

IL PROGETTO “VETRO MURANO”

Sostituzione dell'arsenico con materie prime non pericolose nella produzione del Vetro Artistico Muranese



Nicola Favaro



Distretto del Vetro Artistico di Murano

- 260 aziende, di cui 30 industriali
- 1200 addetti
- Fatturato di 100 milioni di Euro
- Produzione di
 - Oggetti artistici
 - Lampadari
 - Specchi
 - Oggetti al lume



Utilizzo dell'arsenico nella produzione di vetro artistico Muranese

- L'arsenico (anidride arseniosa) viene da tempo utilizzato nella produzione di vetro artistico Muranese (cristallo)
- Le sue proprietà chimico-fisiche consentono di produrre un vetro di qualità superiore:
 - privo di bolle
 - perfettamente trasparente
 - facilmente lavorabile



XVI – XVII century

Utilizzo dell'arsenico nella produzione di vetro artistico Muranese

- Il cristallo è un vetro sodio calcico prodotto con materie prime di altissima qualità
- Le principali materie prime utilizzate sono:
 - sabbia silice purissima
 - sodio carbonato (soda)
 - Sodio carbonato (marmo)
 - borace
 - **anidride arseniosa + nitrati**
 - altro



Utilizzo dell'arsenico nella produzione di vetro artistico Muranese

Dati 2008

- Produzione di vetro tonnellate circa 10.000
- Anidride arseniosa utilizzata circa 8 tonnellate

Stima 2010

- Anidride arseniosa utilizzata circa 5 tonnellate

Diminuzione dovuta alla riduzione della produzione dovuta alla crisi economica e all'utilizzo di sostanze alternative, quali antimONIO

Nascita del progetto

- Durante la consultazione per l'inserimento del triossido di arsenico nell'elenco XIV del Regolamento REACH (sostanze sottoposte ad autorizzazione) è emersa una condizione espositiva negli ambienti di lavoro preoccupante
- SSV ha proposto uno studio per la sostituzione, ove possibile, del triossido di arsenico con sostanze meno pericolose
- Il progetto nasce dall'esperienza della SSV in progetti analoghi volti alla sostituzione di sostanze pericolose (metalli) con sostanze meno pericolose
- Il progetto mira a fornire nuove soluzioni all'industria del vetro, ecosostenibili e socialmente accettabili, in un ottica di innovazione tecnologica

Descrizione del Progetto

Obiettivo:

- sviluppare delle “linee guida operative” per agevolare il passaggio da produzioni che prevedono l’uso di arsenico a produzioni che utilizzano composti alternativi non pericolosi, non costosi e facilmente reperibili

Timetable:

- Inizio giugno 2010
- Chiusura dicembre 2011

Descrizione del Progetto

Partner:

- Stazione Sperimentale del Vetro
- Consorzio Venezia Ricerche
- Aziende Muranesi
- Fornitori Materie prime

Enti Sostenitori

- Ministero Sviluppo Economico
- Ministero dell'Ambiente
- Ministero della Salute
- Camera di Commercio di Venezia
- Stazione Sperimentale del Vetro

