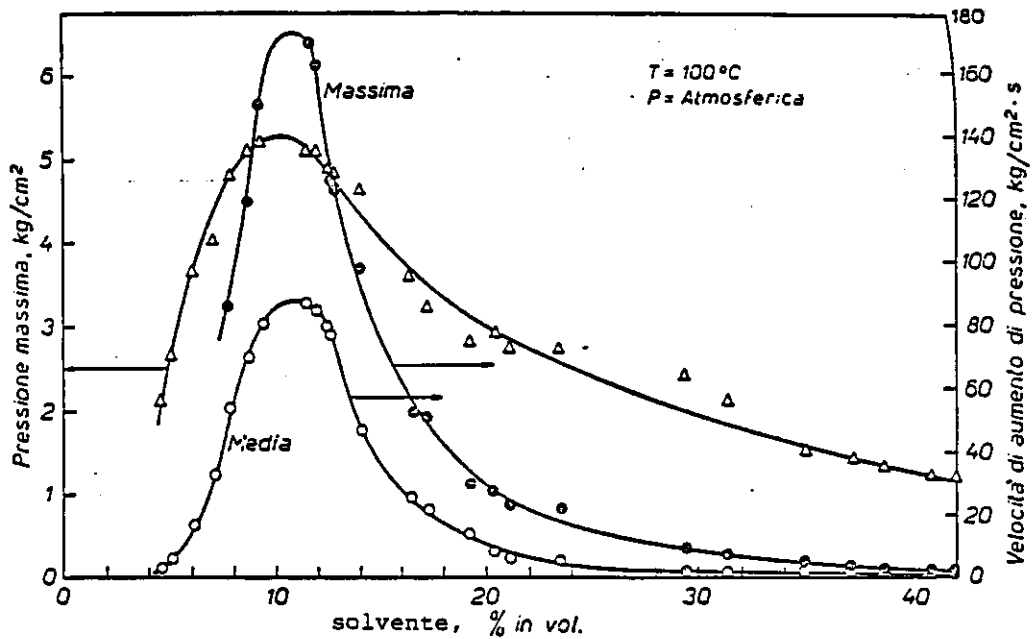


Fig. 5 - Pressione d'esplosione e velocità media e massima di aumento della pressione in funzione della temperatura.

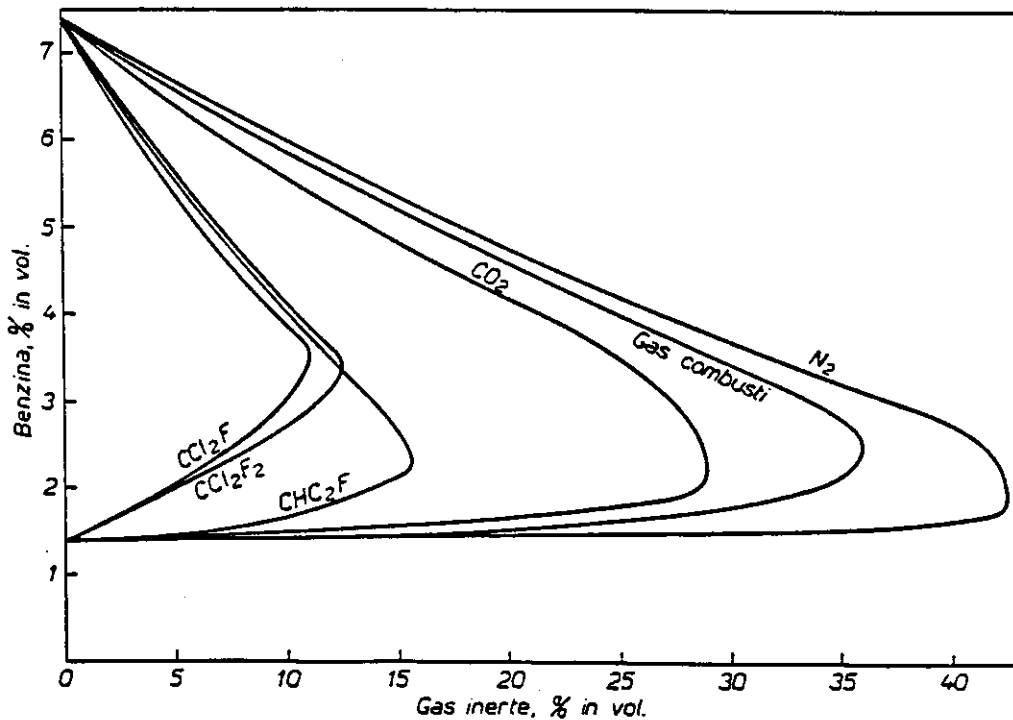


Fig. 6 - Influenza dei diluenti sull'infiammabilità della benzina.

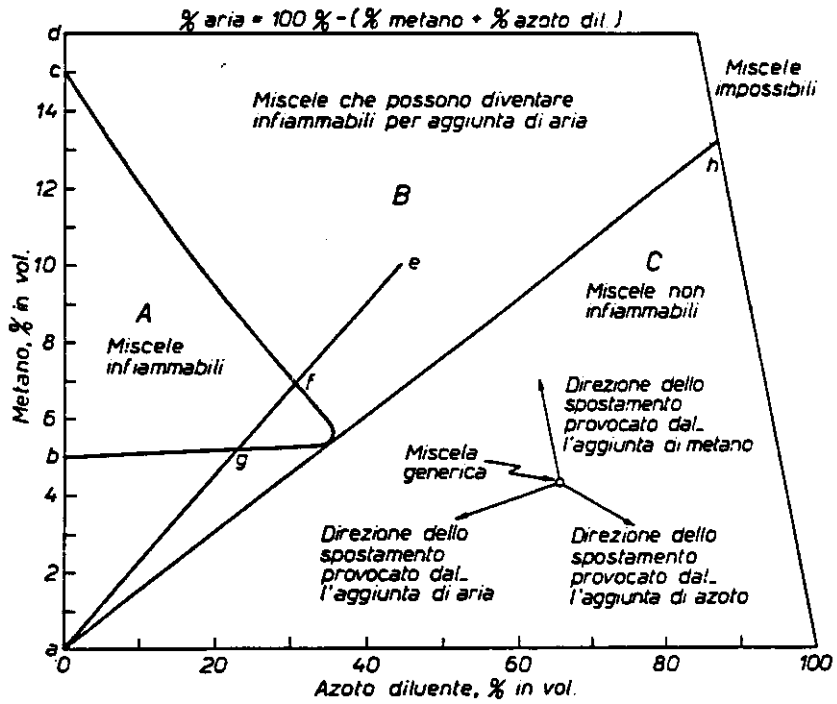


Fig. 7 - Significato pratico della penisola di infiammabilità.

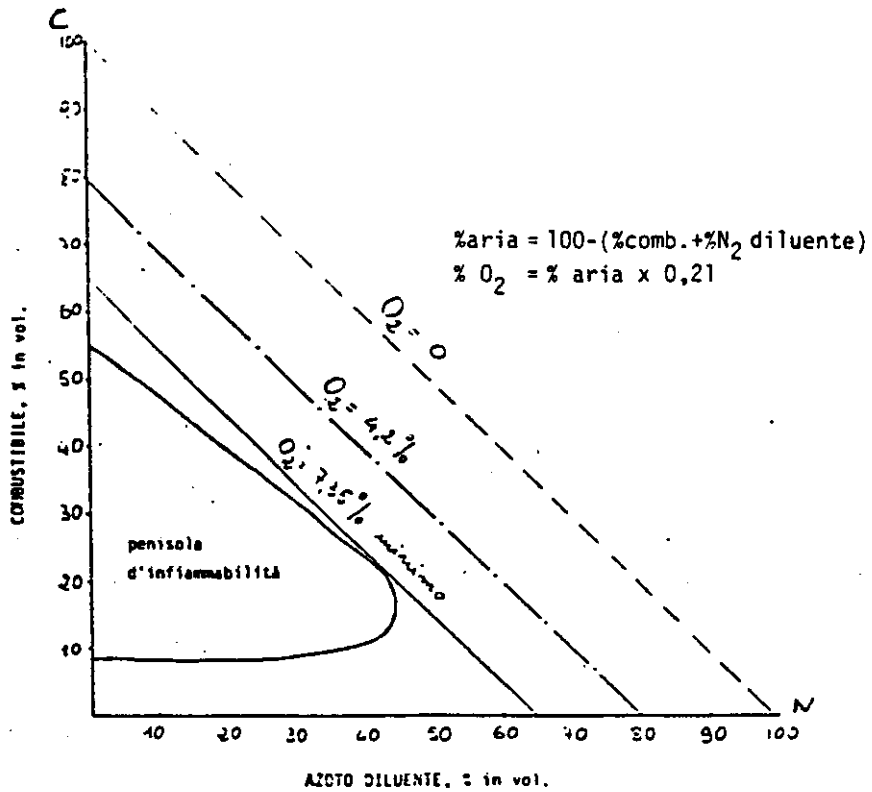


Fig. 8 - Determinazione grafica dell'ossigeno minimo.

