

SILICE LIBERA CRISTALLINA



UNIMORE

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA

SILICE LIBERA CRISTALLINA

La crosta terrestre è composta per la maggior parte da silicati e silice cristallina che costituiscono la maggior parte di tutte le rocce, anche delle argille e delle sabbie.

Silice libera cristallina nelle sue due forme polimorfe: il quarzo e la cristobalite. Sono i componenti più importanti per la formulazione della miscela vetrificabile impiegata, ad esempio nei forni fusori dell'industria del vetro.



Gli effetti sulla salute

- Sebbene così diffusa, la silice cristallina può rappresentare un rischio per la salute solamente in occasione di lavori che la diffondono nell'aria in dimensioni inalabili.
- La principale malattia, che può essere causata dalla deposizione di silice cristallina nei polmoni, è la **silicosi**, che danneggia irrimediabilmente la capacità respiratoria.
- Va comunque tenuto presente che il danno è dovuto ad una specifica frazione delle polveri inalabili, quelle respirabili, capaci cioè di penetrare in profondità nell'apparato respiratorio fino agli alveoli polmonari, le quali rappresentano comunque una ridotta frazione di quelle inalabili. Il controllo e la riduzione di quest'ultima frazione di polveri hanno permesso la diminuzione dei casi riconosciuti di silicotici.

Rischio SILICE

UN PO' DI STORIA

Greci e Romani apprezzavano questo minerale in tutte le sue varietà e per i Romani era spesso bottino di guerra.

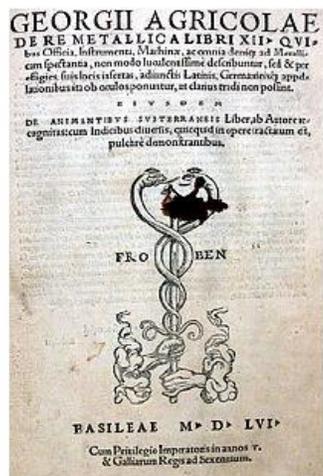
Già Plinio il vecchio nel 60 d.C. menzionava **protezioni delle vie respiratorie a forma di maschera indossate dai minatori**.

Georg Pauer (latinizzato come Agricola), scienziato e mineralogista tedesco, nel 1556 nel «De Re Metallica», dove vengono descritte le condizioni di lavoro nelle miniere e nelle industrie metallurgiche, parla di **una malattia che colpisce i minatori, con morti premature**

Nel '500 Paracelso parla di «**tisi dei minatori**» e nel '600 un medico olandese descrive l'abbondanza di polvere sabbiosa contenuta nei polmoni di un gran numero di tagliapietre

Bernardo Ramazzini, considerato il fondatore della medicina del lavoro, nel 1700 nel «De Morbis Artificum), tratta di una malattia asmatica e tussiva dei lavoratori della pietra.

Nel 1865 due studiosi britannici utilizzarono la microscopia a luce polarizzata per dimostrare la presenza di silicio nelle polveri riscontrate nei depositi polmonari.



Il caso più eclatante fu quello dello sfruttamento delle miniere d'oro in Sud Africa, dove su 1377 minatori ben 225 erano morti per silicosi fra il 1889 ed il 1902.



Miniera d'oro in SUD AFRICA :Ingresso in galleria.

L'invenzione del martello pneumatico (1897) ed il processo di sabbiatura (1904) fecero aumentare considerevolmente i casi di silicosi nel mondo.

A seguito delle morti di molti lavoratori, su circa 3000 da 400 a 1000 morirono per silicosi acuta anche solo dopo un anno d'esposizione nella costruzione del tunnel Hawk's Nest in West Virginia, nel 1930 le autorità furono obbligate a prendere provvedimenti.



Miners in Pennsylvania (US) in 1931. Silicosis, which was principally caused by the inhalation of silica dust in mines, is one of history's deadliest work-related illnesses and has yet to be fully recognized.

Attività lavorative coinvolte dall'uso della silice ieri ed oggi

Nel XIX secolo in Gran Bretagna viene descritta l'alta mortalità dovuta a malattie respiratorie tra i minatori di stagno della Cornwall (1) e tra i lavoratori della ceramica di Stoke on Trent (2)



1. A tin mine, Camborne, Cornwall: three miners at work in a mine shaft

(Una miniera di stagno, Camborne, Cornovaglia: tre minatori al lavoro in un pozzo minerario)

2. A vintage postcard showing pottery workers and the kilns where earthenware was fired near Stoke on Trent, circa 1910

(Una cartolina d'epoca che mostra i ceramisti e le fornaci dove veniva cotta la terracotta vicino a Stoke on Trent, intorno al 1910)



SILICOSI

- Uno degli esempi più eclatanti si è verificato negli Stati Uniti, in Virginia durante lo scavo un tunnel attraverso arenarie, nell'ambito della costruzione di una centrale idro-elettrica. Sono state prese poche o nessuna precauzione limitare l'esposizione dei lavoratori alla polvere e di conseguenza 1500 lavoratori hanno contratto la silicosi.
- Il dilagare della silicosi nei lavoratori di miniere e in cava hanno aumentato la preoccupazione pubblica per la sicurezza dei lavoratori. Molte azioni legali intentate contro i datori di lavoro hanno stimolato lo sviluppo di procedure di controllo introdotte in varie professioni (dove è stata riconosciuta l'esposizione alla silice cristallina)
- Durante anni '30 e nei primi anni '40 negli Stati Uniti furono introdotte leggi che prevedevano il risarcimento per coloro che contraevano la silicosi, sono stati sviluppati programmi di igiene industriale, e sono state stabilite le linee guida per il controllo dei livelli di silice cristallina.
- Progressi significativi sono stati fatti a partire dagli Anni '40 nello sviluppo di un adeguato controllo della gestione delle polveri di silice, nello sviluppo di metodi e linee guida per minimizzare l'esposizione alla polvere, e questo ha ridotto drasticamente l'insorgenza della silicosi.
- Nel 1986, l'Istituto Nazionale per la sicurezza e la salute sul lavoro (NIOSH) riferito che 2,3 milioni di lavoratori erano esposti a polvere di silice cristallina), e nel 1992 è stato riferito che ogni anno negli Stati Uniti venivano diagnosticati 1500 casi di silicosi

**Prevalenza dell'esposizione occupazionale
a Silice Cristallina in Italia**
(CAREX 2000-03)

Attività economica	Esposizioni
Edilizia	104.309
Manifattura di prodotti minerali non metallici	63.279
Manifattura di prodotti metallici	34.164
Miniere	15.300
Industria del ferro e dell'acciaio	10.151

Attività lavorative coinvolte dall'uso della silice ieri ed oggi

Quanti lavoratori sono oggi a rischio di SiO_2 ?

Milioni sono i lavoratori esposti a questo rischio nel mondo sviluppato. Ad esempio:

- **Europa: 2 milioni**
- **Stati Uniti: 2 milioni**
- **Giappone: 0,5 milioni**
- **Cina: oltre 25 milioni**
- **India: 11,5 milioni**
- **Africa ? (in tutti i siti estrattivi di minerali).**

Si ricorda poi che in Italia:

- tra il 2000 ed il 2015: 6.317 lavoratori sono morti per silicosi, su un numero stimato di 280.000 esposti a SLC;
- 1.372 persone hanno avuto ricoveri ospedalieri per questa patologia;
- 1.432 ricevono una rendita pensionistica per malattia dovuta alla **SLC**;
- i lavoratori colpiti con più frequenza dalla silicosi risultano essere i minatori, i ceramisti, i muratori e i marmisti”.

Le polveri contenenti silice hanno rappresentato un fattore di rischio rilevante costituente «vecchie» esposizioni quali:

Estrazione di minerali in miniera



Trasporto e macinazione rocce



Ceramica



Sabbiatura



Pulizia superfici di edifici



Scavi in superficie



Costruzioni stradali



Taglio pietre



Riparazione strade

Attività lavorative coinvolte dall'uso della silice ieri ed oggi

Si ricordano poi le **“nuove” esposizioni**: odontotecnici, ricostruzione e applicazione unghie finte, produzione materassi, sbiancatura dei jeans, produzione laminati per bagni e cucine.



Odontotecnici (protesi scheletrate)



Ricostruzione e applicazione unghie



Produzione materassi



Sbiancamento ed invecchiamento jeans



Produzione laminati



Le esposizioni più diffuse, come indicato dal Network Italiano Silice, si confermano quelle della **edilizia abitativa**.

In Italia le aziende con posizione assicurativa Inail per la copertura del rischio silicosi, sono circa 22.000, di queste 9.000 (40%) appartengono al comparto costruzioni”.

Sono molti i **materiali da costruzione** che possono avere **SiO₂**: tritato di sabbia abrasiva (o silice polverulenta), mattoni, mattoni refrattari, intonaci, calcestruzzo, blocchi di calcestruzzo, cemento di malta, granito, polveri delle arenarie, quarzite, ardesia, depositi minerari, roccia e pietra, sabbia, ...