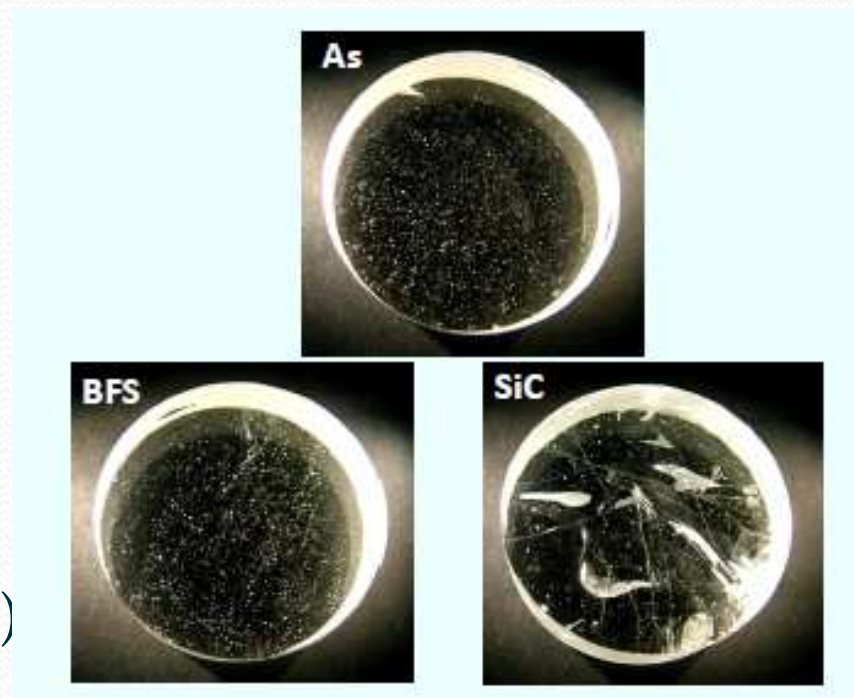
Pianificazione del Progetto

- Ricerca bibliografica (1 mese)
- Messa a punto di miscele vetrificabili contenenti materie prime alternative (2 mesi)
- Fusioni su scala di laboratorio e caratterizzazione chimico-fisica (8 mesi)
- Prove su scala industriale delle miscele più performanti (4 mesi) e caratterizzazioni chimico fisiche del prodotto finito
- Analisi del rischio occupazionale e ambientale; Analisi del ciclo di vita comparativo (6 mesi)
- Trasferimento delle conoscenze (3 mesi)

Prove su scala di laboratorio

Come alternativa al triossido di arsenico sono state testate diverse materie prime affinanti:

- SOLFATO DI SODIO (affinante)
- CARBURO DI SILICIO (riducenti)
- SILICIO METALLICO (riducenti)
- GRAFITE (riducenti)
- SCORIA D'ALTOFORNO (riducenti)



I risultati migliori sono stati ottenuti con il CARBURO DI SILICIO e SCORIA D'ALTOFORNO, abbinati al SOLFATO DI SODIO e con l'aggiunta dell'ossido di cerio come ossidante.

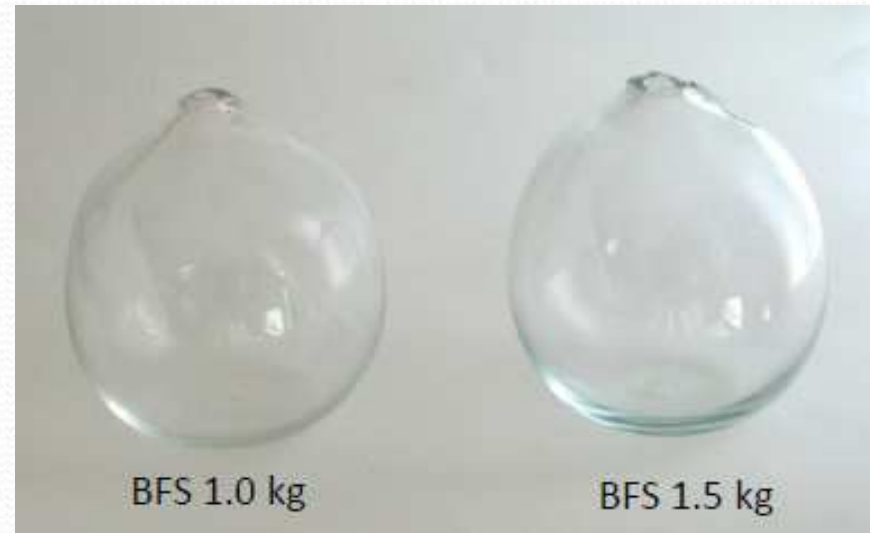
Prove su scala industriale

- Le miscele sostitutive più promettenti (solfato di sodio, scoria d'altoforno e ossido di cerio) sono state studiate su scala industriale presso diverse fornaci Muranesi
- Sono state eseguite diverse fusioni da 100 a 300 kg di vetro con produzione di oggetti artistici (vasi, bicchieri)
- Caratterizzazione chimico-fisica del prodotto finito
- Verifica dei risultati mediante feedback diretto dalle maestranze (maestro, fonditore, ecc.)