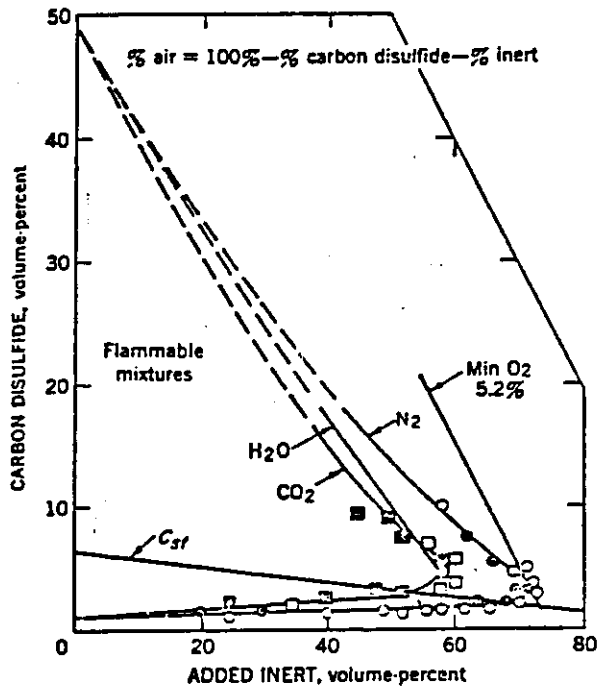


Fig. 9 - Ossigeno minimo del solfuro di carbonio.

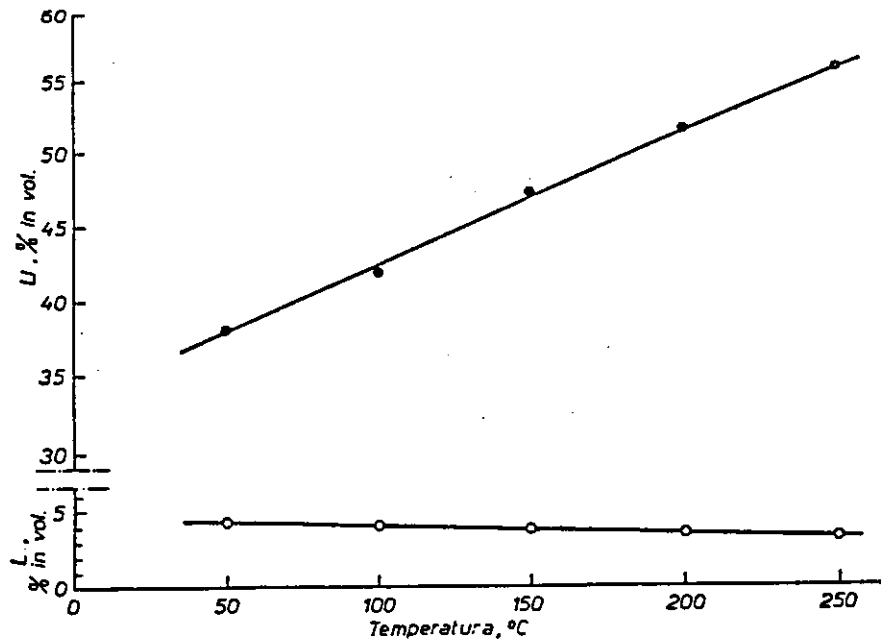


Fig. 10 - Variazione dei limiti di infiammabilità in funzione della temperatura a pressione atmosferica.

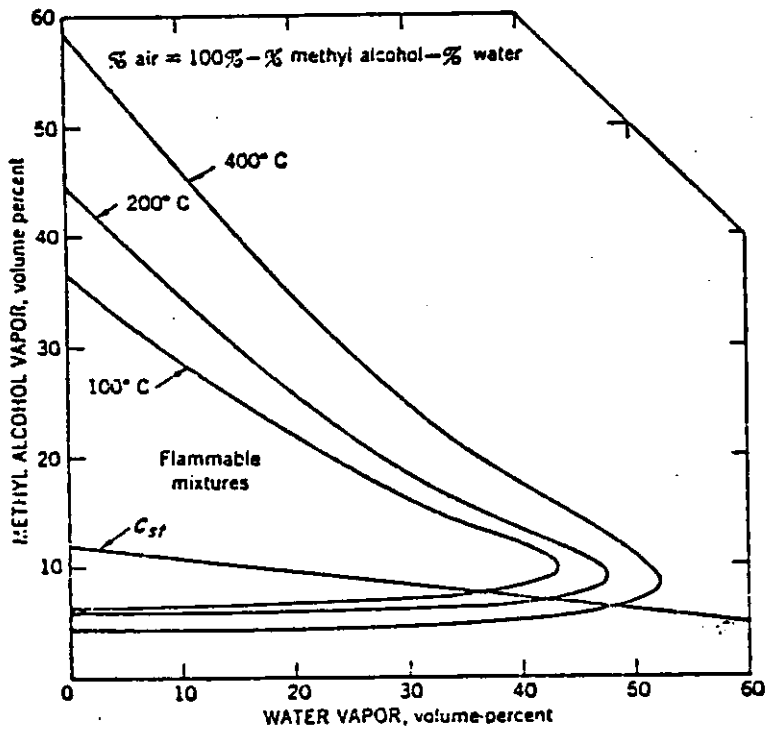


Fig. 11 - Variazione delle penisole di infiammabilità con la temperatura.

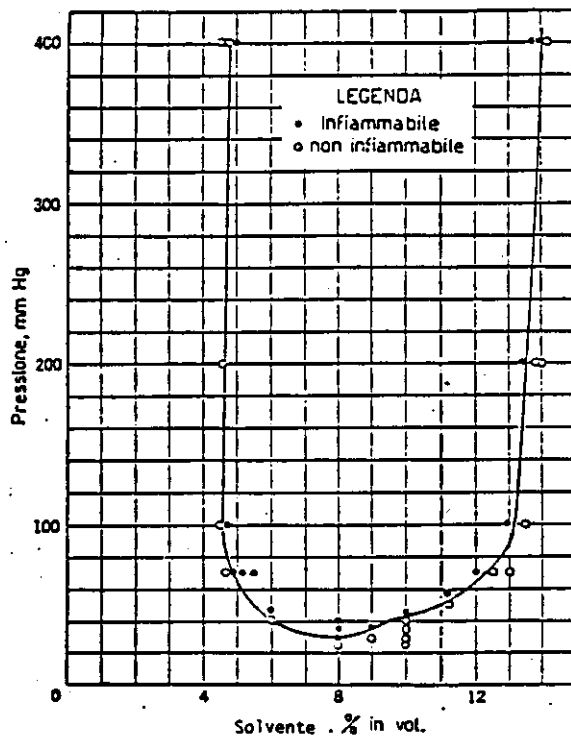


Fig. 12 - Variazione dei limiti di infiammabilità nel campo delle pressioni subatmosferiche.

