



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI BARI
ALDO MORO

Dip.to Farmacia-Scienze
del Farmaco

Servizio di Protezione
e Prevenzione



Nuovo Corso di In/Formazione
Studiare e lavorare in sicurezza nei laboratori chimici e
biologici e nelle aule della Facoltà di Farmacia

Buone pratiche di comportamento
nei laboratori chimici.

Nicola Margiotta
Dipartimento di Chimica

Prevenzione incidenti

INDICAZIONI PRATICHE PER L'IMMAGAZZINAMENTO IN SICUREZZA DI PRODOTTI CHIMICI PERICOLOSI

In laboratorio possono essere disposti prodotti nelle quantità strettamente necessarie alle sperimentazioni in corso, all'interno di armadi chiusi, preferibilmente di sicurezza.

Ai piani si possono prevedere locali separati dai laboratori (**reagentari**) ove conservare i prodotti necessari durante la "settimana lavorativa".

Il reagentario deve essere un **armadio a ripiani**, di sicurezza (armadi aspirati/antincendio) per particolari categorie di prodotti (acidi/basi e sostanze tossiche, sostanze infiammabili), dotato di porte che ne permettano la chiusura.

Su ogni armadio è consigliato affiggere un **foglio** contenente le seguenti **informazioni**:

- riferimenti su dove trovare le relative schede di sicurezza;
- elenco dei prodotti contenuti con relative indicazioni di pericolo e data di aggiornamento dell'elenco stesso;
- eventuali indicazioni sulla manutenzione (es. date sostituzioni filtro carbox);
- nome e numero telefonico del responsabile di laboratorio.



Prevenzione incidenti

Corretto utilizzo Armadi di Sicurezza

Acidi/Basi



- > sostanze corrosive, caustiche e irritanti si trovino al di sotto del livello degli occhi;
- > nei ripiani inferiori trovino posto i contenitori più grandi e le sostanze più pericolose;
- > i contenitori non siano ammassati uno sopra l'altro e non sovraccarichino troppo il ripiano;
- > i contenitori rechino idonea etichetta con indicazione del nome chimico della sostanza, della classe e del simbolo di pericolo;
- > siano rispettate le eventuali indicazioni particolari indicate nella Scheda di Sicurezza (voce 7: Manipolazione e Immagazzinamento);
- > i solidi siano separati dai liquidi;
- > siano rispettate le reciproche incompatibilità.

Prevenzione incidenti

Solventi infiammabili

INDICAZIONI PRATICHE PER L'IMMAGAZZINAMENTO IN SICUREZZA DI PRODOTTI CHIMICI PERICOLOSI

- I **liquidi infiammabili** devono essere alloggiati in **armadi antincendio ad uso esclusivo**;
- all'interno dei locali non devono comunque superare i quantitativi indicati nel CPI (Certificato Prevenzione Incendi) o nel NOP (Nulla Osta Provvisorio) od eventuali deroghe;
- le sostanze che necessitano di **basse temperature**, devono essere conservati in **frigoriferi antideflagranti (AD)**;
- gli **agenti ad elevata tossicità (es. cancerogeni, CMT)** devono essere riposti separatamente in armadi preferibilmente aspirati e chiusi a chiave;
- per i **prodotti particolarmente reattivi** e soggetti a diminuzione della loro stabilità chimica col tempo o al contatto con l'aria (es. perossidi organici, acido perclorico, ecc.) dovrebbe essere indicata sull'etichetta la data di acquisto e quella di apertura.



Prevenzione incidenti

Conoscenza della struttura chimica e della reattività: polimerizzazione violenta, decomposizione al calore (perossidi, nitroderivati) o per effetto meccanico (frizione, urto), autocondensazione (disproporzione o isomerizzazione), reazione con O₂ (sost. piroforiche) o altre sostanze (inclusa H₂O).

