



Ferruccio Trifirò

ALTRE 20 SOSTANZE ESTREMAMENTE PREOCCUPANTI. OCCORRE TROVARE ALTERNATIVE

L'Agenzia Europea per le Sostanze Chimiche ha appena inserito altre 20 sostanze nella lista delle sostanze più pericolose per l'uomo e per l'ambiente. Fra queste si trovano intermedi, solventi, additivi per polimeri ed altri prodotti chimici. La conoscenza di queste sostanze è importante per tutti, perché sarà necessario trovare alternative e quindi questa lista offre nuove temi di ricerca.

Il 19 dicembre scorso [1] l'ECHA (l'Agenzia Europea per le Sostanze Chimiche) ha aggiunto altre 20 sostanze alla "Candidate List", che contiene l'elenco delle sostanze estremamente preoccupanti (SVHC-substance of very high concern), ossia le sostanze più pericolose che ci siano per la salute umana e per l'ambiente e che oramai hanno raggiunto un numero pari a 73. Le sostanze SVHC sono quelle cancerogene, mutagene o tossiche per la riproduzione di cat. 1A o 1B o loro combinazione, o PBT (persistenti, bioaccumulanti e tossiche), o vPvB (molto persistenti e molto bioaccumulanti), o tossiche per altri motivi, ma di uguale gravità per l'uomo e per l'ambiente [2-4]. Le sostanze presenti nella lista sono tutte usate o prodotte in situazioni dove c'è possibilità di contaminazione per i lavoratori e/o professionisti, o consumatori, o per l'ambiente. Le aziende produttrici o importatrici hanno l'obbligo legale, quando una sostanza è inserita nella "Candidate List" ed è presente sul mercato da sola o in un articolo o in miscela, di notificare entro sei mesi la sua presenza, se sono verificate le due condizioni seguenti:

- a) la sostanza è presente negli articoli in quantità che supera il totale di 1 t/a;
- b) la sostanza è presente in questi articoli in concentrazioni $>0,1\%$ in peso.

Ci sono esenzioni per queste notifiche solo se si dimostra che si possono escludere emissioni. Successivamente la Commissione Europea potrà decidere se una sostanza che è presente nella Candidate List deve essere inserita nell'Authorization List (Annex XIV del regolamento Reach), collocazione questa che impone un'autorizzazione per essere usata e che molto probabilmente la può fare uscire dal mercato. Con queste leggi dell'Unione Europea si sta cercando di realizzare i seguenti cinque obiettivi:

- 1. convincere le imprese che fabbricano o importano sostanze chimiche a fornire spiegazioni chiare e informazioni sulle caratteristiche di tali sostanze;
- 2. convincere queste imprese a spiegare come vengono usate le sostanze chimiche (che possono essere impiegate in molti prodotti

- e processi industriali diversi) e rivelare chi vi può essere esposto;
3. controllare i rischi che le sostanze chimiche più pericolose comportano per gli esseri umani e l'ambiente, attraverso una riduzione delle quantità di tali sostanze alle quali si può essere esposti;
 4. assicurare che le sostanze pericolose siano classificate e inserite in un elenco pubblico disponibile sul sito Internet dell'ECHA e che qualsiasi prodotto che le contiene sia etichettato e imballato in maniera tale da garantire che i consumatori e i lavoratori vengano adeguatamente informati e possano usarlo in condizioni di sicurezza;
 5. assicurare che, nel corso del tempo, le sostanze chimiche più pericolose siano gradualmente eliminate.