FRAZIONE INALABILE E FRAZIONE RESPIRABILE

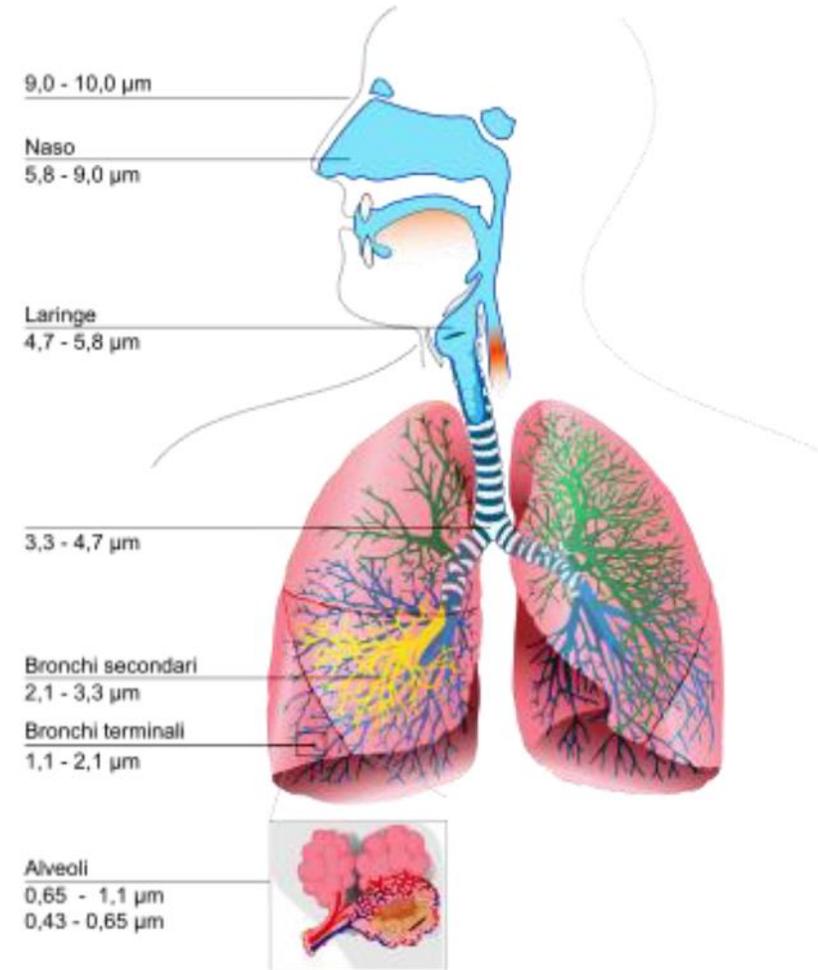
- La frazione di particelle che possono essere inalate e respirate dipende dal loro diametro. Si considerano respirabili quelle che hanno un diametro $\leq 5\mu\text{m}$

NORMA UNI EN 481 (diametro aereodinamico)

Frazione inalabile (10–100 μm): frazione di particelle che penetrano nei diversi tratti dell'apparato respiratorio (attraverso naso e bocca) durante la respirazione.

Frazione toracica (4-10 μm): Massa di particelle che può spingersi nei polmoni oltre la laringe

Frazione respirabile (<4 μm): è costituita dalla frazione delle particelle inalabili che può penetrare oltre le vie respiratorie prive di ciglia (alveoli polmonari).



SILICE LIBERA CRISTALLINA

Principali patologie

Malattie polmonari

- **Silicosi (acuta e cronica)**
- **Tubercolosi + Silicosi**
- **BPCO**
- **Cancro del polmone**

SILICE LIBERA CRISTALLINA

Principali patologie

- Malattie extrapolmonari
 - **Connettiviti**
 - Sclerodermia
 - Artrite reumatoide
 - Lupus erythematosus
 - Polimiosite-dermatomiositi
 - **Vasculiti**
 - **Patologia renale (su base autoimmune)**

SILICOSI

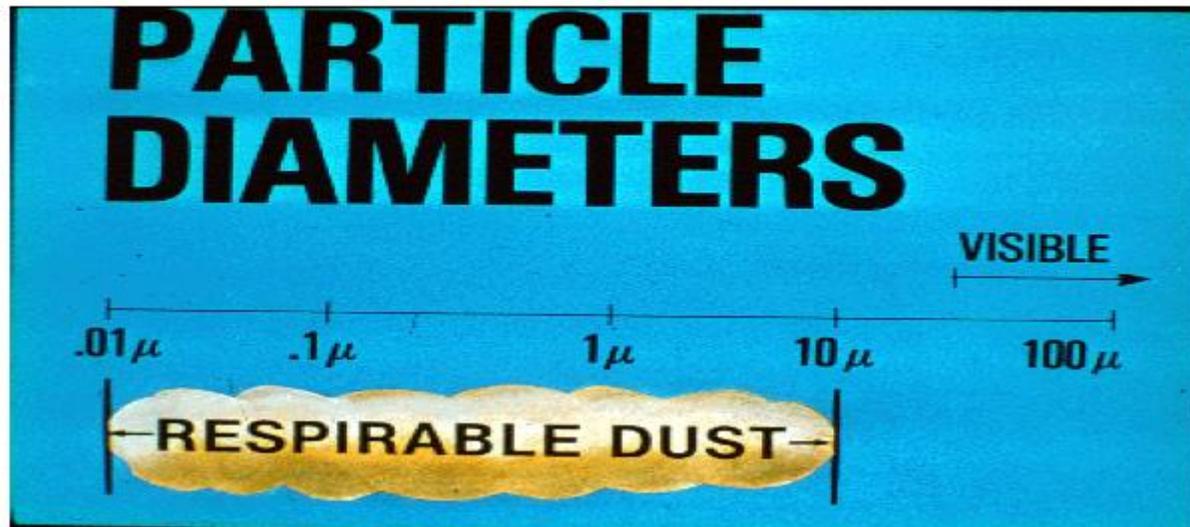
- La silicosi è caratterizzata da infiammazione e lo sviluppo di noduli (ad es. fibrosi) nel tratto respiratorio inferiore. Nelle forme acute e progressive la può essere gravemente debilitante e alla fine fatale.
- Poiché la silice è uno dei principali componenti della crosta terrestre, ci sono significative opportunità di esposizione, in particolare relativamente a professioni o attività che prevedono il taglio, la modellatura, o lucidatura della roccia.
- La silicosi non è una malattia nuova, essendo stata descritta anche dagli antichi greci.
- L'incidenza della silicosi, è aumentata notevolmente durante la rivoluzione industriale alla fine diciannovesimo secolo
- L'aumento della silicosi negli ultimi 150 anni è dovuto, almeno in parte, allo sviluppo di strumenti e processi che generano alte concentrazioni di particelle fini (<10 µm di diametro) che sono in grado di penetrare nel polmone profondo dove la silice lo suscita effetti tossici.
- Nella prima parte del ventesimo secolo, la silicosi è stata chiaramente riconosciuta come una malattia associata all'industria mineraria.
- Nel 1913, gli Stati Uniti il servizio sanitario pubblico ha riferito che il 60% dei lavoratori nelle miniere di Zn e Pb nel Missouri avevano malattie attribuibili a inalazione di silice cristallina. Studi successivi hanno mostrato un'alta prevalenza di silicosi in lavoratori impiegati nelle cave di granito del Vermont e, alla fine degli anni '30, la silicosi era stata diagnosticata tra minatori, ceramisti, pittori, operatori di fonderia e industria siderurgica.

[SILICOSI]

Fibrosi polmonare nodulare diffusa

Causata dall'inalazione e deposito di particelle
(respirabili) di SLC

→ (<10 μ di diametro)



SILICOSI

- **Silicosi cronica** è la forma più comune di silicosi e si manifesta dopo circa dieci anni di esposizione a concentrazioni relativamente basse di silice
- **Silicosi accelerata** si manifesta tra i cinque e dieci anni dall'esposizione ad alte concentrazioni di silice
- **Silicosi acuta** si può verificare dopo esposizione ad elevate concentrazioni di silice (tipiche elevate esposizioni: sabbiatura, perforazione di rocce e macinazione di silice); determina sintomi in un periodo compreso da poche settimane a 5 anni dall'iniziale esposizione. I sintomi possono essere analoghi a quelli della silicosi cronica, ma con progressione clinica e radiologica molto più rapida.

Gli studi epidemiologici condotti hanno mostrato che la silicosi cronica può progredire anche dopo la sospensione dell'esposizione e, quindi, quest'ultima non garantisce il blocco della progressione (la stabilizzazione) della malattia, una volta diagnosticata.

SILICOSI

Microscopicamente, i noduli silicotici appaiono come regioni arrotondate di fibrosi da pochi millimetri a di diversi centimetri e sono delineati in modo netto dal tessuto circostante. Microscopicamente il nodulo è costituito da strati di collagene ialinizzato concentrico, la periferia dei noduli è associata a un infiltrato infiammatorio tipicamente di macrofagi e linfociti. Il nodulo silicotico rappresenta lo stadio finale di una malattia che coinvolge infiammazione cellulare nei siti di deposizione della silice, formazione di granulomati e successivamente deposizione di collagene e formazione del nodulo silicotico. A questo proposito, l'evoluzione del nodulo silicotico rappresenta un tentativo da parte dell'ospite di diluire e eliminare il materiale dannoso e, in caso di insuccesso, tenere separato il materiale dannoso da altri tessuti.

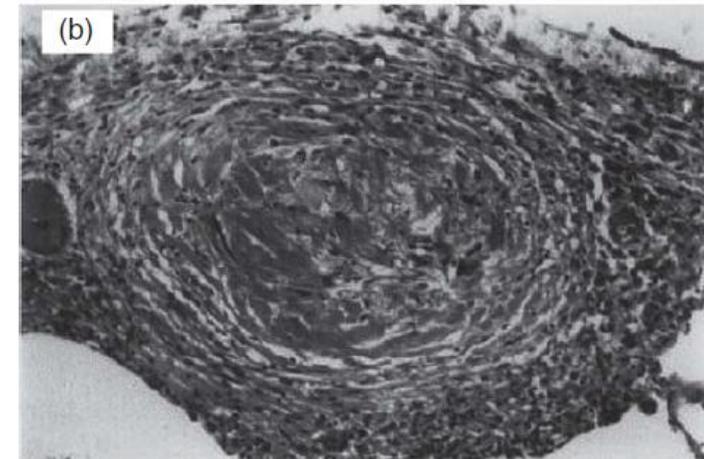
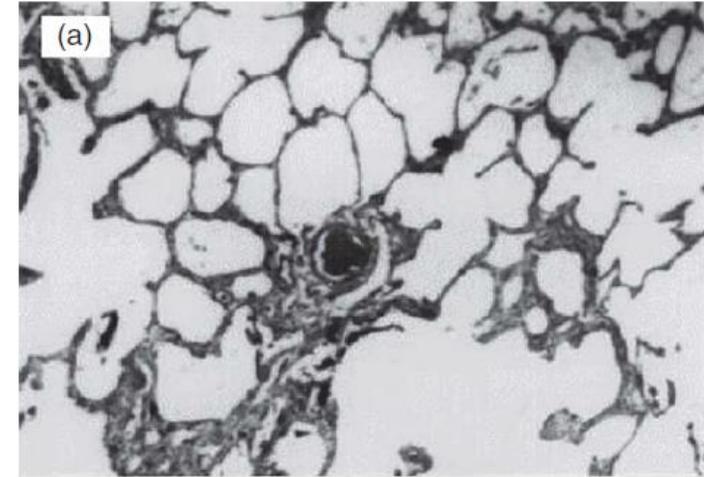