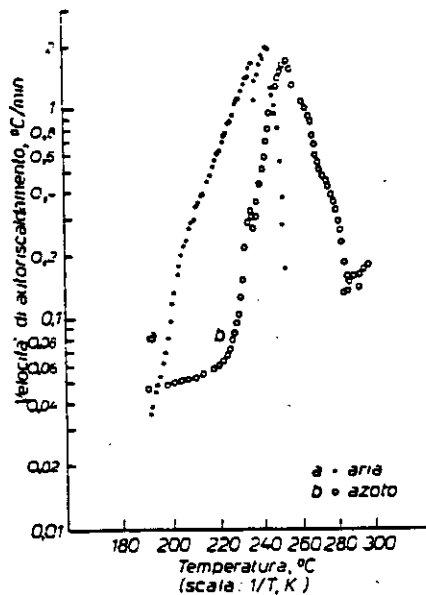


Fig. 13 - DMSO. Velocità di aumento della temperatura

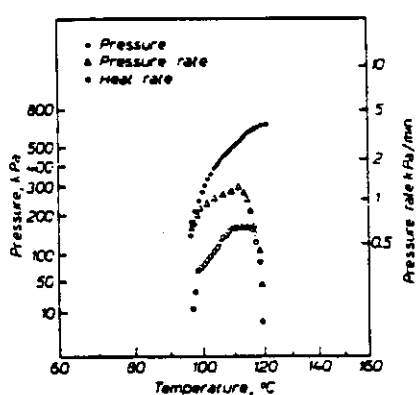


Fig. 14 - Dati ARC della miscela DMF/CCl₄ 1:1

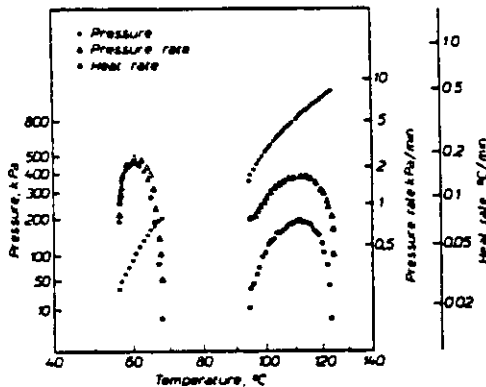


Fig. 15 - Dati ARC della miscela DMF/CCl₄ 1:1 + 1% ferro

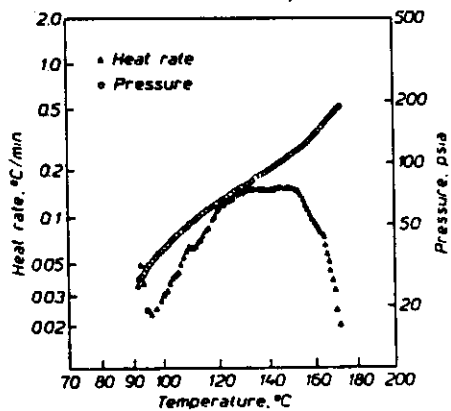


Fig. 16 - Dati ARC della miscela DMAC/CCl₄ 1:1

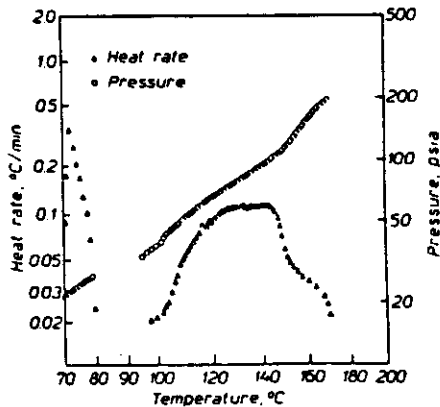


Fig. 17 - Dati ARC della miscela DMAC/CCl₄ 1:1 + 1% ferro

M.Maroni, F.Barbieri

Medicina del Lavoro
Università di Milano

PRINCIPALI ASPETTI DELLA
TOSSICITA' DEI SOLVENTI

INTRODUZIONE

L'utilizzo dei solventi si è diffuso negli ultimi decenni fino ad interessare pressoché tutte le attività umane. Infatti, se esistono determinati processi industriali e attività di laboratorio che comportano un enorme impiego di tali sostanze e determinano consistenti problemi per l'esposizione degli addetti, accanto a questi vi sono usi molto più diffusi, in ambiente industriale e domestico, che interessano ormai l'ambiente e tutta la popolazione in generale.

Da qui l'interesse della medicina del lavoro, e più in generale della tossicologia, per gli effetti sulla salute e sull'ambiente dei solventi e per i meccanismi d'azione attraverso i quali questi si producono.

I solventi vengono classificati in base alla struttura chimica in diversi gruppi rappresentati principalmente da:

1. idrocarburi alifatici (pentano, esano, eptano)
2. idrocarburi aromatici (benzene, toluene, xilene, stirene)
3. idrocarburi ciclici (cicloesano, metilcicloesano, decalina)
4. idrocarburi "tecnici" (whitespirit, benzina, nafta)
5. idrocarburi alogenati (tetracloruro di C, dicloropropano, tricloroetilene, cloroformio)
6. alcoli (metilico, etilico, propilico)
7. eteri (etilico, glicole etilenico monometiletero)
8. esteri (acetato di etile)
9. chetoni (MEK, MBK)
10. composti vari (nitroparaffine, furano, solfuro di C)

La eterogeneità chimica di composti inclusi in questa classificazione rende ragione della vastità dei problemi connessi alla valutazione tossicologica dei solventi e alla

conseguente complessità della sorveglianza sanitaria dei soggetti esposti.

A ciò si aggiunge che nella maggior parte degli ambienti industriali è prevalente l'uso di miscele di solventi o comunque di preparazioni chimicamente non pure, la cui caratterizzazione tossicologica pone problemi di difficile soluzione.

Oltre naturalmente alla struttura chimica, le caratteristiche chimico-fisiche dei solventi organici di interesse tossicologico sono in sintesi due: la volatilità e la lipofilia.

Ad esse sono legati i tre principali aspetti della tossicocinetica dei solventi:

1. un elevato assorbimento per via inalatoria e/o per via cutanea;
2. un elevato coefficiente di diffusione attraverso membrane cellulari e un tropismo elettivo per alcuni tessuti;
3. un metabolismo generalmente rapido, sia in fase di biotrasformazione che di eliminazione, ma di solito piuttosto complesso e legato al meccanismo di produzione degli effetti tossici.

Il presente lavoro non pretende di fornire un inquadramento organico della patologia da solventi nell'uomo.

Si prefigge invece lo scopo di indicare, attraverso una rassegna di alcuni quadri clinici a carico dei principali organi-bersaglio (fegato, sistema nervoso, rene), le linee principali di approccio alla tossicologia sistematica di queste sostanze. Inoltre un particolare riguardo è dedicato al problema della mutagenesi e cancerogenesi per l'importanza che tali temi hanno per la tossicologia professionale ed ambientale.

Accanto ai quadri clinici cui si farà cenno di seguito si

deve ricordare che i solventi esercitano potenziale azione lesiva anche a carico di altri organi e apparati. In particolare a livello dell'apparato respiratorio sono descritti quadri di bronchite acuta e cronica da inalazione dei derivati clorurati e bromurati degli idrocarburi; gli omologhi del benzene, i cloroderivati degli idrocarburi alifatici ed il CS₂ hanno azione emato-mielolesiva (quadri di anemia aplastica e di piastrinopenia con turbe dell'emostasi e della coagulazione); gli stessi idrocarburi e derivati, gli alcoli e gli eteri sono fra gli agenti causali delle dermatiti ortoergiche da contatto, i primi perché dotati di effetto cheratogenetico, i secondi per azione "solvente" a carico del film idrolipidico cutaneo.

NEUROTOSSICITA'

Sebbene molti solventi organici siano in grado, a dosi elevate, di indurre quadri acuti e reversibili di interessamento del sistema nervoso centrale (ebbrezza e narcosi), meno numerosi sono i composti che inequivocabilmente hanno mostrato la capacità di indurre modificazioni croniche e irreversibili della struttura e della funzione dei tessuti nervosi.

Per i solventi dotati di proprietà neurotossiche, la tipologia del danno a carico del tessuto nervoso è strettamente legata alla struttura chimica, mentre il grado del danno stesso, fino alla sua irreversibilità, è correlato alla dose e alla durata dell'esposizione.

Anche se sul piano clinico, deve essere fatta una distinzione fra i quadri a carico del sistema nervoso centrale (SNC) e le neuropatie periferiche, va peraltro sottolineato come nella

maggior parte dei casi i solventi dotati di tossicità a carico del tessuto nervoso manifestino i loro effetti nei confronti di entrambi i distretti. La distinzione clinica tra manifestazioni centrali e periferiche è indispensabile per la determinazione e la scelta dei rispettivi test di indagine strumentale atti alla diagnosi soprattutto in fase di danno precoce, test dei quali si farà cenno in seguito.

Nella Tabella 1 (tratta da Spencer e coll., 1985) sono elencati i principali solventi neurotossici per l'animale e per l'uomo ed i solventi dotati di provate proprietà neurotossiche sono distinti da quelli per i quali l'evidenza di una neurotossicità centrale e/o periferica è sospetta ma necessita ancora di ulteriori dimostrazioni, soprattutto nella definizione del meccanismo d'azione.

Fra i solventi con riconosciute capacità neurotossiche meritano un cenno i quadri clinici ed i relativi meccanismi eziopatogenetici dovuti a solfuro di carbonio, n-esano e tricloroetilene.

Il solfuro di carbonio è dotato di elevata affinità per numerosi gruppi funzionali: $-NH_2$, $-SH$, $-OH$, $-CN$.

A carico del SNC l'intossicazione da CS_2 può determinare sia quadri di psicosi acuta (per inibizione delle MAO e conseguente accumulo di serotonina) che una encefalopatia cronica su base aterosclerotica per inibizione del clearing factor e conseguente iperlipemia.

A livello del SNP il quadro clinico dell'intossicazione da CS_2 è caratterizzato da una polineurite sensitivo-motoria per degenerazione assonale di tipo "retrogrado" causata probabilmente da un meccanismo tossico diretto sull'assone e forse anche, indirettamente, per la capacità del CS_2 di alterare il metabolismo delle vitamine del gruppo B.

Un esempio di come la tossicità di alcuni solventi sia legata

all'azione lesiva di metaboliti prodotti nell'organismo dalla biotrasformazione del composto originario è fornito dai quadri di polineuropatia motoria e sensitivo-motoria da demielinizzazione dei nervi periferici prodotti dalla esposizione a n-esano e metil-butil-chetone (MBK). Questi solventi, di per sé dotati di scarso tropismo neuronale, vengono ossidati nell'organismo a 2-5 esandione, composto dotato di spiccata neurotossicità.

Anche la neuralgia trigeminale descritta in alcuni casi di esposizione a tricloroetilene è dovuta ad un prodotto intermedio del metabolismo dello stesso: il dicloroacetilene. Questo composto è dotato di elettivo tropismo nei confronti del ramo mandibolare del V nervo encefalico ed ivi determina disestesie ed alterazioni della conduzione motoria.

