



DIPARTIMENTO DI CHIMICA

SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

**INAIL**

*Dipartimento Innovazioni Tecnologiche  
e Sicurezza degli Impianti Prodotti e  
Insediamenti Antropici*

**Determinazione di 23 additivi plastici, emergenti e non, nelle frazioni ultrafini, fini e grossolane del materiale particolato aerodisperso durante il trattamento dei rifiuti derivanti da apparecchiature elettriche ed elettroniche.**

**Giulia Simonetti, Donatella Pomata\*, Carmela Riccardi, Andrea Fricano, Francesca Buiarelli,  
Patrizia Di Filippo**

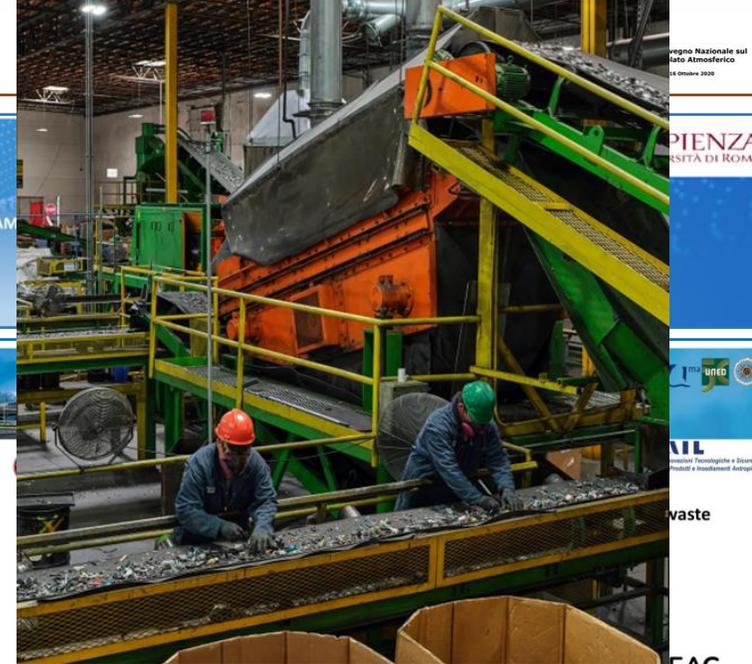


Studio del PM all'interno degli stabilimenti RAEE per cercare di valutare l'esposizione e stimare il rischio al quale i lavoratori di questi impianti sono esposti.

Determinazione di BFR nelle diverse frazioni granulometriche del materiale  
 ento RAEE.



P. Di Filippo  
<sup>1</sup> DIT, INAIL  
<sup>2</sup> Dipartimento di Chimica, Università La Sapienza, Roma, 00185



EAC  
 2023  
 MALAGA  
 SPAIN  
 3-8 SEPTEMBER

\*Giulia Simonetti, Francesca Buiairelli, Franco Lucarelli, Giulia Pazzi, Roberto Galarini, Stefano Lorenzetti, Laura Goracci, Donatella Pomata, Patrizia Di Filippo, Carmela Riccardi

## RAEE Ritardanti di fiamma bromurati Rifiuti derivanti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche

Raggruppamenti RAEE

- R1** FREDDO E CLIMA  
FRIGORIFERI, CONGELATORI, CONDIZIONATORI, ECC.
- R2** GRANDI BIANCHI  
LAVATRICI, LAVASTOVIGLIE, CAPPE, FORNI, ECC.
- R3** APPARECCHI CON SCHERMI  
TELEVISORI E SCHERMI A TUBO CATODICO, TABLET, SMARTPHONE, LCD, ECC.
- R4** ELETTRONICA DI CONSUMO  
APPARECCHI DI ILLUMINAZIONE, PANNELLI FOTOVOLTAICI, PICCOLI ELETTRODOMESTICI, ECC.
- R5** SORGENTI LUMINOSE  
LAMPADINE, LAMPADE A SCARICA, LAMPADE FLUORESCENTI, ECC.

Aditivi plastici

Microplastiche



Science of the Total Environment 932 (2024) 173031  
 Contents lists available at ScienceDirect  
 Science of the Total Environment  
 journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv)



environmental sciences proceedings MDPI  
 Proceeding Paper  
**Occupational Risk Assessment in E-Waste Plant: Progress Achieved over Years †**  
 Giulia Simonetti <sup>1,\*</sup>, Leonardo Romani <sup>1</sup>, Carmela Riccardi <sup>2</sup>, Donatella Pomata <sup>2</sup>, Patrizia Di Filippo <sup>2</sup> and Francesca Buiairelli <sup>1</sup>

# Microplastiche



Particelle di plastica solide composte da miscele di polimeri sintetici e additivi funzionali

Dimensioni inferiori a 5 mm

Frammentazione

Nanoplastiche (< 100 nm)

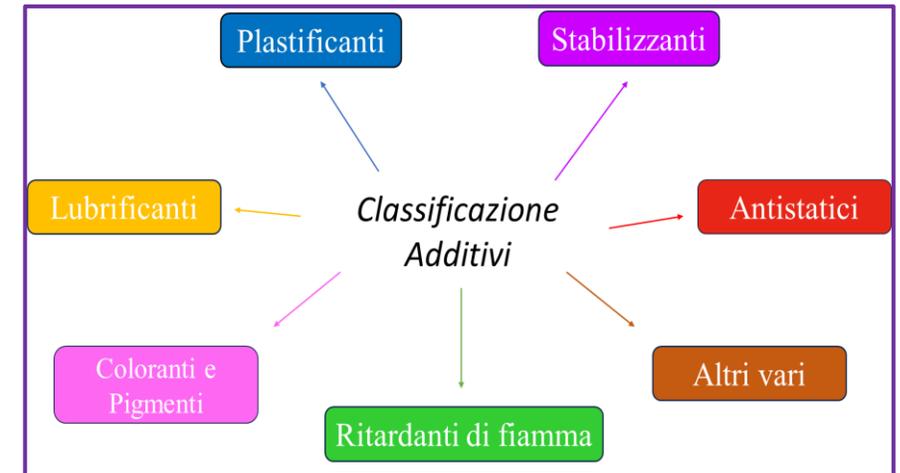
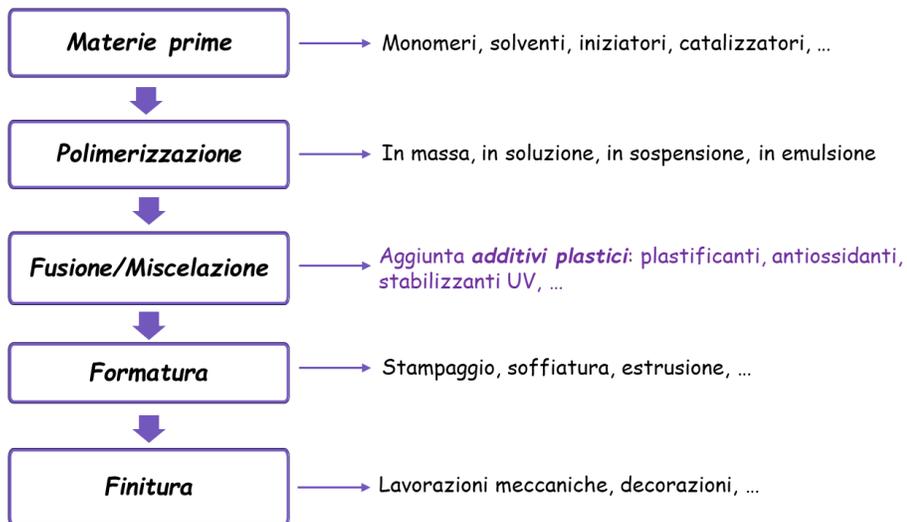
Microplastiche aerodisperse

Origine:

Primarie: sono particelle di plastica fabbricate intenzionalmente come tali e aggiunte ad alcuni prodotti (come i granuli abrasivi nei cosmetici);

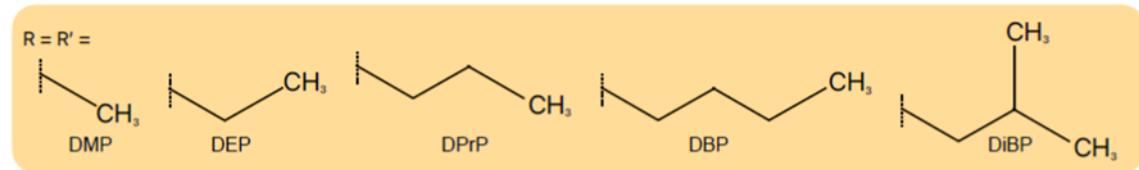
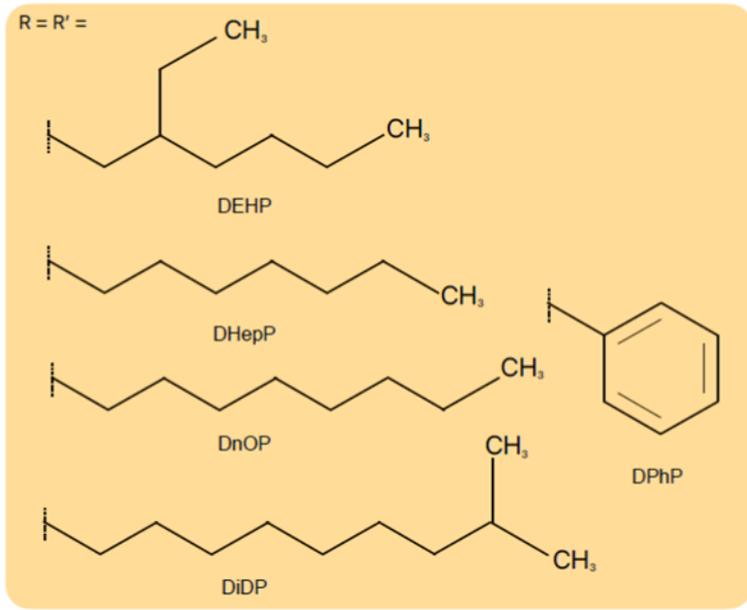
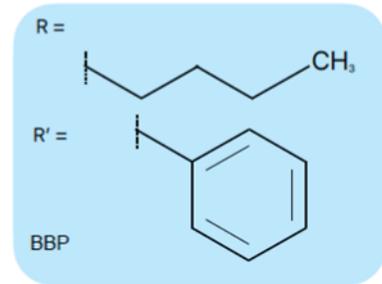
Secondarie: si formano durante l'uso e lo smaltimento di prodotti in plastica più grandi.

## Processo di produzione dei polimeri



# Additivi plastici studiati: plastificanti

## 12 Ftalati



## Non Ftalati

- Classe di plastificanti maggiormente utilizzata da quasi mezzo secolo
  - ✓ Tereftalati
  - ✓ Adipati
  - ✓ Trimellitati
  - ✓ Sebacati
  - ✓ Citrati
- Interferenti con il ciclo di vita sospetti cancerogeni
  - ✓ Benzodifenilmetano

Legacy (L-PAEs) →

Dibutilftalato (DBP)  
Diisobutilftalato (DiBP)  
Bis-2-etilesilftalato (DEHP)  
Benzilbutilftalato (BBP)

→ Nel REACH come sostanze estremamente preoccupanti per la salute ed ambiente (SVHC).

→ Nella Direttiva RoSH con divieto di immissione sul mercato Ue in concentrazione pari o superiore allo 0,1% in peso del materiale plastificato.

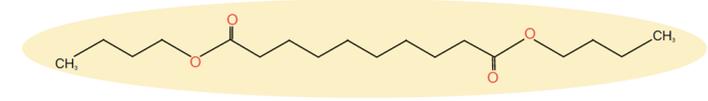
## Non Ftalati

- ✓ Tereftalati
- ✓ Adipati
- ✓ Trimellitati
- ✓ Sebacati
- ✓ Citrati
- ✓ Benzilbenzoato

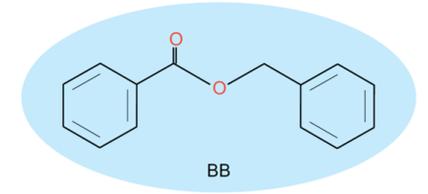
## Additivi plastici studiati: plastificanti

- Utilizzo crescente come sostituti degli ftalati
- Impiegati da soli e in combinazione con gli ftalati.
- Composti nuovi o di nuova applicazione per i quali restano da approfondire le conoscenze sui loro effetti tossici.

Sebacati  
Dibutil sebacato (DBS)

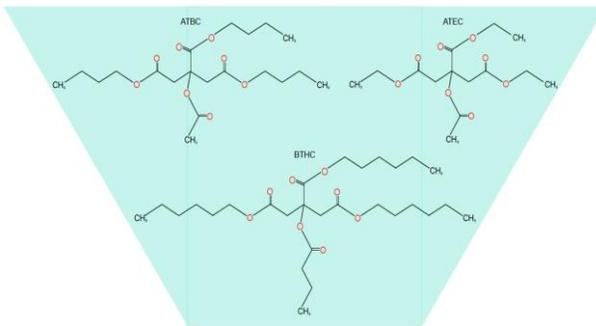


Benzoati  
Benzil benzoato (BB)



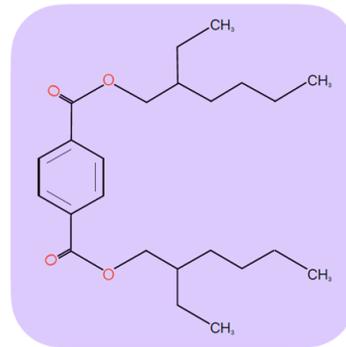
### Citrati

- Acetil trietil citrato (ATEC)
- Acetil tributil citrato (ATBC)
- Butiril triesil citrato (BTHC)



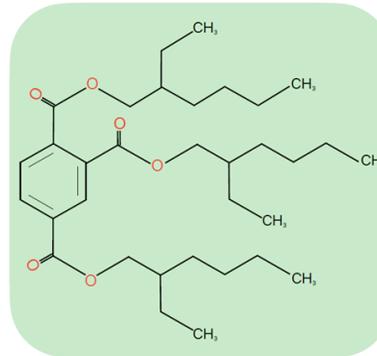
### Tereftalati

Dietilesil tereftalato (DEHT)



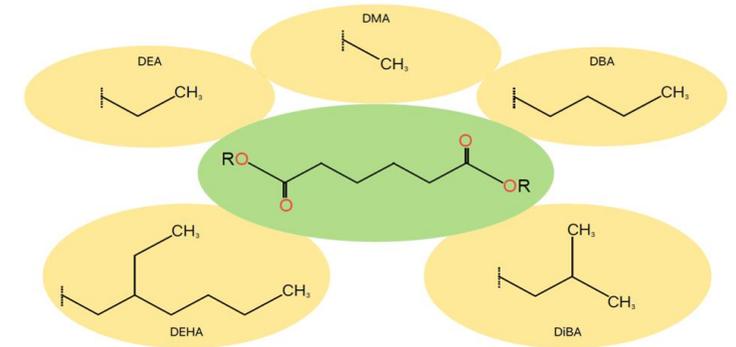
### Trimellitati

Triottil trimellitato (TOTM)



### Adipati

- Dimetil adipato (DMA)
- Dietil adipato (DEA)
- Dibutil adipato (DBA)
- Diisobutil adipato (DiBA)
- Dietilesil adipato (DEHA)



# Campionamenti materiale particolato aerodisperso

Disassemblaggio e triturazione Piccoli elettrodomestici



IDENTIFICAZIONE SITO		LAVORAZIONI
SITO A	A1	Disassemblaggio TV e MONITOR
	A2	Triturazione di COMPONENTI VETROSE
SITO B	B1	Disassemblaggio TV e MONITOR
	B2	Disassemblaggio E Triturazione di PICCOLI ELETTRODOMESTICI
SITO C	C1	Lacerazione e recupero manuale di GRANDI BIANCHI
	C2	Frantumazione di lampade a fluorescenza



Disassemblaggio TV e Monitor

Triturazione componenti vetrose



Lacerazione grandi bianchi



Lampade a fluorescenza



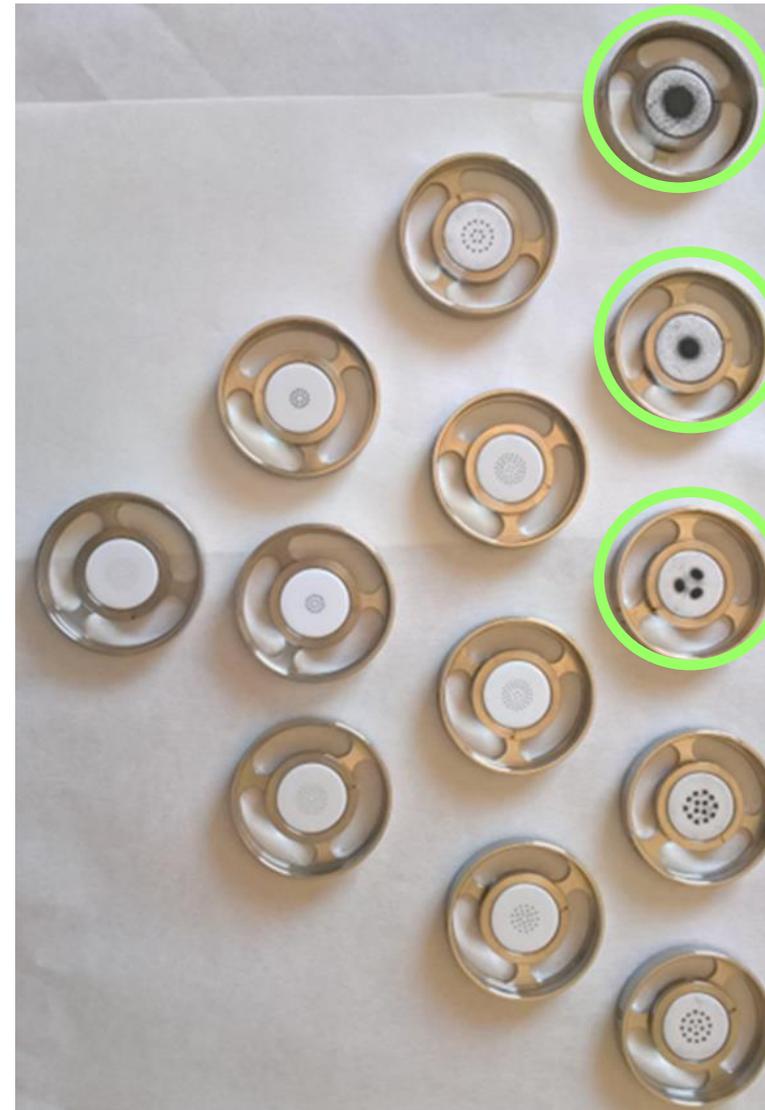
Triturazione



# Ottimizzazione Campionamento: Impattore multistadio DLPI+ DEKATI



stage	D50% $\mu\text{m}$	
1	0,016	Frazione ultrafine (UF)
2	0,03	
3	0,054	
4	0,094	
5	0,15	Frazione fine (F)
6	0,25	
7	0,38	
8	0,6	
9	0,94	Frazione coarse (C)
10	1,62	
11	2,46	
12	3,63	
13	5,34	
14	10	



2 ore di campionamento

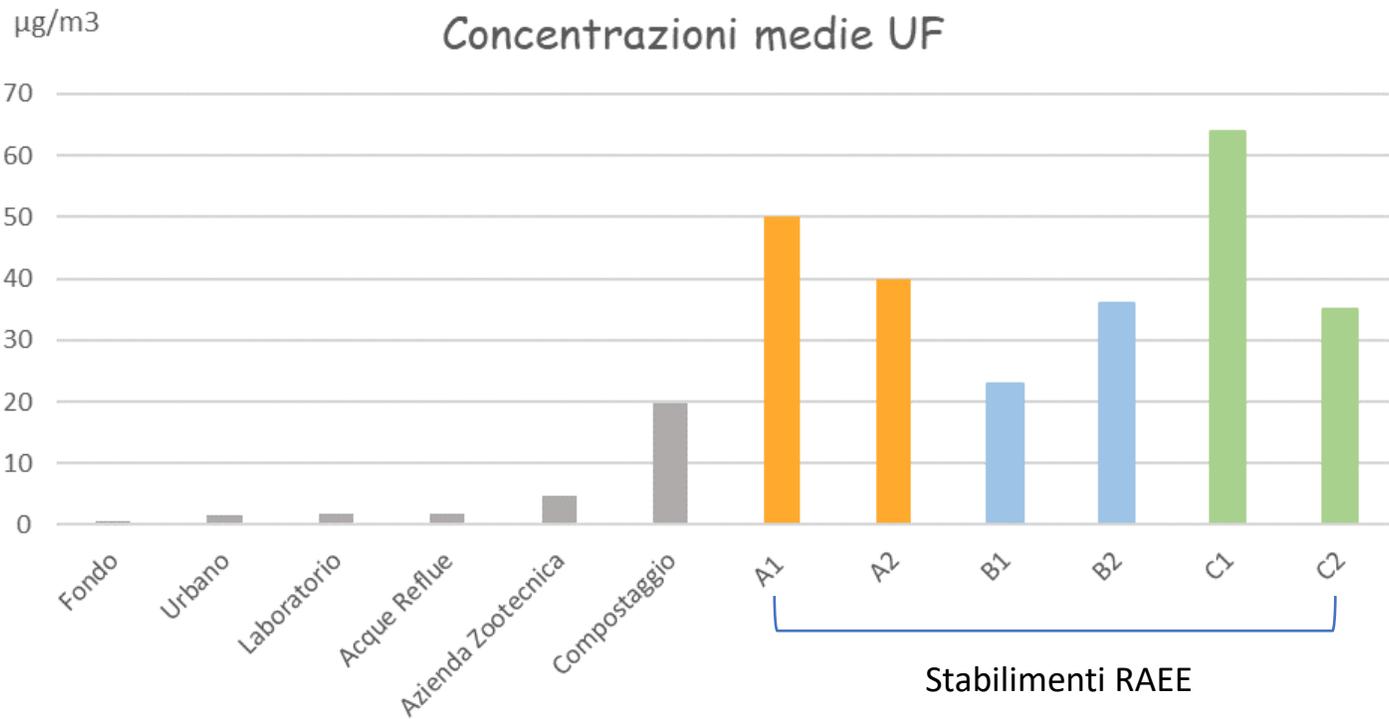
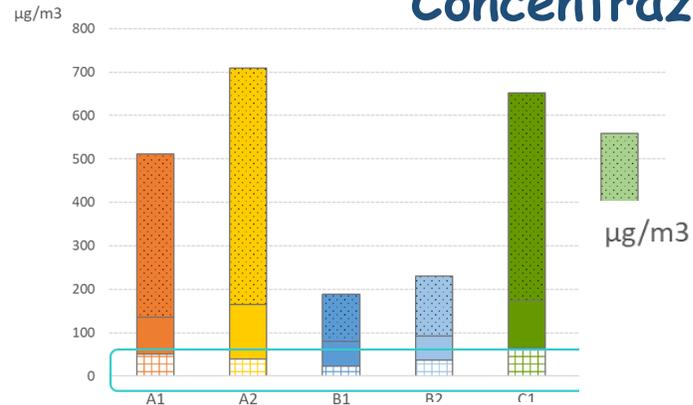
1 ora di campionamento

Sostituzione degli ultimi stadi

1 ora di campionamento



# Concentrazioni delle frazioni del materiale particolato nei tre impianti



Concentrazioni di massa di PM ultrafine comprese tra 23 e 64  $\mu\text{g m}^{-3}$

CAMPIONATORI



Impattori multistadio.

SITO WP1



Laboratorio di chimica analitica.

SITO WP2



Impianto di trattamento di acque reflue.



PUNTO DI CAMPIONAMENTO: Vasche di ossidazione biologica.

SITO WP3



Azienda zootechnica



PUNTO DI CAMPIONAMENTO: Stalle bovine adulti.

SITO WP4



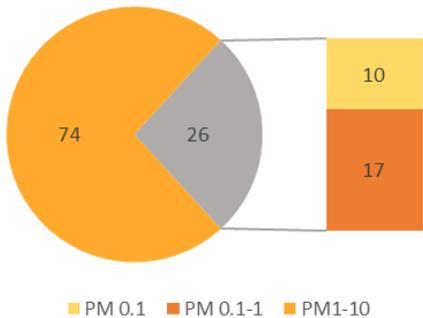
Impianto di compostaggio dei rifiuti



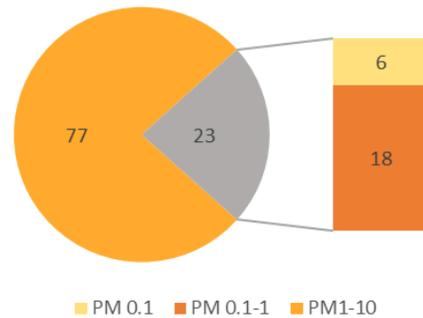
PUNTO DI CAMPIONAMENTO: Capannone adibito al trattamento dei rifiuti.

# Distribuzioni percentuali delle frazioni del materiale particolato nei tre impianti

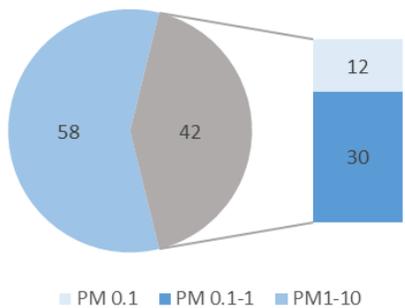
Sito A1



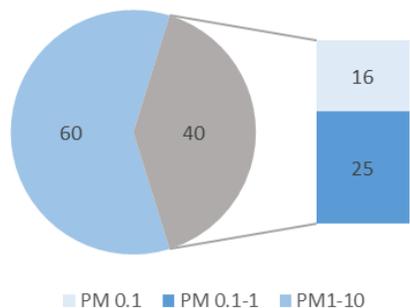
Sito A2



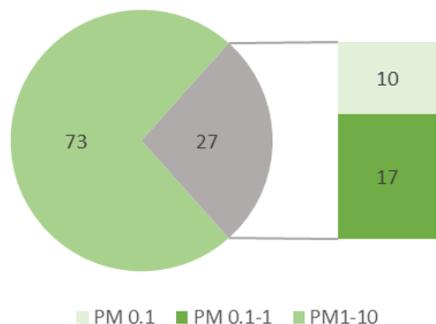
Sito B1



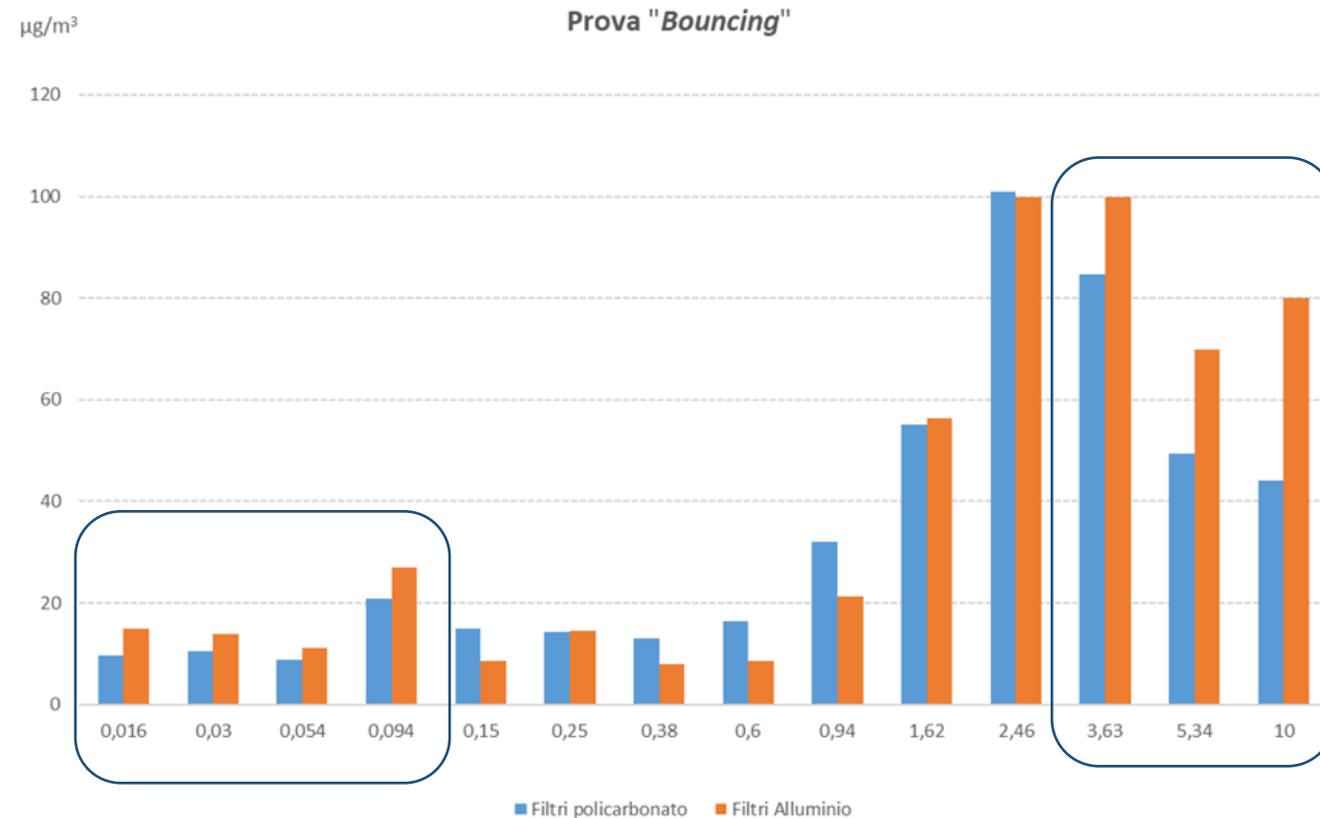
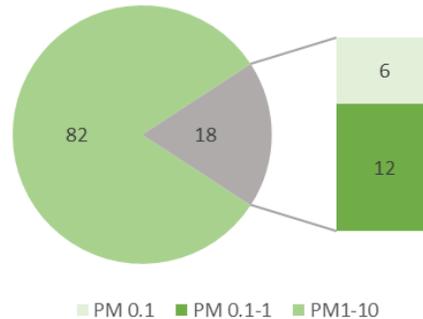
Sito B2



Sito C1



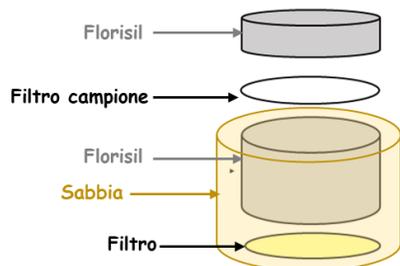
Sito C2



## Estrattore PLE (BUCHI)



### Riempimento cella estrazione



### Solventi di estrazione

- Esano (1:1) x 2 cicli
- Etilacetato x 2 cicli

# Procedura analitica

Estrazione e purificazione in cella (PLE)

## LAVAGGIO CELLA

Estrazione con Es/AcEt cella riempita con Sabbia e Florisil (senza campione)

Evaporazione a 1 mL - Filtrazione

Analisi GC/MS-EI

### Evaporatore (SINCORE, BUCHI)



### Filtrazione



### Analisi cromatografica

DB-5 30 m (0,25 mm, 0,25 $\mu$ m)

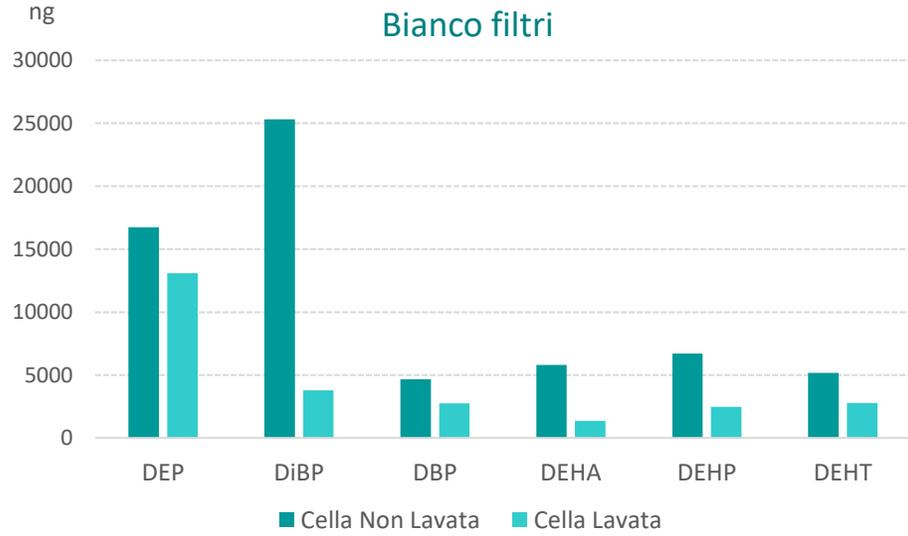
Programmata Temperatura

100°C  $\xrightarrow{25^\circ\text{C}/\text{min.}}$  310°C per 11 min.

Eluizione di 23 composti in 30 min

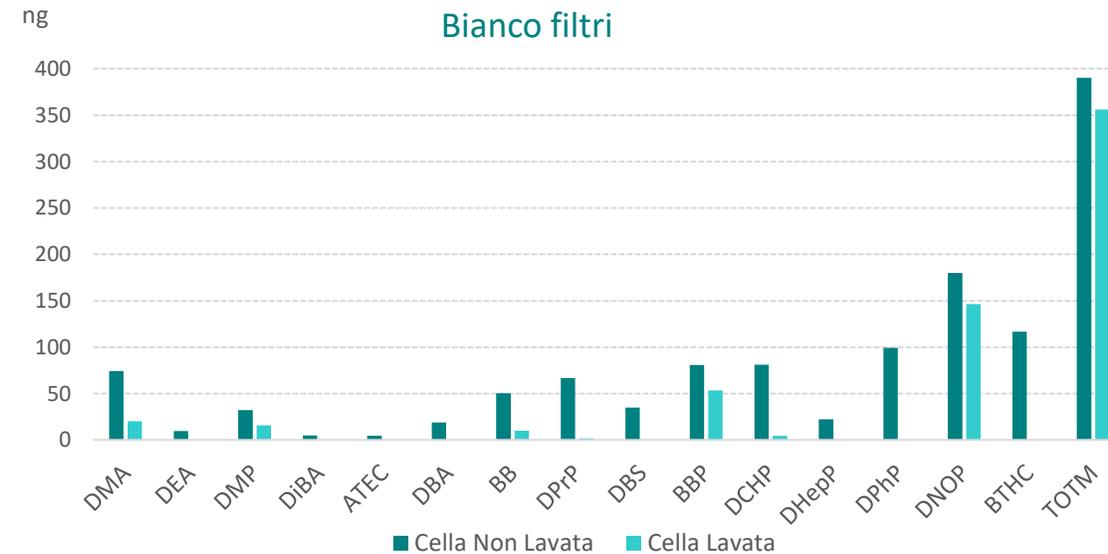


# Studio dei Bianchi di laboratorio



Riduzione %	
DEP	22
DiBP	85
DBP	41
DEHA	77
DEHP	63
DEHT	47

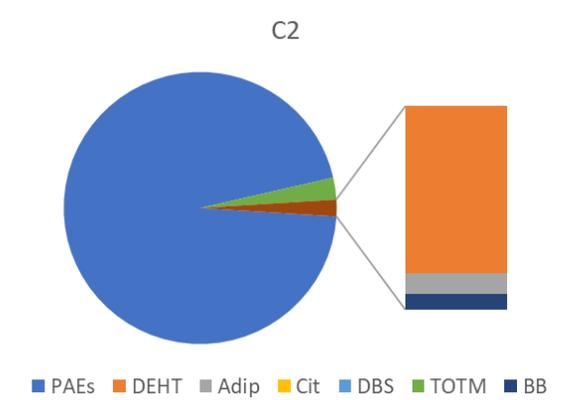
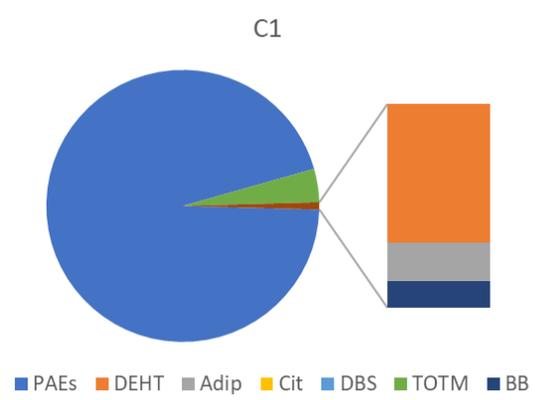
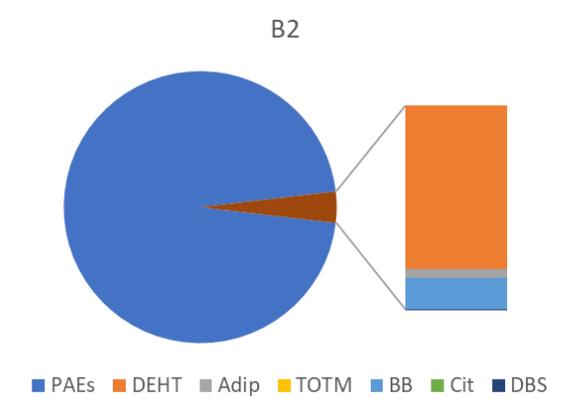
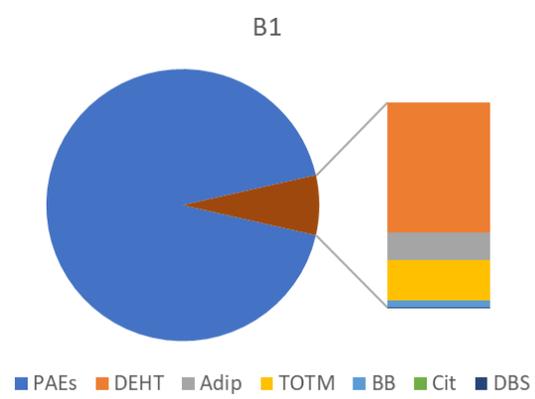
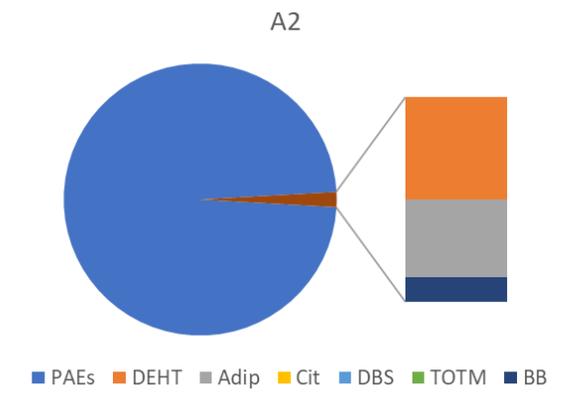
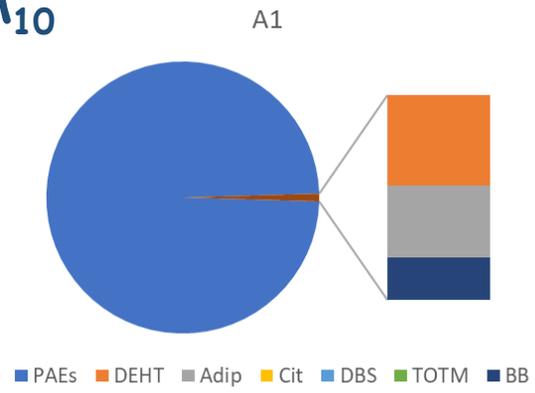
[Analita] > Media dei bianchi + 3 σ



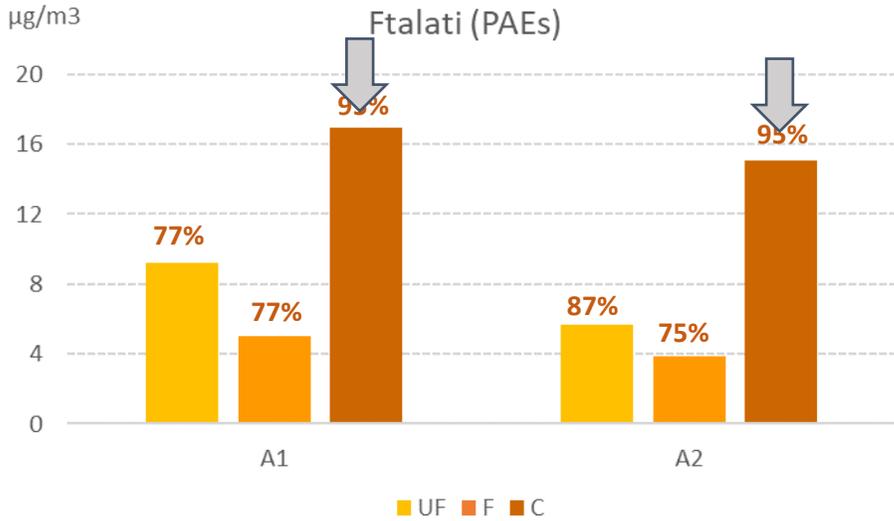
Riduzione %	
DMA	73
DEA	100
DMP	51
DiBA	100
ATEC	100
DBA	100
BB	80
DPrP	97
DBS	100
BBP	34
DCHP	94
DHepP	100
DPhP	100
DNOP	19
BTHC	100
TOTM	9

# Distribuzione degli additivi plastici nel PM<sub>10</sub>

% PAEs	UF	F	C	PM <sub>10</sub>
<b>A1</b>	99	97	99	99
<b>A2</b>	98	95	99	98
<b>B1</b>	85	92	95	93
<b>B2</b>	90	97	97	96
<b>C 1</b>	98	93	95	95
<b>C 2</b>	97	96	94	95

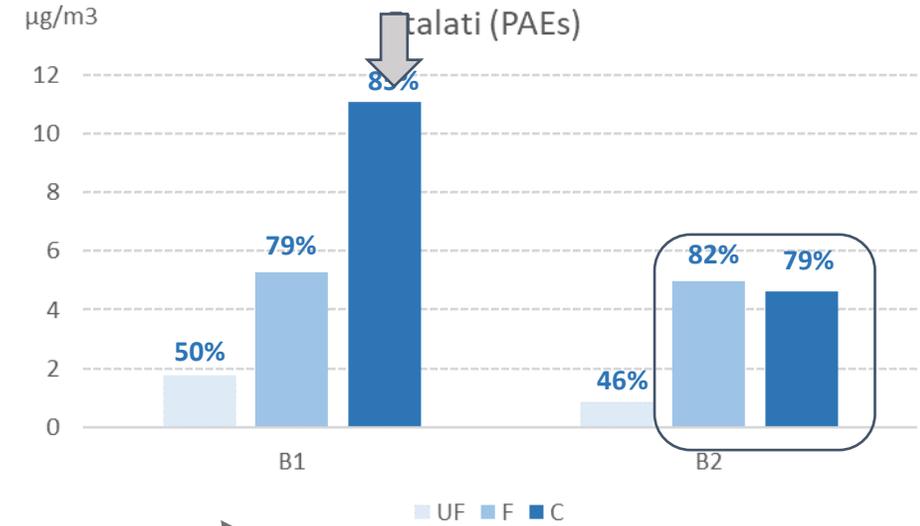


# Concentrazioni degli Ftalati (PAEs) nelle frazioni del PM



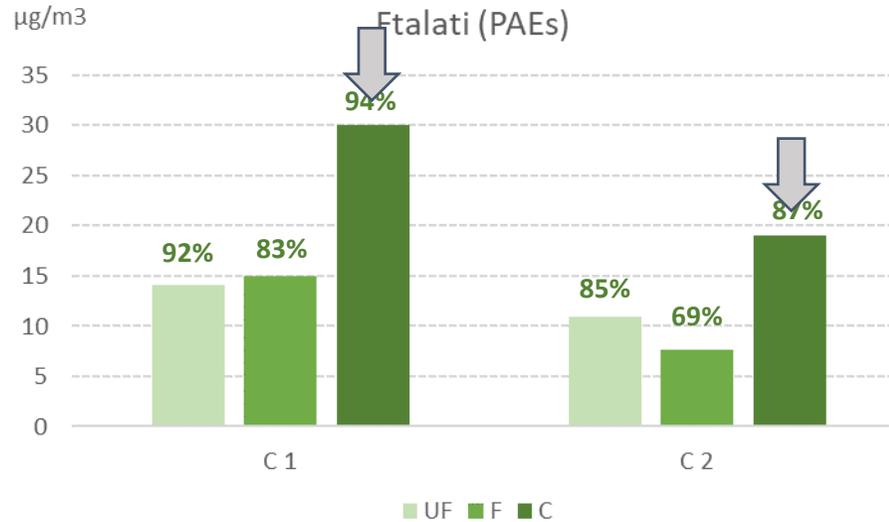
Composti più abbondanti in tutti i siti

- Dietilftalato (DEP)
- Diisobutil ftalato (DiBP)
- Dibutil ftalato (DBP)
- Bis-2-etilesil ftalato (DEHP)



Composto abbondante nei siti C

Benzilbutil ftalato (BBP)



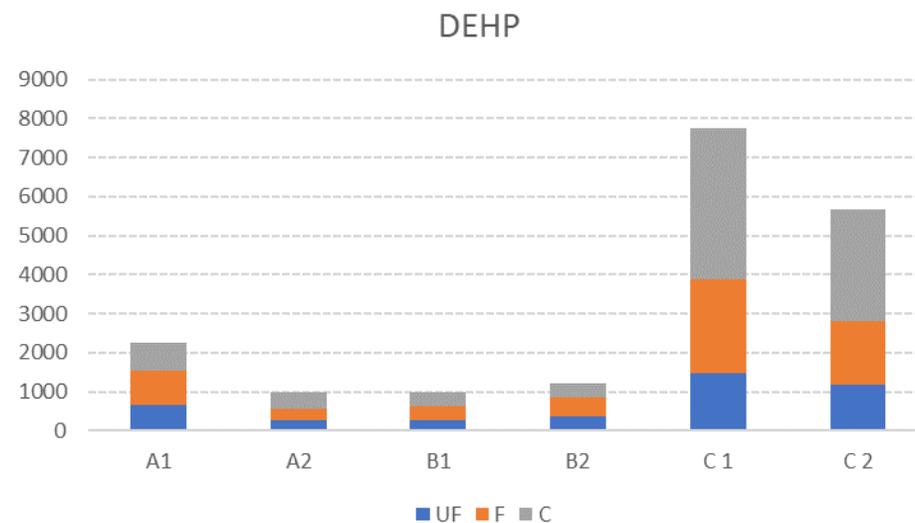
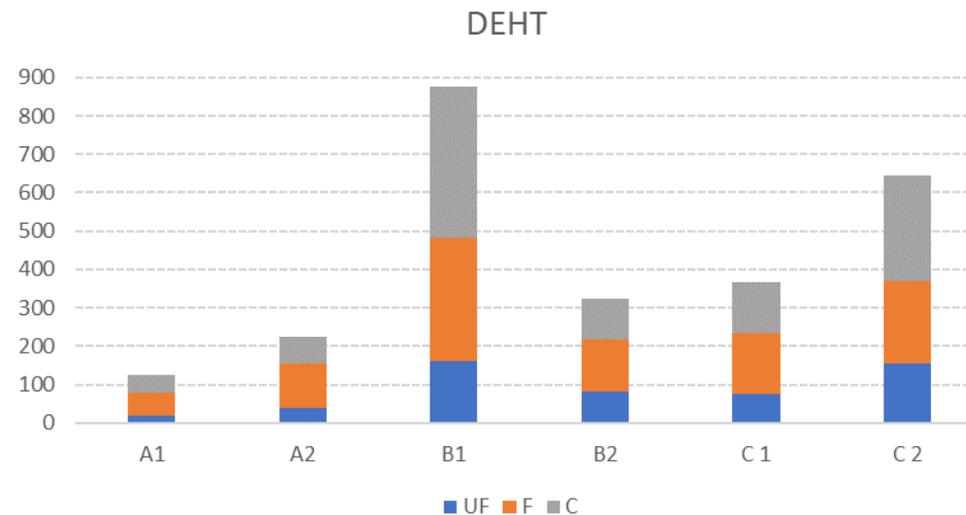
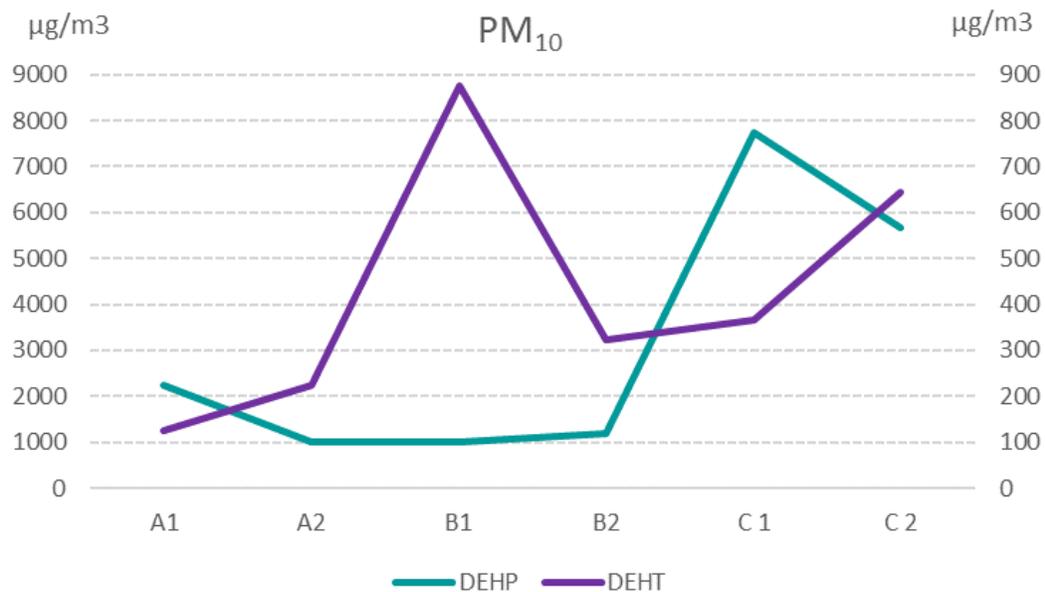
Composto abbondante nei siti B e C

Di-n-octilftalato (DNOP):

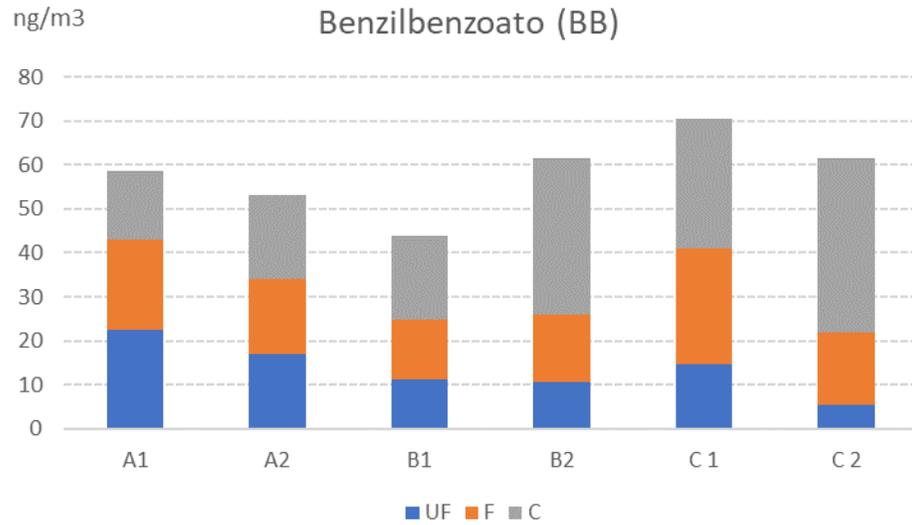
DEHT

# Concentrazioni degli additivi plastici non Ftalati (N-PAEs) nelle frazioni del PM

I Tereftalati, tra cui il dietilesil tereftalato (DEHT) è uno dei più usati dal 2017 contribuiscono per il 12% al mercato Europeo e per il 15%

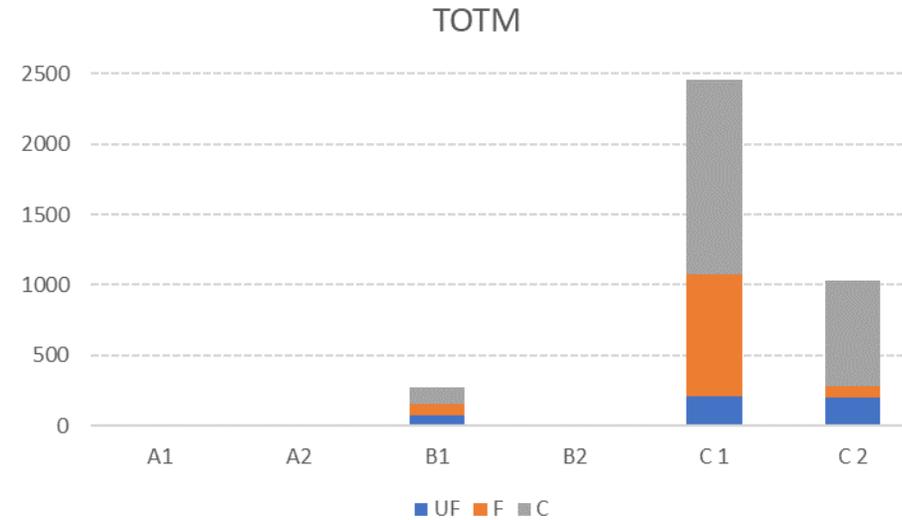


# Concentrazioni degli additivi plastici non Ftalati (N-PAEs) nelle frazioni del PM

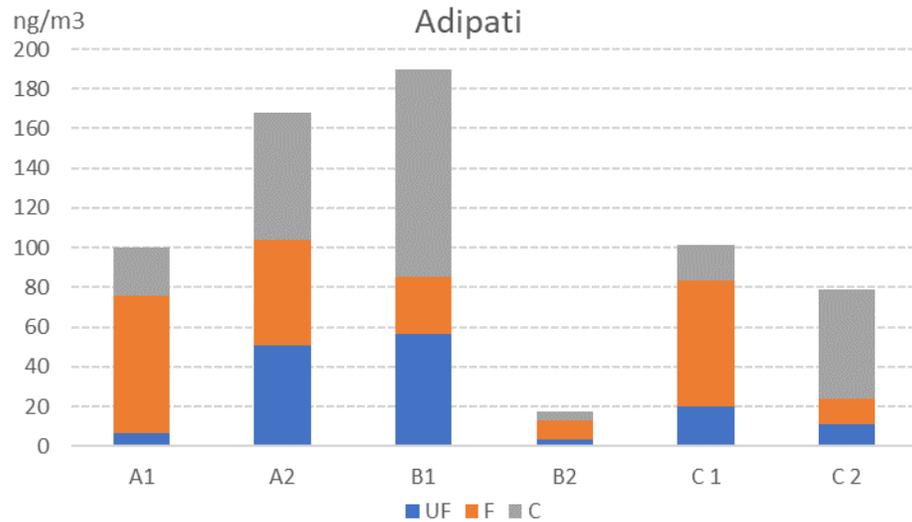


Benzilbenzoato: trova applicazione anche in materiali non-PVC

Citrati e il Dibutylsebacato non sono stati rilevati in nessun campione



TOTM: E' usato come plastificante per PVC e come isolante di fili e cavi elettrici e guarnizioni lavatrici e lavastoviglie.



Adipati : sono ampiamente utilizzato come plasticizzanti per PVC in combinazione con ftalati.

Dimetil adipato (DMA)  
Bis-2-etilesilil adipato (DEHA): nel sito B1 > DMA

Il riciclaggio dei rifiuti elettronici può portare all'esposizione diretta o indiretta a una varietà di sostanze pericolose contenute nelle AEE o formate o rilasciate da pratiche di riciclaggio non sicure



- ❑ *I lavoratori impegnati direttamente nel riciclaggio dei rifiuti elettronici con scarsa protezione sono esposti a possibili rischi*



# Valutazione del rischio

## Rischio non-cancerogenico

$$HQ = \sum_{i=1}^n HQ_i$$

$$HQ_i = \frac{EC_i}{RfC_i * 1000 \frac{\mu g}{mg}}$$

If Hazard Index < 1 → Average Daily Dose < RfD

No Significant Risk

If Hazard Index > 1 → Average Daily Dose > RfD

Significant Risk



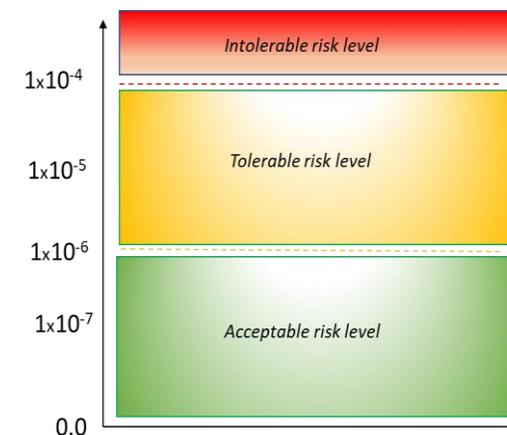
$C_i$  = Contaminant concentration in Air ( $\mu g/m^3$ )  
 $ET$  = Exposure Time (h/d)  
 $EF$  = Exposure Frequency (d/y)  
 $ED$  = Exposure duration (y)  
 $EC$  = Exposure Concentration ( $\mu g/m^3$ )  
 $AT$  = Averaging Time (lifetime in  $y * 365$  d/ $y * 24$  h/d)  
 $IUR$  = Inhalation Unit Risk ( $m^3/\mu g$ )  
 $RfC$  = Reference Concentration ( $\mu g/m^3$ )

## Rischio cancerogenico

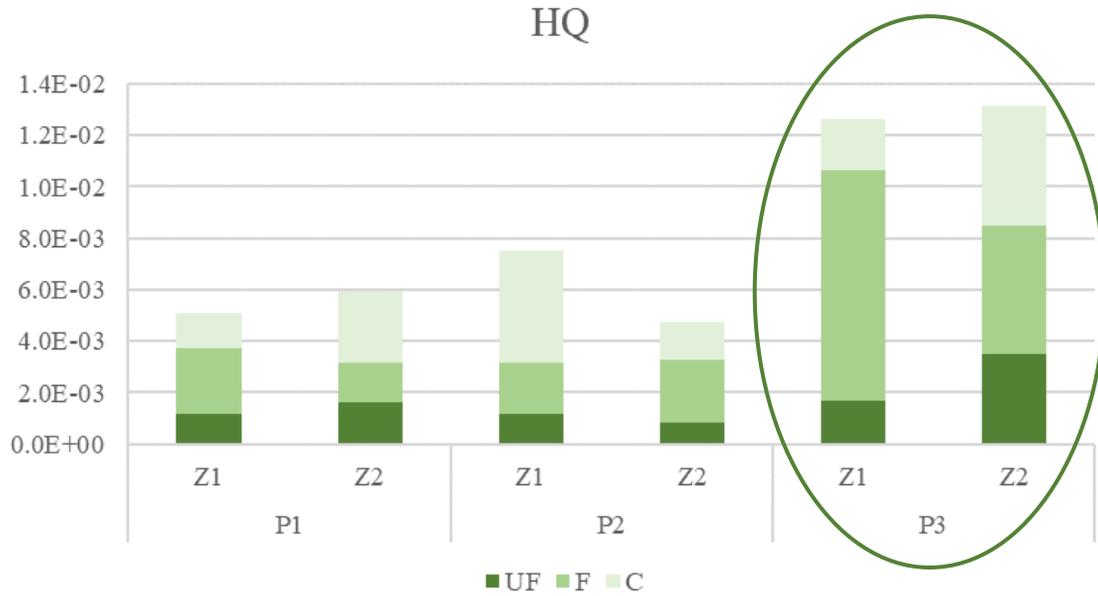
$$CR = \sum_{i=1}^n CR_i$$

$$CR_i = EC_i * IUR$$

$$EC_i = \frac{C_i * ET * EF * ED}{AT}$$



# Valutazione del rischio

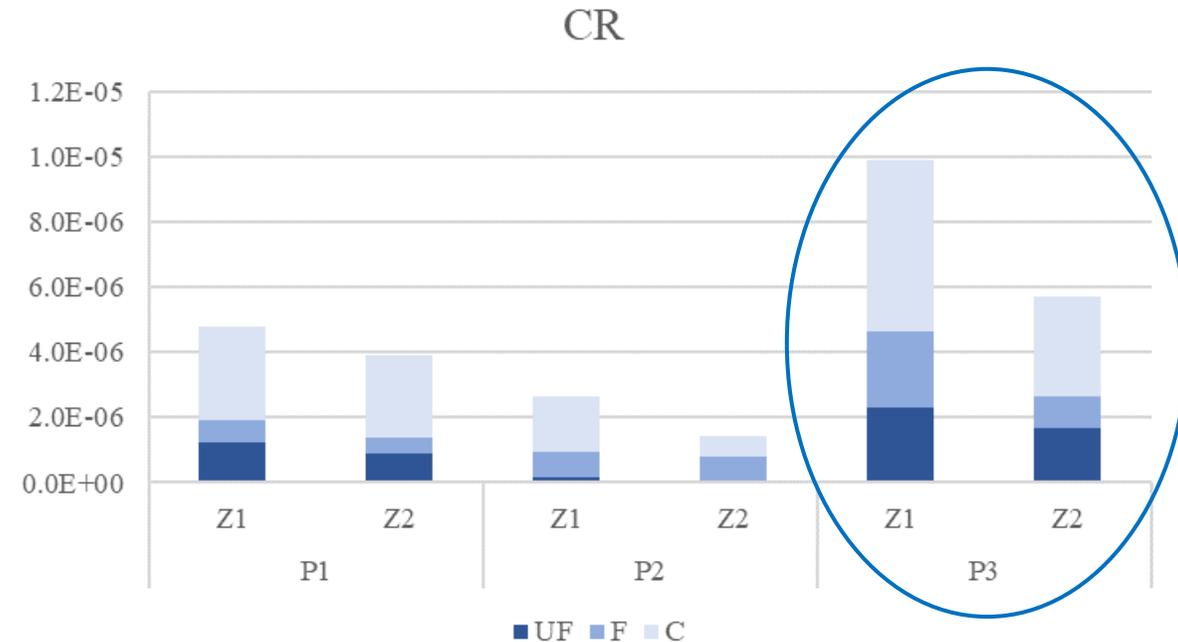


Limite USEPA  
 HQ < 1 come rischio non apprezzabile

Contributo % a HQ	
DnOP	20-77%
DiBA	23-50%

Limite USEPA  
 CR <  $1 \cdot 10^{-6}$  livello di rischio accettabile

Contributo % a CR	
DiBP	40-70%
DBP	20-39%
DEHP	7-30%



# Moving forward...

Ridurre ulteriormente il problema dell'inquinamento di fondo da additivi plastici

- Abbiamo ottimizzato un metodo di estrazione per densità delle particelle di plastica utilizzando campioni di polvere depositata e stiamo cercando di estenderlo anche ai filtri campionati in modo da svincolarci dal supporto al momento dell'analisi.

## Altre tipologie di additivi plastici

Antiossidanti	Stabilizzanti UV
Irganox 1010 ( $C_{73}H_{108}O_{12}$ )	UV234 ( $C_{30}H_{29}N_3O$ )
Irganox 1098 ( $C_{40}H_{64}N_2O_4$ )	UV1577 ( $C_{27}H_{27}N_3O$ )
	LS-4050 ( $C_{26}H_{50}N_4O_2$ )

Un'ampia caratterizzazione degli additivi plastici e della componente organica è necessaria per poter identificare le peculiarità degli ambienti di lavoro in esame e ottenere una stima del rischio a cui sono esposti i lavoratori più completa possibile.

**Al momento IPA, Ossi-IPA, Nitro-IPA, BFR, OPE, Ftalati e Additivi Non-Ftalati e Metalli.**

GRAZIE PER L'ATTENZIONE



TORINO  
PM 2024