Tabella.1.1 - Raggruppamenti pericolosi

-C≡C-	derivati acetilenici	-C≡C-metallo	acetiluri metallici
-C≡C-X	aloacetiluri	>CN ₂	diazo
≥C-N=O	nitroso	≥C-NO ₂	nitro
≥C-O-N=O	acil o alchil nitriti	≥C-O-NO ₂	acil o alchil nitrati
>C - C< \O/	1,2-epossidi	>C=N-O-metallo	fulminati
>N-N=O	N-nitroso	>N-NO ₂	N-nitro
≥C-N=N-C≤	azo	≥C-N=N-O-C≤	arenediazo
≥C-N=N-S-C≤	arenediazosolfuri	≥C-N=N-N-C≤ R	triazeni
-N=N-N=N-	tetrazoli	≥C-O-O-H	alchil idroperossidi, perossiacidi
≥C-O-O-C≤	perossidi, perossiesteri	-O-O-metallo	sali di perossiacidi
-N ₃	azidi		

Prevenzione incidenti

Conoscenza della struttura chimica e della reattività

Tabella.1.2. - ΔH° di polimerizzazione di alcuni monomeri, (kJ/mol)

• Acetato di vinile	-88	• acroleina	-80
• acido acrilico	-77	• cloruro di vinile	-71
• acrilato di metile	-78	• 1-butene	-87
• acrilonitrile	-72	• stirene	-73

Tabella.1.3 - Esempi di composti endotermici

Composto	ΔH° _f (kJ/mol)	Composto	ΔH° _f (kJ/mol)
• acetonitrile	+ 74,01	• etilenimmina	+ 123,43
• acido cianidrico	+ 135,14	• fenazina	+ 240,99
• azossibenzene	+ 256,26	• idrazina	+ 95,19
• benzotriazolo	+ 249,78	• malononitrile	+ 249,78
• cianoformio	+ 348,11	• nitrato di fenil diazonio	+ 200,83
• cianogeno	+ 309,03	• propadiene	+ 192,13
• cloruro di cianogeno	+ 137,95	• solfuro di carbonio	+ 117,07
• diazobenzene	+ 362,33	• tetrazolo	+ 237,23
• diazometano	+ 249,78	• vinil acetilene	+ 304,55

Prevenzione incidenti

Conoscenza della struttura chimica e della reattività

Tabella.1.4 - Strutture potenzialmente perossidabili

acetali, eteri, eterocicli ossigenati	dieni
$\begin{array}{c} >C-O- \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} >C=C-C=C< \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$
derivati isopropilici, decaidronaftaline	vinilacetilene
$\begin{array}{c} -CH_2 \quad CH_2 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad CH \end{array}$	$\begin{array}{c} >C=C-C=C- \\ \\ H \end{array}$
derivati allilici	cumene, tetraidronaftaline, stirene
$\begin{array}{c} >C=C-C- \\ \quad \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-C-Ar \\ \\ H \end{array}$
Alcoali	aldeidi
$\begin{array}{c} X \\ \\ >C=C \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} -C=O \\ \\ H \end{array}$
derivati vinilici	
$\begin{array}{c} >C=C- \\ \\ H \end{array}$	

Prevenzione incidenti

Conoscenza delle incompatibilità chimiche

Norwegian Maritime Research:

considera incompatibili due materiali se il loro mescolamento provoca un aumento di temperatura superiore a 50 °C o se si liberano gas con aumento di Pressione tale da compromettere l'integrità della struttura o se l'inizio della reazione esotermica avviene al di sotto di 70 °C.

USA Coast Guard:

considera incompatibili due materiali se il loro mescolamento provoca un aumento di temperatura di 25 °C o se si liberano gas.

USA Environmental Protection Agency (EPA):

non fornisce una definizione univoca e ogni caso viene valutato singolarmente (quantità di calore liberato, aumento di pressione, sviluppo di gas tossici, etc).

