

# IMPIEGO DI RIFIUTI RECUPERABILI NEL COMPARTO LATERIZI E COSTRUZIONI IN PIEMONTE: VALUTAZIONE DEL RISCHIO LAVORATIVO

G. RUBBONELLO<sup>1</sup>, G. FOIS<sup>1</sup>, B. FUBINI<sup>2</sup>, F. GRENDENE<sup>2</sup>, M. GULLO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INAIL – Direzione Regionale Piemonte - Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione

<sup>2</sup>Università degli studi di Torino, Centro Interdipartimentale “G. Scansetti” per lo studio degli amianti e di altri particolati nocivi.

## RIASSUNTO

Vengono presentati i dati dello studio effettuato sull'utilizzo dei rifiuti recuperabili nei comparti laterizio e costruzioni della regione Piemonte. L'obiettivo è stato quello di valutare il rischio lavorativo introdotto dall'uso di questi materiali oltreché di fornire, sul piano metodologico, nuovi elementi di conoscenza per una più completa valutazione dei rischi lavorativi.

Al 2008 una sola fornace utilizzava ancora tali rifiuti provenienti dalle lavorazioni metallurgiche, in particolare dal trattamento superficiale degli acciai, caratterizzati dalla presenza di metalli di forte interesse igienistico industriale quali piombo, cadmio, cromo<sup>VI</sup>, arsenico, manganese, nichel e rame. Si è voluto verificare se il piombo e gli altri metalli potevano costituire un agente di rischio anche per gli operatori del comparto costruzioni addetti al taglio del laterizio così prodotto.

I risultati ottenuti hanno evidenziato una concentrazione di piombo e nichel nelle polveri inalabili superiore ai TLV. Per gli altri metalli, le concentrazioni aerodisperse, pur non superando i relativi TLV, si sono rivelate superiori al livello d'azione.

Inoltre, con le metodiche messe a punto dal Centro “G. Scansetti” è stata evidenziata la capacità dei rifiuti di formare specie radicaliche, alla base del danno cellulare; capacità che viene conferita anche al prodotto finito.

## SUMMARY

Are here presented results of the study carried out on use of the waste products in the lateritious and construction industries of the Piedmont region. The aim of this work was both to estimate the working risk connected to the use of these materials and to supply new elements for a more complete working risk assessment.

In 2008 only one furnace still used the waste products from metallurgical manufactures, in particular from the surface processing of steels, characterized from the presence of metals as lead, cadmium, chrome<sup>VI</sup>, arsenic, manganese, nickel and copper. The aim of this research is to verify if the lead and the other metals could constitute an agent of risk for construction workers assigned to the cut of the tile thus produced. Results evidenced a concentration of lead and nickel in inhalable powders higher than TLV.

Although airborne concentrations of other metals did not exceed TLVs, they were higher than “livello d'azione”.

Moreover, adapting the approach set up by Center “G. Scansetti” for other particulate (eg. asbestos and quartz) the ability of waste products and derived final product to form Reactive Oxygen Species (ROS) moieties often related to inflammation and cellular toxicity process was measured.

## 1. INTRODUZIONE

Le problematiche legate al risparmio energetico ed alla tutela ambientale hanno incoraggiato, nell'ultimo ventennio, la ricerca sull'impiego e sulle tecniche di riciclaggio dei rifiuti. Tale impiego, in Italia, è regolamentato da apposita normativa che detta modalità e criteri di utilizzo con l'obiettivo della tutela dell'uomo e dell'ambiente.

Le norme vigenti, tendono a privilegiare e incentivare il riutilizzo e reimpiego dei rifiuti nelle loro funzioni originarie o il recupero finalizzato all'ottenimento di materia prima.