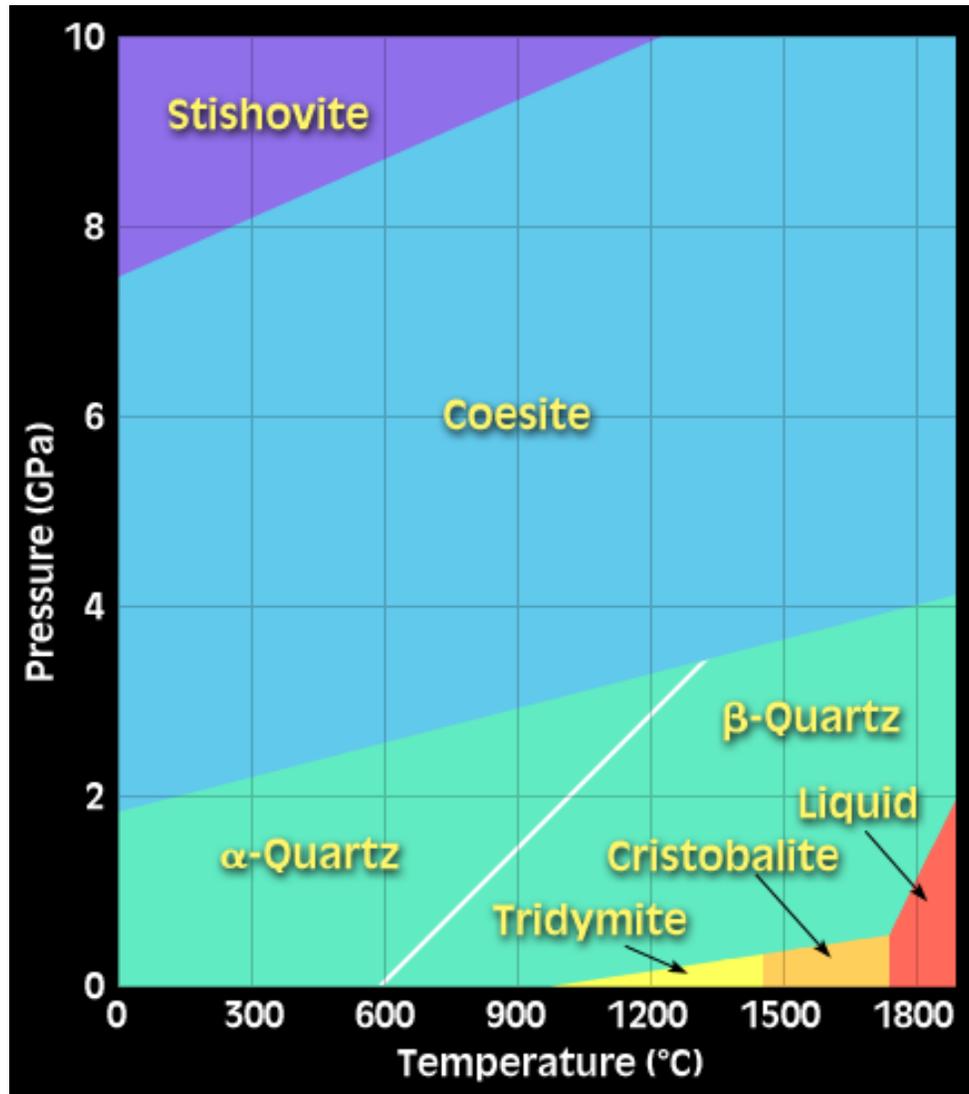
Figure 1 (a) Normal lung; (b) chronic silicosis.

SILICOSI

Table 1 Comparison of the *in vitro* and *in vivo* bioactivities of the silica polymorphs

<i>Form of silica</i>	<i>Erythrocyte hemolytic activity</i>	<i>Macrophage cytotoxicity</i>	<i>Fibrogenic activity</i>
Tridymite	+++ (Stalder and Stöber 1965; Wiessner <i>et al.</i> 1988)	+++ (Marks 1957; Marks and Nagelschmidt 1959)	+++ (King <i>et al.</i> 1953; Saffioti 1962; Wiessner <i>et al.</i> 1988)
Cristobalite	+++ (Stalder and Stöber 1965; Wiessner <i>et al.</i> 1988)	+++ (King <i>et al.</i> 1953; Marks and Nagelschmidt 1959)	+++ (King <i>et al.</i> 1953; Saffioti 1962; Wiessner <i>et al.</i> 1988)
Quartz	+++ (Otterly and Gormley 1978; Wiessner <i>et al.</i> 1988)	+++ (Bye <i>et al.</i> 1984; Davies and Preece 1983; Davies <i>et al.</i> 1983; Hatch <i>et al.</i> 1985; Saffioti 1962)	+++ (King <i>et al.</i> 1953; Saffioti 1962; Wiessner <i>et al.</i> 1988)
Coesite	+ (Stalder and Stöber 1965; Wiessner <i>et al.</i> 1988)	nd	– (Wiessner <i>et al.</i> 1988)
Stishovite	– (Stalder and Stöber 1965)	– (Marks 1957)	– (Brieger and Gross 1967)

Diagramma di fase dei polimorfi della silice



Il quarzo α è la forma stabile sulla crosta terrestre. All'aumentare della T esso si trasforma nella fase β , che a sua volta si trasforma in tridimite a poi in cristobalite.

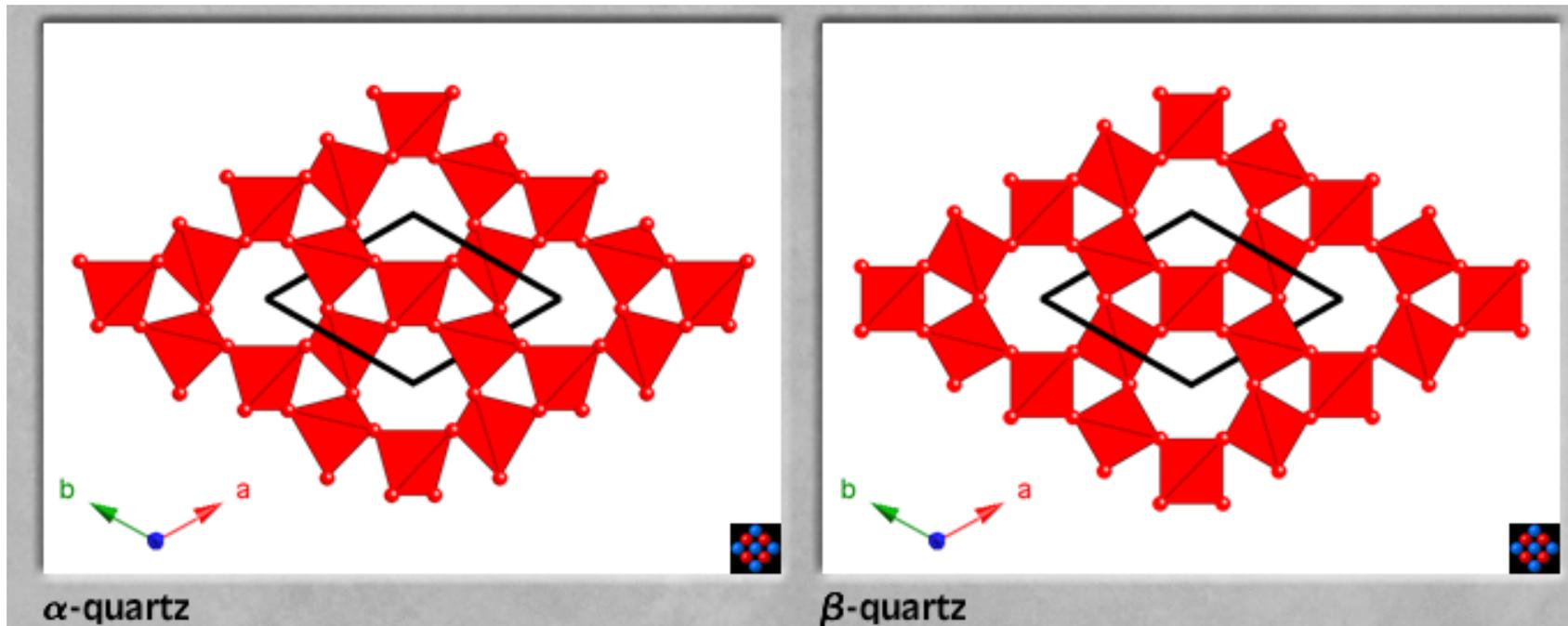
All'aumentare della P, il quarzo α si trasforma in coesite e poi stishovite. Nella stishovite il Si non è più coordinato 4, ma 6.

QUARZO

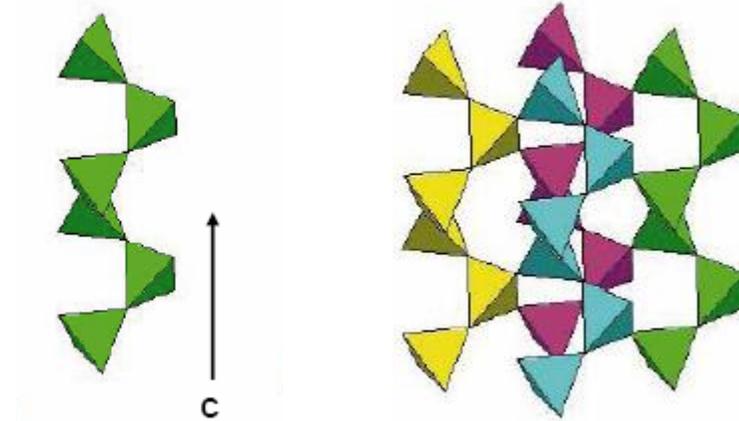


g.s. $P3_12$

g.s. $P6_22$

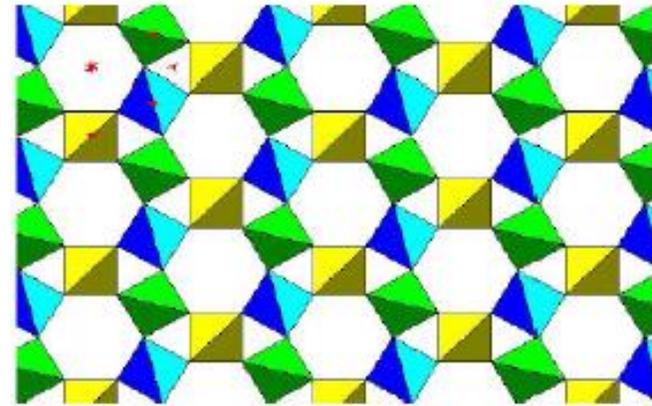


Struttura del quarzo α



Il quarzo α è trigonale, con catene elicoidali che corrono lungo l'asse c . Le eliche sono collegate tra loro a formare una impalcatura tetraedrica priva di centro di inversione. Ciascun tetraedro in una catena è ruotato di 120° rispetto al tetraedro sottostante ed è anche traslato di $c/3$ lungo la direzione c . Questo corrisponde ad una elicogira ternaria 3_1 . Ciascun tetraedro condivide i propri 4 ossigeni con tetraedri adiacenti. Ogni ossigeno è legato a due tetraedri e quindi cede ad ogni Si una carica negativa; ogni Si è legato a 4 ossigeni e quindi è compensato elettricamente.

