



INAIL

Gestione di sostanze e miscele

Emma Incocciati

Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione

Workshop: «Il settore pirotecnico: criticità e indicazioni operative»

Istituto Superiore Antincendi

Roma, 11 luglio 2018

Alletta

analisi delle cause di tipo chimico degli infortuni nel settore della pirotecnica

criteri di classificazione di prodotti pirotecnici (RETULPS e ADR)

criteri di classificazione della pericolosità di sostanze chimiche (CLP)

valutazione del rischio chimico professionale (D. lgs. 81/2008 e s.m.i.)

misure di contenimento del rischio

Fattori chimici responsabili di infortuni nel settore pirotecnico

Qualità inadeguata **materie prime** (presenza di impurezze e di additivi non idonei, assenza di schede di sicurezza e di sistema di etichettatura a norma)



Errate **modalità** e **procedure di lavoro** (postazioni di lavoro prive di impianti di aspirazione e disordinate, generalmente mancanza di pulizia, mancato utilizzo di DPI, impiego di contenitori non idonei per la preparazione delle miscele, abiti da lavoro non antistatici)

Errate **modalità** di **raccolgimento** e di **trasporto** delle **materie prime** e dei **prodotti finiti**



Materiali chimici responsabili di infortuni nel settore pirotecnico

innesco delle miscele per via termica, per frizione, per percussione, fiamma, scariche elettriche ed elettrostatiche

Insensibilità della miscela all'innesco dipendente da:

Composizione chimica

Diametro delle particelle

Invecchiamento delle polveri



Artifici di IV e V categoria: classificazioni

6 maggio 1940 n. 635 (RETULPS), art.82:
classificazione dei prodotti esplosivi in 5
categorie sulla base delle caratteristiche
chimico/fisiche delle sostanze



I fuochi pirotecnici appartengono alle
categorie:

4°: artifici e prodotti affini negli effetti
esplosivi

5°: munizioni di sicurezza e giocattoli
pirotecnici (suddivisione in 5 gruppi)

Direttiva 2007/23/CE: immissione
in commercio di articoli pirotecnici



d.lgs. 58/2010, art. 3



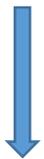
Classificazione dei fuochi d'artificio in 4
categorie in base a:

-localizzazione di utilizzo (in spazi confinati,
edifici di abitazione, spazi aperti);

-livello di rischio potenziale (da
estremamente basso a elevato) e rumorosità



D.M. 9/08/2011, art. 1



Equiparazione tra le categorie
RETULPS e d.lgs. 58/2010

Prodotti di IV e V categoria: classificazioni

Accordo internazionale ADR (Agreement for Dangerous transport on the Road), recepisce le norme italiane, costituisce un manuale per i trasporti di merci pericolosi su strada

Classificazione:

ad ogni prodotto è assegnato un numero internazionale ONU che identifica, sulla base di prove e criteri codificati:

Nome e descrizione del prodotto
Classe (gli esplosivi appartengono alla classe 1: materie ed oggetti esplodenti)
Gruppo di imballaggio
Tipo di etichette da applicare
Disposizioni in materia di quantità limitate
Modalità di imballaggio
Categoria di trasporto
Disposizioni speciali per il trasporto



Informazioni su tipologie di:
➤ effetti prodotti in caso di innesco
➤ materia esplosiva

grado di pericolosità
-divisione di rischio
-gruppo di compatibilità



FUOCHI PIROTECNICI	1.1G
	1.2G
	1.3G
	1.4G
	1.4S

Classificazione degli agenti chimici pericolosi: il Regolamento CLP

Regolamento EC 1272/2008 (CLP: Classification, Labelling and Packaging) per la classificazione, etichettatura e imballaggio delle sostanze chimiche e delle loro miscele. Il regolamento modifica e abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE. Introduce in tutta l'UE un nuovo sistema per la classificazione e l'etichettatura delle sostanze chimiche, basato sul sistema mondiale armonizzato delle Nazioni Unite (GHS dell'ONU)

	GHS02 Inflammabile		GHS03 Comburente	
	GHS05 Corrosivo		GHS06 Tossico acuto	
	GHS08 Gravi effetti		GHS09 Pericoloso per l'ambiente	

Frase H	Indicazioni di pericolo
H200	Pericolo fisico
H300	Pericolo per la salute
H400	Pericolo per l'ambiente

Frase P	Consigli di prudenza
P100	Generalmente
P200	Prevenire
P300	Rischiare
P400	Immagazzinare
P500	Eliminare