Il comparto produttivo dei laterizi, per i caratteri del ciclo tecnologico, ben si è presta ad introdurre nella propria filiera produttiva l'impiego di materiali di scarto (rifiuti) di diversa composizione e provenienza. Infatti, l'impasto argilloso, per sua natura molto eterogeneo, è idoneo a inglobare, anche in percentuali significative, sostanze quali i rifiuti provenienti da altri cicli lavorativi. L'impiego di questi ultimi comporta vantaggi di natura ambientale, energetici ed economici, con piccoli o addirittura trascurabili svantaggi legati alle caratteristiche meccaniche dei manufatti così ottenuti. Tuttavia, tali rifiuti possono essere causa di rischio lavorativo in ragione della loro composizione chimica, legata al ciclo produttivo di provenienza, che può introdurre nella lavorazione dei laterizi e anche delle costruzioni elementi e sostanze potenzialmente dannose. Non risulta, però, che il potenziale rischio lavorativo introdotto dall'impiego dei rifiuti sia mai stato valutato; ciò potrebbe essere messo in relazione alle norme che disciplinano il loro utilizzo, rivolte prevalentemente alla tutela ambientale.

La CONTARP Piemonte, in collaborazione con il Centro Interdipartimentale per lo studio degli amianti e di altri particolati nocivi "G. Scansetti" dell'Università di Torino, ha effettuato uno studio con l'obiettivo di valutare il rischio lavorativo introdotto dall'uso di questi materiali nel comparto laterizio e il rischio trasferito al comparto costruzioni oltre che di fornire, sul piano metodologico, nuovi elementi di conoscenza per una più completa valutazione dei rischi lavorativi.

## 2. IL COMPARTO LATERIZIO PIEMONTESE E I RIFIUTI UTILIZZATI

Dalla banca dati INAIL risulta che nel 2008 in Piemonte sono attive 26 fornaci produttrici di laterizi. I sopralluoghi effettuati presso di esse hanno evidenziato che su 26 aziende, 20 non impiegano rifiuti nel proprio ciclo produttivo, in linea con una propria politica aziendale legata alla qualità dei manufatti prodotti, nonostante le forti pressioni del mercato che spingono verso il loro impiego. Altre 5 aziende hanno impiegato questi rifiuti in passato, abbandonando l'impiego per problematiche connesse alla qualità finale dei manufatti (colore, resistenza, ecc.) e agli aspetti igienistico ambientali. I rifiuti utilizzati in passato da queste aziende provenivano prevalentemente dalle industrie cartiere, ceramiche e della lavorazione della lana.

Una sola azienda, infine, utilizzava, da diversi anni, rifiuti industriali per la produzione dei propri manufatti. Si tratta di rifiuti provenienti dal comparto metallurgico, più precisamente da una azienda leader nei trattamenti superficiali di tubi in acciaio e acciaio legato. Il manufatto prodotto è del tipo "forato ad alto isolamento termoacustico" destinato alla costruzione di muri e solai da intonacare.

Durante il sopralluogo eseguito presso l'unica azienda utilizzatrice del rifiuto, è stata visionata tutta la documentazione che lo accompagnava. In particolare, sono stati esaminati il formulario rifiuti e l'analisi chimica eseguita da un

**Tabella 1** – Dati analitici eseguiti da un laboratorio privato per la caratterizzazione del rifiuto.

laboratorio privato, per conto del produttore, ai fini della caratterizzazione (Tabella 1). Il rifiuto era codificato con CER 190814, cioè "Fanghi da trattamento acque di processo" secondo l'allegato 1, suballegato 1 delle "Norme tecniche generali per il recupero di materia dai rifiuti non pericolosi" del D.M. 5 aprile 2006 n. 186.

La quantità approssimativa in giacenza era di 8-10 tonnellate, con massa soffice e continua dalla colorazione bruna.

<b>ANALISI SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>				
<b>PARAMETRI</b>	<b>U. M.</b>	<b>RISULTATI</b>	<b>LIMITI</b>	<b>METODICHE D'ANALISI</b>
Cromo totale	mg/Kg Cr	917	250.000	EPA 3051 1994 APAT CNR IRSA 3020 Man. 29 2003
Cromo VI	mg/Kg Cr <sup>VI</sup>	< 0,1	1000	CNR IRSA 16 Q 64 VolE 1985
Cadmio	mg/Kg Cd	< 0,1	1000	EPA 3051 1994 APAT CNR IRSA 3020 Man. 29 2003
Piombo	mg/Kg Pb	6,35	5000	EPA 3051 1994 APAT CNR IRSA 3020 Man. 29 2003
Rame	mg/Kg Cu	107	2.50000	EPA 3051 1994 APAT CNR IRSA 3020 Man. 29 2003
Arsenico	mg/Kg As	1,75	1000	EPA 3051 1994 APAT CNR IRSA 3020 Man. 29 2003
Mercurio	mg/Kg Hg	< 0,1	1000	EPA 3051 1994 APAT CNR IRSA 3200 Man. 29 2003

**NOTE:** Vista la tipologia del campione conferito al nostro laboratorio, l'analisi chimica effettuata e le concentrazioni limite stabilite dall'Art.2 della Decisione CEE/CEEA/CECA n. 352 del 03/05/2000, il campione di cui sopra è NON PERICOLOSO.

Si è, quindi, proceduto al campionamento del rifiuto secondo quanto prescritto dalla norma UNI 10802 dell'ottobre 2004 "Campionamento manuale di rifiuti solidi, granulari pastosi e fanghi". Sono stati altresì prelevati due blocchi prodotti con il rifiuto.

Prima di inviare il campione al laboratorio della CONTARP Centrale per le analisi di riscontro, è stato effettuato un sopralluogo presso l'azienda produttrice del rifiuto per esaminare il ciclo tecnologico che origina il rifiuto stesso, con la finalità di indirizzare adeguatamente l'indagine analitica a parametri di interesse igienistico industriale, in aggiunta a quanto già contenuto nel certificato di caratterizzazione.

Esaminato il ciclo lavorativo e le schede informative di sicurezza di tutti i prodotti chimici impiegati nei trattamenti, è emerso che elementi chimici presenti nel rifiuto, quali cromo e rame, riscontrati nell'analisi di caratterizzazione, non avessero origine dalle formulazioni chimiche aggiunte per i trattamenti ma dall'asportazione chimica degli acidi sugli acciai.

Per quanto riguarda la presenza di piombo nel rifiuto, vista l'esigua percentuale contenuta negli acciai, è probabile che la sua provenienza derivi da parti impiantistiche realizzate in piombo al fine di sopportare l'azione corrosiva dell'acido solforico, e/o come contaminante stesso dell'acido solforico utilizzato nei trattamenti di decapaggio. Il contributo del nichel è dato sia dagli acciai sia da alcuni composti aggiunti per la fosfatazione.

Il processo produttivo ha consentito di scartare dall'indagine altri agenti di interesse eziologico e pertanto l'analisi è stata completamente orientata alla ricerca di metalli.

## 2.1 L'analisi chimica

I campioni prelevati in azienda sono stati analizzati dal laboratorio della CONTARP Centrale per determinare i metalli quali piombo (Pb), cadmio (Cd), cromo totale (Cr), manganese (Mn), nichel (Ni) e rame (Cu).

L'analisi, eseguita mediante Spettrofotometria in Assorbimento Atomico con fornello (Perkin Elmer 3100) mediante procedura IRSA Fanghi (metalli pesanti) EPA 3050 B, ha restituito i risultati riportati in Tabella 2. Dal confronto fra i

**Tabella 2 – Risultati analitici**

RISULTATI ANALITICI A CONFRONTO		
PARAMETRO	DATO ANALISI INAIL	DATO ANALISI CARATTERIZZAZIONE
Residuo secco a 105° C %	21	39,1
Residuo secco a 600° C %	31	31,8
Cromo totale mgCr/Kg ss	16	917
Cadmio mgCr/Kg ss	22	< 0,1
Piombo mgCr/Kg ss	1.497	6,35
Rame mgCr/Kg ss	n.d.	107

risultati ottenuti e quanto contenuto nella caratterizzazione del rifiuto è stata rilevata, per i parametri analitici in comune, una certa discrepanza di valori, giustificabile dal fatto che si trattava di lotti diversi di rifiuto, già caratterizzato da forte variabilità compositiva e, verosimilmente, da metodiche di campionamento diverse.

Seppure le quantità determinate dall'analisi CONTARP consentono di continuare a classificare il rifiuto come *non pericoloso*, è evidente che la presenza dei metalli determinati costituisce un fattore di rischio lavorativo da valutare. Naturalmente, l'esposizione professionale è da ricondurre direttamente all'esposizione a particolato aerodisperso derivante dalla comminazione meccanica del rifiuto tal quale, per il comparto laterizio, e dalla lavorazione con utensili da taglio dei mattoni per la loro posa, per il comparto costruzioni.

## 3. VALUTAZIONE DEL RISCHIO

Non è stato possibile effettuare campionamenti del particolato aerodisperso nell'azienda utilizzatrice del rifiuto, poiché questa ha riportato, in tempi brevissimi, il proprio ciclo produttivo al modello tradizionale.

Relativamente al comparto costruzioni, la valutazione del rischio è stata concentrata sulla lavorazione di taglio del laterizio. Infatti, la letteratura di settore suggerisce l'impiego di un flessibile o di una sega a disco per poter tagliare i blocchi ad alto isolamento termoacustico, al fine di ottenere pezzi speciali per completare gli angoli e i fianchi della muratura o per realizzare le mazzette di porte e finestre (Imprese Edili, 2007).

Un ulteriore fonte di esposizione può ravvisarsi nelle operazioni di demolizione di tramezzi e solai, realizzati con blocchi contenenti il rifiuto.

Per la valutazione dell'esposizione alle polveri aerodisperse, generate sia dall'impiego di strumenti da taglio sul laterizio contenente il rifiuto che da operazioni di demolizione, è stato effettuato un approccio di tipo simulato, utilizzando i blocchi precedentemente prelevati. Tale scelta è stata dettata da varie difficoltà quali individuare un cantiere edile con in corso la posa in opera del manufatto prodotto con il rifiuto o attività di demolizione di murature con esso realizzate.

Per procedere con le operazioni di taglio e campionamento, si è allestito un ipotetico cantiere edile all'aperto dando corso ad operazioni di taglio a secco mediante disco flessibile. Si è scelto di operare all'aperto per poter campionare in condizioni meno gravose possibili, riducendo i potenziali accumuli di polveri in ambiente confinato.

Per il dosaggio di metalli nelle polveri aerodisperse, si è reso necessario un campionamento attivo cioè, la raccolta del campione mediante il passaggio forzato dell'aria ambiente attraverso un filtro montato su un campionatore in grado di raccogliere il particolato.

### 3.1 Risultati analitici

#### 3.1.1 I metalli

I filtri in esteri misti di cellulosa (MCE) sono stati preparati opportunamente per l'analisi in spettrofotometria in assorbimento atomico. Considerata la matrice solida presente sulle superfici dei filtri, questi sono stati preventivamente mineralizzati. Lo spettrofotometro di assorbimento atomico impiegato è stato un Perkin Elmer 3100 con fornello a grafite.

Il metodo di analisi utilizzato e le condizioni operative sono state conformi alle linee guida OSHA ID 121. Nelle tabelle 3 e 4 sono riportati rispettivamente i risultati analitici ottenuti e le relative concentrazioni.

**Tabella 3** – Tabella dei parametri analitici inerenti i metalli presenti nella frazione inalabile del particolato

RISULTATI ANALITICI					
CAMPIONE	NICHEL mg	MANGANESE mg	PIOMBO mg	RAME mg	CROMO TOT. mg
<b>1</b>	0,20	0,10	0,10	0,08	0,02
<b>2</b>	0,10	0,054	0,10	0,26	0,05
BIANCO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

**Tabella 4** – Concentrazioni degli analiti aerodispersi nelle frazioni campionate

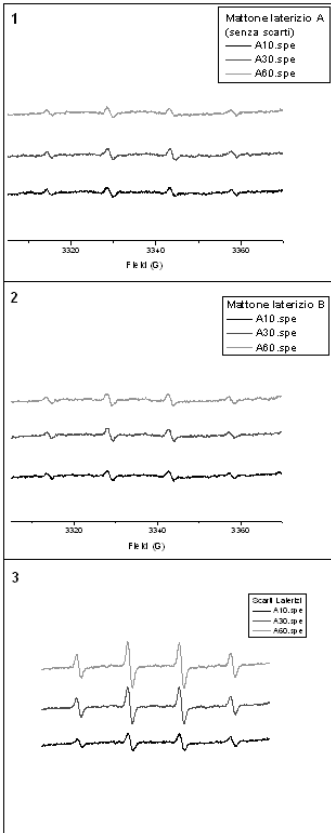
CAMPIONE	NICHEL mg/m <sup>3</sup>	MANGANESE mg/m <sup>3</sup>	PIOMBO mg/m <sup>3</sup>	RAME mg/m <sup>3</sup>	CROMO TOT. mg/m <sup>3</sup>
<b>1</b>	0,416	0,208	0,208	0,166	0,041
<b>2</b>	0,207	0,112	0,207	0,538	0,103

#### 3.1.2 I test di Spin-Trapping

I test di spin-trapping consentono di individuare la capacità di alcuni materiali di rilasciare specie radicaliche, alla base del danno cellulare. Con le metodiche messe a punto dal centro "G. Scansetti" dell'Università di Torino, sono stati sottoposti a questi test campioni costituiti da laterizio realizzato senza rifiuto, laterizio realizzato con il rifiuto e il rifiuto tal quale.

In particolare, i campioni massivi, opportunamente ridotti in polvere, sono stati sottoposti al test di rilascio di radicali ossidrilici e al test di rottura omolitica del legame C-H. Dall'analisi in spettrometria di risonanza paramagnetica elettronica (EPR), è emerso che tutti i campioni (Figura 1: 1 = blocco realizzato senza il rifiuto, 2 = blocco realizzato con il rifiuto e 3= rifiuto tal quale) e in entrambi i test, si comportano allo stesso modo. In dettaglio, nel test di rilascio di radicali ossidrilici, come riportato in Figura 1, compare un minimo segnale comune per i due blocchi (campioni 1 e 2), giustificabile dalla

normale presenza di ferro nell'argilla impiegata. Inoltre, l'intensità del segnale del campione 2 sembra non essere influenzato dalla presenza del rifiuto, anzi risulta di intensità inferiore rispetto al segnale restituito dal rifiuto tal quale (campione 3). Per quanto riguarda il test di rottura omolitica del legame C-H, non è stato rilevato alcun segnale apprezzabile in nessuno dei tre campioni.



**Figura 1.** Spettri EPR dei test di rilascio dei radicali ossidrilici.

L'intensità del segnale nel test di rilascio di radicali ossidrilici del rifiuto aumenta all'aumentare del tempo di incubazione. Le tre curve si riferiscono a misure effettuate dopo 10, 30 e 60 minuti di reazione. Per ogni misura sono state effettuate tre scansioni successive.

Poiché i test di rottura omolitica del legame C-H effettuati sui tre campioni, non hanno evidenziato generazione apprezzabile di radicali, è stato effettuato un ulteriore test in presenza di acido ascorbico, allo scopo di simulare i possibili meccanismi che avvengono all'interno dei fluidi biologici (Fenoglio et al., 2006). L'acido ascorbico, infatti, è in grado di ridurre eventuali ioni presenti in forma ossidata che potrebbero, così, attivarsi e portare alla generazione di radicali.

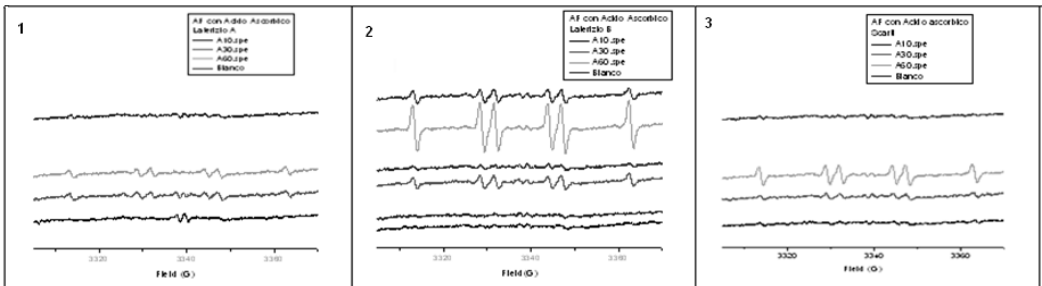
Per i test con acido ascorbico è stata effettuata anche una misura del "bianco" utilizzando solo i reagenti senza i campioni per verificare di non avere dei falsi positivi; inoltre sono state effettuate diverse prove per ogni campione.

Dagli spettri del test di rottura omolitica del legame C-H in presenza di acido ascorbico (Figura 2) si può notare che tutti e tre i campioni danno dei segnali indice del fatto che l'acido ascorbico ha ridotto gli ioni presenti in forma ossidata.

Questa prova fa emergere una diversa risposta tra il laterizio realizzato senza rifiuto ed il laterizio realizzato con il rifiuto, evidenziando una maggiore reattività di quest'ultimo sia rispetto al laterizio senza rifiuto sia rispetto al rifiuto tal quale. Il segnale restituito, infatti, evidenzia, seppur con un'alta variabilità di risposta, un contributo di tipo sinergico ad opera del rifiuto aggiunto (penultima curva in l'alto).

**4. VALUTAZIONE DEL DATO E CONCLUSIONI**

La Tabella 5 mette a confronto, per i metalli dosati, le concentrazioni determinate nel particolato aerodisperso con i



**Figura 2.** Spettri EPR dei test di rottura omolitica del legame C-H in presenza di acido ascorbico.

relativi TLV. Risulta che piombo e nichel sono presenti nelle polveri inalabili in concentrazioni superiori ai TLV. Per il manganese, la concentrazione aerodispersa, pur non superando il relativo TLV, si è rivelato superiore al livello d'azione.

**Tabella 5** – Confronto delle concentrazioni misurate con i rispettivi valori limite di soglia

ANALITA	CONCENTRAZIONE mg/m <sup>3</sup>	TLV-TWA mg/m <sup>3</sup>	NOTE
NICHEL	0,311	0,2	ACGIH, composti inorganici insolubili (cancerogeno)
MANGANESE	0,160	0,2	ACGIH, elemento e composti inorganici (come Mn)
PIOMBO	0,207	0,15	D. Lgs. n. 81/08
RAME	0,352	1	ACGIH, polveri e nebbie
CROMO TOTALE	0,072	0,5	ACGIH, cromo metallo e Cromo III
CROMO TOTALE	0,072	0,01	ACGIH, cromo VI insolubile (cancerogeno)

E' evidente quindi come l'utilizzo di questa tipologia di rifiuto nella produzione dei laterizi, introduce sostanziali ed ulteriori fattori di rischio nel comparto laterizi e costruzioni.

La decisione dell'azienda utilizzatrice di ritornare al ciclo produttivo classico, senza impiego di rifiuti, non ha consentito la dovuta caratterizzazione del nuovo rischio introdotto dall'impiego del rifiuto. Per quanto concerne il comparto costruzioni, l'approccio sperimentale alla valutazione del rischio, ha confermato l'ipotesi che l'impiego del rifiuto nella

produzione del laterizio rappresenta un rischio occulto. Sarebbe quindi necessario che laterizi così prodotti, venissero dotati di un contrassegno per consentire una adeguata valutazione del rischio.

In fine, dai test effettuati dal Centro "G. Scansetti" è emersa sia la capacità del rifiuto di formare radicali ossidrilici, alla base del danno cellulare, sia di trasferire tale capacità al laterizio in misura amplificata rispetto al rifiuto tal quale.

## RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano il Dott. Giuseppe Cerami, il Dott. Onofrio Di Gennaro per aver consentito lo sviluppo del "Progetto Laterizi". Si ringraziano, altresì, per la collaborazione il Dott. Giuseppe Gargaro e la Dott.ssa Giovanna Petrozzi, laboratorio della CONTARP Centrale e l'Ing. Giusto Tamigio e l'Ing. Biagio Principe, CONTARP Lombardia.

## BIBLIOGRAFIA

**Decreto Ministeriale 5 aprile 2006, n. 186** - Regolamento recante modifiche al decreto ministeriale 5 febbraio 1998 "Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero, ai sensi degli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22". - Gazzetta Ufficiale del 19 maggio 2006, n. 115.

**Fenoglio I., Tomatis M., Lison D., Muller J., Fonseca A., Nagy J.B., and Fubini B.** - Reactivity of carbon nanotubes: Free radical generation or scavenging activity? Free Radical Biology and Medicine, 2006.

**Imprese Edili** – Speciale ristrutturazione – Rivista n. 185 Anno 17 15 ottobre 2007.

**IRSA CNR** – Metodi analitici per i fanghi. Quaderno n. 64, 1985.

**Norma UNI Ottobre 2004, n. 10802** - Rifiuti liquidi, granulari, pastosi e fanghi. Campionamento manuale e preparazione ed analisi degli eluati.

**OSHA ID 121** - Metal & Metalloid Particulates In Workplace Atmospheres (Atomic Absorption) – February 2002