Risultati Industriali Ottenibili

- L'ossido di arsenico rimane la migliore sostanza per la produzione di vetro cristallo di alta qualità
- Per alcune produzioni la sostituzione dell'arsenico con sostanze meno pericolose risulta effettivamente possibile
- L'uso di sostanze alternative comporta maggiori costi di produzione: innalzamento delle temperature di fusione ($> 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) e tempi di affinaggio più lunghi (circa 20 %)



Analisi Comparativa

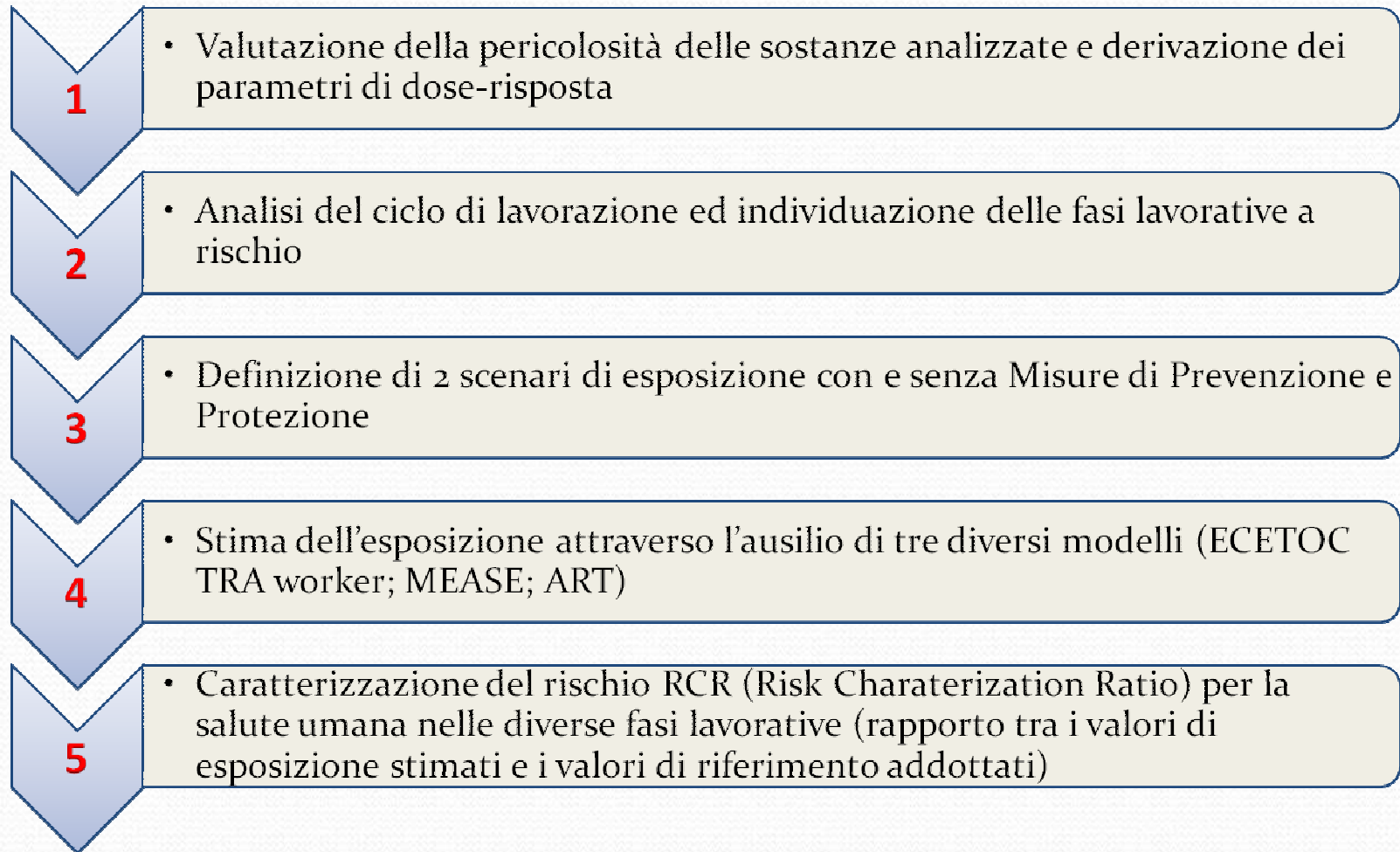
Sostituzione del triossido di arsenico con ossido di cerio e loppa d'altoforno.

Valutazione comparativa della filiera di produzione del vetro con e senza triossido di arsenico

- Rischio occupazionale
- Rischio ambientale
- Ciclo di vita

*Studio condotto dal Consorzio Venezia Ricerche CVR –
Marghera (VE)*

Rischio occupazionale: metodologia



Rischio occupazionale: risultati preliminari

- fasi lavorative considerate all'interno dell'analisi di rischio:
 - trasporto/pesatura
 - Miscelazione
 - carica dei forni
 - fusione/affinaggio
 - lavorazione in piazza
 - molatura
- i modelli adottati indicano un miglioramento notevole dei livelli di esposizione stimati per inalazione delle sostanze sostitutive dell'arsenico
- l'uso delle sostanze alternative evidenzia un rischio occupazionale non significativo per tutte le fasi di lavorazioni con MPP (fa eccezione l'uso del cerio per la pesatura senza MPP nel caso di inalazione e per le fasi di pesatura/miscelazione e carica nello scenario senza MPP nel caso di contatto dermico)

Rischio occupazionale: risultati preliminari

	RISCHIO PER CONTATTO DERMICO							
	SCENARIO senza MPP		SCENARIO con MPP		SCENARIO senza MPP		SCENARIO con MPP	
	ECETOC		ECETOC		MEA SE		MEA SE	
	As ₂ O ₃	CeO ₂	As ₂ O ₃	CeO ₂	As ₂ O ₃	CeO ₂	As ₂ O ₃	CeO ₂
TRA SPORTO/ PESATURA	4571,4	1,7	228,6	0,08	13,7	0,005	2,8	0,001
MISCELAZIONE	4571,4	1,7	11,4	0,004	0,07	2,40E-05	0,005	1,70E-06
CARICA	4571,4	1,7	228,6	0,08	13,7	0,005	0,005	1,70E-06
FUSIONE/ AFFINAGGIO	942,9	0,3	282,9	0,1	2,8	0,001	0,3	0,0001
LA VORAZIONE	471,4	0,2	47,1	0,02	4,7	0,002	0,5	0,0002
MOLATURA	942,9	0,3	94,3	0,03	4,7	0,002	0,5	0,0002

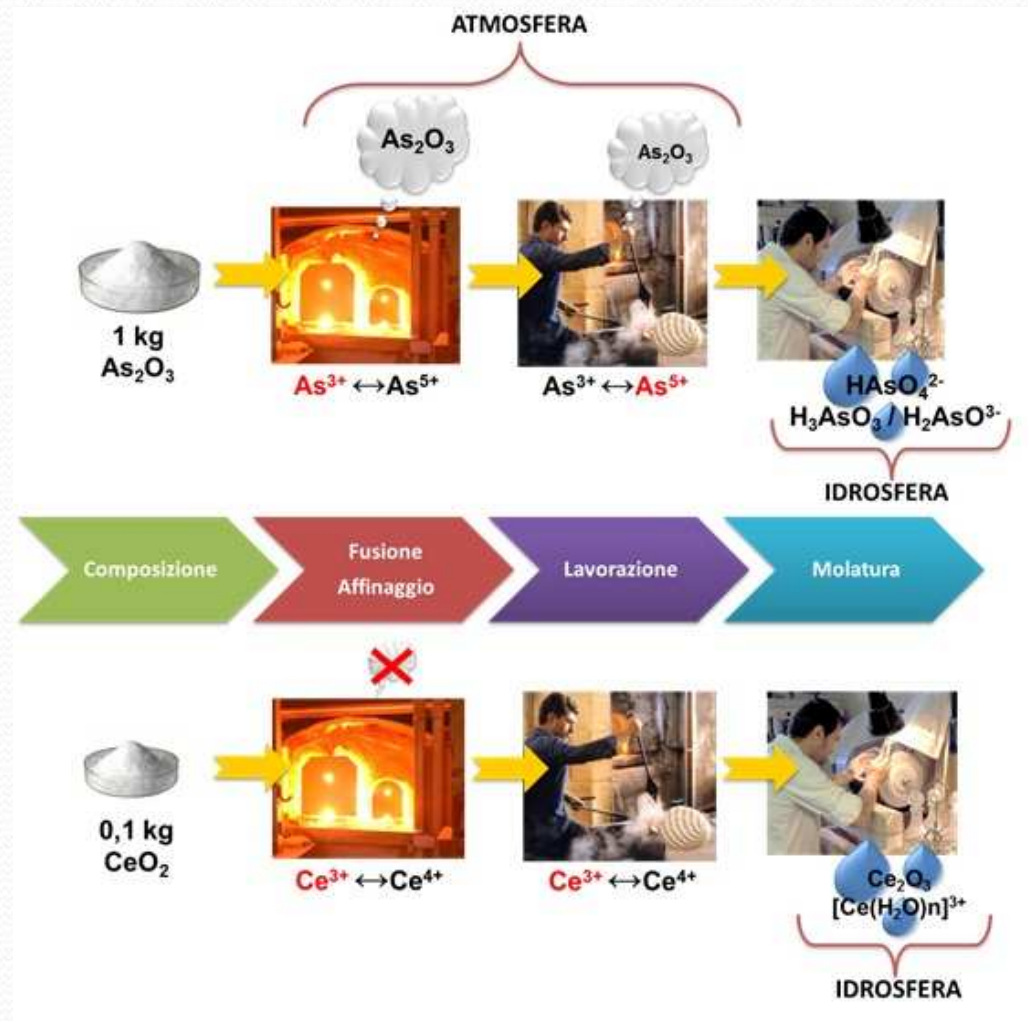
	RISCHIO PER INALAZIONE									
	SCENARIO senza MPP		SCENARIO con MPP		SCENARIO senza MPP		SCENARIO con MPP		SCENARIO senza MPP	
	ECETOC		ECETOC		MEA SE		MEA SE		ART	
	As ₂ O ₃	CeO ₂	As ₂ O ₃	CeO ₂	As ₂ O ₃	CeO ₂	As ₂ O ₃	CeO ₂	As ₂ O ₃	CeO ₂
TRA SPORTO/ PESATURA	3000	10	6	0,02	3000	10	7,5	0,03	420	1,4
MISCELAZIONE	1500	5	0,3	0,001	150	0,5	0,1	0,0003	210	0,3
CARICA	3000	10	3,75	0,01	300	1	1,9	0,0063	19	0,03
FUSIONE/ AFFINAGGIO	600	0,2	3	0,001	42	0,02	0,5	0,0003	na	na
LA VORAZIONE	1000	0,3	5	0,002	20	0,02	0,8	0,0007	na	na
MOLATURA	1000	0,3	5	0,02	0,5	0,002	0,1	0,0003	na	na

Rischio ambientale: metodologia

- 1 • Valutazione della pericolosità delle sostanze in esame per le popolazioni animali e vegetali
- 2 • Identificazione delle emissioni in ambiente
- 3 • Diagrammi di esposizione per l'ambiente e definizione degli scenari di esposizione
- 4 • Studio del comportamento chimico e delle emissioni delle sostanze in esame durante la filiera di produzione del vetro
- 5 • Studio del comportamento e del destino ambientale delle sostanze in esame nei comparti atmosfera e idrosfera
- 6 • Discussioni e valutazione qualitativa del rischio

Schema comparativo delle sorgenti primarie

- L'arsenico può essere rilasciato in diverse forme in atmosfera e in idrosfera, mentre l'ossido di cerio solamente in idrosfera



Rischio Ambientale: risultati preliminari

- L'uso delle materie prime alternative, quali la loppa d'altoforno, non causa impatti significativi sull'ambiente a seguito delle loro proprietà tossicologiche ed ecotossicologiche
- l'ossido di cerio garantisce:
 - una diminuzione delle possibili sorgenti di contaminazione
 - la sostituzione di un elemento molto tossico per l'ambiente con un elemento per il quale attualmente gli studi eseguiti non forniscono una evidenza di tossicità

Analisi del ciclo di vita (UNI EN 14040- 14043)