Classificazione ed etichettatura CLP degli agenti chimici pericolosi

Pericoli fisici

16 classi

- 10) Sostanze/miscele autoreattive
- 11) Liquidi piroforici
- 12) Solidi piroforici
- 13) sostanze/miscele autotriscaldanti
- 14) sostanze/miscele che, a contatto con l'acqua, formano gas infiammabili
- 15) Perossidi organici
- 16) Corrosivi per i metalli

ESPLOSIVI						
Classificazione	Esplosivi Instabili	Divisione 1.1	Divisione 1.2	Divisione 1.3	Divisione 1.4	Divisione 1.5
Pittogramma						Nessuno
Avvertenza	Pericolo	Pericolo	Pericolo	Pericolo	Attenzione	Pericolo
Indicazioni di pericolo	H200: Esplosivo instabile	H201: Esplosivo; pericolo di esplosione di massa	H202: Esplosivo; grave pericolo di proiezione	H203: Esplosivo; pericolo di incendio, di spostamento d'aria o di proiezione	H204: Pericolo di incendio o di proiezione	H205: Pericolo di esplosione di massa in caso d'incendio

Pericoli per la salute

10 classi

- 6) Cancerogenicità
- 7) Tossicità riproduttiva
- 8) Tossicità specifica per organi bersaglio per esposizione singola (STOT SE)
- 9) Tossicità specifica per organi bersaglio per esposizione ripetuta (STOT RE)
- 10) Pericolo in caso di aspirazione

TOSSICITA' ACUTA				
Classificazione	Categoria 1	Categoria 2	Categoria 3	Categoria 4
Pittogramma				
Avvertenza	Pericolo	Pericolo	Pericolo	Attenzione
Indicazione di pericolo – esposizione orale	H300: Letale se ingerito	H300: Letale se ingerito	H301: Tossico se ingerito	H302: Tossico se ingerito
Indicazione di pericolo – esposizione dermica	H310: Letale a contatto con la pelle	H310: Letale a contatto con la pelle	H311: Tossico a contatto con la pelle	H312: Tossico a contatto con la pelle
Indicazione di pericolo – esposizione inalatoria	H330: Letale se inalato	H330: Letale se inalato	H331: Tossico se inalato	H332: Tossico se inalato

Esposivo: criteri di definizione a confronto

Regolamento CLP, art. 82

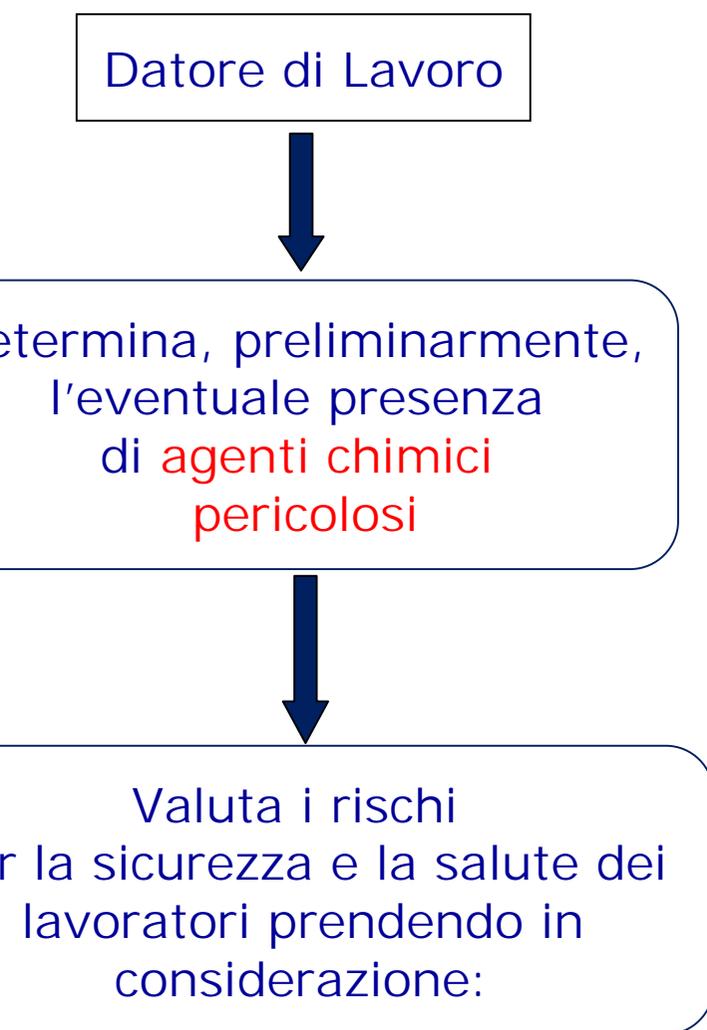
Esposivi di IV e V categoria: esplosivi non micidiali con finalità ludico-sociale:
non possono essere detonanti
non proiettano schegge
non scoppiano in massa
la loro esplosione si può configurare come un incendio violento e rapido
non possono scoppiare per simpatia (detonazione per influenza)