Struttura del quarzo β

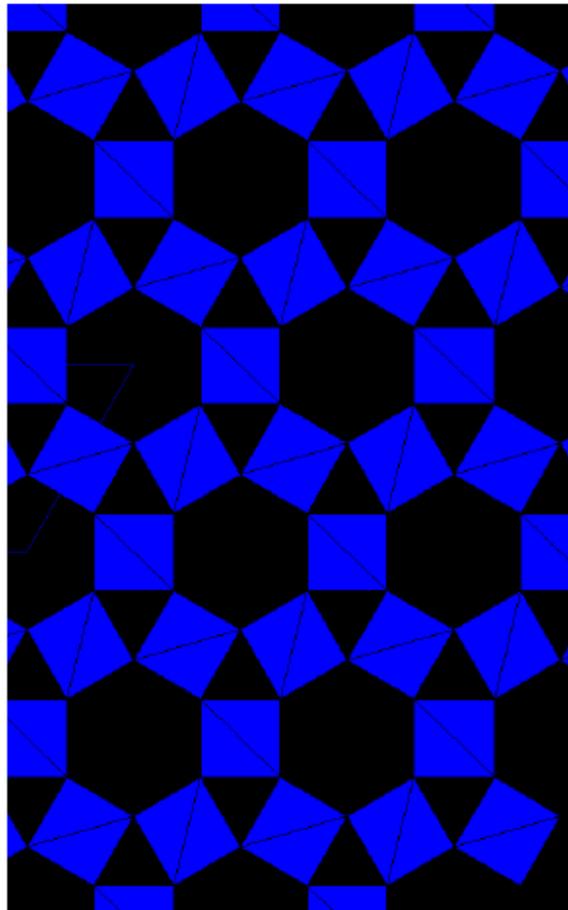


Nel quarzo β ci sono ancora elicogire ternarie, ma nel cristallo compaiono assi senari, mentre nella fase α ci sono solo assi ternari.

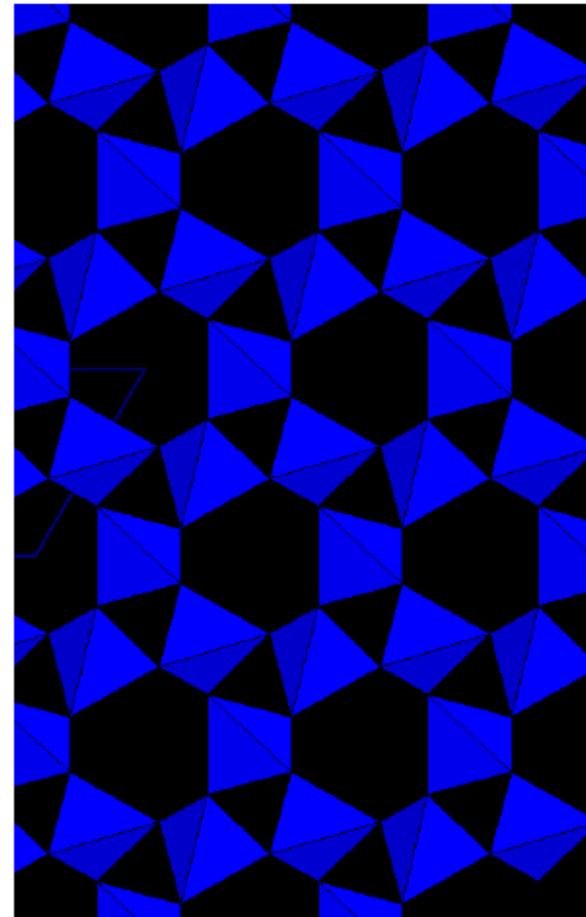
La trasformazione $\alpha \rightarrow \beta$ (573°C) è distorsiva, non quenchabile, con nessuna discontinuità nell'entropia o nel volume molare lungo la transizione.

Le strutture di quarzo α e β sono legate da polimorfismo distorsivo: le spirali di tetraedri, che nel $Q\beta$ hanno una simmetria esagonale, assumono una simmetria ternaria nel $Q\alpha$ quando la T si abbassa sotto i 573°C a P ambiente.

β quartz



α quartz



Il quarzo è comune e abbondante in varie rocce (è assente solo nelle rocce ultrafemiche contenenti olivine e/o feldspatoidi ed è raro nelle rocce femiche).

E' abbondante nelle rocce acide vulcaniche e plutoniche, nelle metapeliti e nelle quarziti.

Nelle rocce sedimentarie è presente nelle sabbie, nelle selci, nelle argille.

Spesso contiene inclusioni fluide.

Esiste in varietà di livello gemmologico.

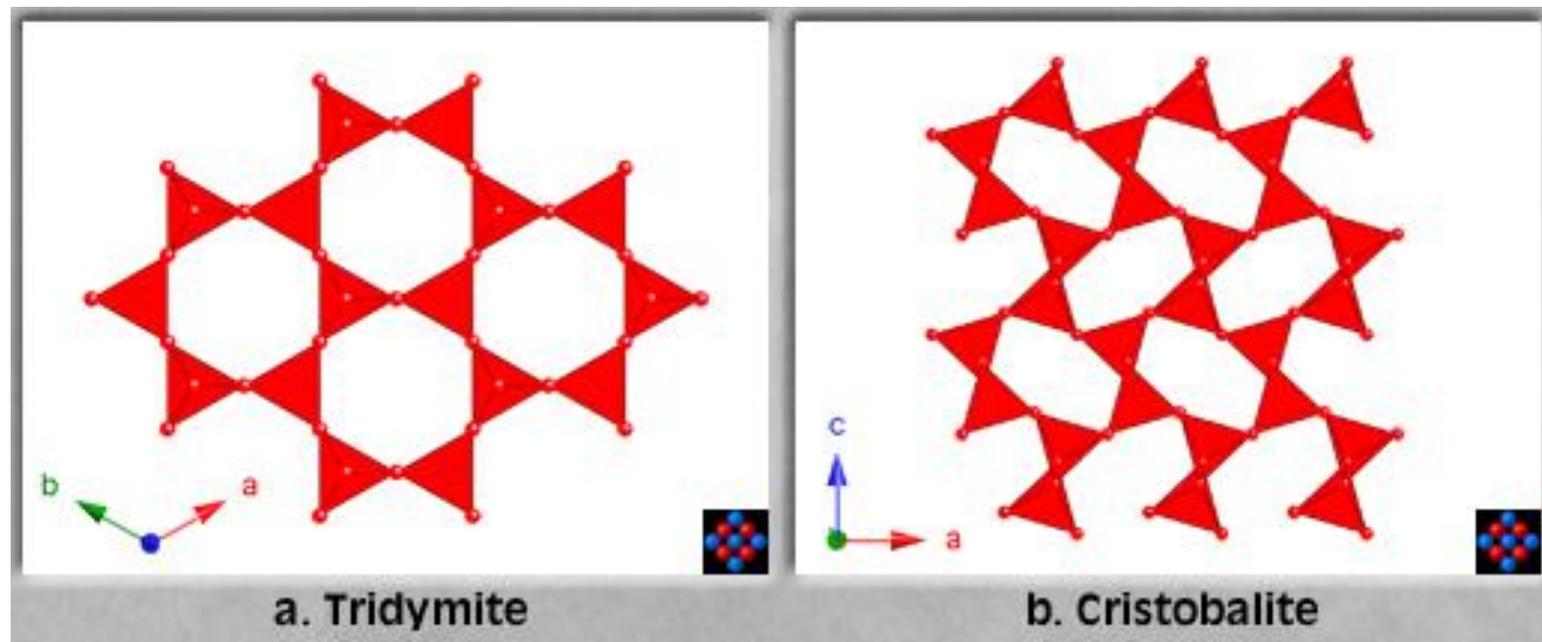
Si sfrutta nell'industria del vetro e per materiali da costruzione

Varietà di quarzo

Il quarzo è un componente fondamentale delle rocce magmatiche acide, cioè ricche di silice, sia plutoniche che vulcaniche; tale quarzo è sicuramente cristallizzato nella forma esagonale, ma quello che troviamo stabile a condizioni ambiente è trigonale.

I quarzi idrotermali nascono invece già trigonali e hanno spesso una grande variabilità di colorazioni





La tridimite è il più semplice polimorfo della silice. E' composta di strati di tetraedri legati a formare anelli a 6 in cui metà dei tetraedri puntano in alto e metà in basso. Questi strati sono poi legati tramite gli ossigeni apicali che puntano alternativamente in alto e in basso, secondo una sequenza ABAB...

La cristobalite ha un arrangiamento più distorto di tetraedri legati per i vertici. I vari strati si succedono secondo una sequenza tipo ABCABC, simile a quella degli strati di anelli esagonali di tetraedri di carbonio nel diamante.

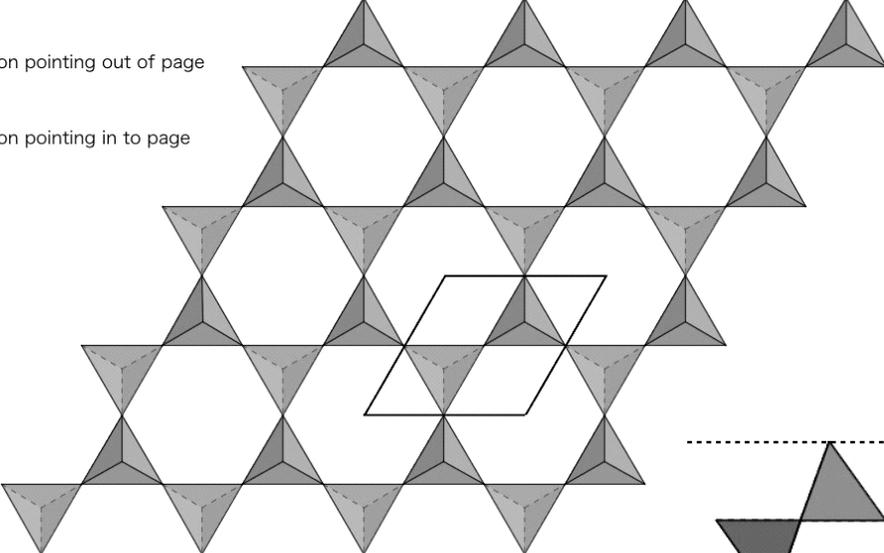
TRIDIMITE



SiO₄ tetrahedron pointing out of page

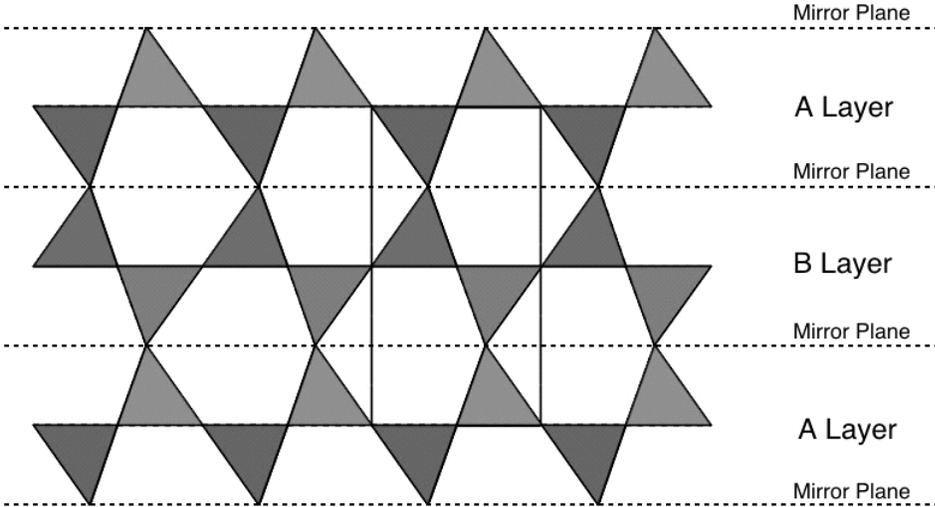


SiO₄ tetrahedron pointing in to page



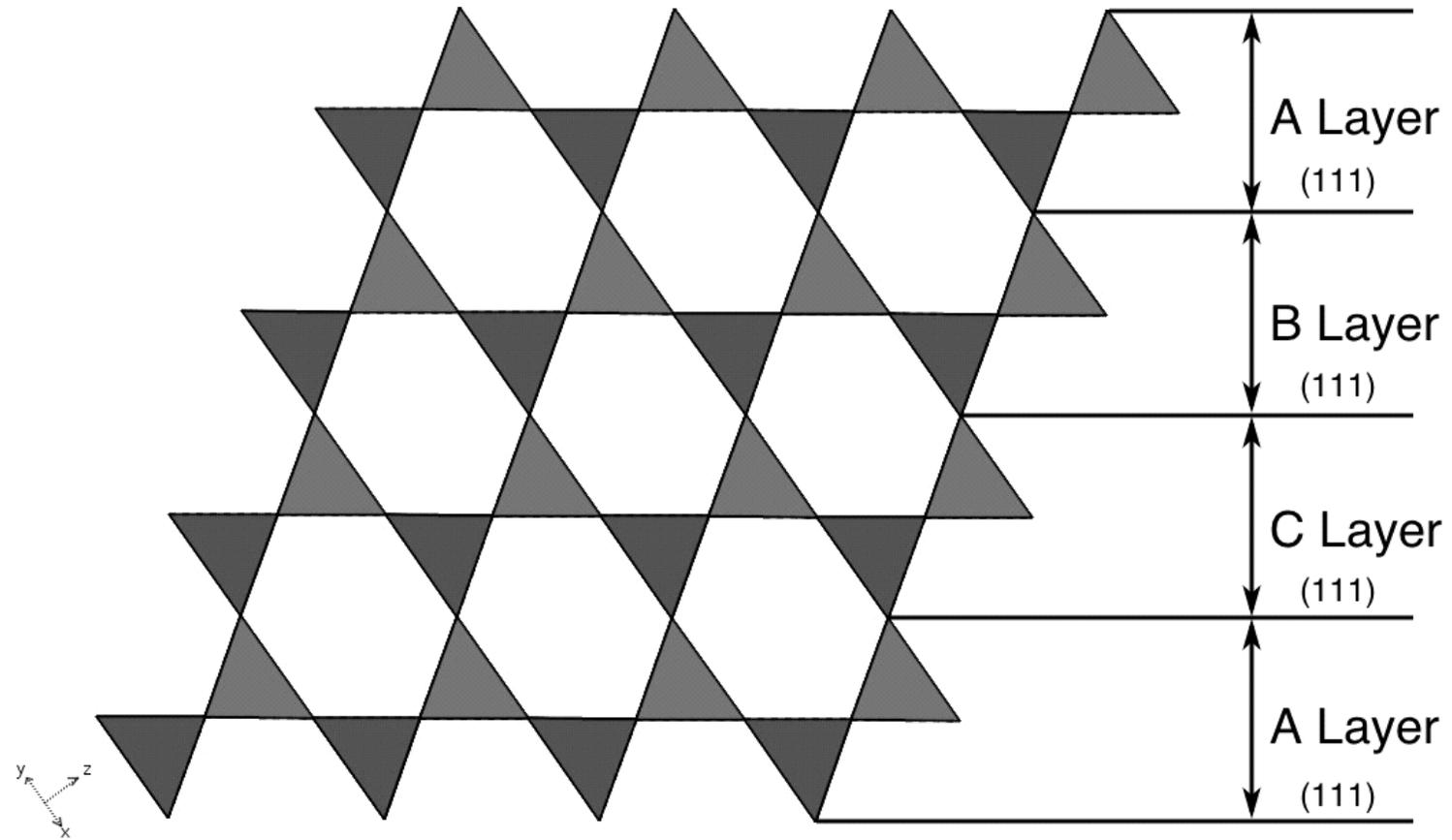
Singolo strato

Successione ABAB....

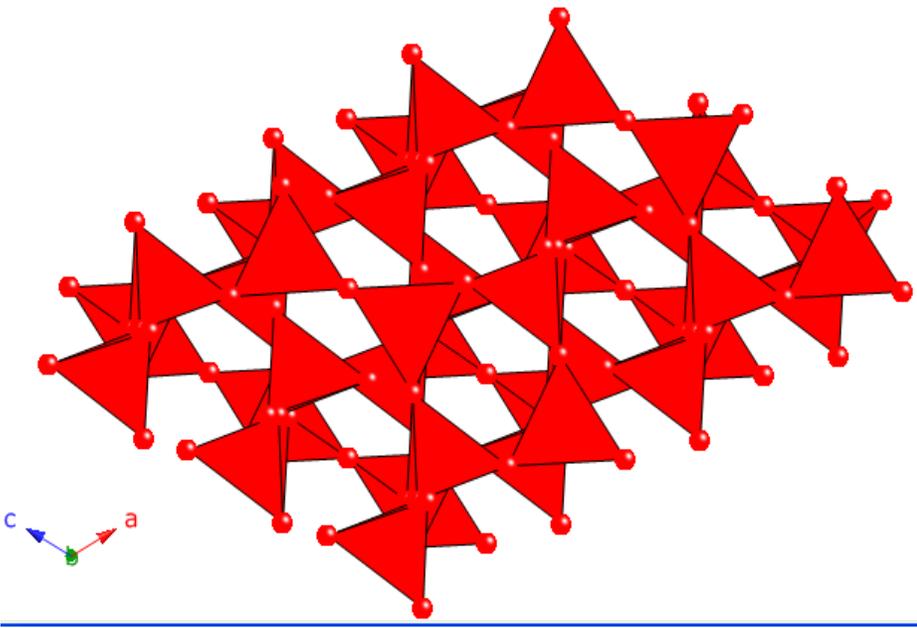


CRISTOBALITE

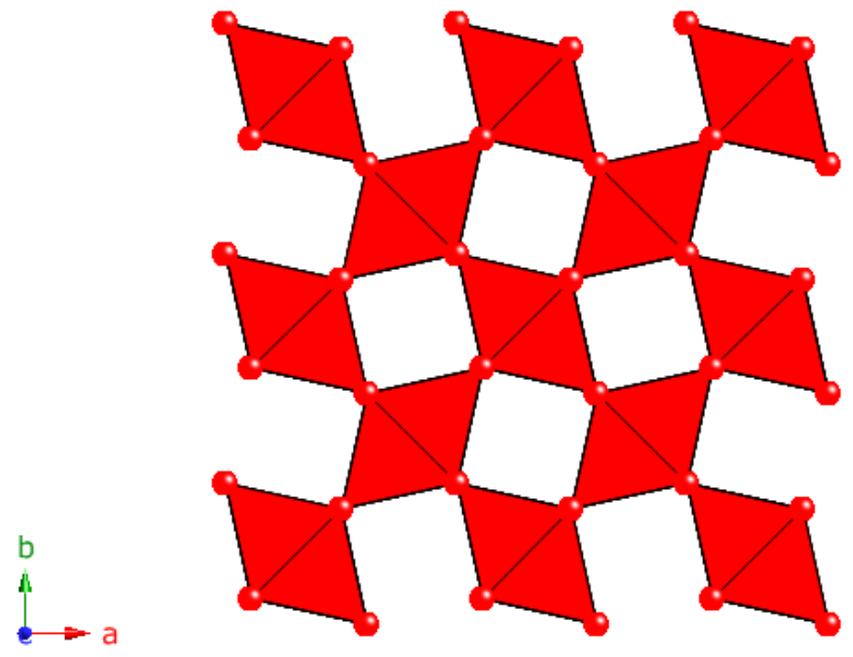
High cristobalite $Fd\bar{3}m$ viewed parallel to layers



Successione ABCABC....



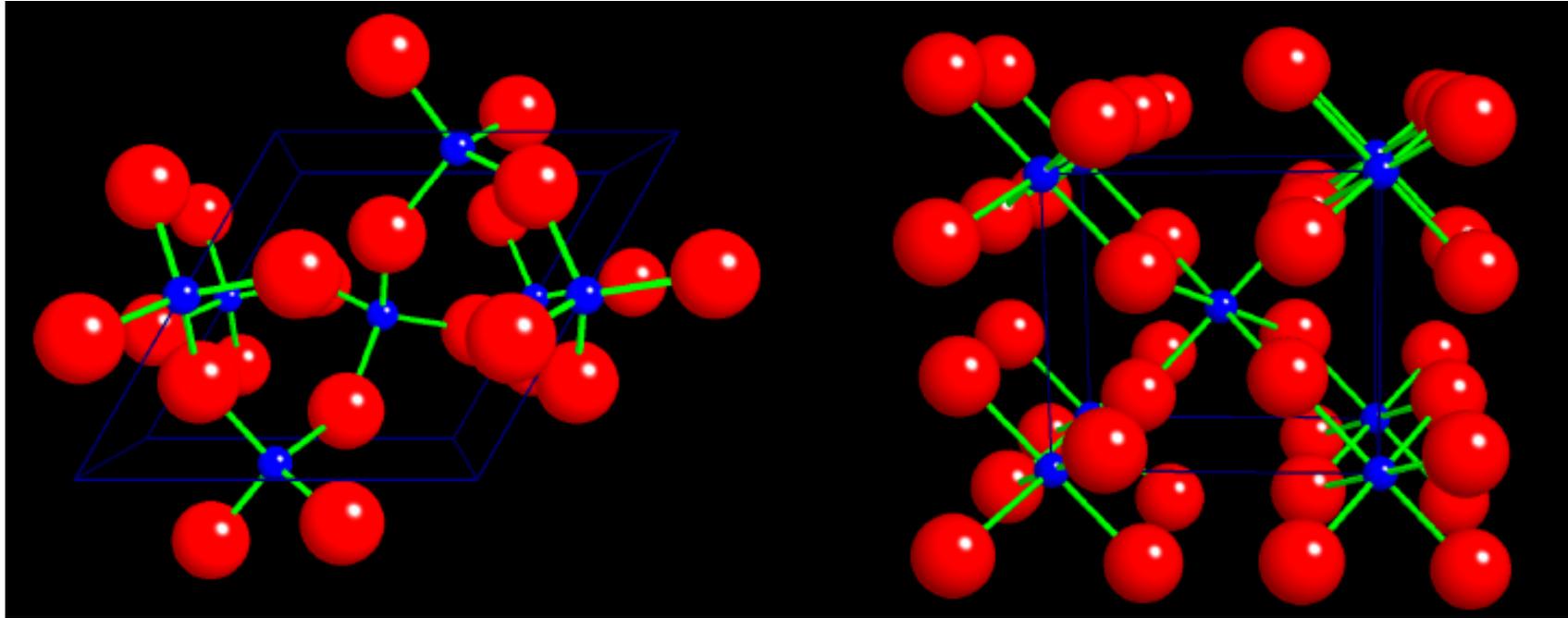
COESITE: fase di alta P con Si in coordinazione 4



STISHOVITE: fase di alta P con Si in coordinazione 6

Quarzo α

Stishovite



Si in coord. 4

Si in coord. 6

SILICE IDRATA, AMORFA, MICROCRISTALLINA

Come abbiamo visto finora, i minerali sono quasi tutti cristallini; tra i pochi che non lo sono, alcuni sono vetri (es. ossidiane), altri sono gel. Tra questi ultimi, abbastanza frequente in natura è il gel di silice, cioè una sostanza sostanzialmente amorfa di composizione $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

La fase mineralogica corrispondente è l'OPALE, che contiene una quantità di acqua variabile dal 3 al 10%, e ha una durezza Mohs circa 6, cioè poco inferiore a quella del quarzo (7).

Tossicità

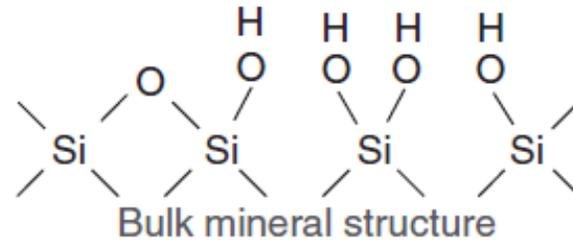
- Una delle modalità principali di tossicità da silice cristallina è data dall'interazione diretta tra la superficie minerale e un fluido o una cellula.
 - la natura della superficie del minerale è un fattore chiave nella sua bioattività.
- Per alcuni materiali, la struttura in superficie può differire sostanzialmente dalla struttura bulk.
- La maggior parte delle superfici viene protonata con il passare del tempo in aria
 - la silice cristallina appena fratturata presenta un grado maggiore di tossicità rispetto ad una fratturata da tempo. Questo è dovuto, almeno in parte, alla tendenza delle superfici di silice appena fratturate a generare un maggior numero di specie reattive sulla superficie
- Le variazioni nella attività biologiche dei vari polimorfi della silice devono essere legati a differenze strutturali (nel bulk ma soprattutto nella superficie).
- I polimorfi non differiscono non solo nei tipi di legami ma anche nella disposizione dei silanoli in superficie.
- Se la struttura della superficie influenza attività biologica, si potrebbero prevedere diverse reattività per i vari polimorfi e anche per le varie superfici esposte di un polimorfo.
- E' stato proposto che la densità dei gruppi geminali e singoli silanoliche fosse una chiave nell'attività membranolitica della silice cristallina.

Tossicità

La superficie del grano di un polimorfo della silice solitamente presenta due forme di OH, con uno o due gruppi ossidrilici attaccati allo stesso silicio atomo (gruppi silanolici singoli o geminali, rispettivamente).

Queste due forme possono presentare diverse reattività, i gruppi geminali presentano un'attività maggiore.

Murashov et al. (2006) hanno calcolato la densità dei silanoli geminali sulle varie facce dei cristalli di polimorfi della silice e hanno dedotto che il numero di silanoli geminali era fortemente legato alla attività emolitica.



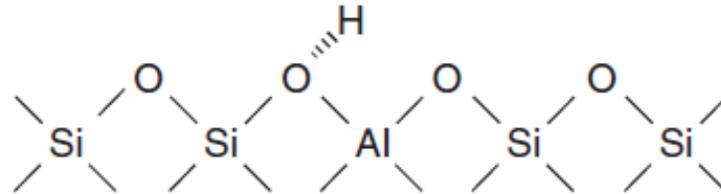
Tossicità

La silice cristallina proveniente da diversi siti può differire nella composizione, e questo può influire sulla sua attività biologica.

Sostituzione di Si con Al nella struttura del minerale può generare siti acidi.

Questi siti possono funzionare come donatori di protoni – siti accettori, catalizzatori di cracking.

Se esposti in superficie, questi siti forniscono un gruppo funzionale (diverso dai gruppi silanolo) → probabili influenze tossicità.



Il ferro può essere presente nei polimorfi di silice in quantità fino a pochi decimi di una percentuale in peso.

Il ferro può agire da catalizzatore Fenton con conseguente generazione di ROS.

LE CARATTERISTICHE CHIMICO FISICHE CHE NE DETERMINANO LA TOSSICITA'

- diversa cristallinità
- diversa origine della polvere (stessa forma cristallina ma differente origine)
- diversa idrofilia (stesso campione ma variamente riscaldato)
- superfici fresche confrontate con polveri invecchiate
- superfici fresche ma con diversi livelli di contaminanti.

TUBERCOLOSI

- E' da tempo nota la stretta associazione tra Silicosi e Tubercolosi, provocata dalla ridotta efficienza delle difese cellulari polmonari che l'accumulo di silice induce nel tessuto polmonare di lavoratori esposti per decenni a silice: in tali condizioni i macrofagi non sono più una valida difesa contro i Micobatteri della TBC e di altre malattie micotiche (da Nocardia, Cryptococco, ...) che spesso si presentano in tali generi di pazienti.

BRONCOPATIA OSTRUTTIVA POLMONARE CRONICA

- La “malattia ostruttiva cronica polmonare (COPD)”, (in Italia BPCO) comprende quattro processi patologici tra loro collegati:
 1. bronchite cronica,
 2. enfisema,
 3. asma,
 4. malattia delle vie aeree periferiche.
- Il fumo di sigaretta è la causa principale della BPCO ma l’associazione con l’esposizione a polvere, a silice in particolare, contribuisce significativamente alla sua insorgenza

CANCRO DEL POLMONE

- La discussione sulla possibile cancerogenicità della silice cristallina inizia negli anni '80 con gli studi di Goldsmith et Al., Westerholm, e Finkelstein e altri
- IARC WORKING GROUP 1986-1996

1986 IARC Working Group: valutazione della cancerogenicità della silice cristallina

- Evidenza limitata nell'uomo
- Evidenza sufficiente nell'animale da esperimento



Gruppo 2A: probabilmente cancerogeno per l'uomo

IARC Monograph n. 42, 1987

1996 IARC Working Group: valutazione della cancerogenicità della silice cristallina (quarzo e cristobalite)

- Evidenza sufficiente nell'uomo
- Evidenza sufficiente nell'animale da esperimento



Gruppo 1: cancerogeno per l'uomo

IARC Monograph n. 68, 1997

1996 IARC Working Group: valutazione della cancerogenicità della silice cristallina (Quarzo e cristobalite). Overall evaluation

- *“...nel produrre la valutazione globale, il Gruppo di Lavoro ha notato che la cancerogenicità nei confronti dell'uomo **non era stata riscontrata in tutte le attività lavorative** studiate.*
- *La cancerogenicità potrebbe dipendere dalle **caratteristiche intrinseche** della silice cristallina o da **fattori esterni** che influenzano la sua attività biologica o dalla distribuzione dei suoi polimorfi...”*

SILICE LIBERA CRISTALLINA

Cancerogenicità

- Attività individuate nelle monografia IARC:
 - Miniere di minerali metalliferi
 - Cave e lavorazione del granito e di altri lapidei
 - Ceramica, sanitari, terraglia e mattoni refrattari
 - Fonderie

SILICE LIBERA CRISTALLINA

Cancerogenicità

- La cancerogenicità è stata confermata da vari studi successivi e accettata da:
 - CCTN (Commissione consultiva tossicologica nazionale) (2001)
 - ATS (American Thoracic Society) (1997)
 - DFG tedesco (1999)
 - CICAD - OMS (2000)
 - ICSC (International Chemical Safety Card) ILO-CIS
 - NTP - USA (2002)
 - NIOSH (Report dell'aprile 2002)
 - SCOEL (Scientific Committee on Occupational Exposure Limits) (2002)

Fattori determinanti l'insorgenza della silicosi

- **DOSE di polveri contenenti SLC** (respirabili) nel luogo di lavoro (Concentrazione di polveri contenenti silice x % di silice nella PT)
- Altri fattori importanti sono:
 - Le dimensioni delle particelle
 - La natura della silice (cristallina/non cristallina)
 - La durata dell'esposizione
 - Il tempo di latenza (tempo che intercorre tra la prima esposizione e la diagnosi)
 - Le caratteristiche di superficie delle particelle



SCOEL (Scientific Committee on Occupational Exposure Limits to Chemical Agents)

Il principale effetto dell'inalazione di polvere contenente silice respirabile è la **silicosi**. Ci sono sufficienti informazioni per concludere che il **rischio relativo per il tumore polmonare è aumentato nei soggetti silicotici** (e, apparentemente, non aumentata in lavoratori senza silicosi esposti a polveri contenenti silice nelle cave e nelle industrie ceramiche).

Perciò la **prevenzione dell'insorgenza della silicosi ridurrà anche il rischio da cancro.**

Dal momento in cui non può essere identificata con chiarezza una soglia per lo sviluppo della silicosi, qualunque riduzione dell'esposizione ridurrà il rischio di tale malattia.

Valore limite

- Valore Limite Esposizione di silice libera cristallina (SLC) nella frazione respirabile = concentrazione che, riferita ad 8 ore di esposizione, e con esposizione ripetuta, salvaguarda da effetti sulla salute, riferiti alla silicosi, la maggior parte dei lavoratori esposti (a meno di una frazione stimabile in circa il 5%)
- Non esiste VLE nazionale per la SLC,
- Il **Valore Limite** per l'esposizione occupazionale con cui confrontare i valori dell'esposizione giornaliera a SLC è stato individuato attraverso la consultazione dei principali Enti coinvolti (ACGIH -American Conference of Governmental Industrial Hygienists, SCOEL Scientific Committee on Occupational Exposure Limits)
- Tale valore è stato abbassato da **0,1 mg/m³** a **0,050 mg/m³** nel 2000 e nel 2006 è stato ridotto a **0,025 mg/m³**
- NIOSH raccomanda un REL = **0,050 mg/m³** (dal 1974)
- Lo SCOEL europeo ha indicato un VLE < **0,050 mg/m³** per la SLC (2002)

Impatto sulle prestazioni analitiche

La tendenza alla riduzione del VLE comporta la necessità di indagini sempre più accurate per permettere la discriminazione di quantitativi minimi di SLC

Le tecniche analitiche impiegate sono affette da limiti e fattori di errore che possono compromettere l'accuratezza del risultato finale e la sua affidabilità nel confronto con il VLE

Lo standard europeo EN 482 stabilisce i requisiti per le prestazioni di un metodo analitico usato nella misura dell'esposizione lavorativa

Il massimo valore dell'incertezza globale (comprende il bias e l'imprecisione di campionamento ed analisi) delle misure non deve superare $\pm 30\%$, nell'intervallo 0,5-2 volte il VLE

Una precisione ed accuratezza inferiori possono essere accettabili per concentrazioni intorno alla metà o al doppio del VLE, ma non quando si è vicini al VLE, dove viene richiesto il massimo di affidabilità

Determinazione della SLC respirabile nelle polveri aereodisperse

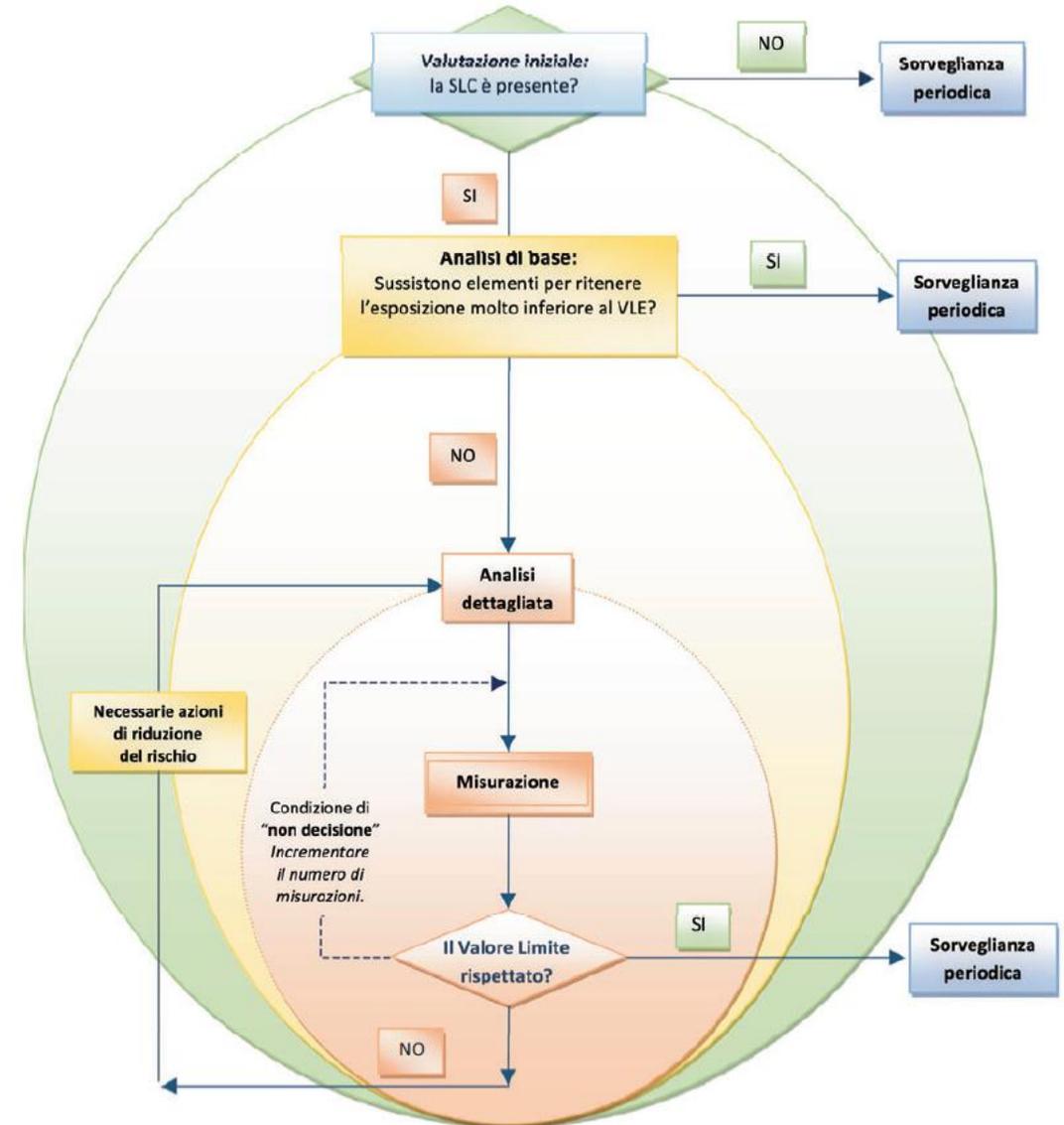
Fattori che influenzano l'esposizione lavorativa:

- Tipo di lavorazione
- Ubicazione
- Durata
- Frequenza
- Materiali usati
- Sistemi di abbattimento

Individuare una corretta strategia di indagine, rappresentatività degli effettivi livelli di esposizione, criteri di scelta dei lavoratori da sottoporre a campionamento, anche in funzione della distanza dal VLE

Valutazione del Rischio

Tipo di rilievi dipende dalla prossimità stimata al VLE



Massa di SLC misurata sul filtro in corrispondenza di diversi valori del TLV, con campionamenti di 8 e 4 ore
(ciclone tipo HD)

Limite di esposizione (mg/m³)	Campionamento di 8 ore (µg)	Campionamento di 4 ore (µg)
0,1	106	53
0,05	53	26
0,025	26	13

Procedure campionamento

Le caratteristiche dimensionali delle frazioni di aerosol di interesse sanitario (respirabile, toracica, inalabile) valide per gli ambienti di lavoro sono definite nella norma UNI EN 481.

La frazione di particelle aerodisperse nell'atmosfera di lavoro che penetra in ciascuno dei tre tratti dell'apparato respiratorio è espressa da una curva convenzionale, che esprime l'efficienza di penetrazione in funzione del diametro aerodinamico delle particelle.

Il diametro aerodinamico, d_{ae} , differisce da quello geometrico d_{geo} , dipendendo dalla densità, e dalla forma delle particelle. Nel caso di particelle sferiche il diametro aerodinamico si calcola sulla base della seguente relazione:

$$d_{ae} = d_{geo} \sqrt{\rho / \rho_0}$$

dove $\rho_0 = 1 \text{ gr/cm}^3$

Con riferimento alla curva convenzionale relativa alla frazione respirabile definita dalla UNI EN 481, il valore del diametro aerodinamico, per cui il 50% delle particelle viene raccolto, è posto a $4,0 \mu\text{m}$. Di conseguenza, in base all'equazione [1], una polvere costituita da particelle sferiche di quarzo puro, con densità $\rho_{\text{quarzo}} = 2.65 \text{ g/cm}^3$ e diametro aerodinamico di $4,0 \mu\text{m}$, sarebbe composta da particelle con un diametro geometrico di $2,46 \mu\text{m}$.

ESEMPIO

E' stato eseguito uno studio multicentrico con lo specifico obiettivo di realizzare una matrice comparto-lavorazione/esposizione a Silice Cristallina Libera (SLC) in alcuni comparti produttivi nella Regione Emilia Romagna (2006).

DIPARTIMENTI DI SANITÀ PUBBLICA
AZIENDE UNITÀ SANITARIA LOCALE
PIACENZA PARMA REGGIO EMILIA MODENA BOLOGNA FERRARA RAVENNA

ARPA ER REGGIO EMILIA DIPARTIMENTO TECNICO
LABORATORIO AMIANTO POLVERI E FIBRE

Comparto o lavorazione oggetto di indagine	Numero di misurazioni	Tipo di approccio
TAV VAV Perforazioni gallerie	24	Indagine
Fusione materiali ferrosi	32	Indagine
Frantoi / Estrazioni cave	16	Sonda
Manufatti in cemento	8	Sonda
Cementifici	11	Sonda
Lavorazioni marmo e granito	6	Sonda
Vetriere	8	Sonda
Produzione Laterizi / fornaci	18	Sonda
Ceramica per Piastrelle	64	Indagine
Refrattari	16	Sonda
Area Portuale (movimento Terre)	10	Sonda
Edilizia	20	Indagine
Linea TAV	10	Sonda

MATERIALI E METODI

Le fasi identificate per la realizzazione di questo studio sono:

1. CAMPIONAMENTO DELLA FRAZIONE RESPIRABILE
2. DETERMINAZIONE DELLA SILICE CRISTALLINA LIBERA
3. VALUTAZIONE DEI RISULTATI DELLE MISURAZIONI

3. VALUTAZIONE DEI RISULTATI DELLE MISURAZIONI

Tabella 2: Misurazione dell'esposizione a silice. Valutazione dell'esposizione nei confronti del Valore Limite.