- E' stata eseguito uno studio LCA comparativo, in accordo con gli standard ISO 14040 – 14043, analizzando le due miscele (con o senza As)
- Fasi analizzate sono :
 1. Estrazione di tutte le materie prime costituenti le miscele
 2. Miscelazione delle materie (mescolamento)
 3. Produzione del vetro incolore cristallo per fusione (forno fusorio)
 4. Molatura

Analisi del ciclo di vita (UNI EN 14040- 14043)

- L'unità funzionale scelta per l'analisi è la produzione di 217 kg di vetro trasparente incolore “cristallo” a partire dalla fusione di 260 kg di una miscela vetrificabile (con As o con loppa/CeO), in un forno fusorio ad alte temperature (1400 °C) per 9 ore
- Dati utilizzati:
 - dati della SSV per quanto riguarda quantità materie prime, emissioni in aria
 - dati dalle fornace / vetrerie coinvolte nello studio
 - dati di letteratura (fase molatura)
- Software LCA di calcolo: SimaPro v 7.1

Analisi del ciclo di vita (UNI EN 14040- 14043)

- Metodo di analisi degli impatti: indicatori tipici utilizzati per uno studio LCA finalizzato ad una Dichiarazione Ambientale di Prodotto (EPD – Environmental Product Declaration) - Metodologia CML 2 baseline 2000.

Categorie di impatto	Breve descrizione	Indicatore di impatto	Unità di misura
Consumo di risorse	Depauperamento di risorse abiotiche	ADP	kg Sb eq
Cambiamenti climatici / Effetto serra	Incremento temp. media atmosferica a seguito emissioni gas serra	GWP	kg CO ₂ eq
Riduzione strato di ozono	Riduzione della strato di ozono a casua dei clorofluorocarburi	ODP	kg CFC ₁₁ eq
Eutrofizzazione	Abbassamento tenore di ossigeno e arricchimento nutrienti acque superficiali	EP	kg PO ₄ ³⁻ eq
Acidificazione	Abbassamento pH dei laghi, fiumi, ecc.	AP	kg SO ₂ eq
Tossicità umana	Composti tossici per l'uomo	HTP	kg 1,4 DB eq
Formazione di smog fotochimico	Inquinamento dovuto agli idrocarburi incombusti e ossidi di azoto	POCP	kg C ₂ H ₄ eq

LCA comparativa: risultati

Indicatore	U.M.	Miscela con As	Miscela senza As
Consumo di risorse (ADP)	Kg Sb eq	7.55	7.63
Effetto serra (GWP)	Kg CO ₂ ep	696	700
Riduzione strato di ozono (ADP)	Kg CFC ₁₁ eq	0.000098	0.000099
Eutrofizzazione (EP)	Kg PO ₄ ³⁻	6000	6000
Acidificazione (AP)	Kg SO ₂ eq	4.79	2.14
Tossicità umana (HTP)	Kg 1.4 DB eq	62.4	66.1
Smog fotochimico (POCP)	Kg C ₂ H ₄ eq	0.07	0.07

LCA comparativa: risultati

Dallo studio LCA e sulla base delle informazioni disponibili è possibile affermare:

- l'utilizzo di sostanze alternative, quali loppa d'alto forno e ossido di cerio, consente di ridurre l'impatto nella categoria acidificazione. Questo beneficio ambientale è dovuto alla minore emissione di NO_x e SO₂ durante la fusione della miscela senza As
- non si registrano differenze sostanziali in termini depauperamento delle materie prime e delle risorse (consumi principali materie prime di fatto uguali)
- non si registrano differenze in termini di CO₂ eq emesse. La fusione è rilevante dal p.to di vista dello sfruttamento di risorse a seguito dei consumi di metano, uguale per entrambe le fusioni

Conclusioni

- Per alcune produzioni la sostituzione dell'arsenico con sostanze meno pericolose risulta effettivamente possibile;
- L'uso di sostanze alternative comporta maggiori costi di produzione: innalzamento delle temperature di fusione (> 1400 °C) e tempi di affinaggio più lunghi (circa 20 %);
- l'uso delle sostanze alternative evidenzia una riduzione dell'esposizione inalatoria, del rischio per la salute umana in ambito occupazionale e dell'impatto sull'ambiente nella categoria acidificazione;

Necessità di verificare la possibilità di sostituzione dell'arsenico con sostanze alternative anche nel caso di vetro colorato