Prodotto	Immagazzinare separatamente da:	Prodotto	Immagazzinare separatamente da:
Acetilene	Cloro, bromo, rame, fluoro, argento, mercurio	Carburo di calcio	Acqua
Acetone	Acido nitrico, acido solforico, perossido di idrogeno, cloroformio, bromoformio, metalli alcalini	Cianuri	Acidi
Acidi forti	Basi forti	Idrocarburi	Fluoro, cloro, bromo, acido cromico, perossidi
Acido acetico	Acido cromico, acido nitrico, acido perclorico, perossidi, permanganati, glicole etilenico	Idrogeno solforato	Acido nitrico fumante, sostanze ossidanti
Acido cianidrico	Acido nitrico, alcali	Iodio	Acetilene, ammoniaca (anidra o acquosa), idrogeno
Acido cromico	Acido acetico, canfora, naftalina, glicerina, trementina, alcool, liquidi infiammabili	Liquidi infiammabili	Nitrato di ammonio, acidi inorganici, perossido di idrogeno, alogeni, sodio perossido
Acido fluoridrico	Ammoniaca, FERRO	Mercurio	Acetilene, acido fulminico, ammoniaca
Acido nitrico concentrato	Acetone, anilina, acido acetico, acido cromico, acido cianidrico, idrogeno solforato, liquidi e gas infiammabili	Ossigeno	Idrogeno, tutte le sostanze combustibili o infiammabili, oli e grassi
Acido ossalico	Argento, mercurio	Perossidi organici	Acidi (organici o minerali)
Acido perclorico	Anidride acetica, bismuto e sue leghe, sostanze organiche combustibili	Perossido di idrogeno	Rame, cromo, ferro, la maggior parte dei metalli e loro sali, alcool, acetone, anilina, sostanze combustibili o infiammabili
Acido solforico	Clorati, perclorati, permanganati di metalli alcalini	Potassio permanganato	Glicerina, glicole etilenico, benzaldeide, acido solforico
Ammoniaca (anidra)	Mercurio, cloro, ipoclorito di calcio, iodio, bromo, acido fluoridrico	Rame	Acetilene, perossido di idrogeno
Ammonio nitrate	Acidi, polveri metalliche, liquidi infiammabili, clorati, nitrati, zolfo, sostanze organiche combustibili finemente suddivise	Sodio nitrito	Sali di ammonio
Anilina	Acido nitrico, perossido di idrogeno	Sodio perossido	Tutte le sostanze ossidabili (alcoli, acido acetico glaciale, benzaldeide, solfuro di carbonio, ecc.)
Argento	Acetilene, acido ossalico, composti ammoniacali, acido tartarico, acido fulminico	Solfuri e seleniuri	Acidi

Rischio Chimico - Alcune incompatibilit 

Composti sensibili agli urti con rischio di esplosione
(tratto da: "Prudent practices for disposal of chemicals from laboratories"
Comm.Haz.Subst.Lab., Washington, D.C., 1983)

- Composti acetilenici, specialmente poliacetileni, aloacetileni, e sali di acetileni con metalli pesanti (rame, argento, e i sali di mercurio sono particolarmente sensibili)
- Nitrati acilici
- Nitrati alchilici, particolarmente polialcolici nitrati come nitrocellulosa e nitroglicerina
- Alchil e acil nitrati
- Alchil perclorati
- Ammino metallo ossi sali: composti metallici con ammoniaca coordinata, idrazina, o
- simili azo donatori e ioni perclorato, permanganato, o altri gruppi ossidanti
- Azoidrati (-N₃), inclusi metalli, non metalli e azoidrati organici
- Sali metallici dell'acido cloroso, come AgClO₂ e Hg(ClO₂)₂
- Diazo composti come CH₂N₂
- Sali di diazonio, quando sono secchi
- Fulminati (l'argento fulminato, AgCNO, puo' formarsi dopo un po' di tempo nella miscela di reazione del test di Tollens per le aldeidi; si puo' impedire che cio' avvenga aggiungendo dell'acido nitrico diluito appena terminato il test)
- Idrogeno perossido, oltre la conc. del 30 % la sua pericolosit  aumenta con la concentrazione; puo' formare miscele esplosive con materiali organici e puo' decomporre violentemente in presenza di tracce di metalli di transizione
- Composti N-alogeno, come i composti difluoroamino, e alogeno azoidrati
- Composti N-nitro, come la N-nitrometilammina, nitrourea, nitroguanidina, e ammido nitrica
- Ossi sali di basi azotate: perclorati, bicromati, nitrati, iodati, clorati, cloriti, e permanganati di ammonio, ammine, idrossilammina, guanidina, ecc.
- Sali di perclorati. La maggior parte dei metalli, non metalli, e ammino perclorati possono esplodere e possono reagire violentemente a contatto con materiali combustibili
- Perossidi e idroperossidi, organici
- Perossidi (solidi) che cristallizzano o rimangono dopo l'evaporazione di solventi perossidabili
- Perossidi, sali dei metalli di transizione
- Picrati, specialmente i sali di metalli di transizione e metalli pesanti, come Ni, Pb, Hg, Cu, e Zn; l'acido picrico e' esplosivo ma e' meno sensibile agli urti o all'attrito dei suoi sali metallici ed e' inoltre relativamente sicuro nella forma di una pasta bagnata di acqua
- Composti polinitro alchilici, come il tetranitrometano e il dinitroacetone nitrile
- Composti polinitro aromatici, specialmente polinitro idrocarburi, fenoli, e ammine

Rischio Chimico - Alcune incompatibilità

Sostanze chimiche incompatibili con rischio di formazione di sostanze tossiche
[tratto da: "ISPESL - 2 Suppl. al n. 4/1990]

Prodotti arsenicali	Qualsiasi agente riducente	Arsina
Acido Nitrico	Rame, ottone, qualsiasi metallo pesante	Diossido di azoto (fumi nitrosi)
Azotidrati (-N3)	Acidi	Azotidrato di idrogeno
Cianuri	Acidi	Cianuro di idrogeno
Fosforo	Alcali caustici, o agenti riducenti	Fosfina
Ipocloriti	Acidi	Cloro o acido ipocloroso
Nitrati	Acido solforico	Diossido di azoto
Nitriti	Acidi	Diossido di azoto
Seleniuri	Agenti riducenti	Seleniuro di idrogeno
Solfuri	Acidi	Solfuro di idrogeno

Prevenzione incidenti

Utilizzo di contenitori di plastica per suddividere le confezioni delle varie sostanze.



- > contenitori multiuso, resistenti, impilabili, leggeri e duraturi;
- > solidi, fusi in unico pezzo, in polivinilcloruro espanso (PVC)
- > proprietà isolanti
- > resistenti ad acidi e basi forti, ai sali, agli alcoli, all'acetone, al cloroformio, etc.
- > resistenti a temperature in un range $-196^{\circ}\text{C} \div 93^{\circ}\text{C}$.

- > Classificazione delle sostanze.
- > Circonscrizione eventuali perdite o versamenti.



Prevenzione incidenti

Confezionamento secondario delle sostanze.



Lo stato chimico-fisico dei prodotti immagazzinati e l'integrità dei contenitori non sono immutabili nel tempo.

Dovrebbero essere istituite procedure di verifica periodica (almeno una volta l'anno) dei prodotti chimici immagazzinati: quelli non identificabili, deteriorati o molto vecchi dovrebbero essere eliminati.

Le sostanze vendute in barattoli in latta (o metallo) e non utilizzate nell'immediato:



possono essere conservate previo inserimento in sacchetti di plastica trasparente.



Prevenzione incidenti

Confezionamento secondario delle sostanze.

Le bottiglie degli Acidi:

> possono essere conservate in sacchi di plastica trasparenti al cui interno siano riposti anche piccoli contenitori aperti contenenti basi (ad esempio $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$, $\text{CaCO}_{3(s)}$).



Le bottiglie delle Basi:

> possono essere conservate in sacchi di plastica trasparenti al cui interno siano riposti anche piccoli contenitori aperti contenenti acidi (ad esempio $\text{KHSO}_{4(s)}$).

Prevenzione incidenti

Confezionamento secondario delle sostanze su "letti ossidanti".

Alcune sostanze (come ad esempio mercaptani e nitrili) possono essere conservate in contenitori di vetro con chiusura ermetica sul cui fondo sia stato steso un "letto" di **NaClO** o **Ca(ClO)₂**



E' consigliato l'uso di ipoclorito al posto della "miscela cromica".

Prevenzione incidenti



Procedure di sicurezza: rimedi per piccoli "incidenti chimici".

Tipo di versamento	Pulizia consigliata
Acidi organici	Applicare bicarbonato di sodio . Assorbire con granuli o vermiculite
Acidi inorganici	Applicare bicarbonato di sodio /ossido di calcio o sodio carbonato/ossido di calcio. Assorbire con granuli o vermiculite. NOTE: L'acido fluoridrico è un'eccezione (vedi lucido successivo)
Acido cloridrico	Non usare acqua. Assorbire con sabbia o bicarbonato di sodio
Aldeidi	Assorbire con granuli o vermiculite o trattare con un eccesso di sodio bisolfito (soluzione).
Ammine alifatiche	Applicare bisolfato di sodio . Assorbire con granuli o vermiculite
Ammine aromatiche	Assorbire con granuli o vermiculite. Evitare il contatto con la pelle e l'inalazione.
Ammine aromatiche alogenate	Assorbire con granuli o vermiculite. Evitare il contatto con la pelle e l'inalazione.
Azidi (potenzialmente esplosivi)	Assorbire con granuli o vermiculite. Decontaminare con una soluzione al 10% di ammonio nitrato cerico.
Basi (alcali caustici)	Neutralizzare con acido o altri neutralizzatori chimici in commercio e assorbire con granuli o vermiculite.
Carbonio solfuro	Assorbire con granuli o vermiculite
Cloridrina	Assorbire con granuli o vermiculite. Evitare il contatto con la pelle e l'inalazione
Cianuri	Bagnare o inumidire i solidi prima di spazzare o utilizzare un aspiratore con filtro HEPA. Assorbire i liquidi con granuli o vermiculite
Alidi, organici o inorganici	Applicare bicarbonato di sodio

Da: - Reagent Chemicals, MCB Manufacturing Chemists Inc. 1981
 - Prudent Practices for disposal of chemicals from laboratories (National Academic Press, 1983)

Procedure di sicurezza: rimedi per piccoli "incidenti chimici".

Tipo di versamento	Pulizia consigliata
Idrocarburi alogenati	Assorbire con granuli o vermiculite
Idrazina	Assorbire con granuli o vermiculite. Evitare i materiali organici.
Acido fluoridrico	Assorbire con carbonato di calcio (o ossido di calcio) piuttosto che bicarbonato di sodio che può portare alla formazione di sodio fluoruro considerato più tossico del calcio fluoruro. Curare molto la scelta dei granuli per l'assorbimento dell'acido, quelli che contengono silicati incompatibili con l'acido fluoridrico
Soluzioni di sali inorganici	Applicare soda
Mercaptani/solfuri organici	Neutralizzare con una soluzione di ipoclorito di calcio. Assorbire con granuli o vermiculite
Nitrili	Spazzare via i solidi. Assorbire i liquidi con granuli o vermiculite
Nitro composti organici	Assorbire con granuli o vermiculite. Evitare il contatto con la pelle e l'inalazione
Agenti ossidanti	Applicare bisolfito di sodio
Perossidi (reazioni violente con l'acqua)	Assorbire con granuli o vermiculite
Fosfati, organici	Assorbire con granuli o vermiculite
Sostanze riducenti	Applicare soda o bicarbonato di sodio

Procedure di sicurezza: rimedi per piccoli "incidenti chimici".

Presso ogni reagentario dovrebbe essere disponibile il **materiale per l'assorbimento e la neutralizzazione** di eventuali versamenti, così come indicato nelle Schede di Sicurezza.



- **vermiculite** ((Mg,Fe⁺⁺,Al)₃(Al,Si)₄O₁₀(OH)₂ · 4H₂O);
- **assorbenti in polvere** (è utile recuperare e riciclare le polveri che si trovano nelle confezioni metalliche originali di molte sostanze);
- **assorbenti per olii e idrocarburi**;
- **assorbenti in fibra** (in fibra di polipropilene, si trovano in commercio in varie forme: cuscini, panni, salsicciotti, fiocchi, rotoli);
- **assorbenti specifici per prodotti chimici.**

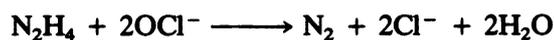
Modo d'uso:

- ✓ versare la polvere partendo dalla periferia dello spandimento;
- ✓ attendere il solidificarsi della polvere o l'assorbimento da parte del materiale usato;
- ✓ quando la polvere (o il materiale usato) si è gonfiata e solidificata recuperare il residuo per aspirazione o raccogliendolo con una spatola;
- ✓ eliminare il rifiuto secondo le norme vigenti e le linee guida specifiche.

Procedure di sicurezza: trattamento vetreria usata per le reazioni

Molti degli accorgimenti e dei consigli forniti in precedenza sono applicabili anche per la bonifica della vetreria venuta in contatto con sostanze pericolose (palloni di reazione, beute, pipette Pasteur etc.).

Utilizzare (sempre sotto cappa) una **vaschetta di plastica** (o recipiente analogo) contenente reattivi idonei a "neutralizzare" le sostanze residue presenti nei palloni o nelle pipette:



FRASI DI RISCHIO: R 45-10-23/24/25-34-43-50/53



Distruzione sostanze molto reattive

Le sostanze molto reattive devono essere smaltite dopo averle rese inoffensive



Ni-Raney

Usato in reazioni di riduzione di composti che hanno legami multipli (alchini, alcheni, nitrili, dieni, carbonili, nitrogruppi, nitrosammine).

Esso è venduto come sospensione semisolida al 50% in acqua (oxygen free) e può essere conservato anche sotto etanolo assoluto.

Il Ni-Raney secco ed attivato è un materiale piroforico da maneggiare in atmosfera inerte. Mai esporre il Ni-Raney all'aria, nemmeno dopo averlo utilizzato in una reazione poiché esso è in grado di adsorbire grosse quantità di idrogeno e, se esposto all'aria, si incendierebbe.

In generale le polveri metalliche (Mg, Ti, Al, Pt etc) sono **piroforiche** e possono dare luogo ad ignizione spontanea, es: $4 \text{Al}_{(s)} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{Al}_2\text{O}_3$

Il Ni-Raney (e i catalizzatori in polvere metallica come Pt e Pd) devono essere mantenuti sempre umidi e smaltiti conservandoli in acqua.

Na



Sodio (Na)

K



Potassio (K)

$$2M(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2MOH(aq) + H_2(g)$$

Li



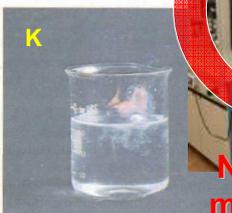
(a)

Na



(b)

K



(c)



Non gettare mai nulla nei lavandini

Figura 19.9 I metalli alcalini reagiscono con l'acqua generando idrogeno gassoso e una soluzione dell'idrossido del metallo alcalino. (a) Il litio reagisce pianamente. (b) Il sodio reagisce con tale vigore che il calore liberato fa fondere il metallo che non ha ancora reagito. (c) Il potassio reagisce ancora più vigorosamente, producendo tanto calore che l'idrogeno liberato dalla reazione si incendia.



sodio

Sodio: sminuzzare e buttare in etanolo o in isopropanolo; attendere dopo ogni aggiunta che la reazione sia terminata, quindi versare in ghiaccio.

Se il sodio è conservato in solventi eterei, mettere in bagno di ghiaccio e aggiungere piano piano alcool etilico denaturato aspettando dopo ogni aggiunta che abbia smesso di "fumare", quindi aggiungere poco alla volta pezzettini di ghiaccio e infine versare in ghiaccio.

Smaltire nelle soluzioni basiche.



potassio

Potassio: sminuzzare e buttare in alcool t-butilico; dopo ogni aggiunta attendere la dissoluzione e alla fine aggiungere etanolo; versare in ghiaccio.

Smaltire nelle soluzioni basiche.

NaH, NaNH₂, organolitio:

sospendere in diossano o tetraidrofurano; aggiungere cautamente etanolo o isopropanolo fino a quando lo sviluppo di idrogeno si arresta e poi versare in acqua.

Smaltire nelle soluzioni basiche.

LiAlH₄ (in soluzione o in sospensione in solventi organici):

aggiungere lentamente acetato di etile o acetone, poi versare in acqua.

Smaltire nelle soluzioni basiche.

NaBH₄: gettare in piccole quantità in acqua blandamente acida.

Smaltire nelle soluzioni acide.





Good Practice Manners (Good Chemical Practice)

"the solution to pollution is dilution"



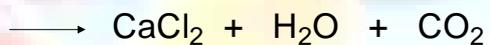
manage the inputs = less nasty outputs



Recupero HCl +



Calcare



Si ringrazia la Prof.ssa Luciana Maresca per gli utili insegnamenti forniti per la "gestione in sicurezza dei laboratori chimici".