Regolamento CLP

Classificazioni di pericolo assegnate in base a una proprietà chimico fisica (esplosività) attraverso l'effettuazione di prove di laboratorio (metodi definiti nel Regolamento 440/2008; Manuale dei Tests per la classificazione).
Criteri per il settore del trasporto: www.unece.org/trans/danger/publi/manual_e.html
Criteri di differenziazione in: esplosivi instabili e divisioni

ESPLOSIVI							
Classificazione	Esposivi Instabili	Divisione 1.1	Divisione 1.2	Divisione 1.3	Divisione 1.4	Divisione 1.5	Divisione 1.6
Pittogramma						Nessuno	Nessuno
Avvertenza	Pericolo	Pericolo	Pericolo	Pericolo	Attenzione	Pericolo	Nessuna avvertenza
Indicazioni di pericolo	H200: Esplosivo instabile	H201: Esplosivo; pericolo di esplosione di massa	H202: Esplosivo; grave pericolo di proiezione	H203: Esplosivo; pericolo di incendio, di spostamento d'aria o di proiezione	H204: Pericolo di incendio o di proiezione	H205: Pericolo di esplosione di massa in caso d'incendio	Nessuna indicazione di pericolo

Valutazione chimico professionale (d.lgs. 81/2008 e s.m.i.- Titolo IX)



D. lgs. 81/2008, art. 223

- le loro **proprietà pericolose**;
- le informazioni sulla salute e sicurezza comunicate dal responsabile dell'immissione sul mercato tramite la relativa **scheda di sicurezza**;
- il livello, il modo e la durata dell'esposizione;
- le circostanze in cui viene svolto il lavoro e la presenza di tali agenti tenuto conto della quantità delle sostanze e dei preparati che li contengono e che possono generare;
- i valori limite di esposizione professionale o i valori limite biologici;
- gli effetti delle misure preventive e protettive adottate;
- le conclusioni tratte da eventuali azioni di sorveglianza sanitaria (se disponibili).

Rischio chimico professionale (d.lgs. 81/2008 e s.m.i.- Titolo IX)

Proprietà tossicologiche degli agenti chimici → pericoli per la salute (insorgenza di malattie professionali)

Proprietà chimiche generali e chimico-fisiche → pericoli per la sicurezza (incendi, esplosioni, intossicazioni acute, reazioni pericolose in determinate condizioni)

Valutazione del rischio:

per ogni sostanza pericolosa

per ogni mansione lavorativa

livello di rischio per gli effetti sulla salute (irrilevante/non irrilevante) e livello

rischio per gli effetti sulla sicurezza dei lavoratori (basso/non basso)

effetti cumulativi per la salute (azione combinata e simultanea di più sostanze su stesso organo bersaglio)

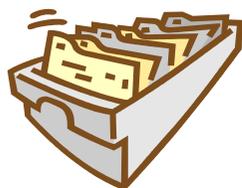
Regolamento
CLP



Possibile necessità di aggiornamento della valutazione del rischio professionale per avvenuto riscontro di nuovi pericoli (es.: variazione di classificazione sostanze presenti nel ciclo produttivo)

Rischio chimico professionale: inventario degli agenti chimici pericolosi

Condizione imprescindibile della valutazione del rischio: identificazione univoca delle sostanze (numero CE o numero CAS)



Numero CAS

Numero assegnato dal CAS Registry System, costituito da un primo gruppo di massimo 7 cifre, seguito da altre 2, più la cifra di controllo