Fig. 1

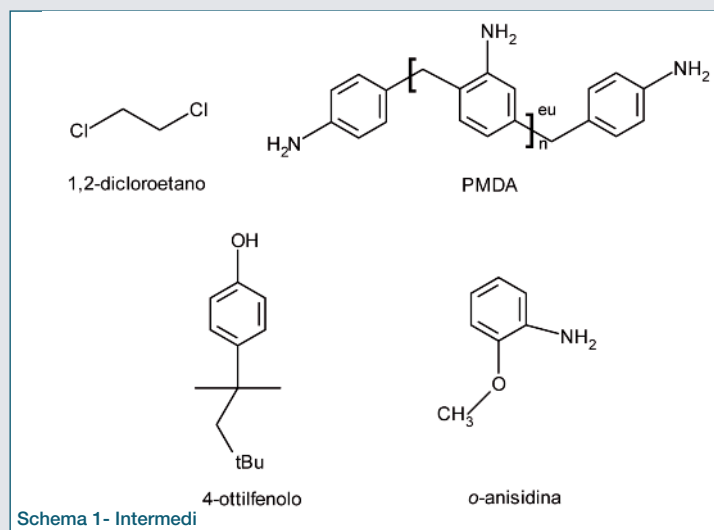
È importante, anche per il mondo accademico, conoscere le sostanze che sono presenti in questa lista, perché ci informano che molto probabilmente occorrerà trovare alternative da proporre all'industria e questo può dare spunti per la ricerca futura. La loro conoscenza è anche utile per chi le usa in laboratorio per tematiche scientifiche (per le quali non c'è adesso nessuna limitazione al loro uso) non solo per conoscere i rischi che si corrono nell'utilizzarle, ma anche per rendersi conto in anticipo, che sarà molto difficile portare i risultati della propria ricerca a livello industriale, impiegando quelle sostanze. Il pericolo di una sostanza chimica è dato dalle sue proprietà intrinseche, ma il rischio dipende anche dalle quantità utilizzate e dal tipo d'uso perché possono essere esposti a quella sostanza non solo lavoratori industriali che operano in ambienti ben controllabili, ma anche tecnici specializzati e consumatori durante l'uso dei prodotti e degli articoli e alla fine della loro vita. Per questo qui di seguito le sostanze sono state raggruppate in diverse classi in base al loro utilizzo, ossia come intermedi, additivi, solventi ed altre applicazioni diverse, perché in ognuna di queste classi ci sono differenti tipi di esposizione, con diverso livello di rischio durante il loro ciclo di vita. In ref. 5 è riportata una tabella con la lista di tutte le 73 sostanze SVHC con la data di inserimento, quelle commentate in questa nota sono state inserite il 19-12-2011 e nella voce "details" per ogni singola sostanza nella tabella è possibile trovare tutte le informazioni relative al loro uso e produzione.

Intermedi

Gli intermedi possono essere utilizzati *in situ* o isolati e trasportati in altri luoghi e, se sono SVHC, debbono essere sintetizzati, trasformati, distribuiti, trasportati e immagazzinati in ambienti chiusi e trattati con precauzione, allo scopo di rendere bassa o nulla la loro concentrazione negli ambienti di lavoro. Inoltre tecnologie avanzate devono essere utilizzate in tutto il loro processo di trasformazione allo scopo di rendere minima (quasi zero) la loro concentrazione residua nel prodotto finale. Con queste precauzioni si può arrivare nell'industria ad avere emissioni solo nelle fasi di manutenzione, pulizia ed estrazione di campioni per analisi e non ci sarà più alcuna esposizione nei riguardi dei lavoratori e dei consumatori. Queste sostanze possono avere anche utilizzi diversi da quelli di intermedi, con elevate probabilità di emissioni; per questi usi senz'altro ci saranno delle forti limitazioni in futuro, quindi devono essere trovate sostanze alternative.

L'*1,2-dicloroetano* è cancerogeno di cat. 1B ed è trasformato *in situ* per il 95% in cloruro di vinile, mentre quasi il 4% è usato come intermedio per la preparazione di etilendiammina e vinilidencloruro, una piccola parte come solvente e reagente nell'industria di chimica fine e farmaceutica ed in laboratori per scopi scientifici [5]. Questo intermedio è prodotto per clorurazione in fase liquida o ossoclorurazione in fase gas di etilene ed in Europa ci sono 34 fra produttori ed importatori con quantità utilizzate di milioni di t/a. Nel passato è stato usato anche come antidetonante, come biocida e come agente detergente.

Il *PMDA* è costituito dal monomero 4,4'-diamminodifenilmetano (MDA) e dai suoi oligomeri ed è cancerogeno di cat. 1B. Per il 99% è usato *in situ* come precursore del metilendifenildisocianato (MDI). Il *PMDA* è prodotto per condensazione di formaldeide con anilina in presenza di HCl e la sua produzione in Europa si aggira su 1.400.000 t/a [5]. Altri minori usi sono come indurente per resine epossidiche ed adesivi ed ancora come intermedio per la produzione di polimeri con alta prestazione e nella sintesi della 4,4'-metilenbis(cicloesanoammina).