ESPOSIZIONE	VALUTAZIONE (*)	AZIONI MISURE DI PREVENZIONE E PROTEZIONE	MISURE PERIODICHE (MP) PERIODICITA'
$C_{\text{esp,g}} > \text{VLEP}$ ($50\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ELEVATA	E' necessario individuare un piano di riduzione dell'esposizione con urgenza. Vanno intraprese misure di prevenzione e protezione. Ricontrollare l'esposizione dopo l'applicazione delle misure	26 SETTIMANE
$0,5 \text{ VLEP} < C_{\text{esp,g}} \leq \text{VLEP}$ ($25 \mu\text{g}/\text{m}^3$)	ALTA	Devono essere individuate ed applicate misure di prevenzione e protezione. Misure Periodiche (MP) dell'esposizione	ANNUALE
$\text{LdR} < C_{\text{esp,g}} \leq 0,5 \text{ VLEP}$ ($25 \mu\text{g}/\text{m}^3$)	MEDIA	Deve essere individuato un piano di mantenimento delle misure di prevenzione e protezione in essere e ricercate eventuali ulteriori misure	BIENNALE O TRIENNALE
$C_{\text{esp,g}} \leq \text{LdR}$	BASSA	La situazione appare sotto controllo: confermare che non ci sono cambiamenti nell'attività lavorativa e nella produzione.	QUADRIENNALE O QUINQUENNALE

(*)Il valore di $C_{\text{esp,g}}$ più alto individua la fascia di valutazione in tabella

Tabella 3: Matrice lavorazione/comparto e risultati della misurazione dell'esposizione.

LAVORAZIONE/COMPARTO	N° DI MISURAZIONI	MANSIONE	VALORE DI ESPOSIZIONE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VALUTAZIONE
CEMENTIFICIO	11	Addetto pulizie	15 20 27 40 67	ELEVATA
		Controllo impianto	<8 <8 <9	BASSA
		Addetti manutenzione	10 15	MEDIA
		Addetto frantoio	10	MEDIA

LAVORAZIONE/COMPARTO	N° DI MISURAZIONI	MANSIONE	VALORE DI ESPOSIZIONE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VALUTAZIONE
LAVORAZIONE MARMO E GRANITO	6	Taglio acqua	17 24	MEDIA
		Lucidatura	99 122	ELEVATA
		Taglio finitura	115 742*	ELEVATA

* Lavorazione a secco

LAVORAZIONE/COMPARTO	N° DI MISURAZIONI	MANSIONE	VALORE DI ESPOSIZIONE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VALUTAZIONE
VETRERIA	8	Composizione forni	10 16	MEDIA
		Addetti pulizie	<10 29	ALTA
		Palista	<9 <8	BASSA
		Responsabile reparto	<8 <8	BASSA

(continua)

Tabella 3: (continua)

LAVORAZIONE/COMPARTO	N° DI MISURAZIONI	MANSIONE	VALORE DI ESPOSIZIONE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VALUTAZIONE
LATERIZIO	18	Trafilatura	<12 13 22 19 <10	MEDIA
		Prep. impasti	16	MEDIA
		Ruspista	<10	BASSA
		Confezionamento	<10 25 27	ALTA
		Carrellista	23 38	ALTA
		Impilatrice	12 25 <10 13 29	ALTA
Taglio listelli	<10	BASSA		

LAVORAZIONE/COMPARTO	N° DI MISURAZIONI	MANSIONE	VALORE DI ESPOSIZIONE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VALUTAZIONE
PRODUZIONE REFRATTARI	16	Rettifica isolanti	<13 <10	BASSA
		Scarico carrelli	23 28 14	ALTA
		Presse	<13 22	MEDIA
		Miscelazione	37 22 11	ALTA
		Macinazione	15 46 30 26	ALTA
		Rettifica densi	<10 <16	BASSA

(continua)

CERAMICA PER PIASTRELLE

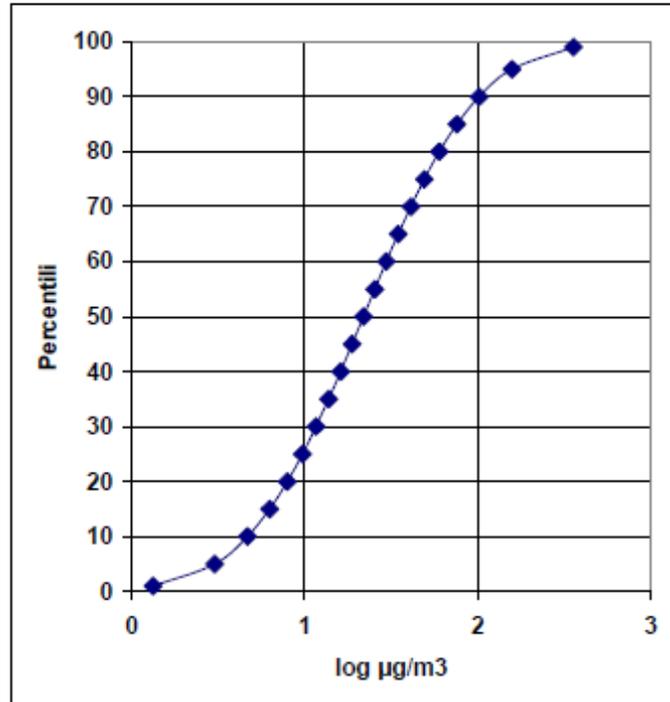
MANSIONE	N° DI MISURAZIONI	VALORE DI ESPOSIZIONE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								VALUTAZIONE
RUSPISTA (MOVIMENTAZIONE MATERIE PRIME)	64	35 57 60 29 12								ELEVATA
MULINI (REP. MACINAZIONE TERRE)		41 27 69 48 24 30 68 38 18								ELEVATA
		55 197 51 27 108 56 110 171 55								
PRESSE		37 76 67 75 55 161								ELEVATA
		37 52 117 65 145 66								
SMALTERIA		95 80 72 47 27								ELEVATA
FORNI (FUOCHISTI + MECCANICI)	21 42 24 32 18 18 <8								ALTA	

(continua)

Tabella 4: RIASSUNTO SINTETICO RELATIVO A TUTTI I VALORI DI ESPOSIZIONE A SILICE

Parametri statistici relativi a tutte le esposizioni comprensivi dei valori dei percentili (Pn) con intervalli di confidenza al 90%.

Curva di cumulazione dei valori logaritmici



	Valore di Percentile (µg/m ³)	Intervallo di confidenza (90%) (µg/m ³)
P5	3,02	2,31-3,76
P10	4,68	3,71-5,65
P25	9,71	8,16-11,27
P50	21,83	18,97-24,74
P75	49,09	42,81-56,88
P90	101,81	86,02-123,08
P95	157,54	130,20-197,69

n = 243 [valori inferiori al Limite di Rilevabilità

(<LdR) = 61]

Ma = 44 µg/m³

Gsd = 3,33

Adattamento alla lognormale: SI (p>0,05)

media aritmetica (Ma) della distribuzione lognormale

= 45 µg/m³

[Intervallo di confidenza al 95% di Ma: 37÷57 µg/m³]

Il metodo statistico considerato prevede il calcolo delle percentuali di superamento del valore limite (nonché dell'intervallo di confidenza alla probabilità desiderata) e consente, in base al risultato, di identificare tre possibili situazioni:

- situazione ROSSA: La probabilità di superare il valore limite è maggiore del 5% (Pn > 5%)
- Situazione ARANCIO: La probabilità di superare il valore limite è compresa tra 0.1% e 5% (0,1% < Pn < 5%)
- Situazione VERDE: La probabilità di superare il valore limite è < 0.1% (Pn < 0,1)

Il criterio decisionale della norma UNI EN 689 prevede:

- per la situazione ROSSA: si devono attuare provvedimenti adeguati al più presto per ridurre l'esposizione; completati gli interventi si dovrebbe eseguire una valutazione dell'esposizione professionale.
- per la situazione ARANCIO: l'esposizione sembra al di sotto del valore limite ma va confermata con misurazioni periodiche.
- per la situazione VERDE: l'esposizione è ben al di sotto del valore limite; non sono necessarie altre misurazioni.

Tabella 5: Risultati della valutazione con criterio statistico secondo norma UNI EN 689

CERAMICA PER PIASTRELLE						
GRUPPO OMOGENEO	N C_{esp,g}	Ma (µg/m³)	Gsd	Pn % del VLEP	Adattamento lognormale (SI/NO)	Condizioni applicabilità UNI EN 689
PRESSE	12	79	1,61	77% (53-91) ZONA ROSSA	SI	Applicabile
MULINI	8	66	1,94	54% (36-71) ZONA ROSSA	SI	Applicabile
FORNI	7	23	1,83	7% (1-40) ZONA ROSSA	SI	Applicabile
SCelta	7	10	1,68	0,1% (0,0-22) ZONA VERDE	SI	Applicabile
TUTTI I VALORI	64	49	2,48	34% (25-43) ZONA ROSSA	SI	Applicabile

(continua)

N C_{esp,g} = numero di esposizioni giornaliere rilevate

Ma (µg/m³) = media aritmetica dei valori di esposizione

Gsd = Deviazione standard geometrica dei valori di esposizione

Pn % del VLEP = percentuale di superamento del valore limite di esposizione professionale (intervallo di fiducia di Pn al 95%)

Adattamento lognormale = risultato del test di Shapiro-Wilk; indica se i valori di esposizione si adattano alla distribuzione lognormale ($p < 0,005$)

Materiale ripreso da :

SILICE LIBERA CRISTALLINA. VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE OCCUPAZIONALE E MISURE DI PREVENZIONE. UNO STUDIO NEI COMPARTI PRODUTTIVI IN EMILIA ROMAGNA.



Disponibile a

https://www.arpae.it/cms3/documenti/cerca_doc/amianto/silice_esposizione_occupazionale.pdf



Gruppo di Lavoro Igiene industriale del Network Italiano Silice - Linee guida per valutazione esposizione professionale a silice cristallina

Disponibile a

https://www.inail.it/cs/internet/docs/ucm_220633.pdf