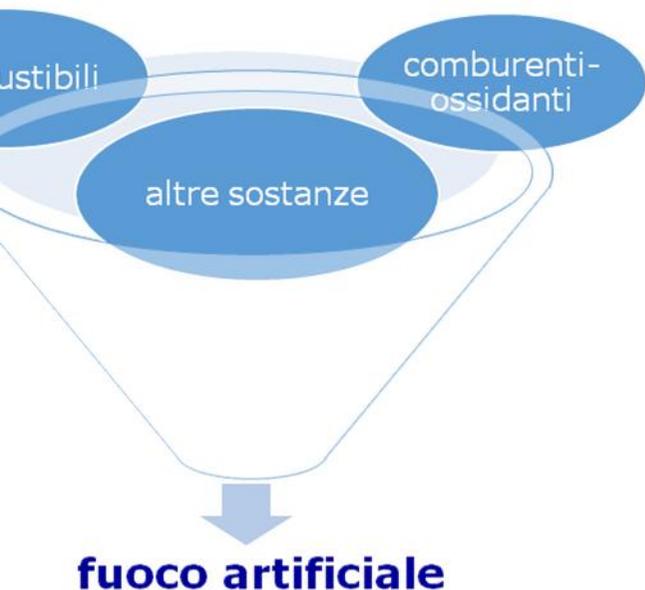
es.: acetone 67-64-1

Numero indice CE

Introdotta dalle norme comunitarie su classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose e costituita da 3-3-2-1 cifre (ultima di controllo)

es.: acetone 606-001-00-8

chimica della pirotecnica: materie prime



comburenti-ossidanti

- sali (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KClO_3 , KClO_4 ...)
- perossidi e ossidi (BaO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , MnO_2 ...)
- Altri (BaCrO_4 , PbCrO_4 , KMnO_4 , NaClO_3 ...)

combustibili

- metalli (Al, Mg, Mn, Ti, Cu, Fe...) e leghe (Mg-Al)
- carbone
- fosforo (giallo e rosso) silicio, zolfo
- solfuri (Sb_2S_3)
- carboidrati: zucchero, glucosio, lattosio, saccarosio
- scialacca, gomma acroide, resine, leganti-agglutinanti

altri

- inerti
- coloranti
- leganti-agglutinanti
- solventi
- isolanti
- flemmatizzanti-deterrenti

chimica della pirotecnicia: materie prime



- pura /
distillata

acetone, alcool etilico



- favoriscono la
miscelazione
- asciugano
rapidamente

polvere nera



- formulazione:
75% KNO_3 , 15%
C, 10% S
- efficacia
dipendente da:
purezza dei
componenti,
polverizzazione
fine, perfetta
amalgamazione
- esplosione
interdetta in
presenza di
umidità

carbone



- vegetale in
polvere: di vite e
di pino

composti del potassio



- KNO_3
- KClO_3
- K_2CrO_4 ,
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

nitrat



- NaNO_3
- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

destrina



- pasta legante
per la
miscela se
sciolta nel
solvente

carbonato di stronzio



- utilizzato p
composizio
dei colori d
miscela
pirotecnic

chimica della pirotecnica: miscele pirotecniche

una miscela è la combinazione di diversi componenti base (materie prime) in % variabili



diversa colorazione del prodotto finale

Ogni sostanza corrisponde un colore caratteristico della fiamma ma le combinazioni con altre sostanze fanno sì che la stessa materia di base possa essere utilizzata per la formazione di più colori.

Sostanze del Ba: fiamma verde

Sostanze del Na: fiamma gialla

Sostanze del Ca: fiamma arancione

Per lo stesso colore esistono numerosissime varianti:

KClO_4 , PVC, CuO, sughero, scialacca, gomma arabica

KClO_4 , PVC, CuO, sughero, scialacca, destrina

Miscele di nuova generazione: KClO_4 anziché KClO_3 come componente base



Classificazione:

Solido ossidante, cat.1; H271 (può provocare un incendio o un'esplosione; molto comburente)



Tossicità acuta, cat.4, orale; H302 (nocivo se ingerito)



Classificazione:

Solido ossidante, cat.1; H271 (può provocare un incendio o un'esplosione; molto comburente)



Tossicità acuta, cat.4, orale; H302 (nocivo se ingerito)

Tossicità acuta, cat.4, inalazione; H332 (nocivo se inalato)



Pericoloso per l'ambiente acquatico, cronico, cat.2; H411 (pericoloso per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata)

chimica della pirotecnia: miscele pirotecniche

partire dalle materie prime si preparano le miscele di polvere per ottenere i diversi effetti tipici dei prodotti pirotecnici:

- polvere fulminante e flash

- polvere da lancio

- polveri da spacco

- polvere per fischi

- polvere per le stelle

Polvere nera	Polvere fulminante e flash	Polvere per stelle
-nitrato di K 75 parti -carbone 15 parti -zolfo 10 parti composizioni tipo: 70÷78 di nitrato; 22÷28 di zolfo; carbone in proporzioni variabili	-clorato di K 75 parti -antimonio 20 parti -pece in polvere 10 parti polvere Flash o lampo: -clorato di K 4 parti -alluminio scuro 2 parti -antimonio 1 parte oppure: -clorato di K 15 parti -antimonio 4 parti -pece 2 parti -alluminio scuro 1 parte	verde: -clorato di Ba 22 -nitrato di Ba 22 -clorato di K 22 -scialacca 6 p -destrina 1 p rosso: -clorato di potassio 37 -nitrato di stronzio 15 -scialacca 10 -destrina 1 p

Indirizzo chimico professionale: inventario degli agenti chimici pericolosi

Sostanza* / Materia prima	CAS N°/ classe di sostanze	Utilizzo	Note
Gallico	149-91-7	Miscela sibilanti	Si accende facilmente in combinazione col clorato di potassio
Picrico	88-89-1		Tossico Potente esplosivo specie per sfregamento a contatto con metalli, specie con piombo e ferro
...	7440-67-7	Costoso Brucia con luce brillante	Spontaneamente infiammabile all'aria A contatto con l'acqua libera gas che possono infiammarsi spontaneamente
...	7704-34-9	Nelle composizioni colorate deve essere puro e privo di acidità per evitare decomposizioni spontanee in presenza di clorato	Provoca irritazione cutanea Miscelato con clorati è esplosivo

* Nome chimico o nome commerciale



Inventario di 100 sostanze/materiali
prime impiegate per il confezionamento
di artifici di IV e V categoria



Prevalenza di sostanze classificate
infiammabili, tossiche ed irritanti secondo
i criteri del Regolamento CLP

Sostanze chimiche pericolose: il Regolamento REACH

Regolamento EC 1907/2006 (REACH: *Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals*) su registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze pericolose

Impone ai fabbricanti e agli importatori di sostanze chimiche di valutare e gestire i rischi che queste possono comportare per la salute e l'ambiente



Obblighi per i produttori di articoli pirotecnici

Verifica dell'applicabilità dei requisiti del Regolamento (in special modo nel caso in cui le materie prime siano acquistate da fabbricanti extra UE)

Verifica delle informazioni fornite nelle MSDS (*Material Safety Data Sheet*) sull'uso sicuro e la sicurezza di sostanze e miscele chimiche

Scheda dati di sicurezza (MSDS)

Il responsabile della immissione sul mercato di una sostanza pericolosa o di un preparato pericoloso deve fornire gratuitamente, su supporto cartaceo o per via elettronica, al destinatario, una scheda informativa in materia di sicurezza in occasione o anteriormente alla prima fornitura.

La scheda fornisce informazioni sufficienti a permettere agli utilizzatori di adottare le misure necessarie ai fini della protezione della salute umana, della sicurezza e dell'ambiente (Regolamento REACH, art. 31)



La MSDS è uno strumento fondamentale per l'utilizzatore nella valutazione del rischio chimico professionale



Scheda dati di sicurezza

La scheda si compone di 16 voci obbligatorie e, ove previsti, degli allegati contenenti gli scenari di esposizione



Esperimenti normativi su criteri di compilazione della MSDS:

Allegato II del REACH
Regolamento UE 453/2010
Regolamento UE 830/2015

1. identificazione della sostanza/preparato e della società/impresa
2. identificazione dei pericoli;
3. composizione/informazioni sugli ingredienti;
4. misure di pronto soccorso;
5. misure di lotta antincendio;
6. misure in caso di rilascio accidentale;
7. manipolazione e immagazzinamento;
8. controlli dell'esposizione/protezione individuale;
9. proprietà fisiche e chimiche;
10. stabilità e reattività;
11. informazioni tossicologiche;
12. informazioni ecologiche;
13. considerazioni sullo smaltimento;
14. informazioni sul trasporto;
15. informazioni sulla regolamentazione;
16. altre informazioni

Misure e principi generali per la prevenzione del rischio chimico (d.lgs. 81/2008)

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

artt. 225, 226, 229, 230

Le misure generali risultano sufficienti se i risultati della valutazione dei rischi dimostrano che, in relazione al tipo e alle quantità di un agente chimico pericoloso, alle modalità e frequenza di esposizione a tale agente presente sul luogo di lavoro, esiste solo un **rischio basso per la sicurezza e irrilevante per la salute** dei lavoratori