Schema 1- Intermedi

L'*o*-anisidina è cancerogena di cat. 1B ed è isolata e trasportata come intermedio per la produzione di coloranti e pigmenti.

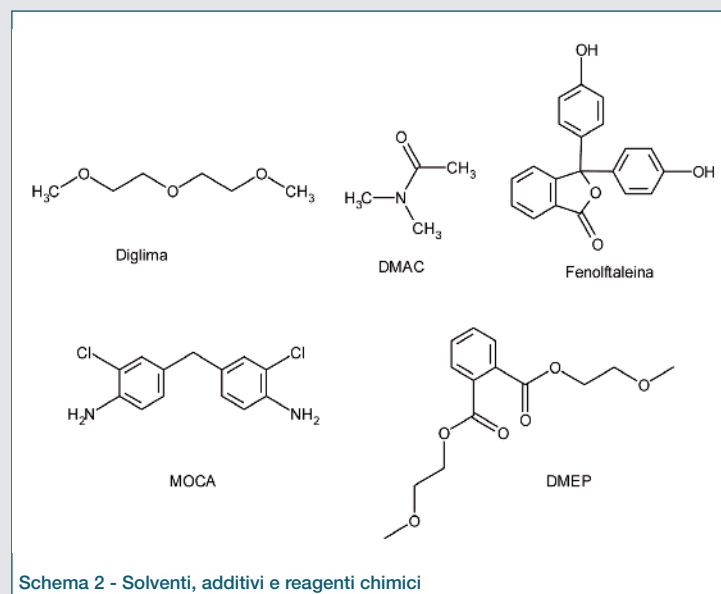
L'*o*-anisidina è prodotta per *o*-metilazione del 2-nitrofenolo, seguita da riduzione del nitrogruppo ad ammino, ed è utilizzata in Europa in quantità da 1.000 a 10.000 t/a [5]. La maggior parte dell'*o*-anisidina è utilizzata in Europa per la sintesi di pigmenti azoderivati e non ci sono usi da parte di professionisti e consumatori. Fuori dall'Europa è usata anche per la sintesi del guaiacolo e della vaniglina.

Questi pigmenti vengono comunque a contatto con i consumatori, perché sono utilizzati negli inchiostri, nei tessuti e nelle plastiche, anche se la loro concentrazione è molto bassa. Gli inchiostri azoderivati sono anche utilizzati nei tatuaggi, ma questo uso deve essere proibito.

Il 4-*tert*-ottilfenolo (4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenolo) è considerato una sostanza di uguale pericolo a quello definito per le sostanze SVHC a causa dei suoi effetti di distruttore endocrino verso gli organismi del sistema acquatico. Il 4-*tert*-ottilfenolo è prodotto in Europa in quantità da 10.000 a 100.000 t/a [5] ed è usato come monomero isolato e trasportato per il 98% per la produzione di resine fenoliche e per il rimanente per la sintesi di ottilfenoletossilato per reazione con epossido di etilene, utilizzato come tensioattivo nei detergenti e come emulsionante nei formulati dei tessuti e dei pesticidi.

Solventi

Solventi SVHC non devono essere presenti in articoli o prodotti utilizzati da tecnici specializzati e consumatori e possono essere usati solo nell'industria in sistemi chiusi con riempimento automatico, in condizioni strettamente controllate, con l'ottimizzazione della loro separazione, riciclo e minimizzazione della produzione di rifiuti. Infine deve essere portata la loro concentrazione residuale nel prodotto finale quasi a zero.



Schema 2 - Solventi, additivi e reagenti chimici

La *diglima* (bis(2-metossietil)etere) è tossico per la riproduzione cat. 1B ed il suo uso principale è come solvente per la produzione di gomme, plastiche e granuli di polistirene magnetico. La *diglima* è prodotta per reazione fra metanolo ed etilenglicole in un solo sito in Europa ed è usata in quantità da 10.000 a 50.000 t/a. Altre sue possibili applicazioni sono come ingrediente per l'industria farmaceutica, additivo per diesel, per fotolitografia e per la preparazione di semiconduttori [5]. La *diglima* è un solvente aprotico, ha un'elevata temperatura di ebollizione (162 °C) ed ha la proprietà di chelare piccoli cationi lasciando liberi gli anioni, aumentandone la reattività. Questo solvente è utilizzato quando sono presenti metalli, come nel reattivo di Grignard, nella riduzione con NaBH_4 e LiAlH_4 , nelle alchilazioni e reazioni organo-metalliche ed è usata anche come solvente in batterie elettrolitiche.

Il *DMAC* (*N,N*-dimetilacetammide) è tossico per la riproduzione di cat. 1B, il suo principale uso è come solvente nell'industria farmaceutica e agrochimica, è prodotto per reazione fra acido acetico e dimetilammide e in Europa è utilizzato in quantità fra 11.000-19.000 t/a [5].

Il *DMAC* è un solvente polare e aprotico con un'alta temperatura di ebollizione (165 °C), ha una buona stabilità termica e chimica, è miscibile con altri solventi organici, ma è poco solubile in idrocarburi alifatici saturi, ha un alto potere solvente per polimeri ad alto peso molecolare. La natura polare del *DMAC* lo rende adatto come solvente e catalizzatore in molte reazioni.

Additivi per polimeri

Gli additivi per polimeri non possono essere considerati come intermedi, perché essi non creano nuove sostanze ma solo nuove proprietà, quindi in genere rimangono inalterati nel prodotto finale e quindi non solo gli operai nell'industria possono esserne esposti, ma anche i lavoratori ed i consumatori a seguito di emissioni dal polimero durante l'uso, per degradazione ed a fine vita. Per queste ragioni senz'altro devono essere trovate alternative a queste due sostanze SVHC.

La *MOCA* (2,2'-dicloro-4,4'-metilendianilina) è cancerogena di cat. 1B ed è usata principalmente come additivo per poliuretani con lo scopo di dare al polimero specifiche proprietà. Questo additivo è sintetizzato per reazione tra formaldeide e 2-cloroanilina, ma non ci sono produzioni in Europa e la quantità importata è da 1.000 a 10.000 t/a [5]. La funzione specifica della *MOCA* come additivo è di agire come agente di reticolazione per migliorare la struttura della matrice polimerica, come reticolante per aumentare la resistenza all'abrasione ed aggiungere stabilità termica e durezza, come estensore di catena e per formare prepolimeri.

Il *DMEP* (bis(2-metossietil)ftalato) è tossico per la riproduzione cat. 1B, l'uso principale è come plastificante ed è prodotto per reazione fra etilenglicolomonometilietere ed anidride ftalica. È interessante notare che non c'è documentazione presentata al Reach su questa sostanza, questo vuol dire che non ci sono industrie interessate in Europa al suo

utilizzo, tuttavia viene offerta da 9 industrie presenti in Europa e c'è il rischio che possa andare a sostituire altri plastificanti già presenti nella Candidate List ed in corso di eliminazione, probabilmente per questo motivo è stato preso in considerazione ed inserito nella lista [5]. L'uso principale del DMEP è come plastificante nella produzione di nitrocellulosa, acetilcellulosa, polivinilacetato, PVC, polivinilidencloruro, come costituente di pitture e vernici e, infine, è anche usato come solvente. Il suo impiego come plastificante è dovuto al fatto che dà buona resistenza alla luce ai polimeri in cui viene introdotto.

Reagente chimico

La *fenoltaleina* (3,3-bis(4-idrossifenil)-2-benzofurano-1(3H)-one) è cancerogena cat. 1B ed è preparata per reazione fra fenolo ed anidride ftalica in presenza di acido solforico. Questa sostanza è presente in molti reagenti chimici utilizzati per il controllo del pH in laboratori ed in aziende per il controllo delle acque, in genere in concentrazioni <0,1% [5]. Non ci sono siti produttivi in Europa, è usata in quantità da 1-10 t/a ed altri usi minoritari sono in analisi del sangue e dell'urina. La fenoltaleina viene utilizzata anche come lassativo, ma questo uso sta per scomparire in Europa, e comunque, per le piccole quantità utilizzate nei reagenti chimici, non ci dovrebbero essere problemi al suo uso in futuro.

Composti dell'arsenico

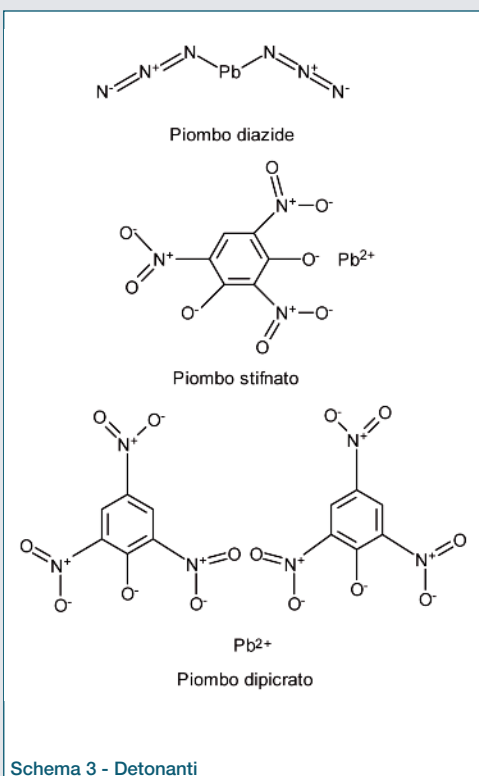
Sono stati aggiunti altri tre composti dell'arsenico agli altri quattro già presenti nella Candidate List. Due sono sottoprodotti dell'industria metallurgica e sono utilizzati in Europa essenzialmente per produrre As_2O_3 , e, se sarà proibito il consumo di quest'ultimo ossido, finiranno come rifiuti. As_2O_3 serve essenzialmente per preparare arsenico ultrapuro e, fuori dell'Europa, anche per agenti conservanti del legno. Questi due composti sono il *diarseniato di tripiombo* ($Pb_3(AsO_4)_2$), distruttore del sistema riproduttivo di cat. 1A, cancerogeno di cat. 1A e utilizzato in Europa in quantità da 10-100 t/a [5], e l'*arseniato di calcio* ($Ca_3(AsO_4)_2$), cancerogeno di cat. 1A, utilizzato in quantità da 100-1.000 t/a [5]. Il terzo composto è l'*acido arsenico* (H_3AsO_4) cancerogeno di cat. 1A, i cui usi principali sono come agente di miglioramento della produzione di vetri ceramici e nella produzione di circuiti per l'elettronica [5]. Questo acido è sintetizzato per reazione fra As_2O_3 ed acido nitrico in presenza di un catalizzatore e non è più prodotto in Europa, ma è importato in quantità di 100-1.000 t/a. L'acido arsenico per l'industria del vetro ceramico serve per togliere le bolle di gas dal vetro fuso e le ceramiche prodotte sono utilizzate in oggetti casalinghi che resistano ad alta temperatura, in cui l'arsenico è inglobato in strut-

ture inorganiche macromolecolari e quindi non c'è sua emissione durante l'uso. Il secondo uso è nell'industria dei circuiti elettronici per preparare arsenico supportato su fogli di rame, ma il rischio in questa applicazione è ridotto, perché l'arsenico è presente in concentrazione <0,02%.

Detonanti

Nella Candidate List sono presenti tre composti organici del piombo utilizzati come detonatori per armi e per oggetti pirotecnici ritenuti tutti e tre tossici per la riproduzione di cat. 1A. Questi tre composti sono il *piombo diazide* ($PbN_3)_2$, il *piombo stiftato* (piombo 2,4,6-trinitrosorcinato) ed il *piombo dipicrato* (piombo bis(2,4,6-trinitrofenolo)). Essendo tutte queste sostanze estremamente esplosive, durante la loro produzione le possibilità di contatto con gli operai sono quasi zero, perché già vengono trattate con molta precauzione e con sistemi di controllo a distanza, mentre durante il loro uso vengono trasformati per combustione in PbO_2 .

Quindi le uniche emissioni possono esserci durante il loro immagazzinamento all'interno delle armi e dei sistemi pirotecnici, a causa di incidenti o cattivo uso, tuttavia in questi articoli la loro concentrazione è molto bassa <0,1%. Il piombo diazide è preparato per reazione fra piombo nitrato e sodio azide, ci sono almeno 9 siti di produzione in Europa con quantità utilizzata da 1-5 t/a [5]. Il piombo stiftato è preparato per precipitazione da soluzioni di magnesio trinitrosorcinato e di piombo nitrato e ci sono 14 siti diversi in Europa dove viene utilizzato in quantità da 10-100 t/a [5]. Il piombo dipicrato viene usato da poche aziende in Europa ed in piccole quantità e non sono state presentate documentazioni al Reach, proprio perché oramai è



Schema 3 - Detonanti





poco utilizzato in quanto è molto pericoloso da maneggiare, più degli altri due composti [5]. È stato introdotto nella "Candidate List" per precauzione, molto probabilmente perché potrebbe essere di nuovo utilizzato come sostituto degli altri due composti di piombo, se questi avranno difficoltà a rimanere sul mercato.

Rivestimenti anticorrosivi

Tre composti del cromo esavalente tutti cancerogeni di cat. 1A sono stati aggiunti agli altri 9 già presenti nella Candidate List. L'uso principale di tutte queste sostanze è la preparazione di agenti di protezione anticorrosivi per metalli e leghe (ferro, acciaio, zinco, alluminio, leghe di alluminio ecc.). La possibilità di emissioni e quindi di esposizione dei lavoratori durante la loro preparazione è molto bassa, perché già vengono utilizzati in sistemi chiusi e automatizzati e forse c'è solo qualche possibilità di emissione durante i travasi ed il trasporto. Le emissioni maggiori sono durante il loro uso da parte dei lavoratori e dei consumatori ed a fine vita dei prodotti e per questo occorre trovare delle alternative. L'*ottaidrossocromato-di-pentazinc* ($Zn_5(CrO_4)(OH)_8$) è preparato in condizioni molto controllate per precipitazione da cromati solubili in acqua e sali di zinco. In Europa viene prodotto ed usato in quantità da 10-100 t/a [5]. Il *tris(cromato) di dicromo* (Cr_5O_{12}) è ancora prodotto ed usato in Europa ed è ottenuto per completa riduzione di cromotriossido e precipitazione del cromo trivalente con anioni cromato in quantità da 10-100 t/a [5]. L'*idrossiottaossodizincatodicromato di potassio* [$KZn_2(CrO_4)_2(OH)$] è prodotto/distribuito in Europa da almeno due aziende ed è ottenuto per precipitazione da soluzioni di sali di zinco e potassio dicromato ed acido solforico in quantità da 100-1.000 t/a [5].

Fibre ceramiche isolanti

Sono presenti due famiglie di fibre vetrose a base di ossidi di alluminio e di silice insieme ad altri ossidi, formate per fusione ad alta temperatura per ottenere una massa fusa che per raffreddamento invece che cristallizzare formano fibre. Queste fibre a composizione variabile sono tutte cancerogene di cat. 1B [5]. Le due famiglie di fibre ceramiche presenti nella Candidate List hanno la seguente composizione:

- 1) *alluminosilicati* con la composizione variabile in peso Al_2O_3 43,5-47% e SiO_2 49,5-53,5% oppure Al_2O_3 45,5-50,5% e SiO_2 48,5-54%;
- 2) *zirconio alluminio silicati* con la composizione variabile Al_2O_3 35-36%, SiO_2 47,5-50%, ZrO_2 15-17%. Possono essere presenti altri ossidi, in particolare di K, Na, Mg, Ca, Ti, Fe e Cr in piccole quantità per cambiare le proprietà delle fibre.

La caratteristica di queste famiglie di fibre è di avere un diametro medio geometrico minore o uguale a 6 μm . Queste fibre ceramiche sono utilizzate per il 67% per l'isolamento di forni industriali, per l'8% come isolanti nell'industria automobilistica ed il rimanente come isolanti per alta temperatura in diversi altri settori. Sono utilizzate in attrezzature domestiche, nelle automobili ed in questi due usi ci possono essere esposizione nei riguardi dei consumatori, inoltre ci sono esposizioni nell'industria manifatturiera che li utilizza e durante la loro produzione, quindi occorre senz'altro trovare delle alternative.



Bibliografia

- [1] http://echa.europa.eu/web/guest/view-article/-/journal_content/a5533137-4976-4054-b8e8-da4a5b3dd623
- [2] <http://echa.europa.eu/web/guest/addressing-chemicals-of-concern/authorisation/substances-of-very-high-concern-identification>
- [3] F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2010, **92**(7), 68.
- [4] F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2011, **93**(7), 98
- [5] <http://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table>