Oltre ai quadri tradizionali sopra descritti, nell'ultimo decennio notevole impulso hanno registrato gli studi di tossicologia comportamentale in relazione ai possibili effetti a carico del SNC provocati da numerosi solventi.

I quadri clinici di "demenza organica" (accompagnata cioè da un quadro anatomopatologico di atrofia di vaste aree corticali) descritti soprattutto da autori scandinavi in esposti a miscele di solventi (verniciatori) hanno determinato l'affinamento di tecniche psicometriche sperimentali intese al riconoscimento di tali effetti in fase di reversibilità. Poiché la valutazione delle "performances" psicomotorie e della eventuale compromissione di funzioni integrative superiori (memoria, apprendimento, percezione) costituisce un segno iniziale molto precoce di interessamento neurologico anche in assenza di lesioni organiche dimostrabili con le tecniche convenzionali, la tossicologia neurocomportamentale ha introdotto test psicodiagnostici specifici e questionari per lo studio della personalità.

A questi test si sono affiancati numerosi altri metodi di valutazione funzionale del sistema nervoso, alcuni dei quali (elettroencefalografia, studio dei potenziali evocati, analisi computerizzata dell'elettroencefalogramma, ecc.) si sono dimostrati molto sensibili ed in grado di diagnosticare compromissioni del sistema nervoso in fase pre-clinica.

Naturalmente si discute molto sulla reale entità e natura della neuropatia da solventi, con particolare riferimento all'esistenza o meno di gravi sindromi a carico del SNC quali la demenza e la atrofia cerebrale descritte nei paesi scandinavi. E' certo che tali quadri sono stati confermati nei "glue sniffers" i quali però risultavano esposti a concentrazioni molto elevate, seppure discontinue, di solventi. Numerosi studi sono in corso nel mondo per accertare se e quanto tale patologia sia dimostrabile anche nei lavoratori con esposizione professionale e, in tal caso, a quali dosi e con quali agenti. Un ruolo particolarmente interessante potrebbe essere quello delle miscele di solventi, che possono determinare fenomeni di interazione metabolica tra i singoli componenti della miscela.

I metodi di indagine comportamentali e neurofisiologici sono di facile interpretazione se applicati su gruppi di soggetti esposti ai solventi nell'ambito di studi epidemiologici. Quando utilizzati per singoli pazienti risultano spesso di difficile uso, in quanto sono metodi di indagine relativamente aspecifici, influenzabili da numerose variabili di confusione che non possono essere adeguatamente controllate nei singoli casi.

Nella Tabella 2 sono riassunte le indagini clinico-strumentali in uso per lo studio degli effetti neurotossici dei solventi.

EPATOTOSSICITA'

Gli effetti provocati a livello epatico dalle sostanze tossiche di uso industriale rappresentano uno dei capitoli più ampi e complessi della tossicologia umana.

Ciò sia per il ruolo primario della funzione epatica nell'ambito del metabolismo generale dell'organismo sia per la difficoltà di usufruire di metodiche diagnostiche (indicatori biologici) selettive, specifiche e non cruente.

Tra i tossici industriali potenzialmente epatolesivi, i solventi costituiscono un gruppo di riguardo anche se a tutt'oggi, al di là di esposizioni accidentali massicce e dei conseguenti quadri clinici acuti, è ardua la diagnosi di certezza di epatopatia da solventi.

Per meglio comprendere tali difficoltà occorre rifarsi ai concetti basilari della patogenesi del danno epatico.

Le sostanze epatotossiche agiscono mediante tre meccanismi di azione principali:

1. meccanismo di azione tossico diretto, in genere dose-dipendente;
2. meccanismo immunologico, la cui gravità non è in relazione alla dose;
3. meccanismo di interferenza con le attività enzimatiche del reticolo endoplasmatico.

Le principali caratteristiche di tali forme di tossicità sono descritte nella Tabella 3.

Dal punto di vista clinico, le epatopatie tossiche osservate nell'uomo comprendono diversi quadri, che sono sintetizzati nella Tabella 4.

Il modello per lo studio sperimentale delle epatopatie acute di tipo citotossico è stato fornito proprio dai casi di epatite acuta da CCl_4 , che sono dominati dalla necrosi

centrolobulare del tessuto epatico.

Nell'ambito delle epatopatie croniche fibrosanti vengono distinte le forme conseguenti ad un episodio di necrosi acuta da quelle che insorgono per l'esposizione protratta a modeste dosi della sostanza epatolesiva: proprio queste ultime, anche nel caso di ripetuto contatto con i solventi, rappresentano per il medico del lavoro sempre più frequentemente un quesito diagnostico di non facile soluzione.

Devono inoltre essere considerate le modificazioni indotte da varie sostanze (tra cui gli idrocarburi aromatici policiclici e gli alcoli in genere) nei confronti degli enzimi microsomiali epatici. I quadri di induzione enzimatica sono caratterizzati da epatomegalia, alterazione dei test indicativi di attività enzimatica microsomiale (GammaGT, acido D-glucarico urinario, 6 β -idrossi-cortisolo urinario, test dell'antipirina) e da un'intensa proliferazione del sistema reticolo-endoplasmatico.

Assume inoltre notevole rilevanza, anche per i problemi di diagnosi differenziale che pone l'esposizione a solventi in concomitanza all'assunzione di alcolici.

Come esempio di interferenza metabolica conseguente all'esposizione combinata a due sostanze esogene si possono citare i casi di epatopatia acuta verificatisi in lavoratori esposti a concentrazioni di tetracloruro di carbonio inferiori al TLV che utilizzavano contemporaneamente alcol isopropilico.

Quest'ultimo, essendo induttore delle attività enzimatiche microsomiali, accelera la biotrasformazione del CCl₄ a livello dell'epatocita con produzione di un metabolita intermedio triclorato nucleofilo (CCl₃), di gran lunga più tossico e reattivo della sostanza di partenza.

Per sottolineare il ruolo centrale del fegato nel metabolismo dei tossici in genere è opportuno ricordare anche l'importanza dei fenomeni di inibizione enzimatica; in tal senso l'ingestione di alcol altera notevolmente il metabolismo di alcuni solventi.

In soggetti esposti a xilene, dopo una singola ingestione di una dose elevata di bevande alcoliche, è dimostrata una maggiore elevazione delle concentrazioni di xilene ematico e una più lunga permanenza della sostanza nell'organismo: l'etanolo esercita infatti una inibizione sulla biotrasformazione dello xilene verosimilmente per un processo di competizione verso l'alcol deidrogenasi.

L'interferenza esercitata dall'alcol sul metabolismo dei solventi aromatici può differire profondamente a secondo che l'alcol stesso venga ingerito in un'unica dose elevata (come nel caso precedente) o assunto regolarmente in dosi modeste. In questo secondo caso, per soggetti esposti a toluene è stato dimostrato che il metabolismo del solvente è accelerato probabilmente perché l'ingestione costante di etanolo induce le attività enzimatiche microsomiali epatiche.

E' da ricordare inoltre che alcuni solventi (in particolare alcuni idrocarburi alifatici clorurati e la dimetilformamide) posseggono un effetto "Antabuse simile" per cui anche a seguito di moderati consumi di alcol, una abnorme esposizione può determinare la comparsa di fenomeni di vasodilatazione cutanea abbastanza tipici.

Recentemente è stato chiarito il meccanismo attraverso il quale si determina il danno epatico da parte di alcuni solventi clorurati (per esempio il cloroformio); in presenza di O_2 e per induzione microsomiale del citocromo P450 il cloroformio viene dapprima ossidato e quindi declorurato a fosgene, il metabolita responsabile della necrosi

dell'epatocita.

In conclusione la epatotossicità rappresenta un capitolo tradizionale della tossicità da solventi organici per l'uomo. Va detto che attualmente, eliminati dall'uso comune i solventi più tossici quali CCl_4 e pochi altri, l'azione lesiva più importante può essere rappresentata dalla interferenza metabolica dei solventi con altre sostanze esogene (alcol, farmaci) e con metaboliti fisiologici quali ad esempio gli ormoni.

NEFROTOSSICITA'

Le più recenti acquisizioni di tossicologia indicano che il rene non deve essere considerato soltanto come "filtro" escretore delle sostanze e dei loro metaboliti, ma che spesso esso interviene anche attivamente nel metabolismo delle sostanze stesse, diventando a sua volta organo bersaglio dei tossici. Ciò vale anche per numerosi solventi, come indicato dall'elenco delle sostanze nefrotossiche in Tabella 6.

Oltre a distinguere sul piano del decorso clinico le nefropatie tossiche in acute e croniche si può operare una distinzione tra nefropatie glomerulari, tubulari ed eventuali quadri misti.

Brevi esposizioni acute o sub-acute ad alcuni solventi come idrocarburi alogenati, etilenglicole e dietilenglicole possono causare quadri di necrosi tubulare caratterizzati da oliguria e iperazotemia: l'epitelio tubulare dei soggetti esposti presenta inizialmente un rigonfiamento per degenerazione idropica delle cellule e successiva necrosi delle stesse con dispersione di materiale granulare amorfo eosinofilo nel lume tubulare.

La presenza di cristalli di calcio ossalato nel lume tubulare è tipica delle intossicazioni da glicoli.

La maggior parte delle sostanze con azione tossica a livello tubulare deve essere dapprima attivata nell'organismo. Per esempio, l'attivazione del tetracloruro di C a radicale triclorometile (CCl_3) e il suo legame covalente ai lipidi microsomiali determina un disturbo dell'omeostasi calcica intracellulare ed un conseguente danno funzionale tubulare.

E' frequentemente riportata in letteratura l'associazione tra esposizioni acute e subacute a vari solventi (tetracloruro di carbonio, tricloroetano, idrocarburi alifatici) e insorgenza di sindrome di Goodpasture, una forma morbosa caratterizzata dalla presenza contemporanea di glomerulonefrite-emorragia intraalveolare polmonare-comparsa di anticorpi circolanti antimembrana basale del glomerulo renale. Tuttavia non è chiaro il ruolo eziologico che svolgerebbero i solventi nella insorgenza di questa patologia.

La ripetuta esposizione a basse dosi di toluene è stata associata ad una tubulopatia cronica prossimale e distale caratterizzata da aminoaciduria, glicosuria, acidosi ipercloremica, ipokaliemia, ipocalcemia, ipofosfatemia e ipouricemia (glue-sniffers syndrome). Anche per la valutazione degli effetti provocati dai vari solventi a livello renale l'obiettivo della ricerca tossicologica è di mettere a punto test e indicatori precoci di danno, in grado di consentire diagnosi di nefropatia in fase preclinica e di reversibilità.

Nella Tabella 6 sono indicati in sintesi gli indicatori utilizzati nello studio delle nefropatie tossiche.

MUTAGENESI E CANCEROGENESI

La cancerogenesi chimica è un processo a più stadi, alcuni dei quali sono evidenziati sperimentalmente. Il primo stadio, detto di "iniziazione", è caratterizzato dall'instaurarsi di un danno al DNA cellulare che ha come risultato un riarrangiamento dell'informazione genetica ed il prodursi di modificazioni ereditabili dalle cellule derivanti dalla cellula "iniziata".

La proliferazione delle cellule "iniziate" può portare alla formazione di cloni cellulari anormali il cui ulteriore sviluppo, sino alla malignità ed alla comparsa clinica del tumore, passa attraverso una serie di altri eventi ("promozione", "progressione") i cui precisi meccanismi sono solo parzialmente conosciuti. E' comunque certo che il sistema immunitario svolge un ruolo di primo piano nella eliminazione dei cloni mutati e che pertanto i meccanismi di sviluppo dei tumori possono essere alterati interferendo con la efficienza del sistema immunitario.

Le prove di mutagenesi e di altri effetti correlati, come l'induzione della riparazione del DNA, l'errata incorporazione di nucleotidi trifosfati in corso di sintesi in vitro dell'acido nucleico, e varie manifestazioni di danno cromosomico in diversi organismi, dimostrano la precisa capacità di alcuni cancerogeni chimici di indurre danni al DNA o anomalie cromosomiche sia in via diretta che indiretta. Vi è molta discussione su quali siano i rapporti tra capacità mutagena dei composti chimici e loro potere cancerogeno nell'animale e nell'uomo. Originariamente si sperava che tutti i cancerogeni fossero mutageni (che non è sempre vero) e che la gran parte dei mutageni fossero cancerogeni, il che è ancora meno vero. Ciò ha complicato di molto il saggio

tossicologico del potere cancerogeno dei composti chimici, anche se almeno in prima approssimazione può essere mantenuto valido che il saggio della capacità mutagena in un sistema appropriato possa essere un discreto indicatore (soprattutto in mancanza di altro) della probabilità di avere un test positivo di cancerogenicità a lungo termine nell'animale.

Naturalmente la valutazione del rischio per l'uomo implica anche una stima delle reali dosi di esposizione poiché, anche se in teoria il meccanismo stocastico della iniziazione del tumore non consente di individuare con certezza una "soglia di azione", resta pur vero che la probabilità di avere una risposta oncogena è dose-dipendente e molti modelli sono stati sviluppati per la estrapolazione del rischio alle basse dosi nell'animale e nell'uomo.

Come è noto la I.A.R.C. (International Agency for Research of Cancer) ha proceduto ad un complicato processo di classificazione delle sostanze chimiche in base all'evidenza di mutagenicità e di cancerogenicità, secondo criteri rigorosamente vincolati ai risultati degli studi di tossicologia ed oncologia sperimentale.

La classificazione della I.A.R.C. distingue le sostanze in 3 gruppi fondamentali:

- GRUPPO 1. Sostanze chimiche cancerogene per l'uomo.

Questa categoria è utilizzata soltanto in caso di una evidenza sufficiente di cancerogenicità derivata da studi epidemiologici, tale da sostenere una associazione causale tra l'esposizione ed il tumore.

- GRUPPO 2. Sostanze chimiche probabilmente cancerogene per l'uomo.

In questo gruppo sono comprese sostanze la cui evidenza di cancerogenicità per l'uomo è quasi sufficiente e sostanze in cui è inadeguata.

Il gruppo è suddiviso nei due sottogruppi 2A (sostanze con evidenza limitata di cancerogenicità per l'uomo) e 2B (sostanze di evidenza sufficiente negli animali e inadeguata nell'uomo).

- GRUPPO 3. Sostanze chimiche che non possono essere classificate per la loro cancerogenicità nell'uomo.

Nella Tabella 7 sono indicati i risultati degli studi valutati dalla I.A.R.C. per alcuni solventi e la loro classificazione conseguentemente proposta. La Tabella 8 riporta i risultati dei principali test di mutagenesi per alcuni dei solventi valutati dalla I.A.R.C.

Si può constatare che nella stragrande maggioranza dei casi le conoscenze non sono ritenute adeguate a formulare giudizi chiari e definitivi. Ciò d'altra parte determina notevoli problemi a livello operativo e gestionale, giacché il "sospetto di cancerogenicità" di una sostanza chimica ingenera panico negli utilizzatori, allarme nella popolazione e nell'autorità e, conseguentemente, provvedimenti normativi ed economici che possono avere un notevole impatto sociale. Va tuttavia riconosciuto che al momento non esistono alternative scientificamente valide e solo un affinamento dei metodi disponibili per la valutazione del rischio a basse dosi può portare contributi alla soluzione del problema. In particolare, poiché è ammesso da tutti che il saggio del potere mutageno ed oncogeno non può che essere eseguito ad "alte dosi" (pena la perdita di sensibilità dei test stessi ed un loro costo "insostenibile"), è necessario migliorare le nostre conoscenze sulla tossicocinetica e sul comportamento metabolico delle sostanze chimiche nell'uomo, che sono indispensabili per estrapolare con un minimo di senso le valutazioni tossicologiche da una specie all'altra e dalle alte alle basse dosi.

In questo senso i solventi non rappresentano una eccezione rispetto a tutte le altre sostanze chimiche per le quali si pongano esattamente gli stessi problemi di valutazione per quanto riguarda il rischio cancerogeno.

BIBLIOGRAFIA

ALDRIDGE N.W.: Mechanisms of toxicity: new concepts are required in toxicology. Trends Pharmacol. Sci. 2: 228-231, 1981.

DE MATTEIS F.: Cytochrome P-450 and the metabolism of environmental chemicals. In: Iron in Biochemistry and Medicine II, A. Jacobs & M. Worwood eds. London, Academic Press, 293-324, 1980.

FOA' V., MARONI M., FERIOLI A., FAIT A., COLOMBI A.: Microsomal enzyme induction and heme synthesis abnormalities may offer new indicators for biological monitoring in occupational and environmental medicine. Editorial Am. J. Ind. Med. 10: 105-109, 1986.

FORNI A.: Cytogenetic methods for assessing human exposure to genotoxic chemicals. In: Proc. of Symposium "Occupational and Environmental Chemical Hazards". Ellis Horwood Ltd, Chichester, p. 403.

FRANCHINI I.: Problemi sull'eziopatogenesi delle nefropatie tossiche professionali. Gior. Veneto di Scienze Mediche, 9:36, 1984.

GAMBERALE F.: Use of behavioral performance tests in the assessment of solvent toxicity. Scand. J. Work Environm. Health, 11, suppl. 1: 65-74, 1985.

I.A.R.C. Monographs. Chemical, industrial processes and industries associated with cancer in humans. Suppl. 4, International Agency for Research of Cancer, Lyon, 1982.

LAUWERYS R.: Kidney disorders and hematotoxicity from organic solvents exposure. Scand. J. Work Environm. Health 11, suppl. 1: 83-90, 1985.

MANNO M., DE MATTEIS F., KING L.J.: The reactive metabolites involved in the anaerobic suicidal destruction of cytochrome P-450 by carbon tetrachloride. In: Advances in Free Radicals in Disease. F.P. Corongiu, A. Tomasi, V. Vannini eds., CLEUP, Padova, 51-56, 1987.