In caso contrario si applicano ulteriori disposizioni:

- Misure specifiche di protezione e di prevenzione;
- Disposizioni in caso di incidenti o di emergenze;
- Sorveglianza sanitaria;
- Cartelle sanitarie e di rischio

Composizione della pirotecnicia: miscele pirotecniche

R.D. 6 maggio 1940 n. 635 - RETULPS

"Approvazione del regolamento per l'esecuzione del testo unico 18 giugno 1931, n. 773 delle leggi di pubblica sicurezza". Allegato "B", Capitolo II : «Norme per l'impianto di fabbriche di materie esplosive della 4ª categoria (Artifici)».

Composizione delle miscele

Non si possono impiegare, nella composizione dei fuochi artificiali, materie prime, che, per la loro natura o per il loro stato di impurità, possano dar luogo a decomposizione o reazioni suscettibili di produrre accensioni spontanee degli artifici.

È proibito inoltre l'impiego delle dinamiti, e quello del miscuglio di:

ossido di potassio, zolfo e antimonio

ossido di potassio e fosforo.

È permesso invece l'impiego di miscugli di:

ossido di potassio, zolfo e carbone

ossido di potassio, zolfo e pece greca

ossido di potassio, gomma lacca e solfato di rame ammoniacale (solfo-ammoniuro di rame)

in condizione che tali miscugli siano preparati in locale speciale e limitati alla quantità strettamente necessaria per la preparazione di volta in volta dei fuochi artificiali, senza lasciare residui.

Artifici di IV e V categoria: configurazione minima della fabbrica

R.D. 6 maggio 1940 n. 635-RETULPS

"Approvazione del regolamento per l'esecuzione del testo unico 18 giugno 1931, n. 773 delle leggi di pubblica sicurezza". Allegato "B" , Capitolo II : «Norme per l'impianto di fabbriche di materie esplosive della 4ª categoria (Artifici)».

Regolazione delle aree di lavorazione e di deposito

Area attiva:

Locale (almeno uno) per il confezionamento delle miscele

Locale (almeno uno) per il confezionamento degli elementi base degli articoli (cannoli, tubetti)

Locale per il confezionamento degli artifici

Asciugatoio a ventilazione forzata di aria trattata

Asciugatoio a ventilazione naturale

Deposito semilavorati

Deposito polvere nera

Deposito clorati

Deposito fuochi finiti

Capacità di manipolazione di sostanze pericolose

Manipolazione di più sostanze:

da essere fatta su modiche quantità (facilmente controllabili) e in modo che nell'ambiente di lavoro non sia presente materiale esplodente in eccesso

Sostanze metalliche:

sono generalmente igroscopiche e in presenza di umidità provocano combustioni

Al, Mg, magal vengono pretrattate in modo da risultare idrorepellenti

perdono caratteristiche di idrorepellenza se sottoposte ad alte T

in caso di incendio, non utilizzare acqua in presenza di sostanze metalliche combustibili

è necessario consultare le MSDS alla voce 7. Manipolazione e immagazzinamento

denza in deposito di sostanze pericolose

une materie prime (carbone, zolfo e nitrati), la cui detenzione in deposito è assoggetta nza del Prefetto, devono essere stoccate separatamente secondo il criterio di sicurezza ompatibilità.

i comburenti (nitrati, perclorati ecc) devono essere stoccati separatamente dai combustibili (p alliche, zolfo, carbone ecc)

necessario determinare le classi di compatibilità di deposito tra le diverse sostanze attraverso nsultazione di manuali tecnici (Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals cinogens)

nsultazione di MSDS (voci: deposito, stoccaggio, immagazzinamento, trasporto)

lizzo di locali asciutti e ben ventilati

RETULPS,
Circolari, Decisioni

Ulteriori indicazioni operative:

- gli inerti possono essere depositati con le sostanze ossidanti, nei limiti di capienza dei locali
- evitare ogni possibilità di mescolamento, anche parziale, tra i materiali in deposito
- la promiscuità di deposito tra sostanze compatibili è ammessa solo evitando il mescolamento tra sostanze in sacchi o recipienti, da tenere sempre ben chiusi, sigillati e ben separati
- se polvere nera e clorati vengano depositati in un unico casello, quest'ultimo deve essere diviso in due locali distinti separati da un muro tagliafuoco e con ingressi indipendenti

Grazie per l'attenzione !!



e.incocciati@inail.it

INAIL Direzione Generale
Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione