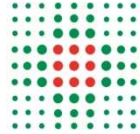




UNIONCAMERE
EMILIA-ROMAGNA



SERVIZIO SANITARIO REGIONALE
EMILIA-ROMAGNA
Azienda Unità Sanitaria Locale di Bologna

Istituto delle Scienze Neurologiche
Istituto di Ricovero e Cura a Carattere Scientifico

Emissione di agenti cancerogeni nell'ambiente da aziende galvaniche: monitoraggio e abbattimento alle emissioni in atmosfera e agli scarichi di acque reflue

Catia Cavicchi, Riccardo Roncarati

ARPAE Emilia-Romagna

Area Prevenzione Ambientale Metropolitana

Bologna, 14/06/2019

INAIL

ISTITUTO NAZIONALE PER L'ASSICURAZIONE
CONTRO GLI INFORTUNI SUL LAVORO

DIREZIONE REGIONALE
EMILIA ROMAGNA

 **Regione Emilia-Romagna**

Quadro Normativo Ambientale Aziende Galvaniche – Trattamento Superficiale dei metalli

ai sensi di quanto indicato al punto 2.6 dell'Allegato VIII alla parte seconda del D.Lgs. n° 152/06 e s.m.i.: l'assoggettabilità al regime di Autorizzazione Integrata Ambientale (A.I.A) in funzione del volume delle vasche di trattamento.

punto 2.6 - Impianti per il trattamento di superficie di metalli e materie plastiche mediante processi elettrolitici o chimici, qualora le vasche destinate al trattamento utilizzate abbiano un volume superiore a 30 m³

- **Volume vasche > 30 m³ = A.I.A** **Autorizzazione Integrata Ambientale**
- **Volume vasche < 30 m³ = A.U.A** **Autorizzazione Unica Ambientale (DPR 59/2013)**

Il calcolo del volume deve essere effettuato ai sensi di quanto previsto dalla Circolare RER del 6 marzo del 2006 che indica:

come “volume totale delle vasche” la sommatoria del volume geometrico delle vasche (“a bordo vasca”) e che nel computo, sono da escludersi i volumi relativi alle fasi di lavaggio e quelli relativi a eventuali troppo pieni, ricircoli o vasche polmone.

I Principi Generali del REACH e del D. lgs 81/2008 applicazione nella normativa ambientale

- ❖ **Il Principio di Sostituzione delle sostanze definite estremamente preoccupanti**
 - ❖ **Autorizzazione Integrata Ambientale l'applicazione delle Migliori Tecniche Disponibili (MTD) recepite nelle Linee Guida con DM 1 ottobre 2008 prevede la richiesta di sostituzione e/o controllare le sostanze pericolose**
 - ❖ **Ove possibile cromo esavalente - cromo trivalente**
- ✓ **Il Monitoraggio/Controllo**

Tab 11 e Tab 12 - NTD

Sostituzione e/o controllo di sostanze pericolose			
36	Sostituzione del Cadmio	1. eseguire la cadmiatura in ciclo chiuso	Data la pericolosità del Cadmio, dato il limite applicato agli scarichi in Italia è consigliabile la chiusura del ciclo per il Cadmio al di là delle considerazioni di economicità su cui si fonda l'applicazione delle MTD. L'utilizzo della cadmiatura è limitato a richieste su specifiche militari ed aeronautiche.
37	Sostituzione del cromo esavalente	1. sostituire, ove possibile, o ridurre, le concentrazioni di impiego del cromo esavalente avendo riguardo delle richieste della committenza	Vedasi più avanti nella tabella riguardo alle MTD sulle lavorazioni specifiche
38	Sostituzione del cianuro di zinco	1. sostituire, ove possibile, la soluzione di cianuro di zinco con: zinco acido o zinco alcalino	
39	Sostituzione del cianuro di rame	1. sostituire, ove possibile, il cianuro di rame con acido o pirofosfato di rame	

Tabella 11- MTD sostituzione e/o controllo di sostanze pericolose

Lavorazioni specifiche			
Sostituzione di determinate sostanze nelle lavorazioni			
40	Cromatura esavalente a spessore o cromatura dura	<p>1. riduzione delle emissioni aeriformi tramite:</p> <ul style="list-style-type: none"> - copertura della soluzione durante le fasi di deposizione o nei periodi non operativi; - utilizzo dell' estrazione dell'aria con condensazione delle nebbie nell'evaporatore per il recupero dei materiali; - confinamento delle linee/vasche di trattamento, nei nuovi impianti e dove i pezzi da lavorare sono sufficientemente uniformi (dimensionalmente). <p>2. operare con soluzioni di cromo esavalente in base a tecniche che portino alla ritenzione del CrVI nella soluzione di processo.</p>	
41	Cromatura decorativa	<p>1. sostituzione dei rivestimenti a base di cromo esavalente con altri a base di cromo trivalente in almeno una linea produttiva se vi sono più linee produttive. Le sostituzioni si possono effettuare con:</p> <ul style="list-style-type: none"> 1.a cromo trivalente ai cloruri 1.b cromo trivalente ai solfati <p>2. verificare l'applicabilità di rivestimenti alternativi al cromo esavalente</p> <p>3. usare tecniche di cromatura a freddo, riducendo la concentrazione della soluzione cromica, ove possibile</p>	<p>1.a - in Italia la tecnica può incontrare delle difficoltà nell'applicazione per i limiti di emissione dei cloruri nelle acque reflue</p> <p>1.b - in Italia la tecnica può incontrare delle difficoltà nell'applicazione per i limiti di emissione dei solfati e del boro nelle acque reflue. vd capitolo 7.1.3</p> <p>2 - vedi capitolo 7.1.2</p> <p>3 - vedi capitolo 7.1.1</p>
42	Finitura al cromato di fosforo	1. sostituire il cromo esavalente con sistemi in cui non è presente (sistemi a base di zirconio e silani così come quelli a basso cromo).	
Recupero delle soluzioni di cromo esavalente			
51	Recupero delle soluzioni di cromo esavalente	1. Recuperare il cromo esavalente nelle soluzioni concentrate e costose mediante scambio ionico e tecniche a membrana.	Utilizzo ove conveniente di concentratori o evaporatori prima del passaggio alle resine

Tabella 12- MTD lavorazioni specifiche

Monitoraggio/Autocontrolli

- Per le Aziende del Settore Galvanico soggette all'Autorizzazione Integrata Ambientale (A.I.A) trova applicazione Delibera della RER n° 1241/2016 che prevede:

Scarichi in Acqua

Parametro	Limite Scarico Fognatura (°) (mg/l)	Limite Scarico acque Superficiali (°) (mg/l)	Frequenza
Cromo Tot	4	2	semestrale
Cromo VI	0.2	0.2	semestrale

(°) Tab.3 Allegato 5 del Dlgs 152/06 e smi

- Per le Aziende soggette all'Autorizzazione Unica Ambientale viene richiesto un autocontrollo all'anno delle acque reflue industriali contenenti sostanze pericolose.

Abbattimento e Riutilizzo

- L'abbattimento del Cr VI nelle acque reflue, viene generalmente realizzato attraverso il trattamento in impianto chimico-fisico che prevede la riduzione del Cr VI a Cr III e la successiva flocculazione e precipitazione.
- Si stanno progressivamente incrementando le tecniche di riuso e ricircolo delle acque – non sono sistemi di abbattimento.

Attività di Controllo e Vigilanza di ARPAE

- Attività di Controllo Programmata - per le Aziende del Settore Galvanico soggette all'Autorizzazione Integrata Ambientale (A.I.A) ai sensi della Delibera della RER n° 2124 del 10/12/2018 ha cadenza triennale e prevede la comunicazione di avvio della visita ispettiva non oltre i 5 giorni lavorativi.
Per i controlli degli scarichi e delle emissioni in atmosfera non è prevista la comunicazione.
- Attività di Controllo e Vigilanza disposte e direttamente intraprese da ARPAE:
 - accadimento o segnalazioni documentate di incidenti o eventi di rilevanza ambientale;
 - specifiche problematiche locali relative a una installazione o particolari problematiche emergenti legate a specifiche categorie di installazioni;
 - necessità di verifica conseguente gli esiti delle attività di controllo a carico delle aziende (verifiche strumentali, autocontrolli, sistemi di monitoraggio alle emissioni, messa a regime di impianti), o che emergono durante una visita programmata;
 - installazioni che determinano (ad esempio in relazione alla quantità di sostanze pericolose detenute e alla loro classificazione specifica o a particolari sensibilità territoriali e ambientali) un rischio ambientale reale o potenziale..(omissis)

Cromo, prescrizioni REACH sul monitoraggio delle emissioni outdoor

Le Decisioni di esecuzione della Commissione Europea che rilasciano le Autorizzazioni per l'uso di **triossido di cromo** ai sensi dell'art. 60 del REACH richiedono al Titolare dell'Autorizzazione il monitoraggio ambientale del **Cromo VI**:

- alle **emissioni in atmosfera** e
- agli **scarichi di acque reflue**.

Queste informazioni dovranno essere fornite ad ECHA alla successiva Revisione dell'Autorizzazione.

In alcuni Autorizzazioni REACH, è possibile ritrovare specifiche prescrizioni in merito a:

- frequenza dei monitoraggi** (di solito annuale);
- all'esecuzione delle misure con **metodi standard** di campionamento e di analisi.

Emissioni in atmosfera, monitoraggio e controllo del Cromo nel TUA

Per la **vigente normativa ambientale**, il **parametro misurato** nei monitoraggi e nei controlli alle Emissioni in atmosfera è il **Cromo Totale**, non il Cromo VI indicato nelle Autorizzazioni REACH.

La tutela ambientale nelle AIA e nelle AUA è realizzata attraverso:

- Monitoraggi del Gestore,
- Controlli dell'ente preposto ai Controlli (ARPAE).

Si ha la conformità se i valori registrati, secondo le metodiche di campionamento ed analisi indicati in Autorizzazione, sono inferiori ai Valori Limite di Emissione sempre indicati in Autorizzazione.

Emissioni convogliate: valore limite e durata del campionamento

La **durata** del campionamento è **1 ora**, salvo diversa indicazione dell'Autorizzazione, infatti il D.Lgs. 152/2006 all'art. 267 comma 1 lettera q indica:

valore limite di emissione: *il fattore di emissione, la concentrazione, la percentuale o il flusso di massa di sostanze inquinanti nelle emissioni che non devono essere superati.*

*I valori di limite di emissione espressi come concentrazione sono stabiliti con riferimento al funzionamento dell'impianto nelle condizioni di esercizio più gravose e, salvo diversamente disposto dal presente titolo o dall'autorizzazione, si intendono stabiliti come **media oraria**;*

Inoltre il punto 2.3 dell'Allegato VI alla Parte Quinta del D.Lgs. 152/2006 richiede prelievi “*rappresentativi di almeno un'ora*”.

AIA per trattamento superficiale dei metalli, monitoraggio del Cromo

La DGR Emilia-Romagna 1241/2016 *“Indicazioni specifiche per la semplificazione del monitoraggio e controllo delle installazioni soggette ad AIA per il settore trattamento superficiale dei metalli”*

che meglio specifica il Best available techniques Reference document (BREF) *Surface Treatment Of Metals and Plastics (08/2006)* indica:

	Parametro	Limiti autorizzati (mg/Nm ³)	Frequenza autocontrollo
CROMATURA A SPESSORE	Cromo totale	0,5 - 0,2	annuale
CROMATURA DECORATIVA	Cromo totale	0,5	annuale (inquinante per il quale, in base ai dati rilevati dai monitoraggi, in casi specifici può essere fissata una frequenza semestrale)

AUA per trattamento superficiale dei metalli, monitoraggio del Cromo

Il Testo Unico Ambientale D.Lgs. 152/2006 all'Allegato I alla Parte Quinta Valori di emissione e prescrizioni nella Parte II Valori di emissione indica:

1.1. Sostanze ritenute cancerogene e/o tossiche per la riproduzione e/o mutagene (tabella A1).

CLASSE II

Cromo (VI) e suoi composti, espressi come Cr

Soglia di rilevanza (espressa come flusso di massa): 5 g/h

Valore di emissione (espresso come concentrazione): 1 mg/Nm³

1.2. Sostanze di tossicità e cumulabilità particolarmente elevate (tabella A2)

CLASSE III

Cromo (III) e suoi composti, espressi come Cr

Soglia di rilevanza (espressa come flusso di massa): 25 g/h

Valore di emissione (espresso come concentrazione): 5 mg/Nm³

Il D.Lgs. 183/2017, che ha apportato modifiche all'intera Parte Quinta, non ha operato nessuna variazione su questa parte.

Soglia di rilevanza dell'emissione è (definizione, art. 268 comma 1 lettera v D.Lgs. 152/2006, :
v) soglia di rilevanza dell'emissione: flusso di massa, per singolo inquinante o per singola classe di inquinanti, calcolato a monte di eventuali sistemi di abbattimento, e nelle condizioni di esercizio più gravose dell'impianto, al di sotto del quale non si applicano i valori limite di emissione;

AUA per trattamento superficiale dei metalli, monitoraggio del Cromo

Determinazione del Direttore Generale Ambiente del 04/06/1999 n. 4606 *Indicazioni alle Province per il Rilascio delle Autorizzazioni in Atmosfera* (**CRIAER**) indica ai punti:

4.13.27 Trattamenti superficiali con acidi (decappaggio, brillantatura, dissoluzione, lucidatura, passivazione, ecc.)

4.13.34 Trattamenti galvanici

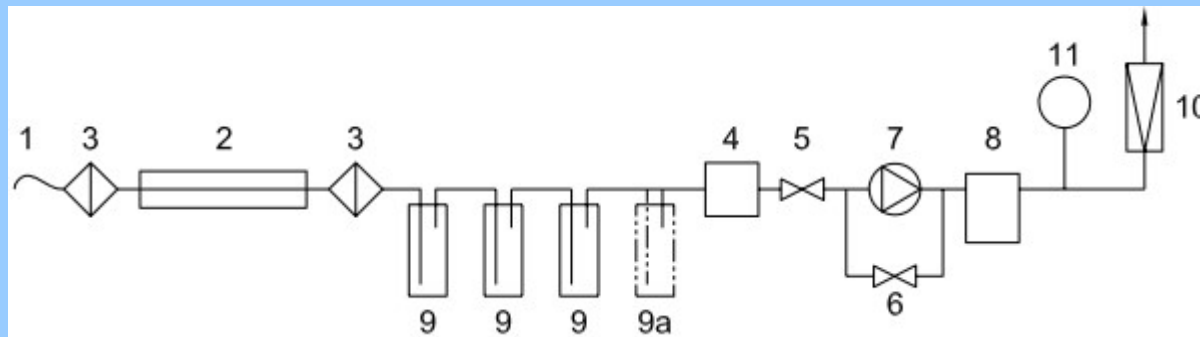
un limite espresso come Cromo Totale:

Cromo e i suoi composti (espressi come Cr) di $0,5 \text{ mg/Nm}^3$
inferiore al limite indicato dal TUA per il solo Cromo VI.

Cromo, metodo di campionamento ed analisi alle emissioni convogliate

Il metodo indicato nel *JRC Reference Report on Monitoring of Emissions to Air and Water from IED Installations* è:

UNI EN 14385:2004 *Determinazione dell'emissione totale di As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl e V*



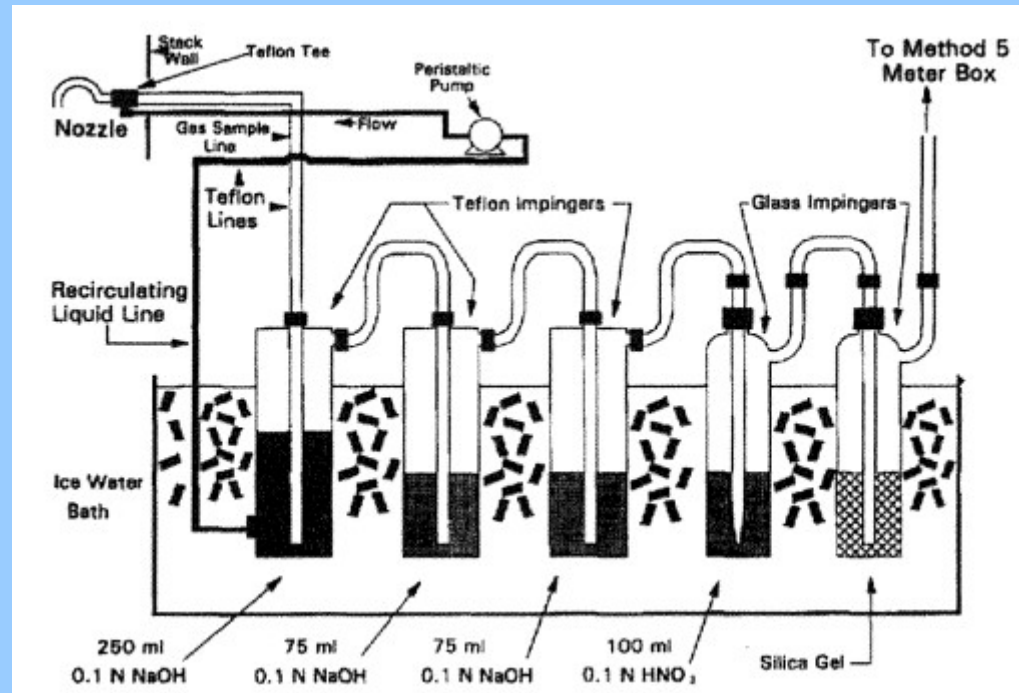
Il metodo è applicabile ad ognuno degli elementi specifici nell'intervallo di concentrazione da 0,005 mg/m³ a 0,5 mg/m³.

Un volume noto di gas dell'emissione è estratto isocineticamente, filtrato e passato attraverso una soluzione di assorbimento (H₂O₂/HNO₃). Il filtro, la soluzione di assorbimento e le soluzioni di risciacquo vengono recuperati per l'analisi. Il filtro viene digerito. I campioni liquidi sono infine analizzati, ad esempio mediante spettrometria di massa al plasma accoppiata induttivamente (ICP-MS), spettrometria di emissione ottica al plasma (ICP-OES) o AAS.

Il risultato comprende tutti i composti metallici, indipendentemente dal fatto che siano gassosi, disciolti in goccioline, solidi o adsorbite sulle particelle.

Cromo, altri metodo di campionamento ed analisi alle emissioni conv.

Il metodo US EPA 0061:1996 *Determination of hexavalent chromium emissions from stationary sources* esegue il campionamento e l'analisi del Cromo VI:



Il metodo di campionamento utilizza il campionamento isocinetico, tubazioni in teflon e una serie di gorgogliatori progettata per ricircolare in continuo la soluzione di assorbimento alcalina verso l'ugello di campionamento.

Il ricircolo della soluzione alcalina nell'ugello del campione e attraverso la sonda evita le superfici calde e asciutte presenti nei comuni metodi di campionamento che possono contribuire alla conversione di Cr(VI) in Cr(III) durante il campionamento. Per ridurre al minimo la conversione di Cr(VI) è necessario eseguire lo spurgo della linea di campionamento con azoto per rimuovere i gas riducenti.

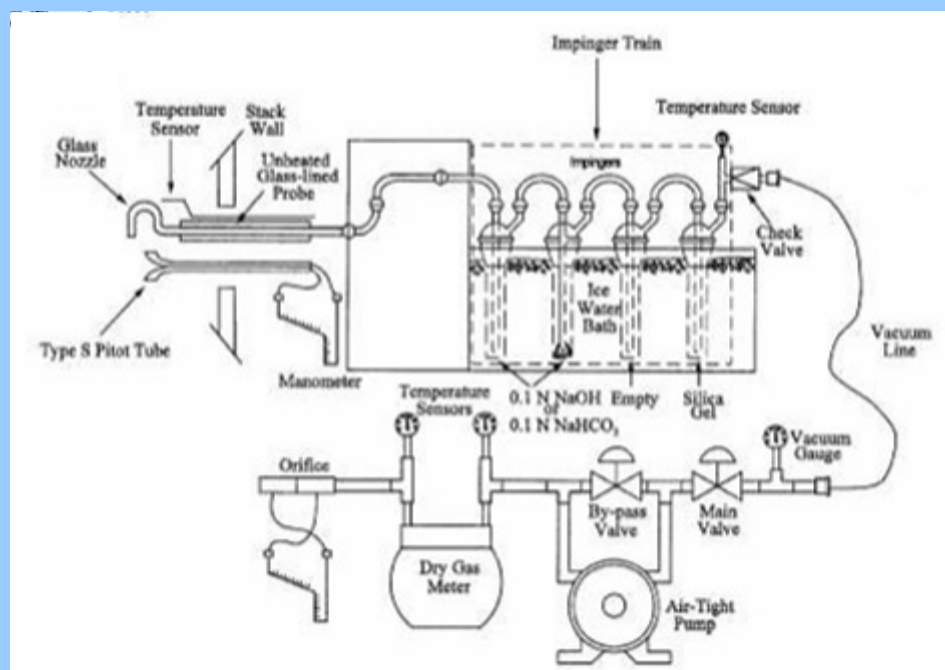
La soluzione è analizzata mediante cromatografia ionica.

Il metodo può essere esteso fino alla determinazione di 16 ng/m³.

"Development and validation of the US EPA hexavalent chromium source emissions measurement method", S.C. Steinsberger e altri, Fuel Processing Technology 39 (1994) 265-276

Cromo, altri metodo di campionamento ed analisi alle emissioni conv.

Il metodo US EPA 306:2017 *“Determination of chromium emissions from decorative and hard chromium electroplating and chromium anodizing operations - isokinetic method”* determina il Cromo Totale:



Il campionamento è eseguito isocineticamente con ugello e sonda in vetro; non è presente il filtro, ma è utilizzata una soluzione di assorbimento (0,1 N NaOH o 0,1 N NaHCO₃). I campioni liquidi sono analizzati mediante spettrometria di massa al plasma accoppiata induttivamente (ICP-MS).

Campionabilità: caratteristiche del punto di prelievo

13. I camini di emissione devono essere dotati di prese di misura posizionate in tratti rettilinei di condotto a sezione regolare (circolare o rettangolare), preferibilmente verticali, lontano da ostacoli, curve o qualsiasi discontinuità che possa influenzare il moto dell'effluente.

...

Per garantire la condizione di stazionarietà necessaria alla esecuzione delle misure e campionamenti, la collocazione del punto di prelievo deve rispettare le condizioni imposte dalle norme tecniche di riferimento (UNI EN 15259:2008, UNI 10169 e UNI EN 13284-1); le citate norme tecniche prevedono che le condizioni di stazionarietà siano comunque garantite quando **il punto di prelievo è collocato almeno 5 diametri idraulici a valle ed almeno 2 diametri idraulici a monte di qualsiasi discontinuità (5 diametri nel caso di sfogo diretto in atmosfera).**

E' facoltà dell'Autorità Competente richiedere eventuali modifiche del punto di prelievo scelto qualora in fase di misura se ne riscontri la inadeguatezza.

...

(DGR 2236/2009 – Allegato 3A punto F.13).

Il diametro idraulico D_h è definito come:

$$D_h = \frac{4S}{p}$$

dove:

S è la sezione di passaggio,

p il perimetro bagnato (per tubazioni a sezione circolare il diametro idraulico coincide con il diametro interno della tubazione).

Nel caso di condotti circolari il diametro idraulico coincide con il diametro geometrico della sezione.

Campionabilità: caratteristiche del punto di prelievo



“Campionamento delle emissioni convogliate in atmosfera: aspetti operativi”, ARPA Emilia-Romagna, Sezione Provinciale di Bologna, Servizio Territoriale, Unità Campionamento Emissioni Industriali, 2010

https://www.arpae.it/cms3/documenti/cerca_doc/aria/bologna/campionamento_emissioniconvogliate.pdf

Postazione di lavoro in quota: caratteristiche

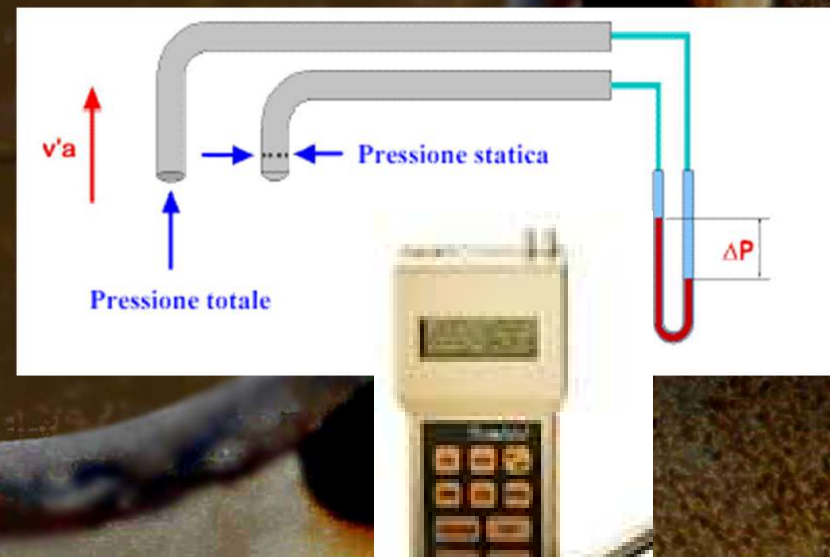
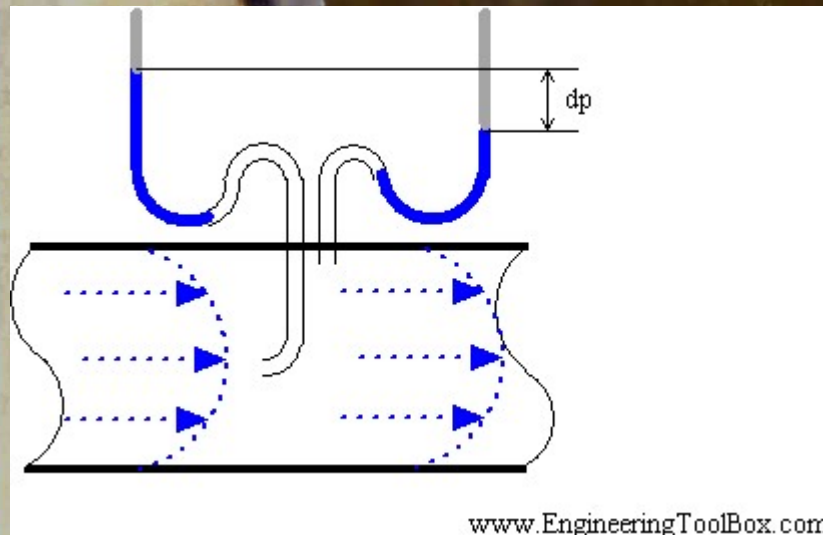
“Campionamento delle emissioni convogliate in atmosfera: aspetti operativi”, ARPA Emilia-Romagna, Sezione Provinciale di Bologna, Servizio Territoriale, Unità Campionamento Emissioni Industriali, 2010

https://www.arpae.it/cms3/documenti/cerca_doc/aria/bologna/campionamento_emissioniconvogliate.pdf



Misura della portata, UNI EN ISO 16911-1:2013: principio

La velocità di flusso è determinata come velocità assiale nel condotto in punti determinati secondo EN 15259. Le tecniche basate pressione differenziale sono basati sul principio del tubo di Pitot definito nella norma ISO 3966 . Una sonda con una o più prese di pressione è inserito nel flusso. Il principio di base è che una presa di pressione è influenzata dal gas che scorre e una o più altre prese di pressione sono esposti alla pressione statica nel condotto. L'intero gruppo sonda permette che la differenza di pressione risultante fra queste due prese possa essere misurata da un dispositivo esterno di misurazione della pressione differenziale. (norma UNI EN ISO 16911-1:2013, paragrafo 5.2)



Cromo, impianti di abbattimento alle emissioni convogliate (REACH)

La Relazione sulla Sicurezza Chimica (Chemical Safety Report CSR) tra le misure di gestione del rischio (RMM) ambientale indica:

- in genere la necessità della presenza di un **abbattitore di nebbie** e
- più raramente richiede la valutazione della necessità di installazione di un **impianto di abbattimento** a servizio delle emissioni convogliate contenenti Cromo VI, con eccezione dei casi di emissione trascurabile.

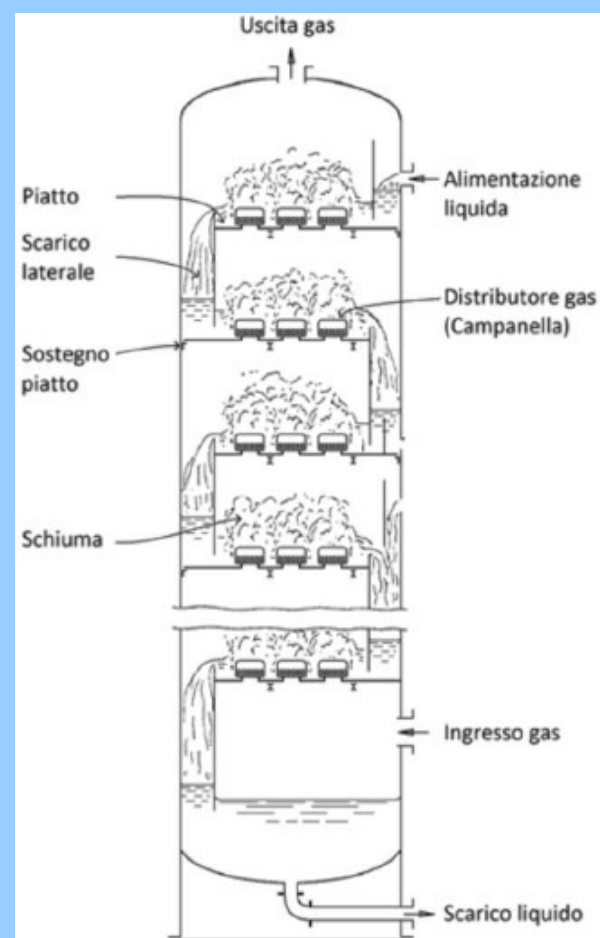
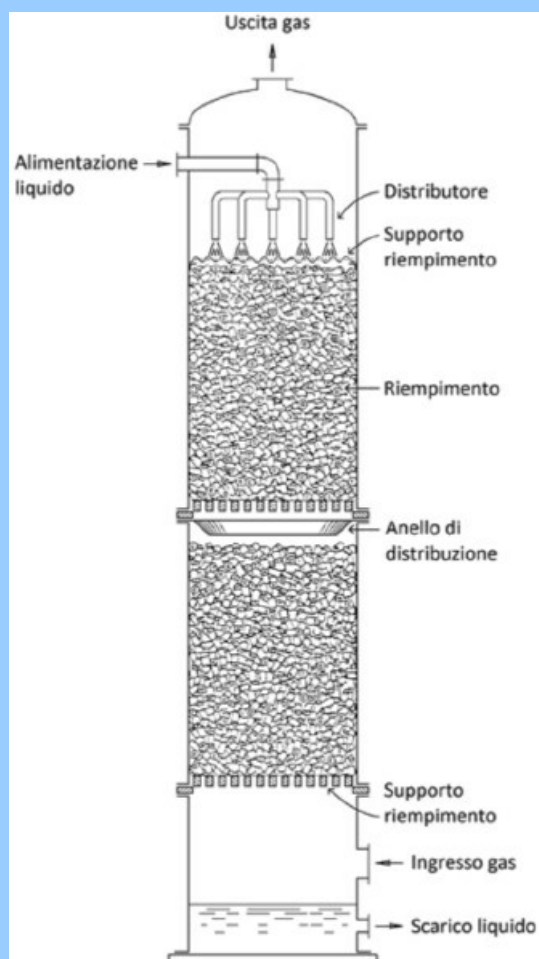
Es.:

Abbattimento delle emissioni nell'aria: almeno 99% di efficienza§.

§ Tranne nei casi che comportano un contenuto molto basso di Cr(VI) e rilascio occasionale [ad esempio, formulazione non frequente con piccole quantità di Cr(VI)] in cui il potenziale di esposizione è dimostrato trascurabile.

Cromo, impianti di abbattimento alle emissioni convogliate (TUA)

I fumi provenienti dall'impianto di aspirazione presente nelle vasche di cromatura sono trattati attraverso un **abbattitore di nebbie** e, nel processo autorizzativo AIA o AUA, può essere valutata l'installazione di una **torre di lavaggio** (scrubber a torre).

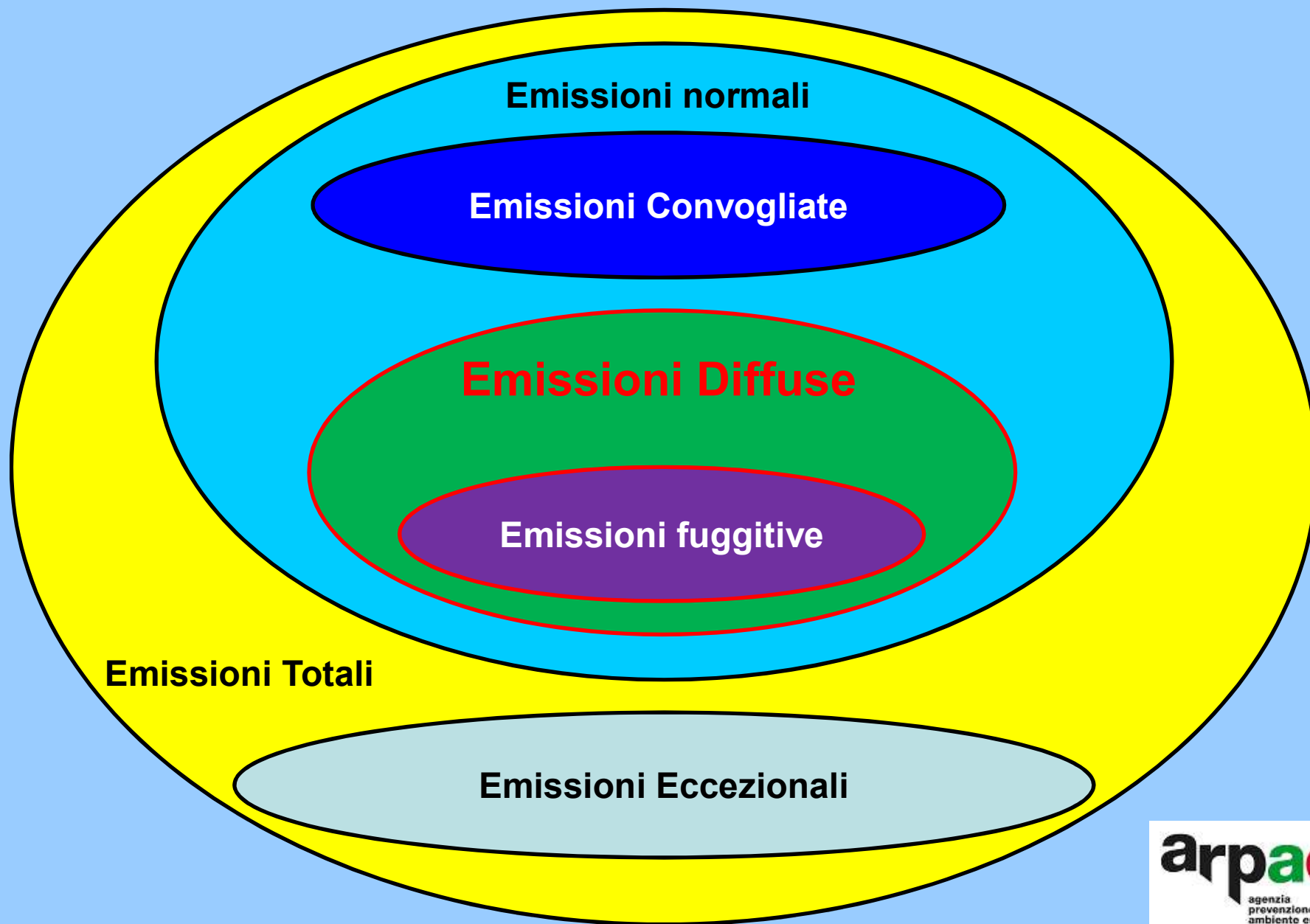


"Trattamento delle emissioni in atmosfera" AA.VV., HOEPLI Editore, 2016

Cromo, impianti di abbattimento alle emissioni convogliate (TUA)

INDICAZIONI IMPIANTISTICHE per la torre di lavaggio	
Temperatura del fluido	Inferiore-uguale 40°C (uscita)
Tempo di contatto	Maggiore 1 s per reazioni acido/base; Maggiore 2 s per reazioni di ossidazione o per trasporto di materia solubile nel fluido abbattente
Velocità di attraversamento dell'effluente gassoso	1 ÷ 2 m/s
Portata minima del liquido di ricircolo	Maggiore 1,5 m ³ / 1000 m ³ di effluente gassoso per riempimento alla rinfusa; Maggiore 0,5 m ³ / 1000 m ³ di effluente per riempimenti strutturati.
Tipo di nebulizzazione e distribuzione del liquido riciclato (indicativo)	Spruzzatori nebulizzatori da 10 micrometri con raggio di copertura sovrapposti del 30% o distributori a stramazzo
Altezza di ogni stadio	Maggiore-uguale 1 m per riempimento (1 stadio minimo)
Tipo di fluido abbattente	Acqua o soluzione specifica
Apparecchiature di controllo	Pressostato differenziale. Indicatore di minimo livello e rotometro per la misura della portata del fluido abbattente. Eventuale: controllo pH e/o potenziale redox del liquido di lavaggio, in funzione delle sostanze trattate.
Ulteriori apparati	Separatore di gocce Scambiatore di calore sul fluido ricircolato, se necessario
Caratteristiche aggiuntive della colonna	a) Vasca di stoccaggio del fluido abbattente atta a poter separare le morchie; b) Materiale costruttivo resistente alla corrosione e alle basse temperature; c) Dosaggio automatico dei reagenti; d) Reintegro automatico della soluzione fresca abbattente.
Manutenzione	Asportazione delle morchie dalla soluzione abbattente e pulizia dei piatti o del riempimento oltre che del separatore di gocce.

Emissioni in atmosfera, classificazione



Emissioni Diffuse

Affinché le Emissioni Totali di Cromo coincidano con le Emissioni Convogliate, devono essere assenti le Emissioni Diffuse.

Come in tutti i casi di potenziali **Emissioni Diffuse** provenienti da **ambienti di lavoro**, per la corretta valutazione del sistema di aspirazione alle vasche può essere utile un approccio congiunto ARPAE/AUSL.

Altri casi di utile valutazione congiunta sono:

- la definizione del **limite di portata massimo**,
- la definizione del **limite di Portata minimo**,
- la **valutazione della convogliabilità** di Emissioni proposte come Diffuse in ambiente di lavoro.



Grazie per l'attenzione

Dr. Riccardo Roncarati

ARPAE Emilia-Romagna

Area Prevenzione Ambientale Metropolitana, Servizio Territoriale
Unità Campionamento Emissioni Industriali
rtoncarati@arpae.it

Dr.ssa Catia Cavicchi

ARPAE Emilia-Romagna

Area Prevenzione Ambientale Metropolitana, Servizio Territoriale
Distretto Urbano
ccavicchi@arpae.it