POHL L.R.: Biochemical toxicology of chloroform. In: Review in Biochemical Toxicology. E. Hogdson, J.R. Bend, R.M. Philpots eds., Elsevier/North Holland, New York, 1: 79-107, 1979.

RUBIN R.J.: Biological indices of enzyme induction as markers of hepatic alterations. In: Proc. of Symposium "Occupational and Environmental Chemical Hazards", V. Foà, E.A. Emmett, M. Maroni, A. Colombi. Ellis Horwood Ltd, Chichester, 127-136, 1987.

SEPPALAINEN A.M.: Neurophysiological aspects of the toxicity of organic solvents. Scand. J. Work Environm. Health 11, suppl. 1: 61-64, 1985.

SMITH R.D., HOTTENDORF G.H.: Application of pharmacokinetics and biopharmaceutics in the design of toxicological studies. Toxicol. Appl. Pharmacol. 53: 179-195, 1980.

SPENCER P.S., PATH M.C.: Organic solvent neurotoxicity. Scand. J. Work Environm. Health 11, suppl. 1: 53-60, 1985.

TRAIGER G.J., PLAA G.L.: Chlorinated hydrocarbon toxicity: potentiation by isopropyl alcohol and acetone. Arch. Environm. Health 28: 276-278, 1984.

VAINIO H., WATERS M., NORPPA H.: Mutagenicity of selected organic solvents. Scand. J. Work Environm. Health 11, suppl. 1: 75-82, 1985.

TABELLA 1. Solventi organici classificati come neurotossici
(U = Uomo; A = Animale)

SOSTANZA	QUADRI CLINICI
<u>NEUROTOSSICI UMANI RICONOCIUTI</u>	
- Solfuro di Carbonio	- Psicosi (U), Neuropatia (A) Parkinsonismo tardivo (U)
- n-esano e MEK e MBK	- Neuropatia periferica (U, A)
- Toluene (intoss. acuta)	- Disfunzioni irreversibili a carico del cervelletto e delle vie piramidali (U)
- Tricloroetilene	- Neuralgia trigeminale (U), Degenerazione tronco-encefalico (A), Mielopatia trasversale (U?)
<u>NEUROTOSSICI UMANI SOSPETTI</u>	
- Dietiletere	- Anoressia
- Etilene cloridrato	- Encefalopatia, tremore
- Nitrobenzene	- Disturbi della sfera limbica
- Piridina	- Paralisi del facciale
- Stirene	- Ototossicità, neuropatia periferica
- Tetracloroetano	- Neuropatia periferica
- Tricloroetilene e Percloroetilene	- Demenza organica
- Xilene	- Ototossicità, demenza organica
- Acqua regia minerale	- Demenza organica

TABELLA 2. Metodi strumentali per la valutazione clinica dei danni neurotossici da solventi.

A) VALUTAZIONE CLINICA DEL SNC

- elettroencefalografia (ev. con analisi computerizzata)
- studio dei potenziali evocati
- test psicometrici

B) VALUTAZIONE CLINICA DEL SNP

- elettromiografia
 - elettroencefalografia (studio della latenza dei potenziali d'azione)
-

TABELLA 3. Caratteristiche dei diversi tipi di epatotossicità.

TIPO DI TOSSICITA'	FREQUENZA	DOSE-DIPEN- DENZA	RIPRODU- CIBILITA'	LATENZA	MECCANISMO D'AZIONE	DANNO ISTOLOGICO
- Intrinseca diretta	elevata	si	si	breve e prevedibile	fisico-chimico diretto	necrosi (zonale e/o steatosi)
indiretta citotossica	"	"	"	"	interferenza per competi- zione o bloc- co utilizza- zione metabo- liti essenziali	steatosi o necrosi
colestasica	"	"	"	"	interferenza con i meccani- smi di escre- zione che esi- sta in colestasi	stasi bi- liare calcolo- si (?)
- Da idiosincrasia ipersensibilità	bassa	no	no	non co- stante: di solito dopo 1-2 esposizione	reazione immu- nitaria	di solito necrosi o colestasi
anomalie metaboliche	"	"	"	ritardata: di solito dopo molti giorni o settimane	produzione di metaboliti reattivi	necrosi o colestasi

TABELLA 4. Principali quadri clinici della epatopatie tossiche

- Epatopatia acuta citotossica
- Epatopatia cronica fibrosante
- Epatomegalia asintomatica da induzione enzimatica
- Colestasi intraepatica

oppure

1) Tossicità intrinseca

- Epatite acuta tossica similvirale
- Epatite cronica fibrosante

2) Tossicità da idiosincrasia

- Epatite acuta similvirale da sensibilizzazione
 - Epatite acuta colestasica
 - Epatite cronica a carattere granulomatoso
 - Epatite cronica attiva
-

TABELLA 5. Solventi in grado di provocare nefropatie acute e croniche.

SOSTANZE IN GRADO DI PROVOCARE NEFROPATIE ACUTE E CRONICHE

Tetracloruro di C
Dicloroetano
Tetracloroetilene
Tetracloroetano
Trielina
Glicoli

SOSTANZE IN GRADO DI PROVOCARE NEFROPATIE PREVALENTEMENTE CRONICHE

Alchilfurani
Bromuro di metile
Cicloesano
Clorobenzene
Cloroformio
Cloronitropropano
Cloruro di allile
Cloruro di metile
Cresolo
Dicloroacetilene
1,2 diclorometano
Dimetilacetamide
Dinitrobenzene
Dinitrotoluene
Diossano
Epicloridrina
Esacloro 1:3 butadiene
Esaclorociclopentadiene
Fenolo
Metilcicloesano
Nitropropano
Pentacloroetilene
Solfuro di Carbonio
Tetraclorometano
Tetraidrofurano

TABELLA 6. Indicatori disponibili per la valutazione clinica
del danno renale

A) Indicatori di funzionalità renale

- azotemia
- creatininemia
- proteinuria (albuminuria)

B) Indicatori di effetto precoci

- microproteinuria (β_2 microglobulinuria; RBP)
 - enzimuria
 - ac. antiglomerulo (monoclonali)
 - ac. antitubulo (monoclonali)
-

TABELLA 7. Valutazioni del potere mutageno e cancerogeno di solventi eseguite dalla I.A.R.C. fino al 1988.

SOLVENTE	EVIDENZA DI ATTIVITA' NEI TEST DI MUTAGENICITA'	EVIDENZA DI CANCEROGENI CITA' PER L'ANIMALE	EVIDENZA DI CANCEROGENI CITA' PER L'UOMO	CLASSE
Alcool iso propilico	-	-	S	1
Benzene	L	L	S	1
Clorometil etere	L	S	S	1
Cloroformio	I	S	I	2B
Benzalcloruro	L	L	I	3
Belzilcloruro	S	L	I	3
Benzoilcloruro	I	I	I	3
Triclorobenzene	I	S	I	2B
Diclorobenzene	I	I	I	3
Diclorometano	S	S	I	2B
Stirene	S	L	I	3
Tetracloro- etilene	I	L	I	3
Tetracloruro di C	I	S	I	2B
Tricloroetilene	I	L	I	3
Pentacloroetano	I	L	-	3
Dicloropropano	L	L	-	3
Tetracloroetano	I	L	-	3
Dicloropropene	L	S	I	2B
Tricloroetano	L	I	-	3
Dicloroetano	S	S	I	2B
Percloroetano	-	L	I	2B

Legenda: L = Limitata; I = Inadeguata; S = Sufficiente

TABELLA 8. Risposta ai test di mutagenesi di alcuni solventi, secondo le valutazioni formulate dalla I.A.R.C.

SOLVENTE	DANNO AL DNA					MUTAZIONI					ANOMALIE CROMOSOMICHE					
	Procarioti	Vegetali	Insetti	Cellule di mammifero (in vitro)	Mammifero (in vivo)	Procarioti	Vegetali	Insetti	Cellule di mammifero (in vitro)	Mammifero (in vivo)	Uomo	Vegetali	Insetti	Cellule di mammifero (in vitro)	Mammifero	Uomo
Benzene																
Clorometilene	+															
Cloroformio	-															
Benzal-cloruro	+			+												
Benzil-cloruro	+							?								
Benzoil-cloruro	+															
Benzotricloruro	+															
Diclorobenzene	-	?														
Diclorometano																
Stirene																
Tetracloroetilene																
Tetracloruro di C																
Tricloroetilene																



M. LIGABUE

ENIRICERCHE - SAN DONATO MILANESE

VINCOLI NELLO SMALTIMENTO E
NECESSITA' DEL RECUPERO

1. Premessa

I solventi sono ausiliari nelle reazioni chimiche. Alla fine della reazione spesso non servono più, soprattutto se sono contaminati da sottoprodotti indesiderati oppure troppo diluiti dall'acqua che si è formata nella reazione; si tende ad eliminarli a meno che non si individui una via economica per il loro recupero.

Una strada per rendere economico il recupero è l'irrigidimento delle norme antiinquinamento, vale a dire rendere costoso lo smaltimento nell'ambiente. Esamineremo di seguito i vincoli imposti dalle leggi di protezione dell'ambiente, che riguardano anche l'utilizzo dei solventi, e ne limitano la loro dispersione.

2. Limitazione agli scarichi gassosi

La legge che regola gli scarichi gassosi è la 615 del 1966 che attraverso un regolamento di applicazione (DPR 322 del 15.4.71) pone dei vincoli alle attività industriali. In assenza di questa legge era possibile per esempio eliminare senza troppi oneri i solventi indesiderati attraverso una loro semplice evaporazione; oggi la legge impone di "contenere le emissioni entro i più ristretti limiti che il progresso della tecnica consenta", cioè è necessario adottare degli impianti "fra quelli più efficienti e praticamente realizzabili in relazione al tipo di impianto industriale cui sono collegati e alle caratteristiche qualitative e quantitative delle emissioni da trattare".

L'esame del progetto dell'impianto di abbattimento viene svolto da un comitato insediato nell'ambito dell'assessorato all'Ecologia e Ambiente della Regione.

Questi comitati denominati "CRIA" hanno ormai esperienza operativa di ca. 15 anni ed hanno messo a punto una serie di criteri che sono applicati nel giudizio del progetto. Recentemente la Regione Lombardia ad esempio ha stabilito dei criteri di accettazione dei limiti di emissioni riferiti a varie classi di S.O. (Sostanze Organiche) volatili e quindi tra queste compaiono molti composti

classificabili tra i solventi (1).

Questi criteri impongono trattamenti con un grado di severità crescente con il crescere della tossicità dei prodotti.

Quali sono i presupposti normativi e scientifici che impongono un rigore nell'evitare di disperdere solventi all'atmosfera?

Oltre alla legge citata, che è di per sé uno strumento legale molto potente, nel 1983 è stato emanato un DPCM 28.3.83 che dà potere alle Regioni di provvedere a piani di risanamento in tutte quelle situazioni in cui uno dei parametri fissati dallo stesso venga superato. Tra i parametri che il DPCM fissa ci sono gli idrocarburi (totali) che hanno varie provenienze, tra cui quelle di origine industriale e che vanno controllati a livello di $200 \mu\text{g}/\text{Nmc}$ quando si è anche in presenza di ozono.

Al di là di quelli che sono i riferimenti puntuali di questo decreto dobbiamo qui ricordare anche la preoccupazione che lega l'ozono ai solventi soprattutto quelli clorurati o i fluorocloro idrocarburi. Il discorso diventerebbe troppo lungo perché si entra nel campo di fenomeni non ancora ben noti, ma sembra che tra ozono e idrocarburi ci sia una certa reattività creando, da una parte lo smog fotochimico e ozono a livello della troposfera, e dall'altra la riduzione dell'ozono a livello di stratosfera. Il problema sembrerebbe quindi interessare l'equilibrio geofisico-geochimico della terra con conseguenze non chiare sulla salute umana, sembra quindi prudente ridurre al minimo le emissioni.

Una volta ci si accontentava di disperdere le emissioni con diluizione in modo da uscire dai limiti di esplosività, oggi si è giunti a fissare dei limiti in gr/h e quindi indipendenti dalla concentrazione.

Per raggiungere questi limiti si possono usare sugli effluenti gassosi contenenti solventi le tecnologie quali la condensazione e l'adsorbimento su masse solide (carboni attivi), l'ossidazione per combustione catalitica o per via biologica.

In alcuni casi vengono usati sistemi a pioggia, ampiamente sperimentati qualora il solvente sia facilmente solubile in acqua con bassa tensione di vapore a temperatura ambiente.

2.1. Condensazione

La condensazione è il sistema più usato per recuperare il solvente, es. processi di reazione con solvente a ricadere, soprattutto per reazione in pressione atmosferica. Generalmente la condensazione che usa come mezzo refrigerante l'acqua non è in grado di abbattere i solventi a dei livelli di concentrazione sufficientemente bassi, soprattutto se le reazioni vengono condotte in flusso di azoto.

Nelle attività di laboratorio è abbastanza diffuso l'uso di trappole a freddo con ghiaccio secco e metanolo, ma questa è una prassi che non può trovare impiego in scala industriale a meno di non avere a disposizione dei sistemi frigoriferi (già necessari nel processo) o delle frigorie di scarto.

Altra soluzione in questa direzione è quella di utilizzare dei sistemi a ciclo chiuso con riciclo del flusso gassoso in gioco (esempio essiccazione) e usare sistemi a pompa di calore (2).

2.2. Adsorbimento con carbone attivo

Quando il limite di emissione da rispettare è veramente stringente si può usare un sistema a carbone attivo.

Generalmente lo si può usare per tutta una serie di solventi polari e non polari, clorurati e azotati; trova alcune limitazioni solamente per prodotti insaturi che nella fase di adsorbimento possono polimerizzare e quindi disattivare il carbone attivo assai rapidamente, oppure per prodotti quali alcuni solventi clorurati per i quali è particolarmente difficile la rigenerazione.

I dati da considerare nella progettazione di un tale sistema sono:

- la perdita di carico
- la quantità di solvente ed il suo grado di assorbimento commisurato al numero di interventi nel tempo
- le modalità di rigenerazione

Le perdite di carico sono in genere basse, ma possono essere sufficienti a determinare la necessità di una ventilazione

forzata laddove non esisteva o di un ventilatore più potente. Il dimensionamento del volume della massa adsorbente è funzione della quantità di solvente da adsorbire del grado di adsorbimento, della velocità del gas di trasporto, della temperatura, della presenza di più solventi, della pressione del sistema (3).

Le quantità adsorbibili di solventi per peso di carbone variano a seconda del solvente dal 5 al 50%, come evidenziato nell'all. 1.

Il sistema di rigenerazione può essere realizzato in loco oppure la carica di carbone può essere rigenerata dal fornitore; questa scelta dipende dalla possibilità e dalla convenienza a recuperare il solvente nello stesso ciclo produttivo.

Infatti la rigenerazione può essere fatta a caldo: con recupero energetico, qualora il solvente non sia recuperabile perchè, non a specifica oppure con strippaggio con vapore vivo, qualora il solvente così ottenuto sia sufficientemente puro per un suo riutilizzo e facilmente separabile dall'acqua; oppure per riscaldamento blando e sottovuoto.

Il sistema di adsorbimento a carbone può essere ripagato anche in pochi mesi se il recupero del solvente è possibile.

2.3. Combustione

Qualora i sistemi precedentemente esaminati non siano applicabili (o per ragioni di processo, o perchè la resa di adsorbimento deve essere particolarmente bassa o la durata del carbone è troppo breve), si può ricorrere alla combustione che ha significato però solamente se è possibile recuperare il valore calorico del solvente.

Sono stati sviluppati diversi sistemi da quello catalitico a quello con recupero di calore tale da rendere autotermico il sistema, pur in condizioni assai ridotte di concentrazione e ottenere buone rese di distruzione del solvente (3); altre volte si è usata l'aria contenente solventi come aria comburente in caldaie per la produzione di vapore o energia elettrica.

2.4. Altri sistemi

Per alcuni casi particolari, qualora i solventi siano solubili in acqua e la concentrazione sia relativamente bassa, si possono adottare sistemi ad assorbimento nei quali una volta assorbito il solvente viene demolito biologicamente.

Tali procedimenti sono allo stato di studio anche se alcuni sono già stati applicati industrialmente su volumi dell'ordine di 10-100.000 mc/h per solventi in piccole concentrazioni, ma fortemente odorosi (4).

3. Effluenti liquidi

Anche nel campo degli effluenti liquidi le norme presuppongono una cautela speciale per quanto viene riversato nelle acque pubbliche. In effetti sia i solventi clorurati che i solventi azotati e quelli aromatici sono sottoposti a particolare controllo.

La "legge Merli" n. 319 del 1976 impone per i primi un livello di 1 ppm, per i secondi 0,2 ppm e lo stesso per gli aromatici.

Mentre i primi non sono facilmente biodegradabili, e quindi se finiscono in acque reflue devono essere eliminati, generalmente per strippaggio, gli altri essendo facilmente biodegradabili presuppongono, per il rispetto della legge, un impianto di trattamento biologico.

Qualora l'insediamento produttivo non lo preveda allora può essere interessante, anche per i solventi aromatici che hanno scarsa solubilità e alta volatilità, realizzare opportuni impianti di strippaggio per recuperarli e riutilizzarli.

Non sempre l'operazione è ripagata in tempo breve, ma sicuramente ha il vantaggio di non costare di più di un processo biologico e di recuperare dei prodotti valorizzabili per lo meno a livello di benzine super.

Qualora le acque contengano sia solventi biodegradabili che non (es. clorurati) è possibile utilizzare tecniche che prendono l'aggiunta di carboni attivi ai normali impianti di trattamento biologico.

Altra possibilità per il rispetto della legge 319, soprattutto nei

laboratori, è quella di raccogliere i solventi esauriti ed avviarli a combustione anche se miscelati con acqua e molto diluiti; anche in questa operazione è auspicabile il recupero del potere calorifico del solvente.

4. Rifiuti

Se i solventi inquinati non possono essere utilizzati nel ciclo produttivo diventano rifiuti e vanno soggetti alla Legge 915/82 e relativo regolamento di applicazione a livello nazionale, oltre che a particolari leggi regionali.

La Regione Lombardia, è più restrittiva; con la sua Legge 94/80 (5) dice che se un solvente viene riutilizzato nello stesso insediamento produttivo, e viene bruciato per produrre vapore o calore sotto qualsiasi forma, deve essere soggetto a criteri di smaltimento proprio dei rifiuti.

Generalmente le strade che possono seguire i solventi al di fuori del ciclo produttivo sono due:

- ridistillazione per gli stessi usi o per usi meno nobili (esempio miscele per vernici)
- combustione con produzione di calore.

In entrambi i casi, almeno in Regione Lombardia, le due operazioni sono soggette ad autorizzazione e quindi al controllo delle autorità competenti.

Delle due operazioni sicuramente la più costosa è quella dell'incenerimento con costi che variano dalle 600 alle 1000 Lire per kg. di prodotto smaltito.

E' quindi opportuno progettare i sistemi di reazione in modo tale da rendere la prima delle due operazioni sempre fattibile.

In passato si erano realizzate delle discariche per interrare fusti di solventi particolarmente inquinanti con il risultato di rendere inutilizzabili fonti di approvvigionamento di acqua potabile; questa operazione è praticamente impossibile oggi, almeno per via legale ed anche per via illegale diventa sempre più difficile. Anche lo smaltimento di solidi impregnati di solventi sta diventando assai difficile, in quanto almeno alcune regioni non permettono che

in discarica vadano prodotti con eluato che superi una certa concentrazione. Quindi anche dai solidi è buona norma recuperare solventi invece che disperderli nell'ambiente, con operazioni di distillazione che non sono tra le più semplici. Sono allo studio processi basati sul potere solvente di alcuni composti quale CO_2 , in fase supercritica, che potrebbero dimostrarsi interessanti a questo fine (6).

5. Conclusioni

L'adozione di specifici sistemi di recupero di solventi non può essere generalmente scelta a priori senza un'attenta valutazione di carattere economico, anche se una prima scelta del tipo di tecnologia, almeno per trattamento di effluenti gassosi, può essere fatta sulla base della tensione di vapore/tossicità del solvente. Esistono, come si è visto, alcune preclusioni di carattere tecnico ed alcune semplici prove di laboratorio probabilmente le possono mettere in evidenza.

Vogliamo qui sottolineare che quanto più è tossico il solvente tanto più basso sarà il livello al quale andrà depurato e tanto più alto ne sarà il costo. Questo vale in generale per tutti e tre i campi di impatto ambientale, cioè relativamente all'aria, acqua e rifiuti anche se i livelli di costo di trattamento nei tre settori possono essere diversi.

Valutazioni economiche, ma anche semplicemente i limiti di depurazione, devono indurre chi opera con solventi a scelte verso quei solventi che dal punto di vista ambientale presentino i minori problemi.

Bibliografia

- 1) Bollettino Ufficiale Regione Lombardia Suppl.Ord. n. 34 del 26.8.87
- Legge 13.7.66, n. 615 e DPR 322 del 15.4.71 pagg. 4438-4439 -
Classificazione delle sostanze organiche.
- 2) The recovery of volatile organic compounds - N. Chappel - Energy
Technology Conference 17-19.2.1988 - Washington D.C.
- 3) Solvent Problems in industry - G. Kakabadse - Elzevire Applied
Science Publisher - London 1984
- 4) Les possibilites de desodorisations biologiques - Martin, Dalouche,
Lemasle, Gillet - VI Congress Mondial pur la qualite de l'air -
U.I.A.P.P.A - 16-20.5.1983
- 5) Bollettino Ufficiale Regione Lombardia - 1° Suppl. Ord. al n. 33 -
16.8.1984 - regolamento regionale 11.8.84 - n. 1
- 6) Michael Modell - Supercritical Fluid Technology in hazardous waste
treatment" - Congress on Recent Advances in the Management of
Hazardous and Toxic Wastes in Process Industries - Vienna Marzo
1987

CAPACITA' ASSORBENTI INDICATIVE DI UN CARBONE ATTIVO

L'indice a fianco dei singoli composti ha il seguente significato:

- « a »: capacità di assorbimento verso queste sostanze pari al 30 ÷ 50 % del peso di carbone.
- « b »: capacità di assorbimento dal 15 al 30 %.
- « c »: capacità di assorbimento dal 5 al 15 %.
- « d »: capacità di assorbimento inferiore al 5 %.

a Odore di anestetici (etere cloroformio)	b Acido solforico	a Etere butilico
a Odore di animali	c Acido selenico	b Etere etilico
a Odore di antisettici	a Acido valerianico	a Etere dicloroetilico
a Odore di canfora	a Acido urico	b Etere metilico
a Odore di cibi bruciati	a Acrilato di etile	a Etere propilico
a Odore di disinfettanti (alcooli, formalina)	a Acrilato di metile	a Etere isopropilico
a Odore di fertilizzanti	a Nitrile acrilico	a Etilchetone di metile
a Odore di fognatura	b Acroleina	c Etilene
a Odore di medicinali	a Alcool amilico	a Fenolo
a Odore di smacchiatori (trielina, benzina)	a Alcool butilico	b Fluorotriclorometano
a Odori di cibi (carne, grassi, formaggi, latte, pesce, cavoli, aglio, cipolla, olio, aceto, frutta, dolciumi)	a Alcool etilico	c Formaldeide
a Odori del corpo umano	a Alcool isopropilico	b Formiato di etile
a Odori di lavanderia (saponi e detersivi)	b Alcool metilico	b Formiato di metile
b Odori di muffa	a Alcool propilico	b Fosgene
b Odori di soluzioni per pellicole foto e cine	a Aldeide acetica	b Freon
a Odori stagnati di cucina	b Aldeide acrilica	a Incenso
a Odori di toilettes	a Aldeide valerianica	a Iodio
a Odori di vernici	c Ammine	a Iodoformio
a Esalazioni di carburanti liquidi (benzina, alcool)	b Ammine dietilica	c Ipoazotide
b Esalazioni di scarichi industriali	b Ammine di etile	a Isobutilchetone di metile
b Esalazioni di sostanze putrefatte	c Ammoniaca	a Isoforone
b Esalazioni di sostanze rancide	c Anidride acetica	b Isoprene
a Fumo di sigaretta (pipa, sigaro)	d Anidride carbonica	a Mentoio
b Vapori corrosivi	b Anidride solforica	a Mercaptani
a Aria viziata	c Anidride solforosa	d Metano
b Batteri e virus	a Anilina	a Metilcicloesano
b Gas d'automobile	a Benzene di etile	a Metilcicloesano
b Gas di motori Diesel	a Benzina	a Metilcicloesano
c Prodotti di radiazioni atomiche	a Biclورو di etilene	a Monoclorobenzene
a Smog	b Bisolfuro di carbonio	b Monofluorotriclorometano
a Acetato di amile	b Bromuro di etile	a Naftalina
a Acetato di butile	b Bromuro di metile	a Nafteni
a Acetato di etile	a Butilchetoni	a Nicotina
b Acetato di metile	c Butilene	a Nitrobenzene
a Acetato di propile	c Butano	a Nitroetano
a Acetato isopropilico	a Butanone	a Nitroglicerina
b Acetone	b Aldeide butirrica	a Nitrometano
d Acetilene	a Canfora	a Nitropropano
a Acido acetico	a Chetoni dietilici	a Nitrotuolfene
a Acido acrilico	a Chetoni dipropilici	a Nonano
a Acido butirrico	a Cicloesano	d Ossido di carbonio
a Acido caprilico	a Cloronitropropano	a Ottano
b Acido cianidrico	a Cloroformio	a Ottilene
c Acido cloridrico	a Cicloesano	a Ozono
c Acido fluoridrico	a Cicloesano	a Paradiclorobenzene
b Acido formico	b Cloruro etilico	b Pentano
b Acido iodidrico	a Cloruro di butile	a Pentanone
a Acido lattico	b Cloruro di metile	b Pentilene
a Acido palmitico	a Cloruro di metilene	a Percloroetilene
a Acido propionico	b Cloruro di vinile	a Piridina
a Acido solfidrico	a Cloruro propilico	c Propano
	a Decano	b Propionaldeide
	a Diclorobenzene	c Propilene
	a Diclorodifluorometano	a Propilmercaptano
	a Dicloroetano	a Putrescina
	a Dicloroetilene	a Scatolo
	b Dicloromonofluorometano	a Silicato di etile
	a Dicloronitroetano	a Tetracloroetano
	a Dimetilaniina	a Tetracloroetilene
	a Dimetilsolfato	a Tetracloruro di carbonio
	b Eptano	b Tetraidrofurano
	a Eptilene	a Trementina
	b Esano	a Tolidina
	b Eserina	a Tricloroetilene
	b Esilene	a Tuolfene
	d Etano	a Urea
	b Etere amilico	a Xilene